

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

СКОРЮНОВ Роман Валерьевич

ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОГО ДВИЖЕНИЯ В КОМПЛЕКСНЫХ
ГИДРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ
МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук, гнс
Скрипов А.В.

Екатеринбург – 2017

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Водород в металлах и комплексных гидридах	10
1.1 Борогидриды, клозо-бораты и амиды как материалы для хранения водорода и ионные проводники	10
1.2 Атомное движение в борогидридах.....	14
1.3 Атомное движение в амидах	24
1.4 Атомное движение в клозо-боратах	25
1.5 Задачи работы.....	26
Глава 2 Экспериментальные методы.....	30
2.1 Связь параметров, измеряемых в ЯМР-экспериментах, с микроскопическими характеристиками атомного движения	31
2.1.1 Влияние атомного движения на спектры ЯМР	31
2.1.2 Определение параметров атомного движения по измеренным скоростям спин-решеточной релаксации.....	35
2.2 Образцы.....	43
2.3 Спектрометр ЯМР	47
2.4 Измерение времен спин-решеточной релаксации и регистрация спектров ЯМР	50
Глава 3 Атомное движение в соединениях на основе борогидридов щелочных и щелочноземельных металлов	53
3.1 Влияние частичного замещения ионов на реориентационное движение в NaBH_4	53
3.1.1 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации на ядре ^1H	54
3.1.2 Скорости спин-решеточной релаксации на ядре ^{11}B	60
3.1.3 Сравнение результатов экспериментов по ЯМР и по квазиупругому рассеянию нейтронов	62
3.2 Исследование атомного движения в гибридном гидриде $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$	63
3.2.1 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации на ядре ^1H	64
3.2.2 Скорости спин-решеточной релаксации на ядрах ^7Li и ^{11}B	67
3.3 Атомное движение в биметаллических перовскитоподобных борогидридах $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)	68
3.3.1 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации в $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ на ядрах ^1H и ^{11}B	69

3.3.2	Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ на ядрах ^1H и ^{11}B	76
3.3.3	Анализ и сравнение результатов экспериментов по ЯМР и по квазиупругому рассеянию нейтронов.....	83
3.4	Выводы.....	86
Глава 4	Атомное движение в соединениях на основе клозо-боратов щелочных металлов.....	87
4.1	Декагидро-клозо-декаборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с высокой ионной проводимостью.....	87
4.1.1	Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации на ядре ^{23}Na	88
4.1.2	Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации на ядрах ^1H и ^{11}B	89
4.2	Реориентации анионов и диффузия катионов в $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$	93
4.2.1	Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ядер ^1H	93
4.2.2	Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ядер ^7Li и ^{23}Na	99
4.2.3	Анализ результатов экспериментов по ЯМР и по квазиупругому рассеянию нейтронов.....	102
4.3	Реориентации анионов и диффузия катионов в $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ и $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$	104
4.3.1	Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ядер ^7Li и ^{23}Na	104
4.3.2	Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ядер ^1H	106
4.4	Изучение атомного движения в $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$	111
4.4.1	Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ядер ^1H	111
4.4.2	Скорости спин-решеточной релаксации на ядре ^{11}B	115
4.5	Выводы.....	117
Глава 5	Атомное движение в амид-иодиде лития $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$.....	118
5.1	Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ядер ^7Li	118
5.2	Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ядер ^1H	123
5.3	Обсуждение механизма диффузии катионов лития и оценка удельной ионной электропроводности.....	126
5.4	Выводы.....	129
	Заключение.....	130
	Список работ автора.....	132
	Список литературы.....	135

Введение

Актуальность темы исследования. Комплексные гидриды, описываемые общей формулой $M_x[A_mH_n]_y$, являются ионными соединениями, состоящими из металлических катионов M и комплексных анионов $[A_mH_n]$, таких как $[BH_4]^-$, $[NH_2]^-$, $[AlH_4]^-$, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ или $[SiH_3]^-$. За последние 6-7 лет наблюдается резкий рост числа публикаций, посвященных исследованию свойств комплексных гидридов щелочных и щелочноземельных металлов. Такой рост обусловлен, прежде всего, перспективами применения этих материалов для хранения водорода [1], поскольку многие из комплексных гидридов легких металлов характеризуются как высокой объемной плотностью водорода, так и высоким содержанием водорода по массе. Следует отметить, что комплексные анионы в этих соединениях могут участвовать в быстром реориентационном (вращательном) движении. Эта особенность позволяет классифицировать такие соединения как пластические кристаллы. Реориентационное движение анионов вносит существенный вклад в баланс энергий, определяющих термодинамическую устойчивость комплексных гидридов. Выяснение динамических свойств комплексных гидридов на атомном уровне важно для понимания природы и механизмов происходящих в этих соединениях фазовых превращений и десорбции водорода.

Недавно было обнаружено, что некоторые комплексные гидриды обладают высокой ионной проводимостью [2 – 4]; это открывает перспективы их использования и в качестве твердых электролитов для электрохимических источников тока. К таким новым ионным проводникам относятся клозо-бораты лития и натрия ($Li_2B_{12}H_{12}$, $Na_2B_{12}H_{12}$) и их производные. В этих системах высокая ионная проводимость реализуется в высокотемпературных неупорядоченных фазах. Для целенаправленного поиска материалов с хорошей ионной проводимостью необходимо определить факторы, способствующие высокой диффузионной подвижности катионов. Следует отметить, что в комплексных гидридах важную роль в реализации высокой подвижности катионов могут иг-

рять как структурные факторы, так и реориентационная динамика комплексных анионов.

Микроскопическая информация о частотах атомных перескоков для реориентационного движения и трансляционной диффузии может быть получена с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР), выбранного в настоящей работе в качестве основного экспериментального метода. Интерпретация данных, полученных этим методом, требует привлечения дополнительных сведений о кристаллической структуре и фазовом состоянии исследуемых соединений. Поэтому в работе были также использованы некоторые данные по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов. В качестве объектов исследования были выбраны новые комплексные гидриды (борогидриды, клозо-бораты и амиды) щелочных и щелочноземельных металлов. Актуальность исследования динамических свойств этих перспективных ионных проводников и материалов для хранения водорода вытекает из приведенного выше обсуждения.

Цель работы. Основной целью работы являлось экспериментальное изучение температурных зависимостей частот реориентационных и диффузионных перескоков атомов водорода, бора, лития и натрия в комплексных гидридах (борогидридах, клозо-боратах и амидах) щелочных и щелочноземельных металлов и выяснение закономерностей изменения параметров атомного движения в зависимости от структурных особенностей и химического состава исследуемых соединений.

Задачи настоящей работы состояли в следующем:

1. Выяснить влияние частичного замещения анионов BH_4 в борогидриде NaBH_4 анионами галогенов (Cl, I) на частоты реориентационного движения групп BH_4 .
2. Определить параметры реориентационного движения (частоты перескоков и энергии активации) в серии новых борогидридов ($\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ ($\text{Im} = [\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2]^-$), $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$) и изучить изменения параметров движения при структурных фазовых переходах в этих соединениях.

3. Выяснить влияние структурных фазовых переходов типа порядок-беспорядок в клозо-боратах ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$) и карбо-замещенных клозо-боратах ($\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$, $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$) на частоты реориентационных перескоков анионов и диффузионных перескоков катионов.
4. Определить параметры диффузионного движения ионов лития в амиде-иодиде $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ в широком температурном диапазоне и изучить механизмы диффузии этих ионов.

Объектами исследования являются новые комплексные гидриды щелочных и щелочноземельных металлов: $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$, $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$, $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$, $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$, $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$, $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$.

Предметом исследования является атомное движение атомов водорода, бора, лития и натрия в комплексных гидридах (борогидридах, клозо-боратах и амидах) щелочных и щелочноземельных металлов.

Научная новизна. Впервые измерены температурные зависимости частот атомных перескоков в ряде комплексных гидридов щелочных и щелочноземельных металлов ($\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$, $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$, $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$, $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$, $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$, $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$) методом ядерного магнитного резонанса. Из этих измерений определены энергии активации для реориентационного и диффузионного движения в исследуемых соединениях. В настоящей работе были получены и выносятся на защиту следующие **новые научные результаты и положения:**

1. Частичное замещение анионов $[\text{BH}_4]^-$ в борогидриде NaBH_4 на анионы галогенов (Cl^- и I^-) приводит к значительным изменениям частот реориентационного движения групп BH_4 : при замещении на анион Cl^- наблюдается замедление реориентаций, а при замещении на анион I^- происходит их ускорение. Эти изменения частот реориентационных перескоков коррелируют с изменениями параметров решетки соответствующих твердых растворов.

2. Структурные переходы биметаллических борогидридов $ACa(BH_4)_3$ ($A = K, Rb, Cs$) в высокотемпературные кристаллические фазы сопровождаются возбуждением трансляционной диффузии групп BH_4 с частотами перескоков, превышающими 10^5 c^{-1} .
3. Структурные фазовые переходы типа порядок-беспорядок в клозо-борате $Na_2B_{10}H_{10}$ и карбо-замещенных клозо-боратах $LiCB_{11}H_{12}$, $NaCB_{11}H_{12}$, $LiCB_9H_{10}$ и $NaCB_9H_{10}$ сопровождаются резким увеличением (на 2-3 порядка величины) частоты реориентаций комплексных анионов и резким ускорением трансляционной диффузии катионов Li^+ и Na^+ .

Научная и практическая значимость работы. Практическая значимость полученных результатов обусловлена тем, что в работе определены параметры движения атомов водорода в перспективных материалах для хранения водорода и параметры ионной диффузии в перспективных ионных проводниках. Обнаруженные закономерности изменения параметров атомного движения могут быть использованы при создании новых ионных проводников с улучшенными свойствами.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием хорошо апробированных методов измерения параметров ЯМР, тщательной аттестацией образцов, корректностью обработки экспериментальных данных, а также подтверждается хорошим согласием ряда экспериментальных результатов с опубликованными данными и теоретическими оценками других авторов. Выводы, сделанные в диссертации, логически следуют из результатов экспериментов и не противоречат современным теоретическим представлениям.

Личный вклад автора. Постановка задач проводилась автором совместно с научным руководителем. Автором лично выполнены измерения времен спин-решеточной релаксации и спектров ЯМР в новых комплексных гидридах (борогидридах, клозо-боратах и амидах) щелочных и щелочноземельных металлов и проведен анализ экспериментальных данных на основе программы для многопараметровой аппроксимации. Кроме того, автор принимал участие в обсуждении полученных результатов, написании статей и тезисов докладов.

Апробация результатов. Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях: XVII, XVIII International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application” (Казань, КФУ, 2014 и 2015 гг.); International Conference “Magnetic Resonance: Fundamental Research and Pioneering Applications” (Казань, КФУ, 2014 г.); 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and applications (Salford, UK, 2014); Gordon Research Seminar “Hydrogen-Metal Systems. Hydrogen: From Production to Applications” (Easton, MA, USA, 2015); 29th European Crystallographic Meeting (Rovinj, Croatia, 2015); International Symposium «Magnetic resonance: from fundamental research to practical application» (Казань, КФУ, 2016 г.); 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and applications (Interlaken, Switzerland, 2016).

Исследования были выполнены в рамках государственного задания ФАНО России по теме “Спин” № 01201463330 при финансовой поддержке грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых № МК-1692.2017.2, УрО РАН (проекты № 15-9-2-9 “Динамика водорода и сорбционные свойства многокомпонентных микрокристаллических и наноструктурированных гидридов” и № 12-П-2-1050 “Синтез, структура и физико-химические свойства материалов для хранения водорода”) и РФФИ (проект № 15-03-01114 “Механизмы реориентационного движения анионов и диффузии катионов в комплексных гидридах”).

Соответствие паспорту специальности. Содержание диссертации соответствует пункту 1 Паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния “Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления”.

Публикации по результатам работы. Основные результаты по теме диссертации изложены в 8 статьях в рецензируемых журналах, включённых в Пе-

речень ВАК и индексируемых в Web of Science [A1 – A8]. Результаты работы были представлены на 7 российских и международных конференциях [A9 – A15].

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 130 наименований. Полный объем работы составляет 150 страниц, включая 6 таблиц и 53 рисунка.

В первой главе введено понятие “комплексные гидриды” и приведен литературный обзор экспериментальных исследований этих систем. Рассмотрены механизмы атомного реориентационного движения комплексных анионов и диффузии катионов. Описано влияние химической модификации катионов и/или анионов в комплексных гидридах на динамические свойства Н и механизмы диффузии катионов. Обсуждаются современное состояние и проблемы исследований атомного движения в комплексных гидридах.

Во второй главе обсуждена связь параметров, измеряемых в ЯМР-экспериментах, с микроскопическими характеристиками атомного движения. Рассмотрены основные методики ядерного магнитного резонанса, применявшиеся для исследования комплексных гидридов, в частности, описан метод измерения времен спин-решеточной релаксации и метод регистрации спектров ЯМР. Приведено описание оборудования, используемого в данной работе. Перечислены основные модели, применяющиеся для интерпретации результатов измерений времен спин-решеточной релаксации.

В третьей, четвертой и пятой главах приведены результаты исследований реориентационного движения анионов и катионной диффузии в комплексных борогидридах ($\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$, $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$, $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$), клозо-боратах ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$, $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$, $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$) и амидах ($\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$), соответственно. На основе анализа экспериментальных данных обсуждена связь параметров движения атомов со структурными особенностями исследованных соединений. Основные результаты работы изложены в выводах в конце каждой главы и обобщены в заключении.

Глава 1 Водород в металлах и комплексных гидридах

1.1 Борогидриды, клозо-бораты и амиды как материалы для хранения водорода и ионные проводники

В современном мире, с растущими показателями потребления и, как следствие – ограниченными энергоресурсами, стремительные обороты набирает развитие технологий получения энергии из альтернативных, возобновляемых источников. Перспективы использования возобновляемых источников энергии связаны с их экологической чистотой, низкой стоимостью эксплуатации и ожидаемым топливным дефицитом в традиционной энергетике. В масштабах всего мира таким источником может стать водород – простейшая нетоксичная молекула, которая может быть получена из обычной воды. Водород обладает огромной химической энергией на единицу массы (энтальпия реакции горения водорода составляет 142 МДж/кг) [5], но при обычных условиях он существует в чистом виде только как газ с низкой плотностью. Именно из-за последнего и возникает большое количество проблем, связанных с использованием водорода в качестве источника энергии: проблемы хранения, транспортировки и обеспечения безопасности.

Потенциальным решением может стать хранение водорода в твердотельном материале. Такой материал должен вмещать большое количество водорода в малом объеме, быть быстро насыщаемым водородом, доступным, безопасным и легким в производстве в больших количествах [6]. Поиск подобных материалов в настоящее время привлекает внимание значительной части научного сообщества.

Многие металлы и сплавы способны обратимо абсорбировать большие количества водорода. Гидрирование металла может быть осуществлено с помощью молекулярного газа водорода или с помощью ионов водорода из жидкого электролита. Для разработки твердотельных систем для хранения водорода бы-

ли исследованы металлические гидриды [7, 8], активированный уголь [9, 10] и материалы на основе углерода [11 – 13]. При поглощении водорода металлами на поверхности металла происходит диссоциация молекул H_2 , и атомы H занимают междоузлия кристаллической решетки. В материалах на основе углерода с развитой поверхностью водород хранится в виде молекул H_2 , физически адсорбированных на поверхности. К сожалению, несмотря на большое количество работ, не было найдено материалов, которые бы сочетали в себе быструю динамику десорбции водорода, его высокую весовую плотность, надежность и низкую себестоимость, требуемые для мобильных приложений [14 – 16].

В последнее время в качестве перспективных материалов для хранения водорода существенное внимание к себе привлекли ионные соединения на основе $[AlH_4]^-$, $[NH_2]^-$ и $[BH_4]^-$ (аланаты, амиды и борогидриды). Все эти материалы часто называют “комплексными гидридами”. В отличие от металлических гидридов, водород в комплексных гидридах ковалентно связан с центральными атомами (Al, N, B) в “комплексном анионе”. Данные материалы имеют высокие весовые плотности водорода (10.54 вес. % в $LiAlH_4$, 8.78 вес. % в $LiNH_2$, 18.36 вес. % в $LiBH_4$) и, в некоторых случаях, являются коммерчески доступными [1]. Поэтому они могут рассматриваться как кандидаты для практического применения. Однако, недостатками этих материалов являются высокие температуры дегидрирования и медленная кинетика дегидрирования и/или повторного гидрирования в твердом состоянии. В настоящее время проводятся многочисленные исследования с целью улучшить свойства комплексных гидридов и сделать их применимыми на практике.

Соединения, содержащие ионы тетрагидробората $[BH_4]^-$, являются широко используемыми реагентами в органическом и неорганическом синтезе [17, 18]. Тетрагидробораты щелочных и щелочноземельных металлов образуют бесцветные твердые вещества, обычно получаемые в виде белого порошка или гранул. Вследствие больших объемных и весовых плотностей водорода их предполагалось использовать как потенциальные материалы для хранения водорода [19]. Однако возможности их применения ограничены из-за медленной

кинетики сорбции и/или высокой термодинамической устойчивости, ведущей к высоким температурам десорбции водорода. В то время как динамические свойства Н в металлических системах хорошо изучены, о динамике водорода в комплексных гидридах существуют лишь поверхностные знания. Причины такой ситуации лежат в различных структурах гидридов. Водород в большинстве гидридов переходных металлов занимает междоузельные положения и может легко перескакивать от междоузлия к междоузлию. Соответственно, диффузия водорода в переходных металлах быстрая и имеет малые энергии активации. Водород в комплексных гидридах, наоборот, ковалентно связан с другими элементами, такими как бор, и встроен в подгруппы (“комплексы”). Динамика водорода в таких системах включает собственные колебания Н внутри каждого комплекса, вращения комплекса вокруг определенных осей симметрии (реориентации), колебания групп BH_4 по отношению к ионам металла (внешние колебания Н) и диффузию водорода [20]. Для понимания кинетики сорбции водорода решающими являются сведения о динамических свойствах и механизмах диффузии в данных соединениях.

В последнее время в попытках дестабилизировать борогидриды и облегчить дегидрирование и повторное гидрирование было создано большое количество систем на основе борогидридов со смешанными катионами и/или анионами. Интересно отметить, что некоторые борогидриды и системы на основе борогидридов также продемонстрировали высокую ионную проводимость. Например, в борогидриде лития LiBH_4 фазовый переход первого рода из низкотемпературной орторомбической фазы в высокотемпературную гексагональную фазу происходит около 380 К и сопровождается возрастанием проводимости по ионам лития на три порядка величины, так что проводимость превышает 10^{-3} См/см выше 390 К [2].

Амиды щелочных металлов традиционно использовались в качестве реагентов в синтетической органической химии. Интерес к амидам как к соединениям для хранения водорода был простимулирован открытием у нитрида лития Li_3N возможности обратимо абсорбировать большое количество водорода [21]. Дан-

ное соединение начинает абсорбировать водород при температуре вблизи 373 К, и содержание водорода достигает значения 9.3 вес. % при 528 К. Процесс десорбции водорода LiNH_2 состоит из двух этапов: 6.3 вес. % водорода выделяется при температурах до 473 К в вакууме; оставшиеся 3 вес. % водорода выделяются при температуре выше 593 К. Впоследствии были исследованы многие другие амиды, такие как $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ [22], $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ [23], $\text{Li}_2\text{MgN}_2\text{H}_2$ (смесь из $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ и LiH) [24]. Также стоит отметить, что некоторые соединения на основе LiNH_2 обладают достаточно высокой ионной проводимостью. Например, в смешанной системе $\text{LiBH}_4\text{--LiNH}_2$ соединения $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ и $\text{Li}_4(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_3$ демонстрируют ионную проводимость уже при комнатной температуре порядка 1×10^{-4} См/см и 2×10^{-4} См/см, соответственно [3]. Смешанные системы $\text{LiNH}_2\text{--LiI}$ также обладают ионной проводимостью при комнатной температуре порядка 2×10^{-5} См/см, хотя ионная проводимость как LiNH_2 , так и LiI на несколько порядков ниже [3].

Анион додекагидро-клозо-додекабората $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ является физически и химически интересным молекулярным ионом (рисунок 1.1). В изолированном состоянии каркас B_{12} представляет собой правильный икосаэдр, но обычно он претерпевает небольшие нарушающие симметрию искажения, когда встраивается между катионами в ионной решетке [25, 26]. Высокая стабильность икосаэдрического каркаса B_{12} делает ион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ устойчивым к реакциям разложения при увеличении температуры даже на воздухе [27]. Додекагидро-клозо-додекабораты щелочных металлов $\text{A}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (такие как $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $\text{Rb}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$) являются ионно-связанными солями, состоящими из катионов щелочных металлов A^+ и икосаэдрических анионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Такие соли в последнее время привлекли внимание, так как оказались энергетически выгодными промежуточными соединениями, возникающими при разложении соответствующих борогидридов ABH_4 . Предполагается, что формирование этих высокостабильных промежуточных соединений частично ответственно за трудности реализации циклирования водорода в борогидридах.

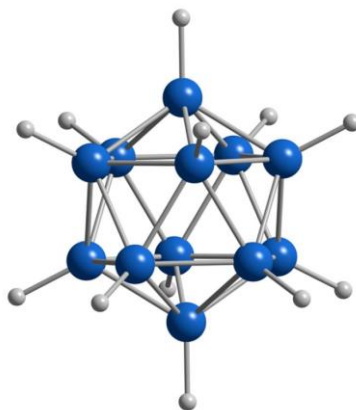


Рисунок 1.1. Схематичный вид икосаэдрического аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Большие синие сферы: атомы В; малые серые сферы: атомы Н.

Большое отношение размеров анион/катион и вращательная подвижность анионов приводят к интересным физическим свойствам $A_2B_{12}H_{12}$, включая высокотемпературные фазовые переходы типа порядок-беспорядок [28, 29]. Очень важно отметить, что в результате таких фазовых переходов образуются высокотемпературные фазы $A_2B_{12}H_{12}$ с высокой ионной проводимостью [30]. Например, в додекагидро-клозо-додекаборате натрия $Na_2B_{12}H_{12}$ фазовый переход первого рода из низкотемпературной упорядоченной моноклинной фазы в высокотемпературную разупорядоченную кубическую фазу происходит около 520 К и сопровождается возрастанием проводимости по ионам натрия на три порядка величины, так что проводимость составляет ~ 0.1 См/см выше 540 К [4].

1.2 Атомное движение в борогидридах

Борогидриды щелочных и щелочноземельных металлов $M(BH_4)_n$ (где $n = 1$ или 2 для щелочных и щелочноземельных элементов M , соответственно) рассматриваются как перспективные материалы для хранения водорода [1, 31]. Данные соединения представляют собой ионные кристаллы, состоящие из катионов металла и тетраэдрических анионов $[BH_4]^-$. Изучение водородной динамики в борогидридах может дать ключ к пониманию их свойств, важных для хранения водорода. Как известно, существуют два основных типа атомного

движения в твердых соединениях $M(\text{BH}_4)_n$: реориентационное движение групп BH_4 и трансляционная диффузия катионов (M) или анионов (BH_4). Реориентационное движение – переход молекулярной группы в другое равновесное положение путем поворота на угол, соответствующий собственным (сохраняющим ориентацию) вращениям вокруг одной из своих осей симметрии. В случае реориентационного движения группы BH_4 вращения происходят вокруг осей второго или третьего порядка (рисунок 1.2 (а)). Также отметим, что атомы водорода образуют правильный тетраэдр с атомом бора в центре, так как расположены по его вершинам. Таким образом, атомы водорода занимают четыре из восьми вершин куба вокруг атома В, оставляя остальные четыре других вершины незанятыми (рисунок 1.2 (б)).

Первые исследования реориентационного движения в борогидридах LiBH_4 , NaBH_4 и KBH_4 были выполнены Цангом и Фарраром [32]. Результаты этих исследований описывались в рамках аррениусовского поведения частоты реориентационных перескоков; типичные величины энергии активации для реориентационного движения лежали в диапазоне 110 – 210 мэВ. В последующих ЯМР-исследованиях реориентационного движения в борогидридах щелочных металлов были расширены температурный и частотный диапазоны измерений, а также изучены дейтерийзамещенные борогидриды и борогидриды Rb и Cs [33 – 38].

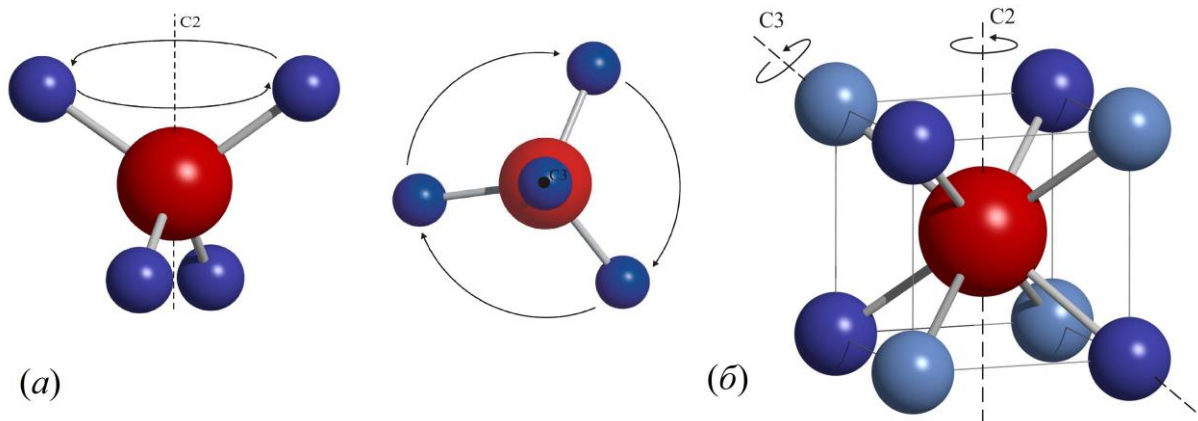


Рисунок 1.2. (а) схематичное изображение реориентационного движения группы BH_4 : перескоки атомов Н вокруг осей второго и третьего порядка. Красные сферы: атомы В; синие сферы: атомы Н [39]; (б) Возможные энергетически эквивалентные пространственные ориентации тетраэдра BH_4 в кубических борогидридах.

Начнем обсуждение проведенных ранее работ с рассмотрения результатов ЯМР-исследований реориентационного движения в RbBH_4 . Данное соединение является кубическим (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), и в изученном температурном диапазоне [40] не имеет фазовых переходов. В RbBH_4 обнаружен один термически активированный процесс атомных перескоков (таблица 1.1). Похожий результат был обнаружен в изоморфной кубической фазе KBH_4 [38] в температурном интервале 82 – 424 К. Хотя известно, что KBH_4 претерпевает фазовый переход в упорядоченную тетрагональную фазу [41], температура перехода ($T_0 \approx 70$ К) находится вне экспериментального температурного диапазона. В NaBH_4 температура перехода значительно выше ($T_0 \approx 190$ К). Фазовый переход первого рода из низкотемпературной тетрагональной в высокотемпературную кубическую фазу NaBH_4 сопровождается резким увеличением частоты атомных перескоков (на порядок величины) и уменьшением энергии активации [38]. Добавим, что эксперименты по изучению реориентационного движения в NaBH_4 и KBH_4 были также проведены с помощью квазиупругого рассеяния нейтронов (КУРН) [20, 42 – 44]. Энергии активации для реориентаций BH_4 , полученные из экспериментов по ЯМР и квазиупругому рассеянию нейтронов для $M(\text{BH}_4)_n$ сведены в таблицу 1.1. Отметим, что на основе данных ЯМР-исследований сложно получить однозначную информацию о типе реориентаций BH_4 . Реориентационное движение правильного тетраэдра может быть представлено вращениями вокруг трех осей второго порядка и четырех осей третьего порядка; только такие виды вращений могут возникать в реальных кристаллах. Пространственные аспекты реориентационного движения можно эффективно изучать при помощи экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов [59]. В частности, с помощью экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов было установлено, что в NaBH_4 и KBH_4 присутствуют реориентации вокруг осей и второго, и третьего порядка [20, 42 – 44].

Таблица 1.1. Энергии активации для реориентаций BH_4 и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ в комплексных гидридах, полученные из экспериментов ЯМР и квазиупругому рассеянию нейтронов (КУРН). Погрешности в последней цифре энергии активации E_a даны в скобках.

Соединение	Энергия активации (мэВ)	Диапазон T (К)	Методика	Работа
LiBH_4 (НТ фаза) ^d	167 (10) и 208 (10)	107 – 370	ЯМР	[32]
	211 (4)	220 – 330	ЯМР	[34]
	180 (3)	300 – 375	КУРН	[42]
	182 (3) и 251 (4)	102 – 384	ЯМР	[36]
LiBH_4 (ВТ фаза) ^e	69 (5)	400 – 540	КУРН	[42]
NaBH_4 (НТ фаза) ^d	154 (7)	97 – 185	ЯМР	[32]
	159 (4)	145 – 185	ЯМР	[35]
	140 (8)	140 – 184	КУРН	[43]
	151 (2)	82 – 190	ЯМР	[38]
NaBH_4 (ВТ фаза) ^e	117 (5)	190 – 330	ЯМР	[32]
	154 (4)	190 – 310	ЯМР	[35]
	117 (1)	250 – 500	КУРН	[20, 44]
	124 (5)	200 – 400	КУРН	[43]
	126 (3)	195 – 424	ЯМР	[38]
KBH_4 (ВТ фаза) ^e	154 (4)	110 – 290	ЯМР	[32]
	103 (2)	300 – 550	КУРН	[42]
	152 (5)	150 – 315	КУРН	[43]
	161 (2)	82 – 424	ЯМР	[38]
RbBH_4	151 (4)	145 – 310	ЯМР	[35]
	138 (4)	78 – 400	ЯМР	[40]
CsBH_4	125 (4)	145 – 310	ЯМР	[35]
$\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ (НТ фаза) ^d	116 (6), 198 (12), и 362 (5)	82 – 443	ЯМР	[45]
$\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$	123 (4)	120 – 500	ЯМР	[46]
	138 (5)	58 – 400	ЯМР	[47]
	39 (0,5), 76 (5) и 214 (4)	120 – 450	КУРН	[48]
$\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$	276 (5)	82 – 320	ЯМР	[47]
$\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$	286 (7)	88 – 450	ЯМР	[47]
$\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$	100 и 140	90 – 290	КУРН	[49]
	116 (5)	82 – 400	ЯМР	[47]
$\text{Li}(\text{BH}_4)_{0,8}\text{I}_{0,2}$	58 (4)	200 – 400	КУРН	[50]
$\text{Li}(\text{BH}_4)_{0,67}\text{I}_{0,33}$	46 (3)	200 – 400	КУРН	[50]
	53 (4) ^a и 104 (7) ^a	18 – 200	ЯМР	[51]
$\text{Li}(\text{BH}_4)_{0,5}\text{I}_{0,5}$	38 (3)	200 – 400	КУРН	[50]
	39 (4) ^a и 57 (8) ^a	18 – 120	ЯМР	[51]
	36 (1)	49 – 333	КУРН	[52]
$\text{Li}(\text{BH}_4)_{0,33}\text{I}_{0,67}$	33 (4) ^a и 49 (7) ^a	18 – 100	ЯМР	[51]
$\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$	41 (5) ^a , 50 (3) ^a и 264 (8) ^a	23 – 418	ЯМР	[53]
$\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$	74 (7) ^a , 340 (9) ^{a,b} и 559 (7)	13 – 408	ЯМР	[54]
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (НТ фаза) ^d	1400 (50)	490 – 590	ЯМР	[55]
$\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (НТ фаза) ^d	770 (20)	400 – 520	ЯМР	[30]
$\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (ВТ фаза) ^e	270 (40)	523 – 570	ЯМР	[30]
	259 (22)	480 – 620	КУРН	[56]
$\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	1070 (54) ^c	270 – 370	ЯМР	[57]
	800 (8)	366 – 564	ЯМР	[30]
$\text{Rb}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	910 (46) ^c	220 – 340	ЯМР	[57]
	549 (5)	315 – 560	ЯМР	[30]
$\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	600 (30) ^c	180 – 300	ЯМР	[57]
	333 (15)	430 – 530	КУРН	[58]
	427 (4)	260 – 570	ЯМР	[30]

^a Средние значения распределений энергии активации.

^b Вероятно связаны с реориентациями NH_2 .

^c Из измерений ширины линии ^{11}B .

^d НТ – низкотемпературная фаза.

^e ВТ – высокотемпературная фаза.

Борогидрид лития LiBH_4 имеет орторомбическую структуру при низких температурах и претерпевает фазовый переход первого рода в гексагональную структуру при $T_0 \approx 384$ К. Особенность низкотемпературной фазы в данном соединении заключается в сосуществовании двух процессов реориентаций с разными частотами перескоков. Такое сосуществование было впервые обнаружено Цангом и Фарраром [32], которые отнесли данный феномен к неэквивалентности групп BH_4 . Однако, структурные исследования [60 – 62] показали, что все группы BH_4 в низкотемпературной фазе LiBH_4 эквивалентны. Следовательно, можно заключить, что каждая группа принимает участие в двух типах реориентационного движения (наиболее вероятно, это вращения вокруг осей второго и третьего порядка), имеющих разные характерные частоты. Соответствующие энергии активации для двух процессов [36] включены в таблицу 1.1. Помимо реориентационного движения групп BH_4 в низкотемпературной фазе, в высокотемпературной (гексагональной) фазе LiBH_4 было обнаружено трансляционное движение ионов. В работе [2] обнаружено, что переход из орторомбической в гексагональную фазу данного соединения при $T_0 \approx 384$ К сопровождается возрастанием электрической проводимости на три порядка величины, так что высокотемпературную фазу LiBH_4 можно рассматривать как суперионный проводник. Было установлено, что ионы Li принимают участие в диффузии на далекие расстояния выше температуры перехода с энергией активации 0.56 эВ (таблица 1.2) [2]. На основе данных ЯМР-исследований показано, что в высокотемпературной фазе LiBH_4 помимо диффузии катионов Li происходит трансляционное движение целых групп BH_4 [37]. Таким образом, основным механизмом диффузии водорода в данной фазе является процесс перескоков целых групп BH_4 (или групп BH_3 , имеющих водородную вакансию [63]).

Таблица 1.2. Энергии активации для трансляционной диффузии катионов Li^+ и Na^+ в комплексных гидридах, полученные из экспериментов ЯМР. Погрешности в последней цифре E_a даны в скобках.

Соединение	Энергия активации (эВ)	Диапазон T (К)	Работа
LiBH_4 (BT фаза)	0.56	320 – 520	[2]
$\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.67}\text{I}_{0.33}$	0.63 (1)	340 – 520	[51]
$\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$	0.65 (1)	370 – 500	[51]
$\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.33}\text{I}_{0.67}$	0.68 (1)	370 – 500	[51]
$\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$	0.30 (1)	250 – 420	[53]
$\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$	0.38 (1)	300 – 440	[54]
$\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (BT фаза)	0.41 (3)	523 – 580	[30]

Исследования структур и атомного движения в борогидридах щелочноземельных металлов были начаты лишь недавно. Низкотемпературная (α) фаза $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ является гексагональной (пространственная группа $P6_122$); элементарная ячейка α - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ содержит 330 атомов [64]. Было установлено, что в данном соединении присутствуют, по крайней мере, три реориентационных процесса [45] с разными характеристическими частотами перескоков. Соответствующие значения энергий активации для реориентационных перескоков занесены в таблицу 1.1. Хотя в структуре α - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ присутствуют шесть кристаллографически неэквивалентных групп BH_4 , все они имеют схожее локальное окружение [64], так что трудно приписать сильно различающиеся величины энергии активации различным группам BH_4 . Отличительной особенностью локального окружения групп BH_4 в α - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ является их линейная координация двумя атомами Mg [45, 64]. Такая особенность предполагает, что самый быстрый реориентационный процесс соответствует вращению вокруг оси второго порядка вдоль линии Mg – B – Mg, так как такое вращение не разрывает никаких связей Mg – H. Самый медленный процесс можно отнести с вращениями вокруг двух других осей второго порядка, перпендикулярных линии Mg – B – Mg, поскольку такие вращения разрывают все связи Mg – H. Промежуточный реориентационный процесс можно отнести к вращениям

вокруг осей третьего порядка, разрывающим половину связей Mg – H [45]. Эти результаты согласуются с представлениями о том, что энергетические барьеры для реориентаций в борогидридах определяются в основном взаимодействиями металл-водород [20, 38].

Выше 490 К α -Mg(BH₄)₂ необратимо переходит в орторомбическую высокотемпературную (β) фазу (пространственная группа *Fddd*), элементарная ячейка которой содержит 704 атома [64, 65]. Исследование атомного движения в β -Mg(BH₄)₂ были проведены с помощью ЯМР [46, 47] и квазиупругого рассеяния нейтронов [48]. Энергии активации для реориентаций групп BH₄ в β -Mg(BH₄)₂ занесены в таблицу 1.1. Сравнивая результаты исследований атомного движения в β -Mg(BH₄)₂ с результатами исследований в α -Mg(BH₄)₂, можно сделать вывод, что реориентационное движение в β фазе намного быстрее, чем в α фазе. Причиной этого может являться структурный беспорядок и существенный разброс расстояний В – Mg в β -Mg(BH₄)₂ [65].

Несколько лет назад была открыта кубическая (γ) фаза Mg(BH₄)₂ (пространственная группа *Id $\bar{3}a$*) [66]. Характерной особенностью γ фазы является множество трехмерных взаимопроникающих каналов (пустот). Пустоты в структуре γ фазы достигают 33% от общего объема, вследствие чего γ -Mg(BH₄)₂ может адсорбировать молекулы CH₂Cl₂, N₂ и H₂ [66]. Таким образом, γ -Mg(BH₄)₂ может хранить водород как в форме групп [BH₄]⁻, так и в форме адсорбированных молекул H₂. Исследования атомного движения в данном соединении были выполнены с помощью ЯМР [47], и выявили наличие двух процессов реориентаций групп BH₄, одним из которых являются реориентации вокруг “легкой” оси второго порядка, практически совпадающей с линией Mg – В – Mg [45]. Ожидается, что для пористой γ фазы энергетический барьер такого типа реориентаций будет очень мал.

Среди борогидридов щелочноземельных металлов атомное движение исследовалось также в α и β фазах Ca(BH₄)₂ [67 – 69]. Низкотемпературная орторомбическая α фаза (пространственная группа *F2dd*) претерпевает фазовый переход второго рода в тетрагональную α' фазу (пространственная группа *I42d*) при

~ 495 К [69]. Обе фазы (α и α') начинают медленно переходить в β фазу выше 450 К, и данный переход становится очень быстрым при температурах выше 550 К. Определение пространственной группы симметрии в β -Ca(BH₄)₂ неоднозначно; структура этого соединения была описана пространственными группами $P4_2/m$ [68] и $P\bar{4}$ [69]. По всей видимости, группы BH₄ в данной фазе существенно разупорядочены. Высокотемпературная β фаза Ca(BH₄)₂ метастабильна при охлаждении, при комнатной температуре очень медленно переходит обратно в α фазу [70]. Исследования атомного движения в α и β фазах Ca(BH₄)₂ были проведены при помощи ЯМР [47] и квазиупругого рассеяния нейтронов [49]. Эксперименты по ЯМР выявили наличие, по крайней мере, одного процесса реориентаций групп BH₄ в обеих фазах, причем частота перескоков в β -Ca(BH₄)₂ намного выше, чем в α -Ca(BH₄)₂ (соответствующие энергии активации внесены в таблицу 1.1). Предшествующие исследования по квазиупругому рассеянию нейтронов [49] выявили в β -Ca(BH₄)₂ сосуществование двух типов реориентационного движения групп BH₄ и одного процесса трансляционного движения водорода. Отметим, что по данным ЯМР-исследований [47] не было обнаружено никаких признаков процесса трансляционных перескоков H, о котором упоминали авторы работы [49]. Как полагают авторы работы [49], данный процесс трансляционных перескоков H может быть связан с примесями в исследованном ими образце β -Ca(BH₄)₂.

Как отмечалось в параграфе 1.1, в последнее время в попытках дестабилизировать борогидриды и облегчить дегидрирование и повторное гидрирование было синтезировано большое количество систем на основе борогидридов со смешанными катионами и/или анионами. Поэтому необходимо рассмотреть последние достижения в области ЯМР-исследований атомного движения в комплексных борогидридах, таких как твердые растворы ионов галогенов в борогидридах, биметаллических борогидридах, борогидрид-хлоридах и борогидрид-амидах.

Для начала рассмотрим динамические свойства твердых растворов LiBH₄ – LiI. Было обнаружено [71], что структура высокотемпературной (гексагональ-

ной) фазы LiBH_4 может быть стабилизирована вплоть до низких температур путем частичного замещения анионов $[\text{BH}_4]^-$ ионами галогенов. Поскольку высокотемпературная фаза LiBH_4 обладает высокой проводимостью по ионам лития [2], такое частичное замещение может дать возможность сохранить довольно высокую проводимость вплоть до комнатной температуры. При замещении анионов $[\text{BH}_4]^-$ анионами Γ в зависимости от увеличения содержания йода [51] реориентационное движение становится быстрее. Такие результаты согласуются с результатами исследований по квазиупругому рассеянию нейтронов для $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$ ($y = 0.2, 0.33, 0.5$) при $T \geq 200$ К [50]. Отметим, что таких быстрых реориентаций BH_4 вплоть до низких температур не было обнаружено в обычных щелочных и щелочноземельных борогидридах [40, 47]. Разумно предположить, что быстрое низкотемпературное реориентационное движение в $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$ связано со стабилизацией гексагональной фазы, в которой окружение BH_4 является выгодным для легкого одноосного вращения. Более тщательное рассмотрение показывает, что в соединениях $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$ присутствуют, по крайней мере, два процесса перескоков с разными параметрами движения. Соответствующие средние значения E_a для двух процессов перескоков включены в таблицу 1.1. Стоит отметить, что для обоих процессов перескоков в $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$, среднее значение E_a уменьшается с увеличением содержания йода. Природа двух процессов перескоков была прояснена недавними исследованиями по квазиупругому рассеянию нейтронов на $\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ [52]. Было обнаружено, что более быстрый процесс перескоков соответствует реориентациям BH_4 вокруг оси симметрии третьего порядка, параллельной оси c , а более медленный процесс связан с прыжковым обменом между одним из трех вращающихся атомов Н и неподвижным осевым атомом Н [52]. Также стоит отметить, что подвижность ионов Li^+ в твердых растворах $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$ возрастает с увеличением содержания йода [51, 72]. Энергии активации для диффузии лития в соединениях $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$, определенные из данных ЯМР, включены в таблицу 1.2, в которой резюмируются результаты по катионной диффузии в смешанных соединениях на основе BH_4 и на основе $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$.

Биметаллический борогидрид-хлорид $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ принадлежит к семейству изоморфных соединений $\text{LiR}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}$) [73 – 75] с необычной кристаллической структурой и высокой ионной проводимостью. Эта кубическая структура (пространственная группа $I\bar{4}3m$) содержит изолированные четырехъядерные анионные кластеры $[\text{La}_4\text{Cl}_4(\text{BH}_4)_{12}]^{4-}$ с искаженным кубическим ядром La_4Cl_4 , заряд которого уравновешен зарядом катионов Li^+ . Каждый атом La скоординирован тремя атомами Cl и тремя группами BH_4 через грань H_3 . Ионы Li^+ случайным образом занимают $2/3$ из доступных $12d$ позиций. Исследования с помощью ЯМР [53] выявили сосуществование двух процессов перескоков с разными параметрами движения, значения E_a для которых составляют 41 и 50 мэВ. Отметим, что один из этих процессов соответствует очень быстрому реориентационному движению групп BH_4 , предположительно вокруг оси третьего порядка, направленной вдоль линии La – В. Кроме того, для данного соединения обнаружено, что медленное реориентационное движение групп BH_4 и диффузионные перескоки ионов лития происходят на одной и той же шкале частот. Это первый случай, когда катионная диффузия и реориентационное движение анионов наблюдались на одной и той же шкале частот для систем на основе BH_4 . Похожие результаты были ранее получены для ионных проводников на основе ортофосфата, таких как Na_3PO_4 , где динамическая корреляция между вращением анионов и катионной диффузией рассматривалась в рамках “механизма гребного колеса” [76].

Смешанный борогидрид-амид $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$, имеющий структуру антиперовскитного типа, был синтезирован путем измельчения смеси NaBH_4 и NaNH_2 в шаровой мельнице. Данное соединение обнаруживает проводимость по ионам натрия порядка 2×10^{-6} См/см при 300 К [77], что на несколько порядков величины выше проводимости исходных материалов. Исследования $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ с помощью ЯМР показали сосуществование по крайней мере трех процессов атомных перескоков [54]. Как и в случаях с $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$ и $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, одним из процессов является очень быстрое реориентационное движение групп BH_4 . Предполагается, что одним из двух других типов перескоков являются реори-

ентации групп NH_2 [54]. Энергии активации для различных типов реориентационного движения в $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ приведены в таблице 1.1, а энергия активации для диффузии катионов Na^+ – в таблице 1.2.

1.3 Атомное движение в амидах

Несмотря на то, что изучение амидов началось достаточно давно, исследованию атомной подвижности в них почти не уделялось внимания. Единственное подробное исследование реориентационного движения групп NH_2 в амидах было проведено для KNH_2 [78]. Данный амид является ионным кристаллом [79] и имеет три фазы: ориентационно упорядоченную низкотемпературную фазу (моноклинная структура) и две высокотемпературные фазы (тетрагональную и кубическую) с ориентационно разупорядоченными анионами ($[\text{NH}_2]^-$). Авторы работы [78] провели измерения по квазиупругому рассеянию нейтронов для исследования режима реориентационного движения. По результатам измерений был сделан вывод, что динамика во всех трех фазах KNH_2 описывается реориентационными перескоками групп NH_2 .

Реориентации анионов амида в кубической фазе очень быстрые и возникают на временной шкале $\sim 10^{-12}$ с. Динамика амидов сравнима с динамикой анионов в кубических высокотемпературных фазах гидроксидов щелочных металлов [80, 81]. Реориентации анионов в кубической фазе, так же как и в тетрагональной, происходят вокруг оси симметрии четвертого порядка. В ориентационно упорядоченной моноклинной фазе группы амидов характеризуются высокими барьерами для реориентаций. Реориентации анионов происходят вокруг осей симметрии второго порядка [78].

1.4 Атомное движение в клозо-боратах

В изоморфных кубических соединениях $A_2V_{12}H_{12}$ ($A = K, Rb, Cs$) термически активированное реориентационное движение икосаэдрических анионов $[V_{12}H_{12}]^{2-}$ было обнаружено в работе [57] с помощью ЯМР ^{11}B . В данной работе было показано, что скорость перескоков реориентационного движения возрастает с увеличением радиуса катионов. В соединении с самым большим радиусом катиона щелочного металла, $Cs_2V_{12}H_{12}$, реориентационные движения $[V_{12}H_{12}]^{2-}$ также были изучены с помощью квазиупругого рассеяния нейтронов [58]. Результаты недавних систематических исследований атомного движения в $K_2V_{12}H_{12}$, $Rb_2V_{12}H_{12}$ и $Cs_2V_{12}H_{12}$ [30] показали, что скорость реориентаций $[V_{12}H_{12}]^{2-}$ возрастает с увеличением радиуса катиона, что качественно согласуется с предыдущими выводами [57]. В таблице 1.1 энергии активации, полученные из исследований атомного движения в $A_2V_{12}H_{12}$ ($A = K, Rb, Cs$) [30], сравниваются со значениями из предыдущих работ [57, 58]. Сравнение показывает, что значения E_a , полученные из исследований [57] значительно переоценены. Стоит отметить, что в исследованиях $A_2V_{12}H_{12}$ [30] скорости реориентационных перескоков были изучены в динамическом диапазоне как минимум четырех порядков величины. Динамические диапазоны ЯМР-исследований [57] и квазиупругого рассеяния нейтронов для $Cs_2V_{12}H_{12}$ [58] намного меньше. Отметим также, что в $K_2V_{12}H_{12}$, $Rb_2V_{12}H_{12}$ и $Cs_2V_{12}H_{12}$ не было обнаружено признаков трансляционной диффузии катионов [30].

Реориентации анионов в низкотемпературной (моноклинной) фазе $Na_2V_{12}H_{12}$ имеют сходство с реориентациями в кубических соединениях $A_2V_{12}H_{12}$ ($A = K, Rb, Cs$) [30]. Соответствующая энергия активации для реориентаций $[V_{12}H_{12}]^{2-}$ в $Na_2V_{12}H_{12}$ включена в таблицу 1.1. При температуре вблизи 520 К $Na_2V_{12}H_{12}$ претерпевает фазовый переход первого рода из моноклинной фазы в высокотемпературную разупорядоченную кубическую фазу [55]. Данный фазовый переход сопровождается увеличением частоты реориентационных перескоков на два порядка величины. Значительное ускорение реориентационного движения в

высокотемпературной разупорядоченной фазе $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ было подтверждено недавними исследованиями по квазиупругому рассеянию нейтронов [56]. Энергия активации реориентаций $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в высокотемпературной фазе примерно в 3 раза меньше, чем в низкотемпературной фазе (см. таблицу 1.1). Стоит отметить, что переход в высокотемпературную фазу также сопровождается возбуждением быстрой диффузии катионов Na^+ . Высокая подвижность ионов Na^+ согласуется с недавно открытой высокой ионной проводимостью [4] высокотемпературной фазы $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. Энергии активаций для диффузии Na^+ в низкотемпературной и высокотемпературной фазах $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ включены в таблицу 1.2.

Кристаллическая структура $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ при комнатной температуре является кубической (пространственная группа $P\bar{a}3$). Недавно было обнаружено [29, 55], что около 600 К данное соединение претерпевает фазовый переход первого порядка, приводящий к расширению величины ячейки на 8.7 %. В высокотемпературной фазе сохраняется ГЦК упаковка анионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$; однако, анионы ориентационно разупорядочены, а катионы Li^+ случайным образом занимают часть доступных кристаллографических позиций. Как и в случае $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, переход из низкотемпературной в высокотемпературную фазу $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ сопровождается резким возрастанием частоты реориентационных перескоков анионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в высокотемпературной фазе [55]. Стоит отметить, что сразу выше точки фазового перехода наблюдается медленное разложение $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ [55]. Вследствие этого систематическое изучение атомных движений в высокотемпературной фазе $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ невозможно. Энергия активации для реориентаций $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в низкотемпературной фазе $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ включена в таблицу 1.1.

1.5 Задачи работы

Как отмечалось выше, в настоящее время активно исследуются возможности дестабилизации комплексных гидридов, путем синтеза систем со смешанными

катионами и/или анионами. В некоторых смешанных системах на основе BH_4 недавние ЯМР-исследования обнаружили очень быстрое реориентационное движение групп BH_4 вплоть до низких температур; такие быстрые реориентации, достигающие частот перескоков $\sim 10^8 \text{ c}^{-1}$ ниже 80 К, ранее не наблюдались в обычных борогидридах щелочных и щелочноземельных металлов. Интересно отметить, что как в соединениях на основе BH_4 , так и в соединениях на основе $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ в фазах с быстрым реориентационным движением анионов наблюдается и быстрая диффузия катионов. Это предполагает возможную связь между двумя данными типами движений. Несмотря на то, что в большинстве изученных систем реориентации анионов, по крайней мере, на один-два порядка величины быстрее, чем перескоки катионов, недавно было обнаружено, что в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ диффузионные перескоки катионов Li^+ и определенный тип реориентаций BH_4 происходят в одном и том же частотном диапазоне. Требуется провести дополнительные исследования для понимания связи между вращением анионов и диффузией катионов на микроскопическом уровне. Такие исследования могут внести вклад в поиск новых комплексных гидридов с высокой ионной проводимостью.

Поэтому первой основной задачей данной работы является исследование атомного движения в новых соединениях на основе борогидридов щелочных и щелочноземельных металлов с частично замещенными анионами и катионами: $\text{NaBH}_4\text{-NaX}$ ($X = \text{Cl}^-, \text{I}^-$), $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ и $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Замещение анионов является одним из методов, используемых в попытках улучшения свойств, связанных с хранением водорода и/или ионной проводимостью борогидридов. Например, как отмечалось в параграфе 1.2., частичное замещение ионами галогенов ($\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) анионов в LiBH_4 подавляет фазовый переход из гексагональной в орторомбическую фазу в данном соединении, что в свою очередь стабилизирует высокотемпературную гексагональную фазу с довольно высокой ионной проводимостью [71] и очень быстрым реориентационным движением вплоть до низких температур [50 – 52]. Для лучшего понимания влияния ближайшего окружения анионов на динамику их реориентационного

движения необходимы дальнейшие исследования борогидридов с частично замещенными анионами. Частичное замещение анионов $[\text{BH}_4]^-$ в борогидриде натрия NaBH_4 ионами Cl^- или I^- приводит к формированию твердых растворов $\text{Na}(\text{BH}_4)_x\text{Cl}_x$ и $\text{Na}(\text{BH}_4)_x\text{I}_x$, сохраняющих исходную кубическую структуру [77, 82, 83]. Поэтому была поставлена задача изучить реориентационное движение групп BH_4 в твердых растворах $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ и $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ с помощью ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H и ^{11}B . Соединения с перовскитной решеткой типа ABX_3 дают богатые возможности для модификации их свойств путем замещения их базисных элементов. Недавно были синтезированы [84, 85] новые перовскитоподобные борогидриды металлов $\text{AB}(\text{BH}_4)_3$ и проанализированы условия их формирования [85]. Мы исследовали динамику водорода в серии перовскитоподобных борогидридов $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), которые претерпевают структурные фазовые переходы выше комнатной температуры. Взаимодействия между атомами H, принадлежащими разным группам BH_4 , как предполагается, играют ключевую роль в этих фазовых переходах [85, 86]. Наш подход к изучению динамических свойств основан на ЯМР измерениях спектров и скоростей спин-решеточной релаксации на ядрах ^1H и ^{11}B в широких диапазонах температур и резонансных частот. Имидазолат-борогидрид $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ является первым борогидридом, в структуру которого включен органический лиганд имидазолата $\text{Im} = \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$. Представляет интерес исследование динамики водорода в этом необычном соединении.

Второй задачей является изучение атомного движения в соединениях на основе клозо-боратов: $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $\text{M}\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$), $\text{M}\text{CB}_9\text{H}_{10}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) и $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$. В параграфе 1.4 отмечалось, что клозо-бораты $M_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) претерпевают структурные фазовые переходы (около 600 К для $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и около 520 К для $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$), сопровождающиеся резким увеличением частот реориентаций анионов и диффузионных перескоков катионов [55]. В высокотемпературных фазах $M_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ наблюдается и высокая ионная проводимость [30]. Возможность использования этих соединений в качестве твердых электролитов требует оптимизации их свойств, в частности, понижения темпе-

ратур переходов в фазы с высокой ионной проводимостью. Одним из способов такой оптимизации может быть химическая модификация анионов. Например, анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ подобен аниону $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, но имеет несколько меньшие размеры. Анионы $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ могут быть также модифицированы путем замещения одного атома бора в каркасе на атом углерода, что приводит к образованию одновалентных анионов $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^{-}$ и $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]^{-}$. Поэтому была поставлена задача исследовать влияние таких модификаций на фазовые переходы и атомное движение в клозо-боратах. Недавно было синтезировано соединение $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ с перовскитной структурой, которое содержит как группы $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, так и группы BH_4 . Выяснение взаимного влияния динамики групп $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и BH_4 друг на друга представляет значительный интерес для понимания общих закономерностей реориентационного движения.

Наконец, третьей задачей является исследование атомного движения в амид-иодиде лития $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$. Как было отмечено в параграфе 1.3, изучение структурных свойств и проводимости системы $\text{LiNH}_2\text{--LiI}$ [3] выявило, что комплексный гидрид со смешанными анионами $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ обладает удельной электропроводностью по ионам лития $\sim 1.7 \times 10^{-5}$ См/см при 300 К, что на несколько порядков величины больше проводимости как в LiNH_2 , так и в LiI . Кристаллическая структура $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ является гексагональной (пространственная группа $P6_3mc$) [3]; структура имеет две кристаллографически неэквивалентных позиции Li , обе из которых полностью заняты. Атомное же движение в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ до сих пор не изучалось, что влечет необходимость микроскопического исследования для объяснения механизмов высокой проводимости по ионам лития. Поэтому была поставлена задача использовать ЯМР на ядрах ^1H и ^7Li для исследования динамических свойств $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$.

Глава 2 Экспериментальные методы

Для получения достаточно полной картины физических явлений в гидридах необходим комплексный подход, предполагающий применение различных дополняющих друг друга экспериментальных методов. В настоящей работе в качестве основного метода исследований был выбран ядерный магнитный резонанс (ЯМР), позволяющий получать информацию о физических процессах на микроскопическом уровне. Одной из важнейших особенностей ЯМР является его локальный характер, что делает данный метод чувствительным к малым изменениям в структуре ближайшего окружения исследуемых ядер. Скорости спин-решеточной (R_1) и спин-спиновой (R_2) релаксации чувствительны к флуктуациям локальных магнитных полей с характеристическими частотами $10^4 - 10^{12} \text{ с}^{-1}$, близкими к частотам перескоков атомов в гидридах, что делает ЯМР одним из самых информативных методов изучения характеристик атомного движения.

Для интерпретации данных по ЯМР необходимо располагать сведениями о структуре исследуемого соединения. Поэтому в работе использованы данные по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов для получения информации о структуре образцов и параметрах кристаллической решетки. Также в данной работе были использованы данные экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов для сравнения и дополнения данных об атомном движении, полученных в настоящей работе.

В данной главе обсуждается связь параметров, измеряемых в ЯМР-экспериментах с микроскопическими характеристиками гидридов, а также рассматриваются некоторые детали проведения экспериментов.

2.1 Связь параметров, измеряемых в ЯМР-экспериментах, с микроскопическими характеристиками атомного движения

2.1.1 Влияние атомного движения на спектры ЯМР

В твердом теле ядерные спины взаимодействуют со своим окружением; вследствие этого наблюдаемая форма спектра ЯМР обычно отличается от ожидаемой для изолированных ядерных спинов. Наиболее универсальным типом магнитных взаимодействий между ядерными спинами является диполь-дипольное взаимодействие. Гамильтониан данного взаимодействия можно записать следующим образом [87]:

$$\hat{H}_d = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left(\frac{\mu_j \mu_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\mu_j \vec{r}_{jk})(\mu_k \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right), \quad (2.1)$$

индексы j и k здесь нумеруют ядерные спины, \vec{r}_{jk} – вектор, соединяющий спины j и k , μ_j – оператор магнитного спинового момента ядра, $\mu_j = \gamma_j \hbar I_j$, γ_j – гиромагнитное (магнитомеханическое) отношение ядра, I_j – безразмерный оператор спинового момента ядра. Диполь-дипольное взаимодействие в "жесткой" решетке приводит к уширению спектра ЯМР, так как в случае больших концентраций ядер и малых расстояний между ядерными спинами каждый спин подвергается воздействию, кроме внешнего поля, еще и малого локального поля, созданного соседними ядрами и различного для разных спинов образца. Для многоспиновой системы не удастся аналитически рассчитать результирующую форму линии $f(\omega)$ ЯМР. Однако, возможно связать $f(\omega)$ со свойствами спиновой системы используя метод моментов Ван-Флека [88]. Момент n -го порядка M_n линии $f(\omega)$ определяется как

$$M_n = \frac{\int_0^{\infty} (\omega - \omega_0)^n f(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega} \quad (2.2)$$

где, ω_0 является центром резонансной линии и определяется из условия равенства нулю первого момента. Ван-Флек показал [88], как эти моменты могут быть связаны со свойствами спиновой системы. Второй момент M_2 очень важен на практике, поскольку напрямую связан с геометрическим расположением спинов в кристалле. В монокристалле второй момент, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием между одинаковыми спинами, может быть вычислен как

$$M_2'' = \frac{3}{4} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{i,j} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2}{r_{ij}^6} \quad (2.3)$$

где I – спиновое квантовое число исследуемого ядра, θ_{ij} – полярный угол между приложенным магнитным полем и радиус-вектором r_{ij} , проведенным между взаимодействующими спинами. Для каждого из N спинов i суммирование должно быть проведено по всем соседним спинам j в пределах кристалла. В твердых телах, содержащих два типа ядер I и S , связанных диполь-дипольным взаимодействием, второй момент резонансной линии будет иметь вклады от взаимодействий $I-I$ и $I-S$, и будет записываться:

$$M_2^I = M_2'' + M_2^{IS} \quad (2.4)$$

где

$$M_2^{IS} = \frac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{N} \sum_{i,j} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2}{r_{ij}^6} \quad (2.5)$$

M_2'' и M_2^{IS} могут быть селективно измерены при помощи методик спинового эха [89]. Дальнейшее рассмотрение проведем на примере ядра водорода (^1H) в металлическом гидриде. Для выделенного ядра ^1H необходимо учитывать его взаимодействия с ядрами водорода, находящимися в других позициях ($\text{H}-\text{H}$), и с

ядрами металлической матрицы (Н – М). Для протонов, занимающих эквивалентные позиции в кристаллической решетке, выражение для второго момента имеет вид [90]:

$$M_2 = M_{2HH} + M_{2HM}, \quad (2.6)$$

$$M_{2HH} = \frac{3}{4} \gamma_H^4 \hbar^2 I_H (I_H + 1) \sum_j \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2}{r_{ij}^6}, \quad (2.7)$$

$$M_{2HM} = \frac{1}{3} \gamma_H^2 \gamma_M^2 \hbar^2 I_M (I_M + 1) \sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ik})^2}{r_{ik}^6}, \quad (2.8)$$

где суммирование по j ведется по всем спином ^1H , взаимодействующим с выделенным спином протона i , а суммирование по k – по всем спином M металлической матрицы, $I_H = 1/2$, I_M – спин ядер металлической матрицы, θ_{ij} – полярный угол между приложенным магнитным полем и радиус-вектором, проведенным между взаимодействующими спинами. В случае с порошкообразным образцом фактор $(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2$ можно усреднить по всем направлениям, что приводит к выражениям [91]:

$$M_{2HH} = \frac{3}{5} \gamma_H^4 \hbar^2 I_H (I_H + 1) \sum_j r_{ij}^{-6}, \quad (2.9)$$

$$M_{2HM} = \frac{4}{15} \gamma_H^2 \gamma_M^2 \hbar^2 I_M (I_M + 1) \sum_k r_{ik}^{-6}, \quad (2.10)$$

Соотношения (2.6) – (2.10) легко обобщить на случай нескольких неэквивалентных позиций протонов в решетке и нескольких типов ядер матрицы. Сравнение экспериментальных значений M_2 с рассчитанными значениями для различных моделей структуры позволяет в ряде случаев сделать выбор структурной модели.

До сих пор мы предполагали, что положения ядерных спинов не меняются со временем (случай "жесткой решетки"). Если атомы участвуют в диффузионном или реориентационном движении, то происходит частичное усреднение

диполь-дипольных взаимодействий в системе, что приводит к сужению наблюдаемой линии ЯМР (и, соответственно, к уменьшению значения второго момента). Характерный частотный масштаб атомных перескоков, приводящих к существенному сужению, определяется силой диполь-дипольных взаимодействий (величина $M_2^{1/2}$ в "жесткой решетке"). Когда характерная частота атомных перескоков τ^{-1} становится сравнимой с величиной $M_2^{1/2}$ ($M_2^{1/2}\tau \approx 1$), наблюдается существенное сужение линии; при дальнейшем росте частоты перескоков ширина линии выходит на высокотемпературное плато, определяемое условием $M_2^{1/2}\tau \ll 1$ [90]. Типичная температурная зависимость наблюдаемой величины второго момента, M_2^{obs} , в системе с термически активированным атомным движением представлена на рисунке 2.1. Поскольку второй момент является мерой ширины линии ЯМР, качественно аналогичный вид должна иметь и температурная зависимость ширины линии $\Delta\omega$. Типичные значения M_2 в "жесткой решетке" для ядер ^1H в комплексных гидридах составляют $\sim 10^{10} \text{ c}^{-1}$. Поэтому характерные частоты τ^{-1} атомных перескоков, при которых происходит существенное сужение линии ЯМР, составляют $\sim 10^5 \text{ c}^{-1}$.

Следует отметить разницу в поведении ширины линии ЯМР на высокотемпературном плато для случаев атомной диффузии на далекие расстояния и локального атомного движения (такого как реориентационное или вращательное движение отдельных молекулярных групп). При диффузии на далекие расстояния диполь-дипольное взаимодействие для диффундирующих ядер усредняется до нуля, и соответствующая линия ЯМР сужается до очень малых значений, определяемых величиной неоднородности магнитного поля в объеме образца. При реориентационном (вращательном) движении диполь-дипольное взаимодействие усредняется лишь частично, поскольку при таком движении практически не усредняются взаимодействия между спинами, принадлежащими различным молекулярным группам. В этом случае ширина линии на высокотемпературном плато может составлять значительную долю от ширины линии в "жесткой решетке". Таким образом, поведение ширины линии ЯМР на высоко-

температурном плато позволяет различить случаи диффузии на далекие расстояния и локального атомного движения.

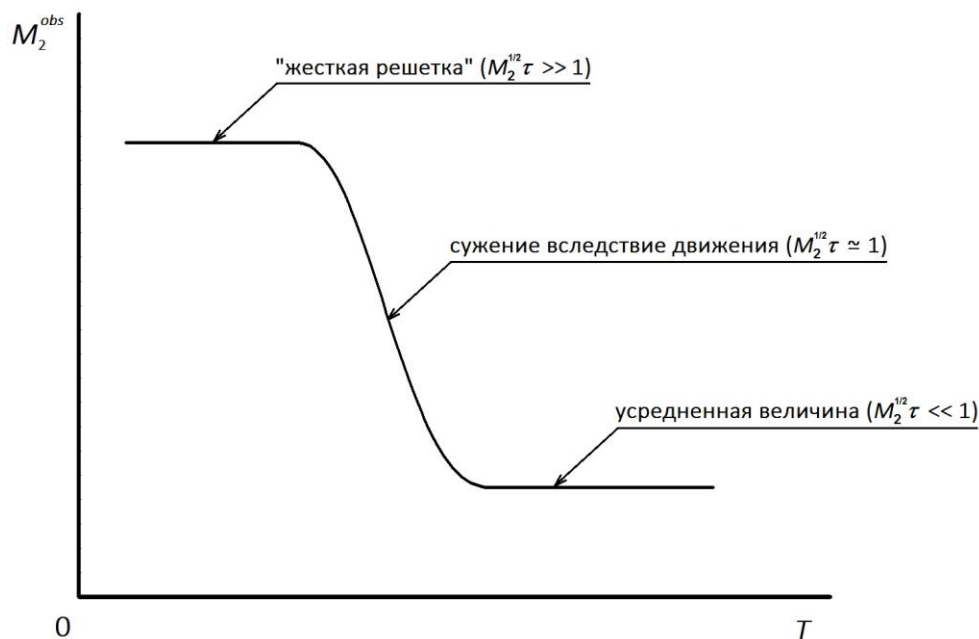


Рисунок 2.1. Второй момент как функция температуры в твердом теле с термически активированным атомным движением.

Отметим, что измерения ширины линии ЯМР позволяют получить информацию о параметрах атомного движения в сравнительно небольшом интервале изменений частот атомных перескоков τ^{-1} , не превышающем, как правило, двух порядков величины. Проследить за изменением τ^{-1} в более широком диапазоне изменений можно при помощи измерений скоростей спин-решеточной релаксации.

2.1.2 Определение параметров атомного движения по измеренным скоростям спин-решеточной релаксации

В настоящей работе методом ЯМР проводились измерения времени спин-решеточной релаксации, T_1 , которое характеризует время восстановления равновесной разности заселенностей зеемановских уровней системы ядерных спинов, n_0 , после отклонения системы от равновесия:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{T_1}(n - n_0), \quad (2.11)$$

Процесс восстановления обусловлен взаимодействием ядерных спинов с “решеткой”, то есть со всеми степенями свободы, не связанными со спинами. В зависимости от физической природы вещества роль “решетки” могут играть фононы, электроны проводимости, тепловые флуктуации и т.д. Вследствие того, что продольная (параллельная внешнему магнитному полю \mathbf{H}_0) компонента ядерной намагниченности M_z пропорциональна разности заселенностей n , для нее будет выполняться уравнение релаксации [90]:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_0), \quad (2.12)$$

где M_0 – равновесная ядерная намагниченность. Величина, обратная T_1 , называется скоростью спин-решеточной релаксации (иначе – продольной скоростью релаксации), R_1 , исследуя температурную зависимость которой, можно получить информацию об атомном движении. Подвижность на атомном уровне (например, реориентационное движение групп NH_4) приводит к зависимости координат спинов от времени в дипольном гамильтониане (2.1) и вызывает флуктуации локальных магнитных полей на ядрах. Если в спектре флуктуирующих полей имеются частоты, близкие к резонансной частоте, то появятся переходы между зеемановскими ядерными уровнями, то есть будет наблюдаться спин-решеточная релаксация макроскопического вектора ядерной намагниченности \mathbf{M} . Скорость спин-решеточной релаксации ядер водорода (протонов) R_1 в металлических гидридах в большинстве случаев определяется суммой двух основных вкладов [91]:

$$R_1 = R_{1e} + R_{1d}, \quad (2.13)$$

где R_{1e} – вклад, обусловленный взаимодействием ядерных спинов с электронами проводимости (корринговский вклад), а R_{1d} – скорость релаксации, связанная с флуктуациями диполь-дипольного взаимодействия, возникающими при

перескоках атомов (см. ниже). Однако необходимо отметить, что для комплексных гидридов (борогидридов, амидов и клозо-боратов) корринговский вклад R_{1e} отсутствует из-за отсутствия электронов проводимости в данных соединениях. Поэтому основной вклад в измеряемую скорость спин-решеточной релаксации протонов в комплексных гидридах, как правило, определяется величиной R_{1d} .

Помимо вкладов, связанных с движением атомов и электронами проводимости, в ряде случаев в гидридах существенную роль могут сыграть другие механизмы релаксации, например, за счет взаимодействия ядерных спинов с парамагнитными центрами R_{1p} [92]. Наиболее отчетливо вклад этих дополнительных механизмов проявляется в области низких температур, где атомное движение, как правило, “заморожено”. При проведении измерений R_1 в широкой области температур и резонансных частот различные механизмы релаксации в большинстве случаев можно идентифицировать и учесть их вклады.

Для диполь-дипольных взаимодействий водород – водород и водород – металл скорость спин-решеточной релаксации протонов R_{1d} можно выразить через спектральные плотности флуктуирующих магнитных полей $J^{(q)}(\omega)$ [87, 90, 91]:

$$R_{1d} = (R_{1d})_{\text{HH}} + (R_{1d})_{\text{HM}} = \frac{3}{2}\gamma_{\text{H}}^4\hbar^2 I_{\text{H}}(I_{\text{H}} + 1)[J_{\text{HH}}^{(1)}(\omega_{\text{H}}) + J_{\text{HH}}^{(2)}(2\omega_{\text{H}})] + \gamma_{\text{H}}^2\gamma_{\text{M}}^2\hbar^2 I_{\text{M}}(I_{\text{M}} + 1)\left[\frac{1}{12}J_{\text{HM}}^{(0)}(\omega_{\text{H}} - \omega_{\text{M}}) + \frac{3}{2}J_{\text{HM}}^{(1)}(\omega_{\text{H}}) + \frac{3}{4}J_{\text{HM}}^{(2)}(\omega_{\text{H}} + \omega_{\text{M}})\right], \quad (2.14)$$

где I_{H} и I_{M} – спины, γ_{H} и γ_{M} – гиромагнитные отношения, ω_{H} и ω_{M} – резонансные частоты ядер H и M соответственно. Функции спектральной плотности являются Фурье-преобразованиями парных корреляционных функций $G^{(q)}(t)$:

$$J^{(q)}(\omega) = 2\text{Re} \int_0^{\infty} G^{(q)}(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.15)$$

В нашем случае $G^{(q)}(t)$ можно представить как усреднение по ансамблю всех возможных положений и ориентаций спинов i и j :

$$G^{(q)}(t) = \sum_i \langle F_{ij}^{(q)}(0) F_{ij}^{(q)*}(t) \rangle, \quad (2.16)$$

а функции $F_{ij}^{(q)}(t)$ можно, в свою очередь, выразить через нормированные сферические функции $Y_{2q}(\Omega_{ij})$:

$$F_{ij}^{(q)}(t) = \frac{d_q Y_{2q}(\Omega_{ij})}{r_{ij}^3}, \quad (2.17)$$

$$d_0^2 = \frac{16\pi}{5}, \quad d_1^2 = \frac{8\pi}{15}, \quad d_2^2 = \frac{32\pi}{15}, \quad (2.18)$$

где r_{ij} и Ω_{ij} – модуль и ориентация (относительно направления постоянного магнитного поля) зависящего от времени вектора \vec{r}_{ij} , соединяющего спины i и j . Следует отметить, что соотношения (2.14) – (2.18) справедливы для случая динамического сужения линии, то есть когда $\Delta\omega_R\tau \ll 1$. Таким образом, проблема вычисления скорости релаксации сводится к определению корреляционных функций для конкретного вида атомного движения. В случае диффузии водорода в металлах, выражения $G^{(q)}(t)$ в аналитическом виде можно получить только в некоторых, наиболее простых случаях. Поэтому для интерпретации экспериментальных данных используются либо результаты численных расчетов, либо приближенные модели. Наиболее широко используемая модель была предложена Бломбергеном, Парселлом и Паундом (модель БПП) [93]. В рамках модели БПП предполагается, что затухание корреляционных функций описывается экспонентой

$$G^{(q)}(t) = G^{(q)}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right), \quad (2.19)$$

где τ_c – время корреляции, определяющее среднее время, за которое происходит существенное изменение диполь-дипольного взаимодействия. В этом случае функция спектральной плотности запишется в виде

$$J^{(q)}(\omega) = G^{(q)}(0) \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2}, \quad (2.20)$$

Если τ – среднее время между последовательными перескоками протона, то для взаимодействий Н – М $\tau_c = \tau$, а для взаимодействий Н – Н $\tau_c = \tau/2$, так как в движении участвуют оба взаимодействующих ядра. Температурная зависимость частоты перескоков τ^{-1} в большинстве случаев определяется законом Аррениуса

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E_a / k_B T), \quad (2.21)$$

где E_a – энергия активации атомного движения. Использование экспоненциально затухающих корреляционных функций позволяет получить достаточно простые аналитические выражения для скорости спин-решеточной релаксации. Для порошкового образца

$$R_{1d} = \frac{2}{5} \gamma_H^4 \hbar^2 I_H (I_H + 1) \left[\frac{2\tau}{4 + \omega_H^2 \tau^2} + \frac{2\tau}{1 + \omega_H^2 \tau^2} \right] \sum_j r_{ij}^{-6} + \frac{2}{15} \gamma_H^2 \gamma_M^2 \hbar^2 I_M (I_M + 1) \left[\frac{\tau}{1 + (1 - \alpha)^2 \omega_H^2 \tau^2} + \frac{3\tau}{1 + \omega_H^2 \tau^2} + \frac{6\tau}{1 + (1 + \alpha)^2 \omega_H^2 \tau^2} \right] \sum_k r_{ik}^{-6}, \quad (2.22)$$

где $\alpha = \gamma_M / \gamma_H$, а суммирование по $j(k)$ ведется по всем спином Н(М), взаимодействующим с выделенным спином протона i . Если ввести безразмерный параметр $y = \omega_H \tau$, то соотношение (2.22) можно записать в более простой форме:

$$R_{1d} = (R_{1d})_{HH} + (R_{1d})_{HM} = \frac{4M_{2HH}}{3\omega_H} \left[\frac{y}{4 + y^2} + \frac{y}{1 + y^2} \right] + \frac{M_{2HM}}{2\omega_H} \left[\frac{y}{1 + (1 - \alpha)^2 y^2} + \frac{3y}{1 + y^2} + \frac{6y}{1 + (1 + \alpha)^2 y^2} \right], \quad (2.23)$$

где M_{2HH} и M_{2HM} представляют собой вклады во второй момент линии ЯМР в “жесткой” решетке, обусловленные диполь-дипольным взаимодействием водород – водород (2.9) и водород – металл (2.10) соответственно.

Характерной особенностью поведения скорости спин-решеточной релаксации при наличии атомного движения является, согласно (2.22) и (2.23), возникновение максимума R_{1d} при температуре, при которой средняя частота атомных

перескоков τ^{-1} становится сравнимой с резонансной частотой ω_H ($y \approx 1$). Значение скорости релаксации в максимуме обратно пропорционально ω_H и определяется величинами M_{2HH} и M_{2HM} , которые зависят от структуры локального окружения исследуемых ядер (расстояний между взаимодействующими спинами). Поведение обоих вкладов в скорость релаксации ($(R_{1d})_{HH}$ и $(R_{1d})_{HM}$) в низкотемпературной области, в пределе медленной диффузии ($y \gg 1$), характеризуется сильной зависимостью от резонансной частоты:

$$R_{1d} \propto \omega_H^{-2} \tau^{-1}, \quad (2.24)$$

тогда как в области высоких температур ($y \ll 1$) частотная зависимость отсутствует:

$$R_{1d} \propto \tau \quad (2.25)$$

Если средняя частота перескоков атома изменяется с температурой по закону Аррениуса (2.21), то зависимость $\ln(R_{1d})$ от T^{-1} представляет собой симметричный пик (см. рисунок 2.2), причем углы наклона прямых в области высоких и низких температур соответственно равны E_a/k_B и $-E_a/k_B$. Таким образом, энергия активации для диффузионного движения E_a может быть определена по температурной зависимости R_{1d} в пределах быстрой и медленной диффузии, а характерную частоту атомных перескоков можно оценить, принимая во внимание, что температура максимума R_{1d} соответствует условию

$$\omega_H \tau \approx 1 \quad (2.26)$$

Рассмотренные теоретические представления о влиянии атомного движения на скорость спин-решеточной релаксации протонов хорошо описывают результаты ЯМР-экспериментов для ряда гидридов металлов [94]. Тем не менее, во многих исследованных системах металл – водород, особенно в гидридах сплавов и интерметаллических соединений, поведение R_1 демонстрирует заметные отклонения от ожидаемого результата, предсказанного моделью БПП с температурной зависимостью τ аррениусовского типа.

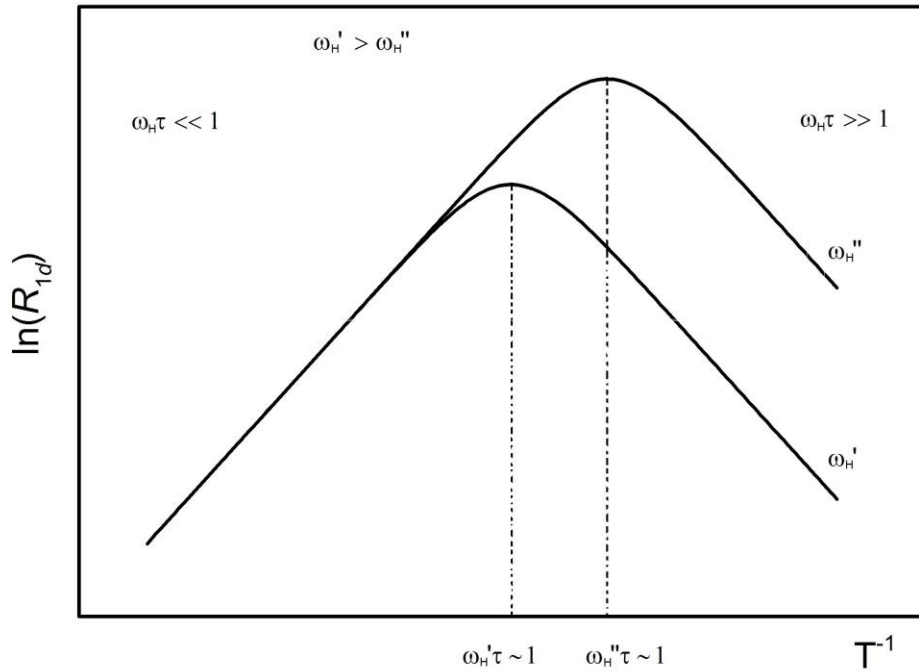


Рисунок 2.2. Зависимость скорости спин-решеточной релаксации протонов от обратной температуры в модели БПП для двух резонансных частот.

В первую очередь, расхождения между экспериментальными данными и теоретической моделью выражаются в асимметрии зависимости $\ln(R_{1d})$ от T^{-1} , когда наклон низкотемпературной ветви пика скорости релаксации ($\omega_H\tau \gg 1$) существенно меньше наклона высокотемпературной ветви, а частотная зависимость R_{1d} в низкотемпературном пределе оказывается значительно слабее, чем предсказываемая в модели БПП (ω_H^{-2}). Можно выделить две наиболее вероятных причины отклонения скорости спин-решеточной релаксации от “классического” поведения.

Во-первых, в системах с набором неэквивалентных междоузлий для атомов водорода, можно ожидать распределения частот перескоков (τ^{-1}). Распределение τ^{-1} удобно представить через распределение энергий активации $G(E_a)$ с использованием соотношения (2.21) [95]. Тогда измеряемое значение R_{1d} можно записать в виде

$$R_{1d} = \int R_{1d}(E_a)G(E_a)dE_a, \quad (2.27)$$

где величина $R_{1d}(E_a)$ при заданной температуре определяется из уравнений (2.23) и (2.21). Влияние распределения энергий активации на вид температурной зависимости R_{1d} показано на рисунке 2.3. Для модельных расчетов на основе соотношений (2.27), (2.23) и (2.21) использовалась гауссова форма $G(E_a)$ с максимумом при $E_a = \bar{E}_a$. Все параметры за исключением ширины распределения (дисперсии) ΔE_a одинаковы для трех кривых. Из рисунка 2.3 видно, что при увеличении значения ΔE_a растет асимметрия зависимости $\ln(R_{1d})$ от T^{-1} . Кроме того, при наличии распределения энергии активации $G(E_a)$ частотная зависимость R_{1d} в пределе медленной диффузии становится слабее, чем ω_H^{-2} , а частотная зависимость $(R_{1d})_{\max}$ – слабее, чем ω_H^{-1} . Сдвиг максимума R_{1d} по температуре при увеличении ширины распределения ΔE_a практически отсутствует, а величина R_{1d} в максимуме уменьшается.

Во-вторых, для ряда гидридов интерметаллических соединений [96] отклонения от “классического” поведения R_{1d} не удавалось объяснить даже при введении распределения $G(E_a)$, центрированного на некотором значении \bar{E}_a . Альтернативная модель предполагает сосуществование двух типов движения атомов Н с сильно различающимися частотами атомных перескоков. На языке функций распределения это соответствует двухпиковому распределению $G(E_a)$. Применение данной модели позволило хорошо описать результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации в ряде гидридов интерметаллических соединений со структурой C15 (например, в $ZrTi_2H_x$ [97]). В некоторых соединениях, например в TaV_2H_x , разница частот атомных перескоков, соответствующих двум типам движения, оказывается настолько значительной, что на температурных зависимостях скорости спин-решеточной релаксации обнаруживаются два пика R_1 , обусловленных локальным движением и диффузией водорода на далекие расстояния [98]. В этом случае вклады в скорость релаксации от двух типов движения можно считать аддитивными и провести независимый анализ высокотемпературного и низкотемпературного максимумов скорости спин-решеточной релаксации.

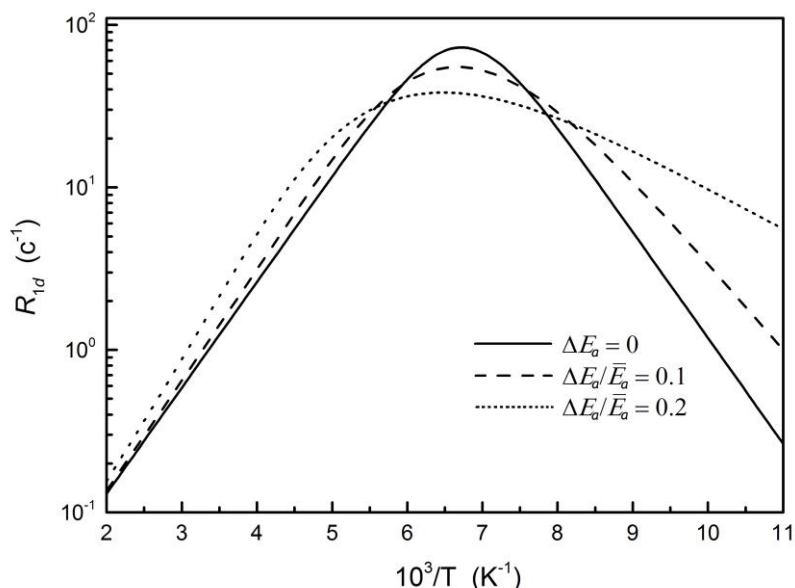


Рисунок 2.3. Температурное поведение дипольного вклада в скорость спин-решеточной релаксации протонов, R_{1d} , в модели БПП с гауссовым распределением энергий активации.

Для локального движения атомов водорода (этот случай реализуется, например, при реориентациях тетраэдрических групп ВН_4 в борогидридах) корреляционные функции $G^{(q)}(t)$ для диполь-дипольного взаимодействия, как правило, удастся вычислить аналитически [90]. Результирующие выражения для R_{1d} совпадают по форме с (2.23); однако вместо полных значений вторых моментов $M_{2\text{НН}}$ и $M_{2\text{НМ}}$ следует использовать величины $\Delta M_{2\text{НН}}$ и $\Delta M_{2\text{НМ}}$ – части соответствующих вторых моментов, которые модулируются при данном локальном типе движения. Эта особенность обусловлена тем, что, как отмечалось в параграфе 2.1.1, локальное движение атомов водорода приводит лишь к частичному усреднению диполь-дипольного взаимодействия.

2.2 Образцы

Как уже отмечалось в параграфе 1.5, объектами исследования были выбраны комплексные гидриды щелочных и щелочноземельных металлов. Все образцы, использовавшиеся в настоящей работе, были запаяны в стеклянные ампулы под вакуумом или инертным газом для проведения ЯМР экспериментов.

(1) *Комплексные борогидриды щелочных и щелочноземельных металлов.* Твердые растворы $\text{NaBH}_4\text{--NaX}$ ($X = \text{Cl, I}$) были синтезированы в Национальном институте стандартов и технологии (Гейтерсбург, США). Данные соединения были получены путем смешивания NaBH_4 и NaX в молярном соотношении 1:1 и перемалывания смеси в атмосфере гелия с помощью шаровой мельницы Fritsch Pulverisette No. 7. Во избежание перегрева образца была применена повторяющаяся двухшаговая последовательность с чередующимися периодами интенсивного перемалывания (200 Гц) и периодами простоя. Для $\text{NaBH}_4\text{--NaCl}$ 24 часа полного времени процедуры состояли из циклов 5 минутного перемалывания и 2 минутного простоя. Для $\text{NaBH}_4\text{--NaI}$ соответствующие периоды составляли 4 часа, 2 минуты и 2 минуты. После перемалывания оба образца отжигались в течение 96 часов при 533 К в атмосфере гелия. Согласно данным по рентгеновской дифракции, полученные образцы $\text{NaBH}_4\text{--NaX}$ являются гомогенными твердыми растворами с кубической структурой типа NaCl и параметрами решетки $a = 5.886 \text{ \AA}$ и 6.319 \AA для $X = \text{Cl}$ и I , соответственно.

Имидазолат-борогидрид $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ был синтезирован в католическом университете Лёвена, Бельгия. Данное соединение было приготовлено путем перемалывания смеси LiIm и LiBH_4 (молярное соотношение 1:1) с помощью шаровой мельницы Fritsch Pulverisette No. 7. Процедура перемалывания включала в себя 4 цикла перемалывания (длительностью 5 минут каждый) при 500 оборотах в минуту. Изучение структуры данного соединения было проведено в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF) в Гренобле (Франция), а также в институте энергетических технологий (Норвегия).

Образцы $A\text{Ca}(\text{BH}_4)_3$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) были синтезированы в университете Женевы, Швейцария. Данные соединения были приготовлены путем высокоэнергетического перемалывания гранул соответствующих смесей $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ и $A\text{BH}_4$ при помощи шаровой мельницы Fritsch Pulverisette No. 7. Процедура перемалывания включала в себя 60 циклов перемалывания (длительностью 2 минуты каждый) при 60 оборотах в минуту, прерываемых пятиминутными простоями, чтобы избежать перегрева и прилипания порошка к стенкам мельницы. Струк-

туры и температуры фазовых переходов [85, 86] для каждого соединения были определены в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF) в Гренобле, Франция.

(2) *Клозо-бораты щелочных металлов.* Образец $K_3(BH_4)(B_{12}H_{12})$ был синтезирован в университете Женевы, Швейцария. Образцы всех остальных исследованных в настоящей работе клозо-боратов были синтезированы в Национальном институте стандартов и технологий (Гейтерсбург, США).

Образец $Na_2B_{10}H_{10}$ был получен следующим образом: из реакции $B_{10}H_{14}$ с триэтиламиноном была получена триэтиламмониевая соль $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$, которая была преобразована в соответствующую кислоту $(H_3O)_2[B_{10}H_{10}]$ с помощью ионного обмена. Затем при нейтрализации $(H_3O)_2[B_{10}H_{10}]$ с помощью NaOH был получен растворенный в воде $Na_2B_{10}H_{10}$. Далее, этот раствор был высушен под вакуумом в течение 16 часов.

Соединения $MSB_{11}H_{12}$ ($M = Li, Na$) были синтезированы путем нейтрализации кислоты $(H_3O)[SB_{11}H_{12}]$ (которая была получена из $[(CH_3)_3NH]SB_{11}H_{12}$ аналогичным способом, как и при синтезе $Na_2B_{10}H_{10}$) с помощью LiOH и NaOH для получения растворенных в воде $LiSB_{11}H_{12}$ и $NaSB_{11}H_{12}$, соответственно. Затем образцы были высушены под вакуумом при температурах 433 К и 330 К, соответственно, в течение 16 часов.

Соединения MSB_9H_{10} ($M = Li, Na$) были получены аналогичным путем, что и соединения $MSB_{11}H_{12}$ ($M = Li, Na$): получение растворенных в воде соединений $LiSB_9H_{10}$ и $NaSB_9H_{10}$ путем нейтрализации $(H_3O)[SB_9H_{10}]$ с помощью LiOH и NaOH с последующей просушкой под вакуумом.

Образец $K_3(BH_4)(B_{12}H_{12})$ был получен путем измельчения смеси KBH_4 и $K_2B_{12}H_{12}$ в шаровой мельнице с последующим отжигом.

(3) *Амид-йодид лития.* $Li_3(NH_2)_2I$ был синтезирован в университете Тохоку, Япония. Смесь $LiNH_2-LiI$ (молярное соотношение 3:1) механически перемалывалась в течение 5 часов в атмосфере аргона с помощью планетарной шаровой мельницы Fritsch Pulverisette No. 7 на 400 оборотах в минуту. После перемалывания образец отжигался при 423 К в течение 12 часов в атмосфере аргона. Со-

гласно рентгеновскому дифракционному анализу основной фазой получившегося образца является гексагональное соединение $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ (пространственная группа $P6_3mc$, $a = 7.09109(5) \text{ \AA}$, $c = 11.50958(10) \text{ \AA}$). Образец также содержит непрореагировавший LiNH_2 в качестве второй фазы (8 вес. %).

Данные по структурам и параметрам решетки для всех исследованных соединений сведены в таблицу 2.1.

Таблица 2.1. Структура и параметры решетки исследованных образцов.

Образец	Фаза	Пространственная группа, симметрия	Параметры решетки, \AA
$\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$	–	$Fm\bar{3}m$, кубическая	$a = 5.886$
$\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$	–	$Fm\bar{3}m$, кубическая	$a = 6.319$
$\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$	–	$Imma$, орторомбическая	$a = 6.051, b = 15.099, c = 6.538$
$\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$	НТ	$Pba2$, орторомбическая	$a = 7.939, b = 7.837, c = 5.559$
	ВТ	$Pbn2_1$, орторомбическая	$a = 8.003, b = 8.195, c = 11.474$
$\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$	НТ	$Fm\bar{3}c$, кубическая	$a = 5.728$
	ВТ1	$A2_122$, орторомбическая	$a = 8.097, b = 16.165, c = 22.850$
	ВТ2	$I4/mcm$, тетрагональная	$a = 11.500, c = 11.541$
$\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$	НТ	$Fm\bar{3}c$, кубическая	$a = 11.492$
	ВТ	$Pm\bar{3}m$, кубическая	$a = 5.863$
$\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	НТ	$P2_1/c$, моноклинная	$a = 6.733, b = 13.164, c = 11.976$
	ВТ	$Fm\bar{3}m$, кубическая	$a = 9.843$
$\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$	НТ	$Pca2_1$, орторомбическая	$a = 9.782, b = 9.625, c = 10.093$
	ВТ	$Fm\bar{3}m$, кубическая	$a = 10.066$
$\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$	НТ	$Pca2_1$, орторомбическая	$a = 9.667, b = 9.189, c = 9.727$
	ВТ	$Fm\bar{3}m$, кубическая	$a = 9.936$
$\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$	НТ	Не определена	–
	ВТ	$P3_1c$, гексагональная	$a = 6.844, c = 10.908$
$\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$	НТ	Не определена	–
	ВТ1	$Cmc2_1$, орторомбическая	$a = 6.807, b = 11.819, c = 10.604$
	ВТ2	$P3_1c$, гексагональная	$a = 6.829, c = 10.754$
$\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$	НТ	Pc , моноклинная	$a = 7.0497, b = 6.992, c = 13.419$
	ВТ1	$R\bar{3}m$, тригональная	$a = 10.246, c = 11.815$
	ВТ2	$P23$, кубическая	$a = 7.169$
$\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$	–	$P6_3mc$, гексагональная	$a = 7.091, c = 11.509$

2.3 Спектрометр ЯМР

Для измерений времен спин-решеточной релаксации и записи спектров ЯМР использовался модернизированный импульсный ЯМР-спектрометр SXP 4-100 фирмы “Bruker”, позволяющий проводить исследования в диапазоне частот от 4 до 100 МГц. Функциональная блок-схема спектрометра представлена на рисунке 2.4. Общее управление спектрометром осуществляется через персональный компьютер (ПК). Программируемый генератор импульсных последовательностей (программатор) вырабатывает серии видеоимпульсов с заданными длительностями импульсов и интервалами между ними. Длительность импульсов может изменяться от 5×10^{-7} с до 10^{-5} с, а задержки между импульсами меняются в пределах $10^{-6} - 10^3$ с. Параметры импульсной последовательности задаются в меню оболочки программы-диспетчера “WinPulse” на ПК. Полученные видеоимпульсы поступают на импульсный модулятор (формирователь радиочастотных импульсов), в котором выполняется перемножение непрерывного синусоидального сигнала, поступающего с одного из двух выходов синтезатора частоты, и импульсного видеосигнала. Это позволяет создавать фазокогерентные последовательности РЧ импульсов не только с заданными длительностями импульсов и задержками между ними, но и с нужной разностью фаз радиочастотного заполнения. Сформированные на выходе модулятора импульсные последовательности поступают на широкополосный усилитель мощности. ВЧ-импульсы с выхода усилителя мощности подаются на блок согласования приемо-передающего тракта (резонансную ячейку). В качестве схемы согласования используются две четвертьволновые линии, разделенные встречно-параллельными диодами, которые защищают схему регистрации в момент воздействия мощного РЧ импульса и пропускают слабый сигнал отклика системы ядерных спинов на вход детектора [99, 100]. Резонансная ячейка с катушкой индуктивности, в которой расположен исследуемый образец, и переменным подстроечным конденсатором представляет собой последовательный колебательный контур.

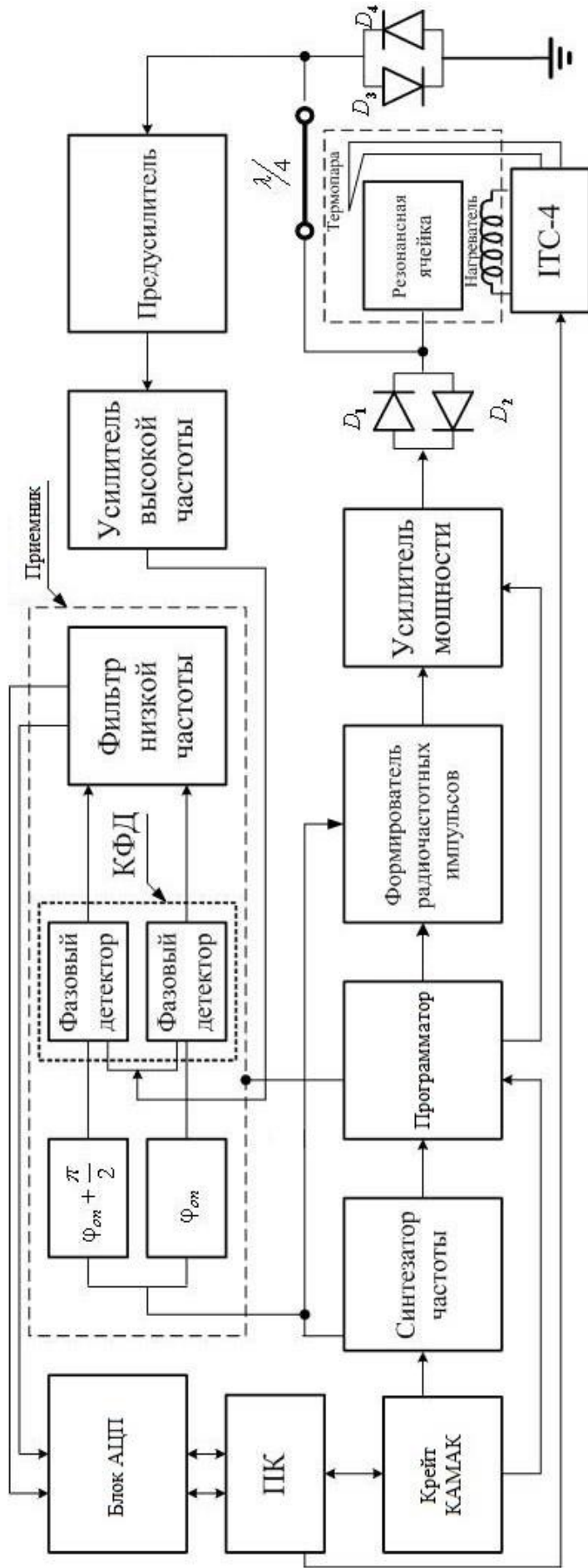


Рисунок 2.4. Блок-схема приемо-передающей части спектрометра ЯМР.

ПК – персональный компьютер

КФД – квадратурный фазовый детектор

ИТС-4 – регулятор температуры

Сигнал от датчика ЯМР (резонансной ячейки) через малошумящий предварительный усилитель поступает на вход двухканального приемника с квадратурным фазовым детектированием, на опорные каналы которого от синтезатора частоты подается два высокочастотных синусоидальных сигнала со сдвигом фазы равным $\pi/2$. В результате перемножения сигнала ядерной намагниченности и синусоид формируется наблюдаемый низкочастотный сигнал, который после усиления и фильтрации поступает на входы двенадцатиразрядных аналого-цифровых преобразователей (Блок АЦП). Блок АЦП и генератор импульсных последовательностей встроены в виде отдельных станций в крейт КАМАК, связанный в свою очередь, с ПК, который, помимо управления работой спектрометра, производит накопление и дальнейшую математическую обработку экспериментальных данных. Спектрометр ЯМР был существенно модернизирован сотрудниками лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН, что позволило значительно повысить точность измерений и ускорить процесс обработки экспериментальных данных [101].

В качестве источника постоянного магнитного поля H_0 использовался электромагнит, позволяющий проводить ЯМР-исследования в полях до 22 кГс. Стабилизация магнитного поля проводилась с помощью схем токовой и потоковой стабилизации. Для задания и последующей стабилизации значений H_0 использовался ядерный магнитометр, работающий на сигнале ЯМР от ядер ^1H и ^7Li в зависимости от диапазона (как и спектрометр, магнитометр управляется ПК через крейт КАМАК). Данный прибор был разработан и создан в лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН. Все это позволяет обеспечить долговременную стабильность поля порядка 10^{-7} [102].

Для измерений параметров ЯМР в области низких температур образец помещался в криостат проточного типа фирмы “Oxford Instruments”. Изменение и стабилизация температуры криостата осуществлялись посредством прибора ИТС-4 (“Oxford Instruments”), позволяющего регулировать мощность нагревателя и поток жидкого азота или гелия. Измерение температуры образца в интервале от 10 до 450 К проводились с помощью термопары хромель – (Au-Fe). При

измерениях в диапазоне температур 450 – 600 К использовалась высокотемпературная резонансная ячейка. В этом случае стабилизация температуры осуществлялась с помощью прибора “Bruker B-ST 100/700”, а измерение температуры – посредством медь-константановой термопары. Во всем интервале исследований температура оставалась стабильной в пределах ± 0.1 К.

2.4 Измерение времен спин-решеточной релаксации и регистрация спектров ЯМР

В экспериментах использовался метод “насыщение-восстановление” [99, 103]. Для определения времен спин-решеточной релаксации, T_1 , систему ядерных спинов необходимо вывести из равновесного состояния; для этого ее возбуждают радиочастотным импульсом (для широких линий ЯМР используется последовательность насыщающих импульсов). В наших экспериментах параметры насыщающих импульсов подбирались таким образом, чтобы сразу после их действия продольная (параллельная постоянному магнитному полю) компонента ядерной намагниченности M_z обращалась в нуль. После прекращения действия РЧ импульсов населенность энергетических уровней и, как следствие, продольная составляющая ядерной намагниченности возвращаются к своим равновесным значениям. Если после некоторого времени ожидания t воздействовать на систему “ 90^0 -импульсом” (поворачивающим вектор намагниченности на угол $\theta = \pi/2$), то в катушке индуктивности возникнет ЭДС, причем амплитуда сигнала, A , будет пропорциональна амплитуде $M_z(t)$. Следовательно, изменяя t , мы можем построить кривую восстановления ядерной намагниченности (рисунок 2.5) и определить T_1 из соотношения

$$A(t) = A_{\infty}(1 - \exp(-t/T_1)) \quad (2.28)$$

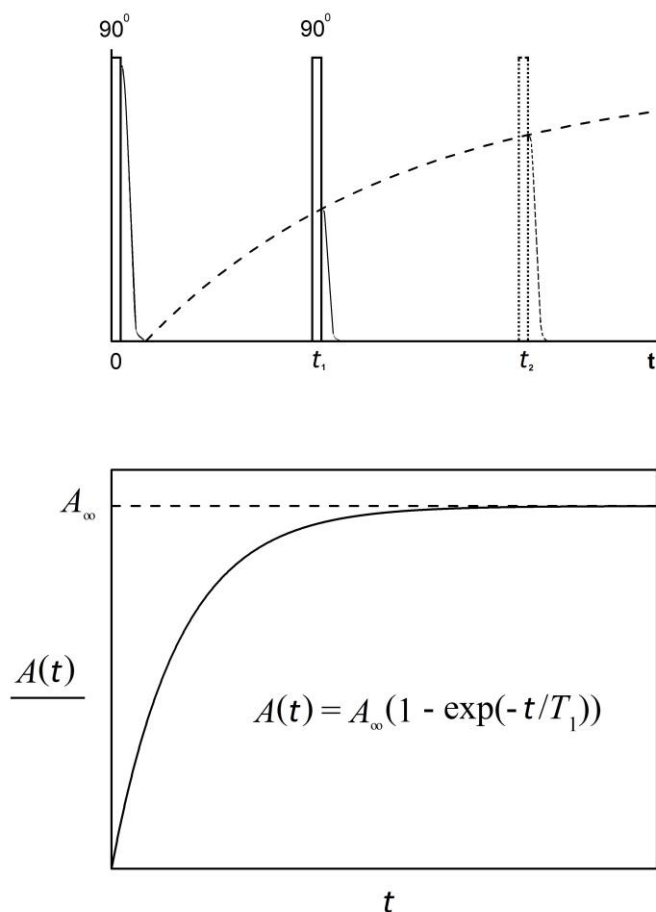


Рисунок 2.5. Восстановление спада сигнала свободной прецессии при использовании последовательности $90^\circ - t - 90^\circ$.

При одноэкспоненциальном характере релаксации спиновой системы экспериментальные кривые восстановления строились по 14 – 16 точкам. Массив экспериментальных данных обрабатывался методом наименьших квадратов по формуле

$$A(t) = A_\infty - (A_\infty - A_0) \exp(-t/T_1) \quad (2.29)$$

При неэкспоненциальном характере восстановления ядерной намагниченности количество точек, формирующих экспериментальную кривую восстановления, увеличивалось до 18 и более. В этом случае значения быстрой (“короткой”), T_{1S} , и медленной (“длинной”), T_{1L} , релаксационных компонент находились из аппроксимации экспериментальных данных двухэкспоненциальной зависимостью

$$A(t) = A_{\infty} - (A_{\infty} - A_0)[C \exp(-t/T_{1L}) + (1 - C) \exp(-t/T_{1S})] \quad (2.30)$$

В выражениях (2.32) и (2.33) A_0 и A_{∞} – имеют смысл интегральных интенсивностей индуцированного сигнала при $t = 0$ и $t \rightarrow \infty$, соответственно. C – относительная интенсивность медленно релаксирующей компоненты.

Хорошая воспроизводимость результатов измерений времен ядерной спин-решеточной релаксации позволяет утверждать, что суммарная погрешность измерений не превышает 5%.

Для регистрации спектров ЯМР использовался метод преобразования Фурье сигналов солид эха (импульсная последовательность $\pi/2_x - t - \pi/2_y$). Известно, что преобразование Фурье связывает спектр ЯМР в частотном пространстве с сигналом спада свободной прецессии, полученным во временном пространстве. Такую взаимосвязь впервые продемонстрировали в 1957 году [104]. В настоящей работе вместо сигнала спада свободной прецессии использовался сигнал солид эха, поскольку с помощью него можно преодолеть проблему "мертвого времени" и полностью восстановить спад свободной прецессии [103]. В типичном эксперименте солид эха используется интервал между импульсами порядка 10 – 100 мкс в зависимости от времени спин-спиновой релаксации и "мертвого времени".

Глава 3 Атомное движение в соединениях на основе борогидридов щелочных и щелочноземельных металлов

В данной главе приведены результаты исследований атомного движения в соединениях $\text{NaBH}_4\text{--NaX}$ ($X = \text{Cl}, \Gamma$), $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$, $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) с быстрыми реориентациями анионов $[\text{BH}_4]^-$. Рассмотрены механизмы, а также определены параметры атомного движения.

Материалы данной главы опубликованы в работах [A3, A5, A12].

3.1 Влияние частичного замещения ионов на реориентационное движение в NaBH_4

При комнатной температуре NaBH_4 является кубическим соединением (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с разупорядоченными ориентациями тетраэдров BH_4 [41, 105]. Частичное замещение анионов $[\text{BH}_4]^-$ в NaBH_4 ионами Cl или Γ приводит к формированию твердых растворов $\text{Na}(\text{BH}_4)_x\text{Cl}_{1-x}$ и $\text{Na}(\text{BH}_4)_x\Gamma_{1-x}$, сохраняющих исходную кубическую структуру [77, 82, 83]. Следует отметить, что ионный радиус $[\text{BH}_4]^-$ (2.03 Å) [106] больше ионного радиуса Cl (1.81 Å) [107], но меньше ионного радиуса Γ (2.20 Å) [107]. Вследствие этого оказалось, что частичное замещение Cl или Γ приводит к формированию твердых растворов с соответственно меньшими и большими параметрами решетки, чем у NaBH_4 [77, 82, 83]. Поскольку параметры реориентационного движения очень сильно зависят от локального окружения групп BH_4 [45, 108], можно ожидать существенные изменения частот реориентационных перескоков в соединениях со смешанными анионами.

3.1.1 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации на ядре ^1H

Скорости спин-решеточной релаксации протонов R_1^{H} , измеренные на различных резонансных частотах, для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ и $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ показаны на рисунке 3.1 как функции обратной температуры. В обоих твердых растворах температурная зависимость R_1^{H} демонстрирует зависящий от частоты пик, что типично для механизма ядерного диполь-дипольного взаимодействия, смодулированного атомным движением [90]. Как обсуждалось в параграфе 2.1.2, при данном механизме максимум скорости релаксации возникает при температуре, при которой частота атомных перескоков τ^{-1} становится примерно равной частоте ядерного магнитного резонанса ω , то есть $\omega\tau \approx 1$ [90]. Поэтому положение пика $R_1^{\text{H}}(T)$ может служить индикатором подвижности H в различных системах. В системах с более высокими частотами перескоков H пик $R_1^{\text{H}}(T)$ должен возникать при более низких температурах.

Как и в случае NaBH_4 [38], движение, ответственное за пик скорости спин-решеточной релаксации протонов, соответствует реориентациям тетраэдров BH_4 . Для сравнения с результатами для твердых растворов $\text{NaBH}_4\text{--NaX}$ мы включили в рисунок 3.1 аппроксимацию данных $R_1^{\text{H}}(T)$ для NaBH_4 на $\omega/2\pi = 14$ МГц из работы [38]. Можно видеть, что пик $R_1^{\text{H}}(T)$ для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ наблюдается при более высокой температуре, чем для NaBH_4 , тогда как пик для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ обнаруживается при более низкой температуре, чем пик для NaBH_4 . Следовательно, реориентационная подвижность групп BH_4 возрастает в порядке $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5} - \text{NaBH}_4 - \text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$. Это качественно согласуется с результатами проводившихся параллельно экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов для твердых растворов $\text{NaBH}_4\text{--NaX}$ [109]. Более того, такое поведение соотносится с изменением радиуса анионов (Cl^- , $[\text{BH}_4]^-$, I^-): реориентационная подвижность групп BH_4 возрастает с увеличением радиуса анионов (и с увеличением параметра решетки).

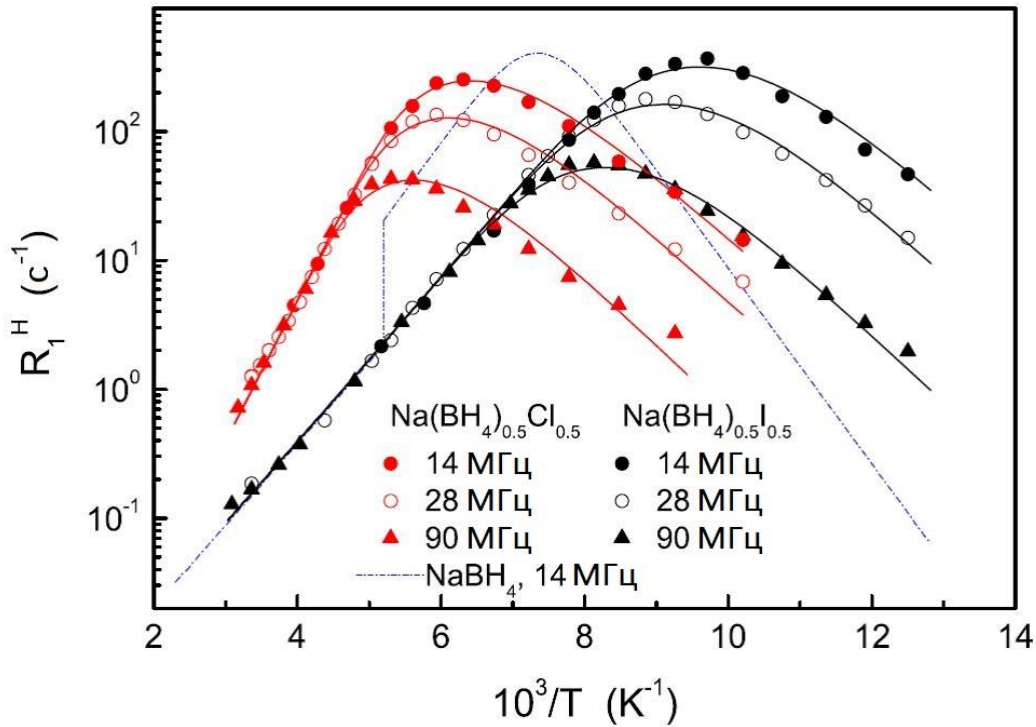


Рисунок 3.1. Скорости спин-решеточной релаксации протонов измеренные на трех резонансных частотах 14, 28 и 90 МГц на $Na(BH_4)_{0.5}Cl_{0.5}$ и $Na(BH_4)_{0.5}I_{0.5}$ в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показаны одновременные аппроксимации данных моделью с гауссовым распределением энергий активации. Пунктирной линией показана аппроксимация данных $R_1^H(T)$ на 14 МГц для $NaBH_4$ из работы [38].

Следует отметить, что вблизи 190 К $NaBH_4$ претерпевает фазовый переход первого рода из высокотемпературной кубической фазы с ориентационно разупорядоченными анионами $[BH_4]^-$ в низкотемпературную тетрагональную фазу с упорядоченными анионами $[BH_4]^-$ [110]. Этот фазовый переход сопровождается уменьшением на порядок величины частоты реориентационных перескоков [38, 43]. В твердых растворах $Na(BH_4)_{0.5}Cl_{0.5}$ и $Na(BH_4)_{0.5}I_{0.5}$ такой фазовый переход подавляется [111]. Похожее поведение было обнаружено в твердых растворах $Li(BH_4)_{1-x}I_x$, где замещение BH_4 на ионы I, соответствующее $x \geq 0.33$, подавляло структурный фазовый переход, стабилизируя высокотемпературную гексагональную фазу вплоть до низких температур [51]. Строго говоря, только динамические свойства высокотемпературной кубической фазы $NaBH_4$ можно напрямую сравнивать с $Na(BH_4)_{0.5}Cl_{0.5}$ и $Na(BH_4)_{0.5}I_{0.5}$. Детальное сравнение скоростей спин-решеточной релаксации 1H и ^{11}B с рассчитанными вторыми моментами ЯМР линий в $NaBH_4$ [112] указывает на изотропные реориентации

групп BH_4 вокруг положения бора. Это соответствует результатам по квазиупругому рассеянию нейтронов [43], которые рассматривались в рамках перескоков Н между восемью вершинами куба, сформированного из наполовину занятых позиций водорода.

Как можно увидеть из рисунка 3.1, экспериментальные данные по $R_1^H(T)$ в $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ и $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ демонстрируют существенные отклонения от поведения, ожидаемого в рамках стандартной теории ядерной спин-решеточной релаксации за счет атомного движения (см. параграф 2.1.2). Во-первых, высокотемпературные склоны на графиках $\ln R_1^H$ от T^{-1} значительно круче, чем соответствующие низкотемпературные склоны. Во-вторых, частотная зависимость R_1^H на низкотемпературном склоне оказывается слабее ожидаемой зависимости ω^{-2} . Это типичные признаки, указывающие на присутствие распределения частот перескоков Н [95]. Отметим, что можно было бы ожидать некоторое распределение частот перескоков Н в разупорядоченных твердых растворах, так как локальное окружение групп BH_4 изменяется от группы к группе. Простейшей моделью, позволяющей учесть такое распределение в расчетах, является модель на основе гауссова распределения энергий активации [95]. В такой модели измеренная скорость спин-решеточной релаксации выражается через уравнение (2.27), где $G(E_a, \bar{E}_a, \Delta E_a)$ – функция гауссова распределения, центрированная на \bar{E}_a с дисперсией ΔE_a , а $R_1^H(E_a)$ определяется комбинацией стандартного выражения, которое связывает R_1^H и τ (2.23), и закона Аррениуса (2.21). Параметрами данной модели являются средняя энергия активации \bar{E}_a , дисперсия ΔE_a , предэкспоненциальный множитель τ_0 и амплитудный фактор, определяемый силой флуктуирующей части диполь-дипольного взаимодействия. Эти параметры варьировались для нахождения наилучшей аппроксимации экспериментальных данных по $R_1^H(T)$ на трех резонансных частотах одновременно. Результаты такой одновременной аппроксимации для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ и $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ показаны сплошными линиями на рисунке 3.1. Параметры движения, полученные из аппроксимаций, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Параметры реориентаций BH_4 , полученные из одновременных аппроксимаций данных по спин-решеточной релаксации протонов в $\text{NaBH}_4\text{-NaX}$.

Соединение	Фаза	\bar{E}_a или E_a (мэВ)	ΔE_a (мэВ)	τ_0 (с)
$\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$	Кубическая	192 (7)	26 (4)	$4.5(9) \times 10^{-15}$
$\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$	Кубическая	120 (3)	11 (2)	$1.5(6) \times 10^{-14}$
$\text{NaBH}_4^{[38]}$	Кубическая	126 (3)	–	$1.4(2) \times 10^{-14}$
$\text{NaBH}_4^{[38]}$	Тетрагональная	151 (2)	–	$3.0(1) \times 10^{-14}$

В таблицу 3.1 включены также параметры движения для кубической и тетрагональной фаз чистого NaBH_4 из работы [38]. Оказалось, что значение \bar{E}_a для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ близко к значению E_a для кубической фазы NaBH_4 , тогда как значение \bar{E}_a для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ существенно выше. Отметим также значительную ширину распределения энергии активации для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$. Температурные зависимости наиболее вероятных значений частот перескоков Н, полученные из аппроксимаций для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ и $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$, показаны сплошными линиями на рисунке 3.2. Заштрихованные области на рисунке соответствуют частотам перескоков Н, описываемым энергиями активации между $\bar{E}_a - \Delta E_a$ и $\bar{E}_a + \Delta E_a$, в пределах дисперсии гауссова распределения. В NaBH_4 не было обнаружено признаков распределения частот перескоков Н [38]. Температурная зависимость τ^{-1} в кубической и тетрагональной фазах NaBH_4 включена в рисунок 3.2 для сравнения. Температурный диапазон линий на графике соответствует реальному диапазону соответствующих данных по $R_1^H(T)$. Рисунок 3.2 ясно показывает, что эффекты частичного замещения ионов очень сильно влияют на реориентации BH_4 . Например, при $T = 100$ К наиболее вероятные значения частот перескоков τ^{-1} для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ и $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ различаются на три порядка величины. Данные результаты согласуются с идеей о том, что параметры реориентационного движения очень чувствительны к деталям локального окружения групп BH_4 [47].

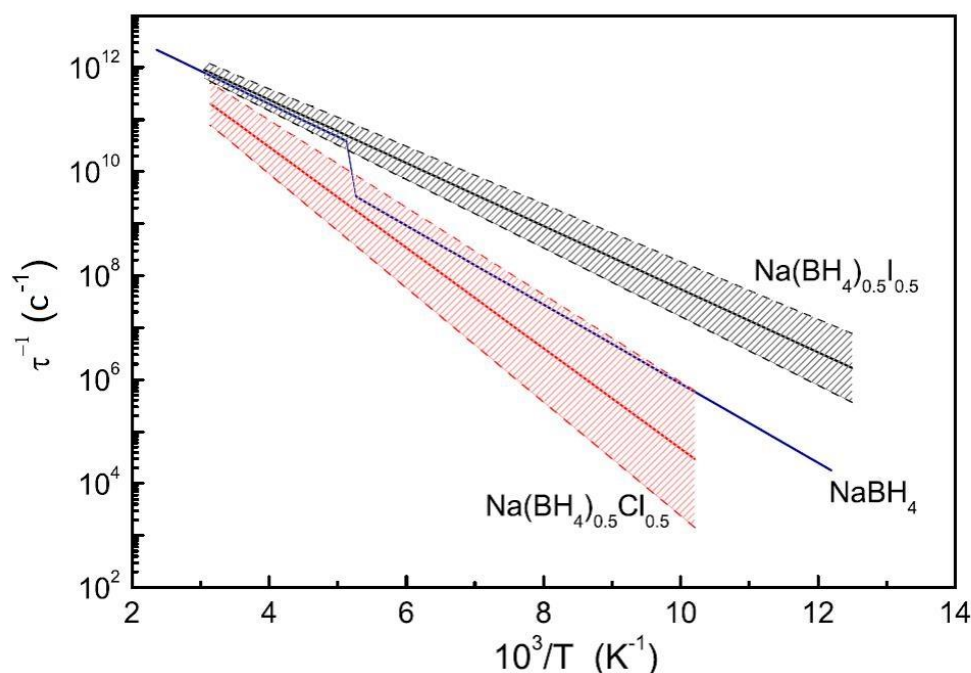


Рисунок 3.2. Температурные зависимости наиболее вероятных частот перескоков H, полученные из аппроксимаций для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ и NaBH_4 [38]. Для твердых растворов заштрихованные области соответствуют частотам перескоков H, описываемым энергиями активации между $E_a - \Delta E_a$ и $E_a + \Delta E_a$. В NaBH_4 признаков распределения частот перескоков обнаружено не было [38].

На рисунке 3.3 показаны температурные зависимости ширины $\Delta\nu_{\text{H}}$ (полная ширина на половине высоты) спектра ЯМР на ядре ^1H для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ и $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$. Для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ поведение $\Delta\nu_{\text{H}}(T)$ является типичным для систем с термически активированным атомным движением (см. параграф 2.1.1). Подобное поведение ширины линии наблюдалось для ряда других борогидридов с реориентационным движением групп BH_4 [47, 108]. Как можно видеть из рисунка 3.3, в $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ существенное сужение линии происходит вблизи 90 К. Отметим, что при реориентациях BH_4 происходит неполное сужение линии, так как такое локальное движение H ведет только к частичному усреднению диполь-дипольных взаимодействий в пределе $\tau^{-1} \gg 2\pi\Delta\nu_{\text{R}}$ (см. обсуждение в параграфе 2.1.1). Поэтому при высоких температурах ширина линии ЯМР ^1H образует плато, высота которого определяется в основном “межмолекулярными” диполь-дипольными взаимодействиями (между ядерными спинами различных групп BH_4). В $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ существенное сужение линии смещено в сторону низких температур по сравнению с $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ (см. рисунок 3.3).

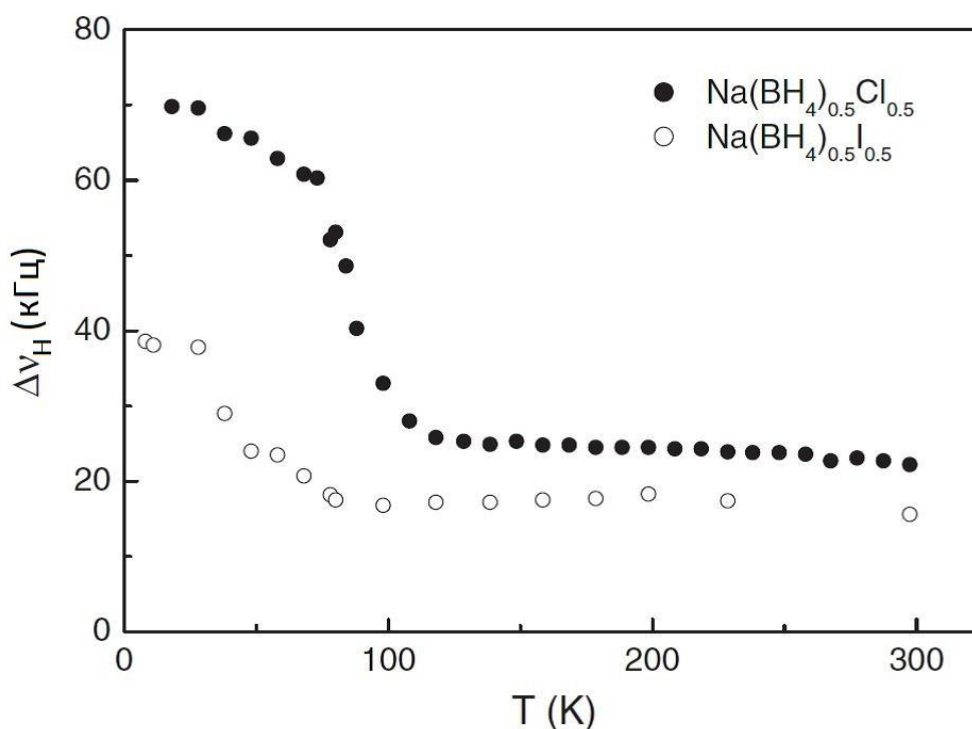


Рисунок 3.3. Температурные зависимости ширины (полная ширина на половине высоты) спектров ЯМР ^1H для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ и $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ на частоте 28 МГц.

Это согласуется с более быстрым реориентационным движением в йодзамещенном соединении. Более того, оказалось, что даже при $T = 8$ К значение $\Delta\nu_{\text{H}}$ для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ ниже, чем предел “жесткой решетки”. Такое поведение может быть связано с присутствием распределения частот перескоков H. Действительно, при низких температурах спектры ЯМР ^1H для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ (рисунок 3.4) выглядят как суперпозиции двух компонент с различной шириной. Это означает, что даже при самых низких температурах в наших экспериментах часть протонов сохраняет подвижность в пределах 10^5 с $^{-1}$, что соответствует узкой компоненте низкотемпературных спектров. При $T > 70$ К практически все протоны имеют частоты перескоков 10^5 с $^{-1}$, и спектры содержат только узкую компоненту (рисунок 3.4). Интересно отметить, что высокотемпературное плато величины $\Delta\nu_{\text{H}}$ для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ ниже, чем для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ (рисунок 3.3). Поскольку плато величины $\Delta\nu_{\text{H}}$ определяется “межмолекулярными” диполь-дипольными взаимодействиями, это согласуется с большим параметром решетки йодзамещенного соединения.

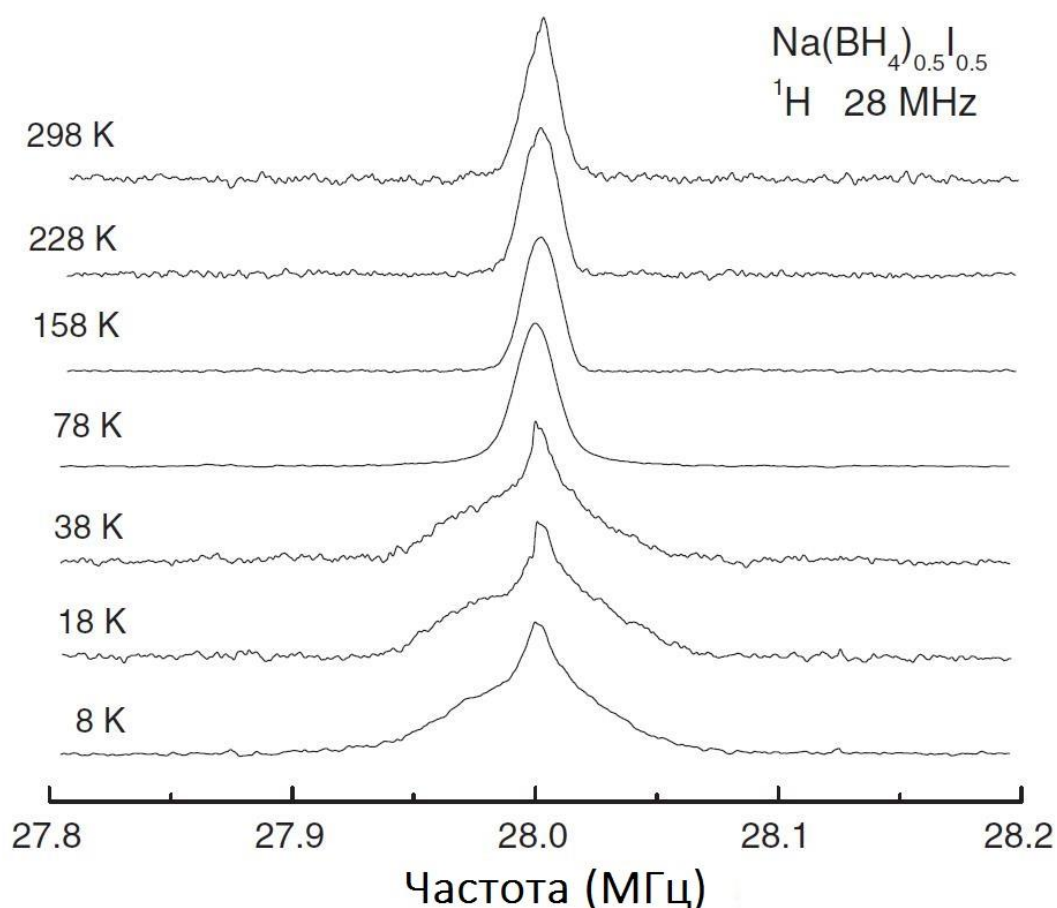


Рисунок 3.4. Эволюция спектров ЯМР протонов в $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ с температурой.

3.1.2 Скорости спин-решеточной релаксации на ядре ^{11}B

Несмотря на то, что атомы бора не принимают участие в реориентационном движении групп BH_4 , исследования ЯМР на ядре ^{11}B могут зондировать реориентации через флуктуирующие диполь-дипольные взаимодействия $^{11}\text{B} - ^1\text{H}$ и квадрупольные взаимодействия. Обнаружено, что и в $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, и в $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ восстановление ядерной намагниченности ^{11}B отклоняется от экспоненциального поведения. В исследованном температурном диапазоне кривые восстановления ^{11}B могут быть удовлетворительно аппроксимированы суммой двух экспоненциальных функций. Двухэкспоненциальная релаксация ^{11}B также была обнаружена и в некоторых других борогидридах [46, 53, 113]; такое пове-

дение может быть связано с ненулевым электрическим квадрупольным моментом ядер ^{11}B [90].

Более быстрые компоненты скорости спин-решеточной релаксации ^{11}B , R_{1F}^B , измеренные на частоте 28 МГц, для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ и $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ показаны на рисунке 3.5 как функции обратной температуры. Существенный разброс точек данных на графике может быть связан с определенной нестабильностью двух-экспоненциального описания кривой восстановления. Сравнение рисунков 3.5 и 3.1 показывает, что в каждом из твердых растворов максимум $R_{1F}^B(T)$ наблюдается вблизи той же температуры, что и соответствующий максимум $R_1^H(T)$. Таким образом, результаты исследований релаксации на ядрах ^{11}B согласуются с выводами, сделанные на основе данных по $R_1^H(T)$.

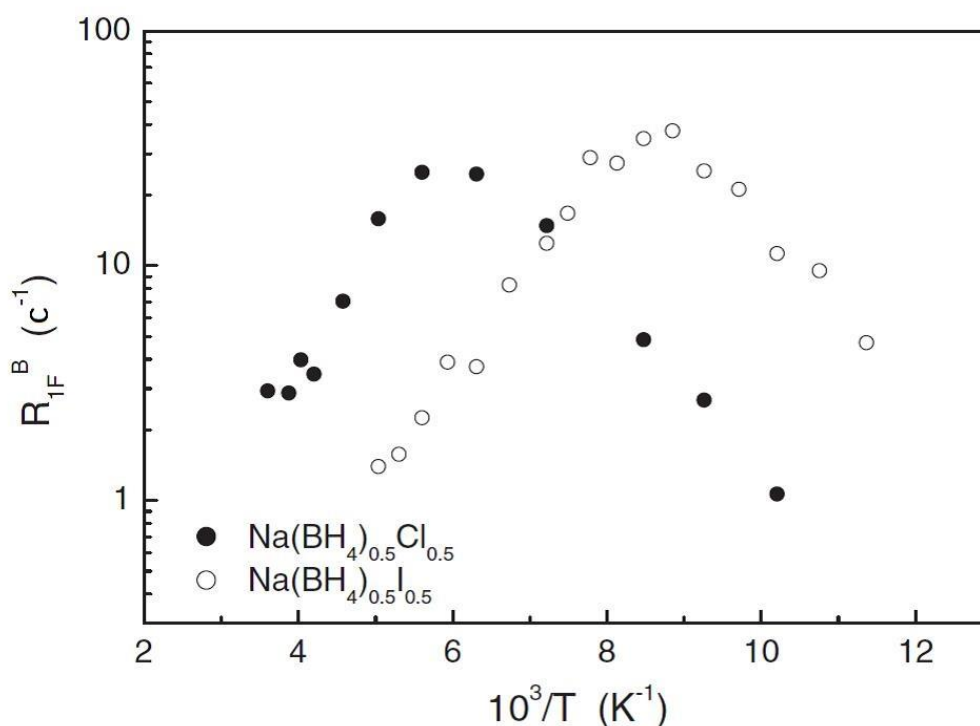


Рисунок 3.5. Быстрые компоненты скоростей спин-решеточной релаксации ^{11}B , измеренные на частоте 28 МГц, для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ и $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ в зависимости от обратной температуры.

3.1.3 Сравнение результатов экспериментов по ЯМР и по квазиупругому рассеянию нейтронов

Интересно сравнить энергии активации, полученные из ЯМР-экспериментов, с энергиями, взятыми из исследований по квазиупругому рассеянию нейтронов. Для кубической и тетрагональной фаз NaBH_4 значения E_a , полученные из экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов [43], составляют 123 (5) мэВ и 139 (8) мэВ, соответственно. Данные значения разумно согласуются с соответствующими результатами ЯМР (см. таблицу 3.1). Для твердых растворов значения E_a , полученные из исследований по квазиупругому рассеянию нейтронов [109], составляют 114 (4) мэВ для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ и 121 (3) мэВ для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$.

В то время как для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$ согласие между результатами по квазиупругому рассеянию нейтронов и ЯМР превосходно, для $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ значение E_a , полученное из квазиупругого рассеяния нейтронов, значительно меньше, чем значение \bar{E}_a , найденное из ЯМР (см. таблицу 3.1). Наиболее вероятной причиной такого расхождения является присутствие широкого распределения частот перескоков Н в хлорзамещенном соединении. Как отмечалось выше, исследования спин-решеточной релаксации протонов в широких диапазонах температур и резонансных частот позволяют определить присутствие распределения частот перескоков; более того, эффекты такого распределения могут быть легко параметризованы [95]. С другой стороны, определить присутствие распределения частот перескоков из формы спектров квазиупругого рассеяния нейтронов очень сложно. Если присутствует широкое распределение, то ожидается, что стандартный анализ спектров квазиупругого рассеяния нейтронов приведет к недооценке изменений ширины квазиупругой линии от температуры. Действительно, более быстрая часть распределения частот перескоков Н может оказаться вне частотного “окна” нейтронного спектрометра (давая вклад только в плоский фон спектров квазиупругого рассеяния нейтро-

нов), тогда как медленная часть распределения частот перескоков Н может оказаться ниже разрешения спектрометра по энергии (давая вклад только в упругую линию спектров квазиупругого рассеяния нейтронов). При различных температурах разные части распределения частот перескоков Н могут появляться в частотном “окне” нейтронного спектрометра; это ведет к смазыванию реальной температурной зависимости наиболее вероятного значения τ^{-1} .

3.2 Исследование атомного движения в гибридном гидриде $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$

$\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ является первым соединением сочетающим органический лиганд имидазолат ($\text{Im} = [\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2]^-$) и неорганический анион борогидрида в одной структуре (рисунок 3.6). Лиганды имидазолата координированы четырьмя атомами лития выше и ниже плоскости лиганда с расстояниями N-Li равными 2.170 Å. Группы BH_4 располагаются в центрах прямоугольных плоскостей, образованных четырьмя атомами лития с расстояниями B-Li равными 2.596 Å.

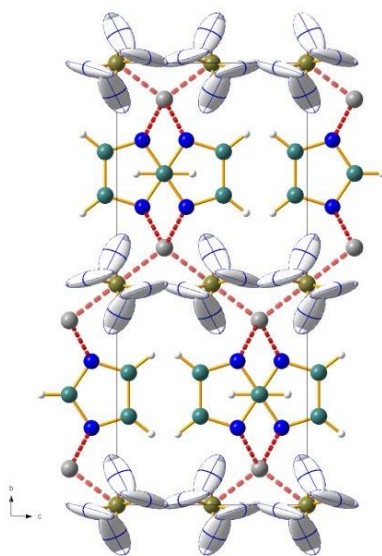


Рисунок 3.6. Кристаллическая структура $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$, полученная путем комбинации данных рентгеновской дифракции и нейтронной дифракции. Зеленые сферы – атомы углерода, синие – азота, белые – водорода, серые – лития, желто-зеленые – бора.

3.2.1 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации на ядре ^1H

Результаты измерений спин-решеточной релаксации протонов представлены на рисунке 3.7. Зависящий от резонансной частоты пик $R_1^H(T)$ показывает, что частота перескоков Н в $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ достигает величины $\sim 10^8 \text{ c}^{-1}$ уже вблизи 135 К, то есть движение водорода очень быстрое. В частности, такое движение в $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ быстрее, чем в низкотемпературной фазе LiBH_4 [36] (например, при $T = 140 \text{ К}$ частота перескоков Н в $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ составляет $1.7 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$, а в $\text{LiBH}_4 - 1.5 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$). Сравнение этих результатов с данными по $R_1^H(T)$ для других борогидридов [40, 45, 47] позволяет сделать вывод, что пик скорости релаксации в $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ связан с реориентационным движением групп BH_4 .

Более подробное рассмотрение данных на рисунке 3.7 выявило отклонения от поведения, предсказываемого стандартной теорией [90]. Эти отклонения, наиболее заметные на частоте 14 МГц, проявляются как точка перегиба на левом склоне $R_1^H(T)$ вблизи 150 К. Такая точка перегиба не должна существовать при обычной аррениусовской температурной зависимости частоты перескоков Н. Такая особенность предполагает, что частота перескоков Н резко (хотя и не очень сильно) изменяется вблизи 150 К; это может быть связано со структурным фазовым переходом. На 90 МГц изменение частоты перескоков Н при 150 К почти совпадает с максимумом скорости релаксации; поэтому, вместо точки перегиба наблюдается "свернутый" максимум [114], пик которого острее, чем предсказывается стандартной теорией. Из-за резкого изменения частоты перескоков Н вблизи 150 К данные по $R_1^H(T)$ следует аппроксимировать отдельно в областях выше и ниже точки перехода. Мы предполагаем, что и в низкотемпературной, и в высокотемпературной фазе температурная зависимость частоты перескоков подчиняется стандартному закону Аррениуса (2.21), причем соответствующие значения энергий активации могут различаться. Отметим, что наблюдаемая частотная зависимость R_1^H на низкотемпературном склоне оказалась слабее зависимости ω^{-2} , предсказываемой стандартной теорией [90].

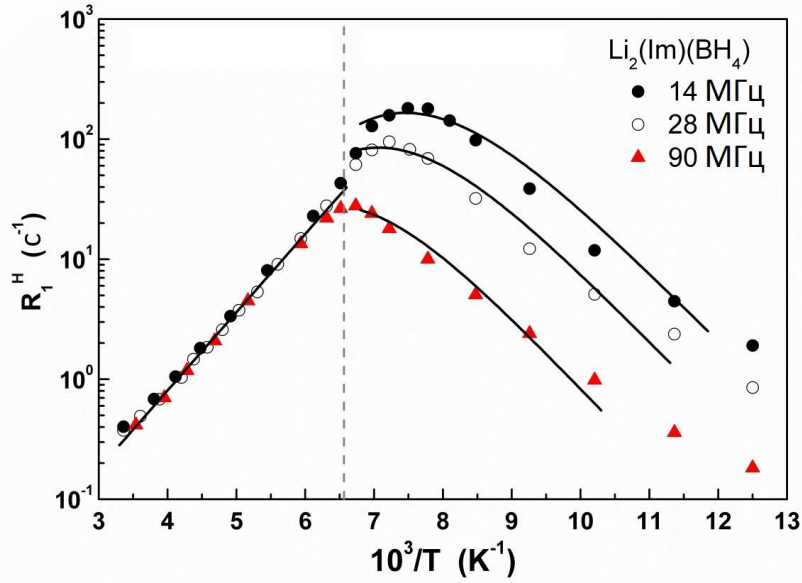


Рисунок 3.7. Скорости спин-решеточной релаксации протонов, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ в зависимости от обратной температуры. Пунктирная вертикальная линия соответствует области фазового перехода. Для аппроксимации данных в высокотемпературной и низкотемпературной фазах были необходимы разные модели.

Как обсуждалось выше, такое поведение может указывать на наличие распределения частот перескоков Н [95]. Для описания распределения величин τ_1^{-1} (нижний индекс 1 относится к низкотемпературной фазе) мы использовали простейшую модель, основанную на гауссовом распределении энергий активации (2.27). Помимо амплитудного параметра $\Delta M_{2\text{HH}}$, отражающего величину флуктуирующей части диполь-дипольных взаимодействий, данная модель включает в себя три параметра движения: предэкспоненциальный множитель τ_{01} , среднюю энергию активации \bar{E}_{a1} и ширину (дисперсию) ΔE_{a1} распределения энергии активации. Эти параметры варьировались для нахождения наилучшей аппроксимации данных по $R_1^{\text{H}}(T)$ на трех резонансных частотах одновременно. Результаты такой одновременной аппроксимации экспериментальных данных в диапазоне 88 – 150 К показаны сплошными кривыми на правой части рисунка 3.7. Соответствующие параметры движения: $\tau_{01} = (2.2 \pm 0.4) \times 10^{-14}$ с, $\bar{E}_{a1} = 151 \pm 7$ мэВ и $\Delta E_{a1} = 16 \pm 4$ мэВ. В высокотемпературной фазе не зависящие от частоты данные по $R_1^{\text{H}}(T)$ соответствуют пределу быстрого движения. Энергия акти-

вации для реориентаций BH_4 в высокотемпературной фазе, E_{a2} , может быть определена непосредственно из высокотемпературного склона на рисунке 3.7. Однако, для определения предэкспоненциального множителя τ_{02} необходимо дополнительное предположение, поскольку максимум $R_1^H(T)$ не достигается в высокотемпературной фазе. Разумно принять, что амплитудный параметр $\Delta M_{2\text{HH}}$ в высокотемпературной фазе такой же, как и в низкотемпературной фазе ($7.0 \times 10^9 \text{ c}^{-2}$). Такой подход согласуется с дифракционными данными, показывающими, что структура $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ претерпевает лишь небольшие изменения в точке фазового перехода. Эта аппроксимация, основанная на стандартной теории [90], показана прямой линией в левой части рисунка 3.7; соответствующие параметры движения: $\tau_{02} = (4.3 \pm 0.5) \times 10^{-14} \text{ c}$ и $E_{a2} = 129 \pm 3 \text{ мэВ}$. Отметим, что энергия активации для реориентаций BH_4 в высокотемпературной фазе ниже, чем средняя энергия активации в низкотемпературной фазе. Это общее свойство борогидридов и родственных им систем [30, 40], претерпевающих структурные фазовые переходы.

Поскольку анион имидазолата ($\text{Im} = [\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2]^-$) также содержит протоны, нам необходимо выяснить, вносят ли эти протоны вклад в измеряемую скорость спин-решеточной релаксации ^1H . Дополнительные эксперименты на LiIm показали, что скорости спин-решеточной релаксации ^1H в данном соединении на два порядка величины ниже, чем измеренные скорости спин-решеточной релаксации в $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$. Вследствие этого, на временной шкале наших релаксационных измерений для $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ протоны имидазолата остаются практически невидимыми. Таким образом, измеренные скорости релаксации ^1H в $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ в основном определяются реориентациями BH_4 , по крайней мере, в нашем экспериментальном температурном диапазоне.

На рисунке 3.8 показана эволюция спектра ЯМР ^1H , измеренного на частоте 28 МГц, с температурой в диапазоне 5 – 297 К. Ширина этой линии на половине высоты остается примерно постоянной (изменяется от 35 кГц при 5 К до 29.5 при 297 К) на всем температурном диапазоне. Такое поведение ширины линии ЯМР ^1H является необычным.

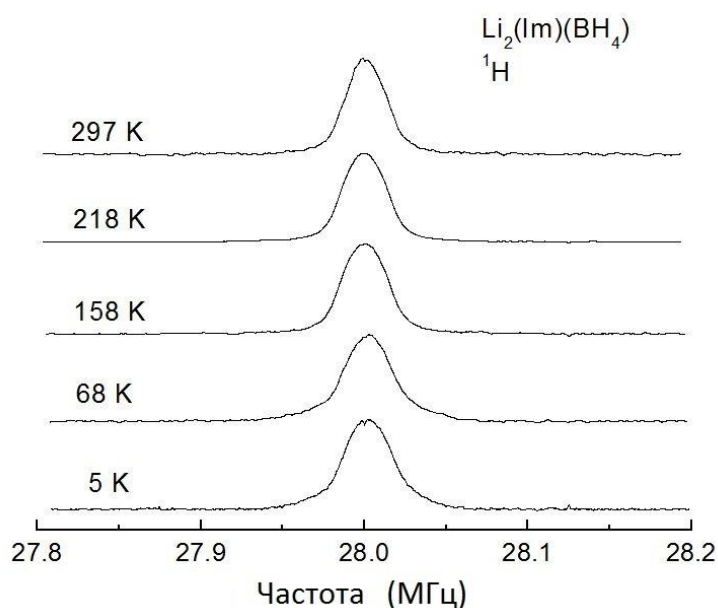


Рисунок 3.8. Эволюция спектра ЯМР ^1H , измеренного на 28 МГц, с температурой.

Действительно, даже при 5 К ширина линии на половине высоты существенно меньше, чем типичные значения ширины линии в “жесткой” решетке борогидридов (60 – 70 кГц). Это означает, что, по крайней мере, для некоторых групп протонов реориентационное движение в $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ с частотой перескоков H , достигающей $\sim 10^5 \text{ c}^{-1}$, сохраняется вплоть до очень низкой температуры. Детальное рассмотрение данных на рисунке 3.8 показывает, что в спектрах при $T = 5$ и 68 К присутствует и более широкая компонента, дающая “крылья” наблюдаемой линии. Такая сложная форма низкотемпературных спектров ЯМР на ядре ^1H является типичной для систем с широким распределением частот реориентационных перескоков [115].

3.2.2 Скорости спин-решеточной релаксации на ядрах ^7Li и ^{11}B

Поведение скорости спин-решеточной релаксации ^{11}B , R_1^{B} , в $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ показано на рисунке 3.9. Можно увидеть, что форма зависимости $R_1^{\text{B}}(T)$ напоминает форму $R_1^{\text{H}}(T)$. В частности, максимум $R_1^{\text{B}}(T)$ наблюдается примерно при той же температуре, что и максимум $R_1^{\text{H}}(T)$. Кроме того, пик $R_1^{\text{B}}(T)$ демонстрирует отчетливые признаки “свернутого” максимума, связанного с фазовым переходом.

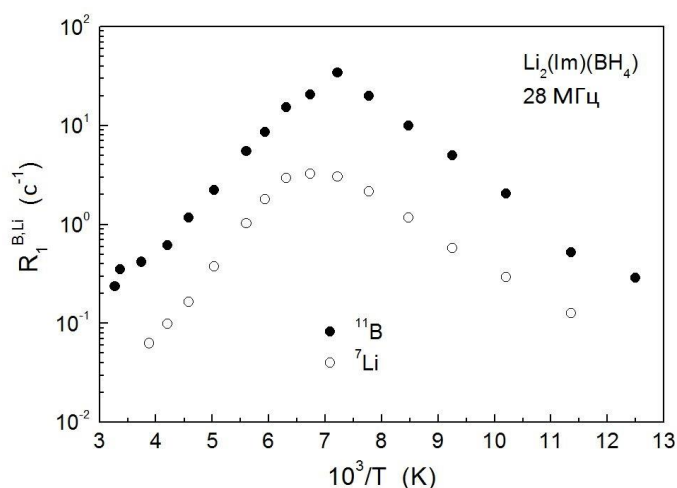


Рисунок 3.9. Скорости спин-решеточной релаксации ^{11}B и ^7Li , измеренные на частоте 28 МГц, для $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ в зависимости от обратной температуры.

Данные особенности свидетельствуют о том, что измеренные скорости спин-решеточной релаксации ^{11}B в $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ соответствуют тому же процессу реориентационных перескоков, что и скорости релаксации ^1H . В рисунок 3.9 включены также результаты наших измерений скорости спин-решеточной релаксации ^7Li , R_1^{Li} , в $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$. Температура максимума $R_1^{\text{Li}}(T)$ близка к температуре максимумов скорости релаксации на ядрах ^1H и ^{11}B . Такие результаты позволяют сделать вывод, что основной вклад в измеренные скорости спин-решеточной релаксации ^7Li в $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$ дает диполь-дипольное взаимодействие $^7\text{Li} - ^1\text{H}$, модулированное реориентационным движением групп BH_4 . Во всем исследованном температурном диапазоне мы не обнаружили никаких признаков трансляционной диффузии катионов Li^+ , на частотной шкале ЯМР.

3.3 Атомное движение в биметаллических перовскитоподобных борогидридах $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Исследование структуры $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ [85] показало, что при комнатной температуре данное соединение является орторомбическим (пространственная группа $Pba2$) с ориентационно упорядоченными группами BH_4 . Вблизи 345 К оно переходит в высокотемпературную орторомбическую фазу (пространственная группа $Pbn2_1$) с удвоенной вдоль оси c элементарной ячейкой. Струк-

тура $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ при комнатной температуре является кубической (пространственная группа $Fm\bar{3}c$) [85, 86]. Данное соединение претерпевает два фазовых перехода вблизи 360 и 400 К в фазы с пространственными группами $A2_122$ и $I4/mcm$, соответственно. Отметим, что промежуточная фаза соответствует комплексной суперструктуре с объемом элементарной ячейки в 16 раз больше объема исходной ячейки, а второй фазовый переход связан с появлением ориентационного беспорядка групп BH_4 [86]. При комнатной температуре структура упорядоченной фазы $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ также является кубической (пространственная группа $Fm\bar{3}c$); вблизи 510 К она переходит в высокотемпературную разупорядоченную кубическую фазу ($Pm\bar{3}m$) [85, 86]. Взаимодействия между атомами Н, принадлежащими разным группам BH_4 , как предполагается, играют важную роль в этих сложных фазовых переходах [85, 86].

3.3.1 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации в $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ на ядрах ^1H и ^{11}B

На рисунке 3.10 показано поведение скоростей спин-решеточной релаксации R_1^{H} , измеренных на трех резонансных частотах для $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ в зависимости от обратной температуры. При низких температурах главной особенностью данных является зависящий от частоты пик $R_1^{\text{H}}(T)$. При $\omega/2\pi = 28$ МГц максимум скорости спин-решеточной релаксации наблюдается вблизи 140 К. Это означает, что частота перескоков атомов Н достигает $\sim 10^8 \text{ с}^{-1}$ уже при 140 К, то есть движение водорода очень быстрое. Сравнение этих данных по $R_1^{\text{H}}(T)$ с результатами для других борогидридов [40, 45, 47] указывает на то, что пик скорости релаксации в $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ возникает из-за реориентационного движения групп BH_4 . Более того, как видно из рисунка 3.10, температурная зависимость R_1^{H} выше 300 К выглядит как суперпозиция двух перекрывающихся пиков, что указывает на сосуществование двух реориентационных процессов с разными характеристическими частотами перескоков.

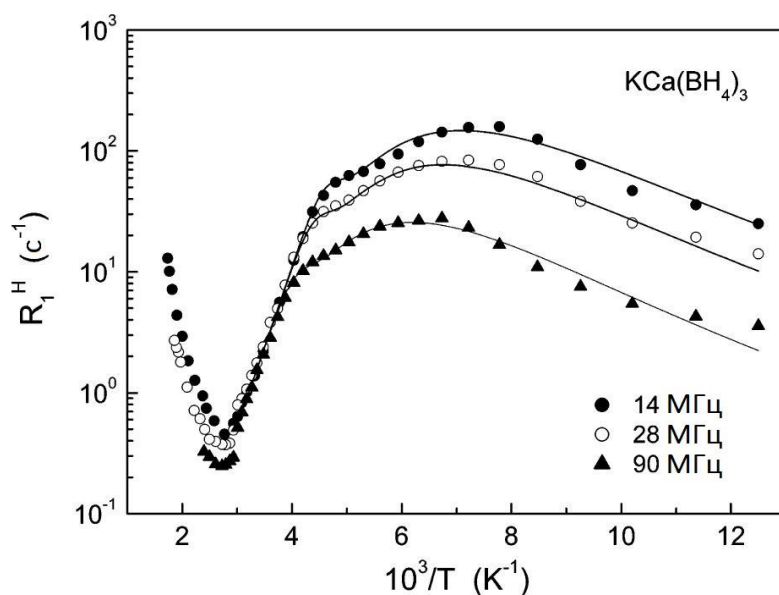


Рисунок 3.10. Скорости спин-решеточной релаксации протонов, измеренные на 14, 28 и 90 МГц для $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация данных двухпиковой моделью в интервале 80 – 330 К.

Такое сосуществование типично для линейной координации каждой группы BH_4 двумя ближайшими атомами металла [45] (в случае $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$, двумя атомами Са). Такая линейная координация групп BH_4 схематично показана на рисунке 3.11. Как обсуждалось в работе [45], ось симметрии второго порядка, параллельная линии Са–В–Са, должна представлять “легкую” ось, соответствующую самым низким энергетическим барьерам реориентаций BH_4 и самому быстрому движению. Реориентации вокруг двух других осей второго порядка (в плоскости, перпендикулярной линии Са–В–Са) и/или осей третьего порядка должны соответствовать более высоким энергетическим барьерам. Анализ наших данных по спин-решеточной релаксации протонов в $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ показал, что на низкотемпературном склоне пика частотная зависимость R_1^{H} слабее, чем ω^{-2} . Такое поведение может указывать на присутствие распределения частот перескоков Н [95] для более быстрого процесса движения. На высокотемпературном склоне пика R_1^{H} становится частотно независимой, как и ожидалось. Однако, при $T > 330$ К частотная зависимость R_1^{H} возникает вновь, и скорость релаксации проходит через минимум (рисунок 3.10). Высокотемпературное поведение R_1^{H} будет рассмотрено ниже.

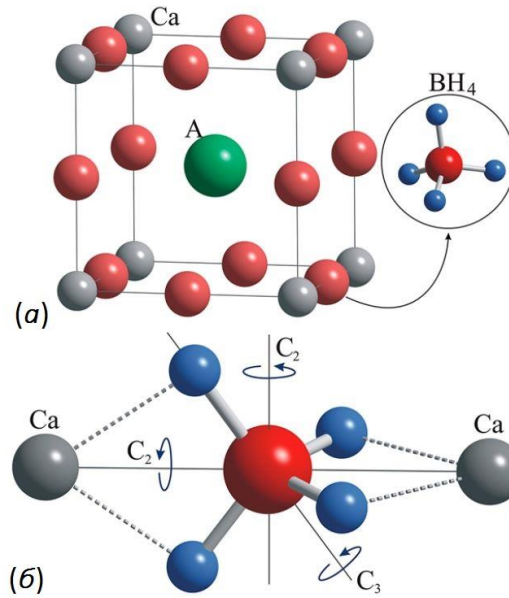


Рисунок 3.11. (а) Схематичное изображение перовскитоподобной структуры $ACa(BH_4)_3$. (б) Координационное окружение групп BH_4 в перовскитоподобных соединениях $ACa(BH_4)_3$. Связи $Ca - H$ показаны пунктирными линиями. C_2 и C_3 – оси реориентаций групп BH_4 второго и третьего порядка, соответственно.

А сейчас мы обратимся к параметризации данных по спин-решеточной релаксации протонов в низкотемпературной области (80 – 330 К). Мы предполагаем, что в каждом из двух реориентационных процессов температурная зависимость частоты перескоков H , τ_i^{-1} ($i = 1$ или 2), подчиняется закону Аррениуса (2.21) с энергией активации E_{ai} , а $i = 1$ соответствует более быстрому процессу, отвечающему за низкотемпературный пик $R_1^H(T)$. В нашей двухпиковой модели скорость спин-решеточной релаксации протонов выражается как сумма вкладов R_{1i}^H , каждый из которых связан с соответствующими частотами перескоков τ_i^{-1} стандартным уравнением (2.23). Для описания распределения величин τ_1^{-1} мы использовали простейшую модель на основе гауссова распределения энергии активации (2.27). Кроме амплитудных параметров, отражающих величину флуктуирующих частей диполь-дипольных взаимодействий для каждого типа реориентаций, наша модель включает следующие параметры движения: предэкспоненциальные множители τ_{01} и τ_{02} , среднюю энергию активации E_{a1} и дисперсию ΔE_{a1} для более быстрого процесса, и энергию активации E_{a2} для медленного процесса. Амплитудные параметры включают части дипольных

вторых моментов за счет взаимодействий Н – Н и Н – В, ΔM_{HH_i} и ΔM_{HB_i} , соответственно, которые флуктуируют из-за i -ых процессов перескоков. Как отмечалось выше [38, 45], параметры ΔM_{HH_i} и ΔM_{HB_i} практически невозможно определить независимо друг от друга из аппроксимации данных по $R_1^{\text{H}}(T)$; поэтому для параметризации данных спин-решеточной релаксации, мы принимаем [45], что для каждого процесса $\Delta M_{\text{HH}_i} = \Delta M_{\text{HB}_i} \equiv \Delta M_i$. Параметры варьировались для достижения наилучшей аппроксимации данных по $R_1^{\text{H}}(T)$ на трех частотах одновременно. Результаты такой одновременной аппроксимации экспериментальных данных в интервале 80 – 330 К показаны сплошными линиями на рисунке 3.10. Соответствующие параметры движения $\tau_{01} = (4.6 \pm 0.6) \times 10^{-15}$ с, $\bar{E}_{a1} = 170 \pm 8$ мэВ и $\Delta E_{a1} = 41 \pm 5$ мэВ (для более быстрого процесса), и $\tau_{02} = (1.2 \pm 0.4) \times 10^{-15}$ с и $E_{a2} = 297 \pm 6$ мэВ (для медленного процесса). Амплитудные параметры составили $\Delta M_1 = 1.2 \times 10^{10}$ с⁻² и $\Delta M_2 = 7.8 \times 10^8$ с⁻². Отметим, что величины \bar{E}_{a1} и E_{a2} , полученные из данной аппроксимации, находятся в пределах типичных диапазонов энергий активации для реориентаций в борогидридах с линейной координацией групп ВН₄ [45, 47].

На рисунке 3.12 показан увеличенный вид данных по $R_1^{\text{H}}(T)$ для КСа(ВН₄)₃ в области высоких температур. Можно увидеть, что вблизи 345 К скорость спин-решеточной релаксации демонстрирует скачок (наиболее заметный на частоте 90 МГц). Данная особенность может быть связана со структурным фазовым переходом [85, 86], сопровождающимся изменением частоты реориентационных перескоков. Сильные изменения реориентационной подвижности анионов при структурном фазовом переходе ранее были обнаружены в некоторых комплексных гидридах, включая NaВН₄ [38, 43], Na₂В₁₂Н₁₂ [30], Li₂В₁₂Н₁₂ [55]. Отметим, что в температурном диапазоне $\sim 260 - 330$ К (чуть ниже точки фазового перехода) скорость спин-решеточной релаксации протонов почти не зависит от частоты. Это означает, что в данном диапазоне частота перескоков Н для обоих реориентационных процессов, τ_1^{-1} и τ_2^{-1} , намного выше, чем ω .

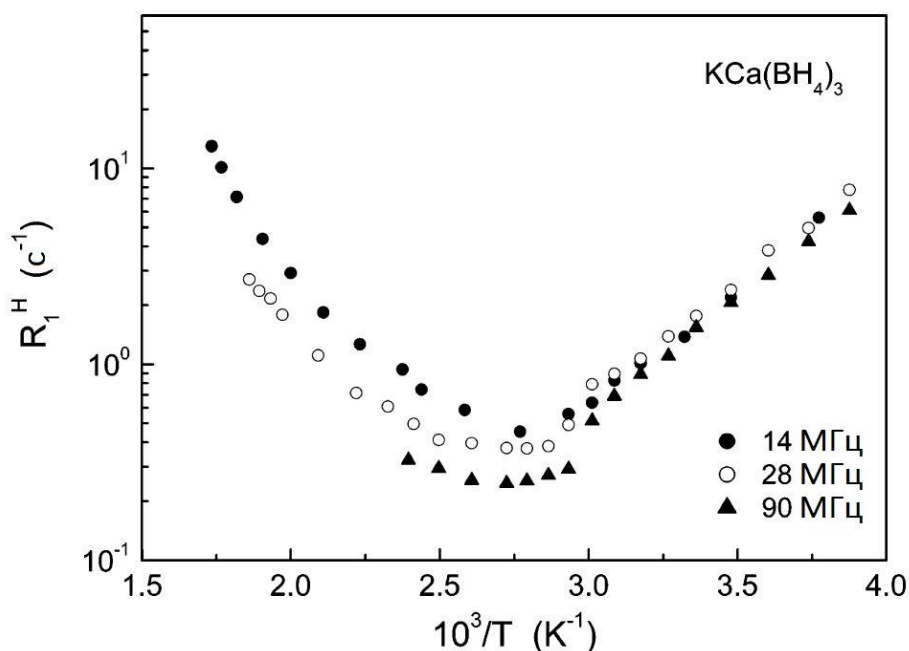


Рисунок 3.12. Увеличенный вид данных по скорости спин-решеточной релаксации протонов в $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ в области высоких температур.

Изменение знака температурной зависимости R_1^{H} и повторное возникновение частотной зависимости выше 345 К (рисунок 3.12) указывает на возникновение дополнительного процесса движения с характеристической частотой перескоков $\tau_3^{-1} < \omega$. Чтобы выяснить природу данного процесса, полезно рассмотреть поведение ширины линий ЯМР на ядрах ^1H и ^{11}B в области высоких температур.

Температурные зависимости ширины (полной ширины на половине высоты) спектров ЯМР на ядрах ^1H и ^{11}B , измеренных на частоте 28 МГц, в диапазоне 258 – 540 К показаны на рисунке 3.13. Следует отметить, что ширина линии ^{11}B , Δ_{B} , на рисунке 3.13 представляет центральный переход спектра, состоящего из интенсивной центральной линии и слабых квадрупольных сателлитов; квадрупольные “крылья” исчезают только в высокотемпературной фазе.

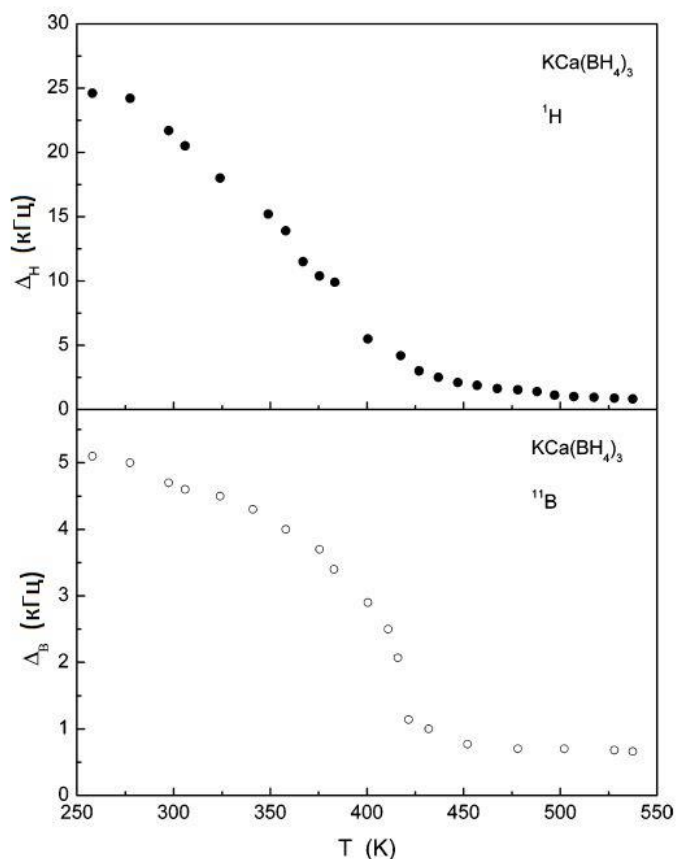


Рисунок 3.13. Температурные зависимости ширины (полной ширины на половине высоты) линий ЯМР на ядрах ^1H и ^{11}B , измеренные на частоте 28 МГц в $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$.

Величина ширины линии Δ_H на протонах вблизи 280 К (~ 24 МГц) является типичной для высокотемпературного плато Δ_H в борогидридах [45, 47, 108]. Данное значение соответствует случаю, когда диполь-дипольные взаимодействия внутри каждой группы BH_4 (внутримолекулярные взаимодействия) полностью усредняются благодаря быстрым реориентациям, а диполь-дипольные взаимодействия между ядерными спинами разных групп BH_4 (межмолекулярные взаимодействия) не усредняются. В большинстве изученных борогидридов величина Δ_H на плато остается примерно постоянной вплоть до самых высоких температур экспериментального диапазона [45, 47, 108], хотя частота реориентационных перескоков продолжает расти с температурой. В $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ сужение Δ_H , наблюдаемое выше 350 К, указывает на начало трансляционной диффузии объектов, содержащих водород, так как такое движение может усреднять межмолекулярные диполь-дипольные взаимодействия. Это подтверждается очень малой величиной Δ_H (0.8 кГц при 538 К) на высокотемпературном пределе

нашего экспериментального диапазона. Важно выяснить, вовлечены ли целые группы BH_4 в трансляционную диффузию. Отметим, что трансляционная диффузия целых комплексных анионов была ранее обнаружена с помощью ЯМР в твердых фазах LiBH_4 [37, 116] и KAlH_4 [117]. В случае $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ ключевая информация может быть получена из поведения ширины линии ЯМР ^{11}B , Δ_{B} . Как можно увидеть из рисунка 3.13, существенное сужение линии ЯМР ^{11}B возникает в том же температурном диапазоне, что и сужение линии ЯМР ^1H . Более того, экспериментальное значение Δ_{B} при высоких температурах (0.7 кГц при $T > 470$ К) оказывается меньше рассчитанного (~ 1.7 кГц) по диполь-дипольному вкладу $\text{B} - \text{B}$ во второй момент “жесткой решетки” для $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$. Следовательно, атомы B должны быть вовлечены в трансляционное движение, что согласуется с диффузией целых групп BH_4 .

Возвращаясь к данным по спин-решеточной релаксации протонов в области высоких температур (рисунок 3.12), мы можем видеть, что при $T > 370$ К R_1^{H} возрастает с увеличением T , но не достигает максимума вплоть до 576 К. Такое поведение указывает на то, что частота перескоков τ_3^{-1} для диффузии остается ниже $\sim 10^8$ с $^{-1}$. Энергия активации для трансляционной диффузии, полученная из данных по скорости спин-решеточной релаксации в диапазоне 448 – 576 К, составляет 0.40 эВ. Однако данное значение следует рассматривать лишь как грубую оценку, поскольку оно определено по низкотемпературному склону соответствующего пика $R_1^{\text{H}}(T)$, связанного с диффузией, тогда как высокотемпературный склон этого пика не наблюдался. Известно, что низкотемпературный склон пика $R_1^{\text{H}}(T)$ может изменяться за счет возможного распределения частот перескоков [95], в то время как высокотемпературный склон обычно не подвержен влиянию подобного распределения.

Как и в случаях рассмотренных ранее (см. параграф 3.1.2), спин-решеточная релаксация ^{11}B в $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ отклоняется от одноэкспоненциального поведения; однако, ее можно удовлетворительно аппроксимировать суммой из двух экспоненциальных функций. Температурная зависимость быстрой (доминирующей)

компоненты скорости спин-решеточной релаксации ^{11}B , R_{1F}^B , на частоте 28 МГц показана на рисунке 3.14. Основные особенности данной температурной зависимости (включая максимум вблизи 140 К, “плечо” вблизи 200 К и дополнительный рост выше 345 К) повторяют соответствующие особенности $R_1^H(T)$ (см. рисунок 3.10). Это означает, что обнаруженные особенности R_{1F}^B связаны с теми же типами движения BH_4 , что и соответствующие особенности R_1^H .

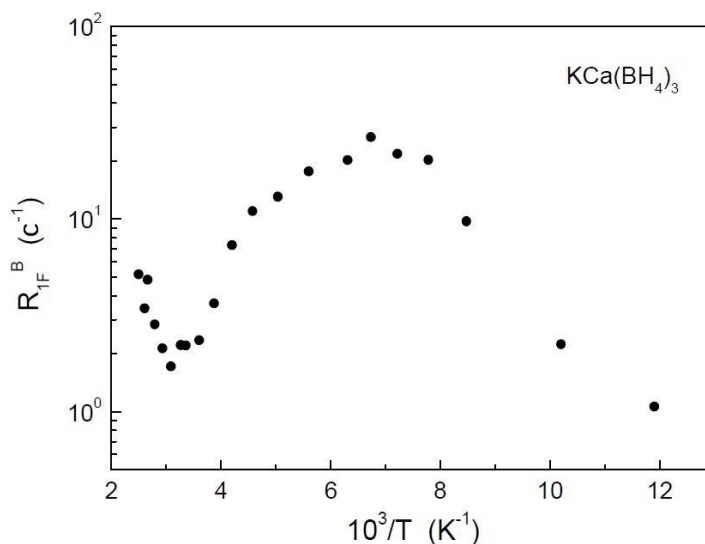


Рисунок 3.14. Быстрая компонента скорости спин-решеточной релаксации ^{11}B , измеренная на частоте 28 МГц, в $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ в зависимости от обратной температуры.

3.3.2 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ на ядрах ^1H и ^{11}B

Основные особенности поведения скоростей спин-решеточной релаксации $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ похожи друг на друга. Это не удивительно, поскольку оба соединения имеют одинаковую симметрию низкотемпературной фазы (пространственная группа $Fm\bar{3}c$) [86]. Поэтому мы будем параллельно обсуждать результаты для двух этих соединений. На рисунке 3.15 показаны измеренные скорости спин-решеточной релаксации ^1H на трех резонансных частотах в зависимости от обратной температуры. Основной пик скорости релаксации обнаружен вблизи 290 К для $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и вблизи 320 К для $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$.

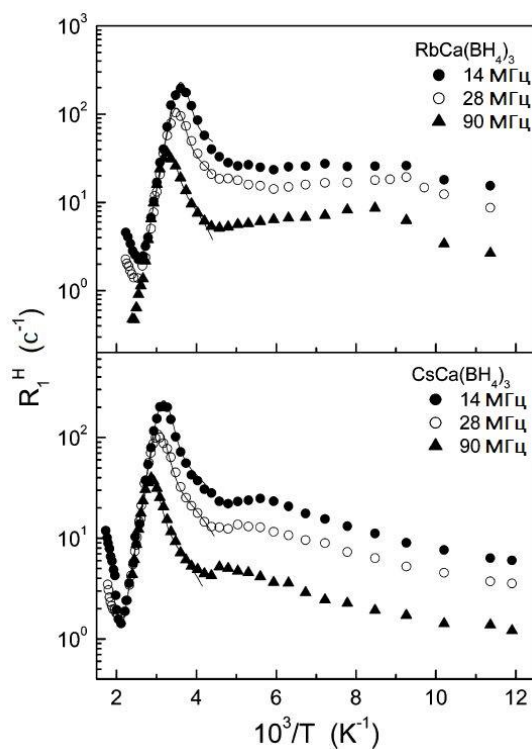


Рисунок 3.15. Скорости спин-решеточной релаксации протонов, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показаны одновременные аппроксимации данных двухпиковой моделью в интервалах 225 – 360 К [$\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$] и 225 – 460 К [$\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$].

У данного пика крутой высокотемпературный склон; эта особенность напоминает особенность пика, соответствующего медленному процессу реориентаций в $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$ (см. рисунок 3.10). Однако очевидно, что некоторые дополнительные процессы движения могут давать вклад в низкотемпературные данные по $R_1^H(T)$ в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$, что приводит к появлению, по крайней мере, одного дополнительного размытого пика. Размытый низкотемпературный пик должен соответствовать более быстрому реориентационному процессу в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$. Таким образом, в отличие от $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$, основные пики скорости релаксации в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ не соответствуют самому быстрому реориентационному процессу. Малая амплитуда низкотемпературного пика и слабая частотная зависимость скоростей спин-решеточной релаксации протонов при низких температурах могут указывать на присутствие широкого распределения частот перескоков для более быстрого процесса движения. Для некоторой доли протонов частоты перескоков сохра-

няются на частотной шкале ЯМР вплоть до очень низких температур. Это подтверждается формой линии ЯМР на ядре ^1H , показывающей присутствие узкой компоненты в низкотемпературных спектрах (Рисунок 3.16, представляющий спектры ЯМР ^1H для $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ в температурных диапазонах 7 – 449 К и 5 – 561 К, соответственно). Форма зависимостей $R_1^{\text{H}}(T)$ для $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ при $T < 340$ К похожа на соответствующую форму для $\alpha\text{-Y}(\text{BH}_4)_3$ [115], где линейная координация тетраэдров BH_4 двумя атомами металлов приводит к сосуществованию нескольких неэквивалентных типов реориентаций. На основе этой аналогии мы можем предположить, что более быстрый процесс перескоков в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ соответствует реориентациям BH_4 вокруг линии $\text{Ca} - \text{B} - \text{Ca}$. Поскольку в обоих соединениях диапазон изменений скорости релаксации на каждой резонансной частоте в низкотемпературной области ($T < 220$ К) довольно мал, то провести какую либо параметризацию низкотемпературного пика $R_1^{\text{H}}(T)$ весьма проблематично. Поэтому, мы попытались аппроксимировать поведение $R_1^{\text{H}}(T)$ только в области основного пика скорости релаксации (225 – 360 К для $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и 225 – 460 К для $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$). Так как основной пик скорости релаксации узкий и интенсивный, мы предполагаем, что на его описание слабо влияет присутствие размытого низкотемпературного пика. Однако даже основной пик скорости релаксации не может быть описан в рамках одного процесса движения. Действительно, низкотемпературная сторона данного пика обнаруживает некоторое изменение наклона, которое наиболее заметно для $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ (смотри рисунок 3.15). Поэтому мы использовали тот же подход, что и для данных $R_1^{\text{H}}(T)$ в $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$, то есть, двухпиковую модель с гауссовым распределением энергий активации для низкоэнергетического пика.

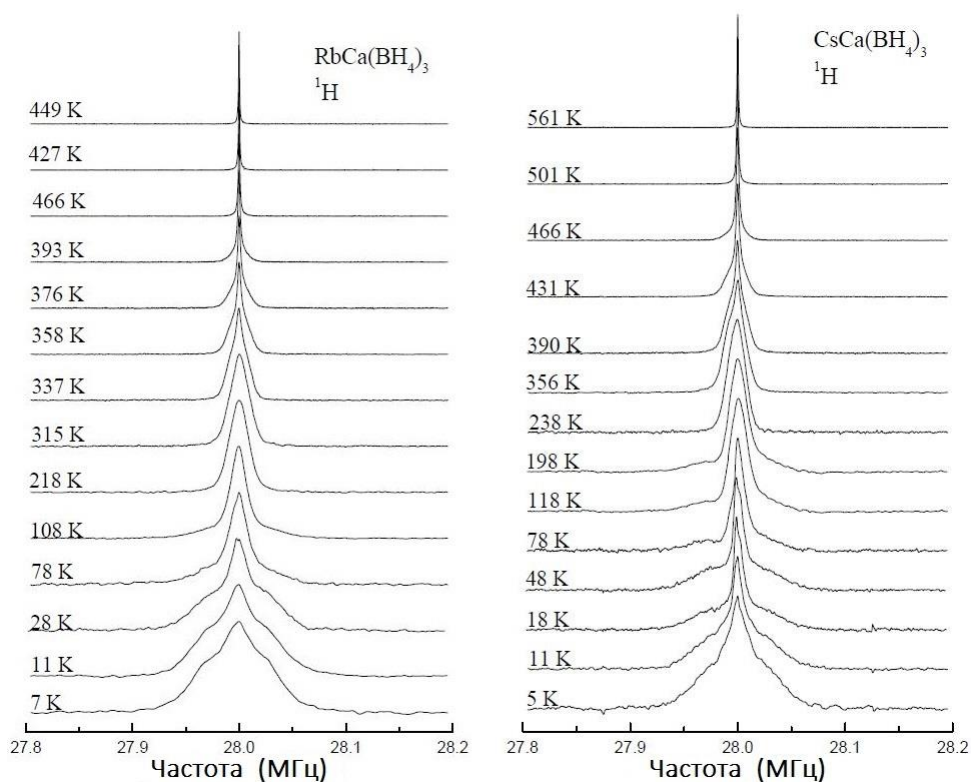


Рисунок 3.16. Эволюция спектров ЯМР ^1H в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ с температурой.

Результаты одновременной аппроксимации на трех резонансных частотах показаны сплошными линиями на рисунке 3.15; соответствующие параметры движения: $\tau_{01} = (1.1 \pm 0.4) \times 10^{-15}$ с, $\bar{E}_{a1} = 324 \pm 14$ мэВ, $\Delta E_{a1} = 27 \pm 6$ мэВ, $\tau_{02} = (4.7 \pm 0.6) \times 10^{-18}$ с, $E_{a2} = 517 \pm 7$ мэВ для $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$, и $\tau_{01} = (1.2 \pm 0.4) \times 10^{-15}$ с, $\bar{E}_{a1} = 361 \pm 16$ мэВ, $\Delta E_{a1} = 50 \pm 7$ мэВ, $\tau_{02} = (5.6 \pm 0.5) \times 10^{-17}$ с, $E_{a2} = 520 \pm 4$ мэВ для $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$. Амплитудные параметры: $\Delta M_1 = 1.9 \times 10^9$ с $^{-2}$ и $\Delta M_2 = 6.0 \times 10^9$ с $^{-2}$ для $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$, $\Delta M_1 = 2.4 \times 10^9$ с $^{-2}$ и $\Delta M_2 = 5.9 \times 10^9$ с $^{-2}$ для $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$. Отметим, что величины E_{a2} (которые определяют высокотемпературный склон основного пика) в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и в $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ очень близки друг к другу. Спин-решеточная релаксация ^{11}B в обоих соединениях отклоняется от одноэкспоненциального поведения; восстановление намагниченности в данных соединениях может быть описано суммой двух экспоненциальных членов. Температурные зависимости быстрой компоненты скорости спин-решеточной релаксации ^{11}B , R_{1F}^B , на частоте 28 МГц показаны на рисунке 3.17. Температуры максимумов $R_{1F}^B(T)$ примерно те же, что и для соответствующих максимумов $R_1^H(T)$.

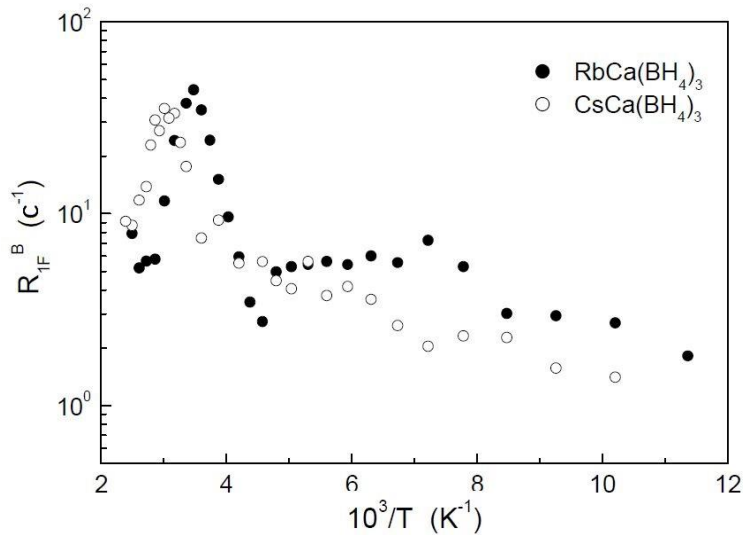


Рисунок 3.17. Быстрые компоненты скорости спин-решеточной релаксации ^{11}B , измеренные на частоте 28 МГц, в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ в зависимости от обратной температуры.

Как и в случае с $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$, скорости спин-решеточной релаксации ^1H для $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ демонстрируют изменение знака температурной зависимости и повторное появление частотной зависимости при высоких температурах (см. рисунок 3.15).

Увеличенный вид данных по $R_1^{\text{H}}(T)$ для $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ в области высоких температур показан на рисунке 3.18. Отметим, что верхний предел нашего экспериментального температурного диапазона для $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ был ограничен 448 К, чтобы предотвратить разложение этого образца. Для $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ повторное появление частотной зависимости R_1^{H} обнаружено вблизи 360 К; данная особенность может быть связана с фазовым переходом из низкотемпературной фазы $Fm\bar{3}c$ в промежуточную фазу $A2_122$ [85, 86]. Как и в случае $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$, такое поведение показывает, что дополнительный (медленный) процесс перескоков с характеристической частотой $\tau_3^{-1} < \omega$ начинает давать ощутимый вклад в измеренную скорость релаксации. Этот медленный процесс может быть идентифицирован как трансляционная диффузия целых групп BH_4 (см. ниже). С другой стороны, переход вблизи 400 К из промежуточной фазы $A2_122$ в высокотемпературную фазу $I4/mcm$ [85, 86] в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ не приводит к каким-либо видимым изменениям поведения $R_1^{\text{H}}(T)$.

Для $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ повторное появление частотной зависимости R_1^{H} наблюдается вблизи 510 К (рисунок 3.18). Данная особенность может быть связана с фазовым переходом ($Fm\bar{3}c \rightarrow Pm\bar{3}m$), сопровождающимся началом трансляционной диффузии содержащих водород групп. При $T > 520$ К скорость спин-решеточной релаксации увеличивается с ростом температуры, будучи частотно зависимой. Такое поведение указывает, что частота диффузионных перескоков τ_3^{-1} растет с увеличением температуры. Однако максимум скорости релаксации не достигается вплоть до 577 К; следовательно, величина τ_3^{-1} остается ниже 10^8 c^{-1} . Отметим, что температурный диапазон, в котором процесс диффузии дает доминирующий вклад в R_1^{H} , довольно узок; это затрудняет какую-либо оценку энергии активации, связанной с данным процессом.

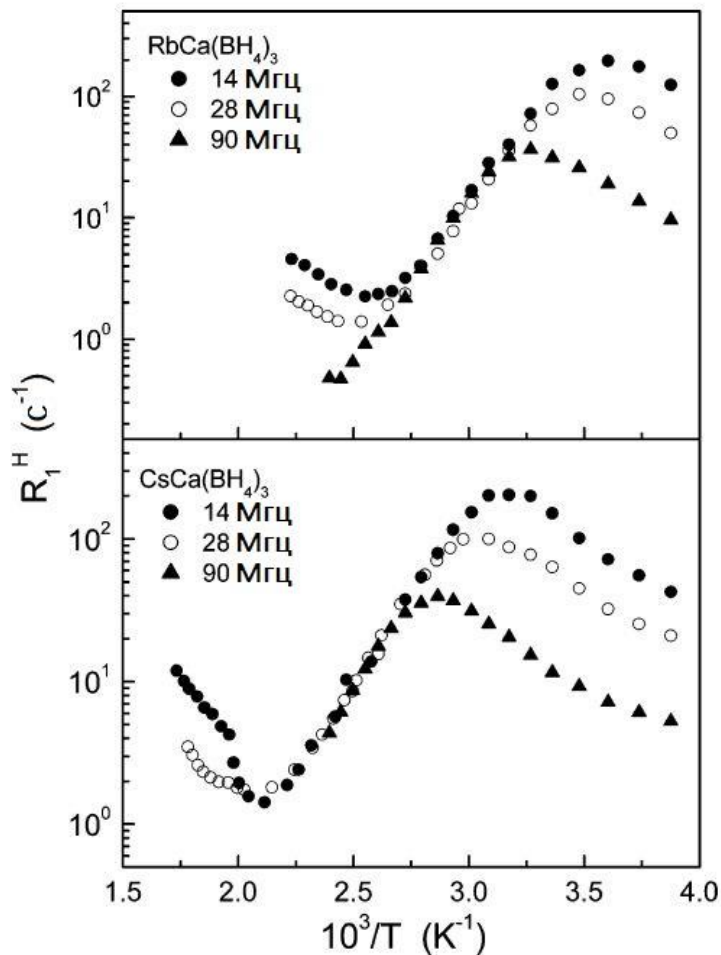


Рисунок 3.18. Увеличенный вид скоростей спин-решеточной релаксации ^1H в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ в области высоких температур.

На рисунке 3.19 показаны температурные зависимости ширины линий ЯМР ^1H (полной ширины на половине высоты) для $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ при $T > 250$ К. Как и в случае $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$, в обоих соединениях температурные зависимости Δ_{H} обнаруживают характерную “ступеньку”, указывающую на возбуждение диффузии содержащих водород групп на частотной шкале $\sim 10^5$ с $^{-1}$. В $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ такая “ступенька” обнаружена при более низкой температуре, чем в $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$. Это означает, что при заданной температуре соответствующая частота перескоков H , τ_3^{-1} , в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ выше, чем в $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$.

С целью выяснить, принимают ли атомы бора участие в трансляционной диффузии содержащих водород групп, мы изучили поведение ширины линии ЯМР ^{11}B , $\Delta_{\text{B}}(T)$. Высокотемпературное поведение $\Delta_{\text{B}}(T)$ для $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ показано на рисунке 3.20. В обоих соединениях ширина линии ЯМР ^{11}B падает до очень малых величин (~ 0.7 kHz) при высоких температурах. Следуя тем же аргументам, что и в случае $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$, мы можем заключить, что атомы бора принимают участие в трансляционной диффузии. Таким образом, диффундирующие частицы в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$ могут быть идентифицированы как целые группы BH_4 . Интересно отметить, что $\Delta_{\text{B}}(T)$ достигает соответствующей величины высокотемпературного плато выше ~ 400 К для $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и выше ~ 500 К для $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$; это показывает, что полное сужение линии вследствие трансляционной диффузии происходит в высокотемпературных фазах этих соединений.

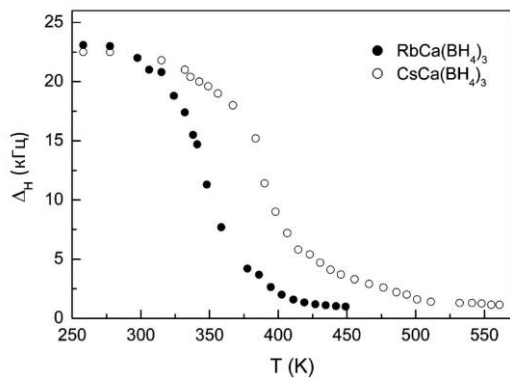


Рисунок 3.19. Температурные зависимости ширин (полных ширин на половине высоты) линий ЯМР на ядре ^1H измеренные на 28 МГц в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$.

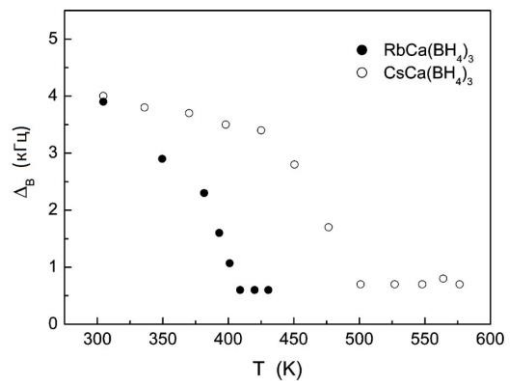


Рисунок 3.20. Температурные зависимости ширин (полных ширин на половине высоты) линий ЯМР на ядре ^{11}B измеренные на 28 МГц в $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$.

3.3.3 Анализ и сравнение результатов экспериментов по ЯМР и по квазиупругому рассеянию нейтронов

Энергии активации для различных типов реориентационного движения в $ACa(BH_4)_3$ ($A = K, Rb, Cs$), полученные из наших данных ЯМР, сведены в таблицу 3.2. В данную таблицу включены также температурные диапазоны, использованные для аппроксимации экспериментальных данных. Во всех случаях эти температурные диапазоны соответствуют низкотемпературным фазам изученных соединений. В высокотемпературных фазах частоты реориентационных перескоков становятся слишком высокими, чтобы вносить существенный вклад в R_1^H ; более того, они маскируются вкладами за счет дополнительного низкочастотного процесса, связанного с диффузией анионов. Отметим также, что в данную таблицу не включены энергии активации для наиболее быстрых процессов движения в $RbCa(BH_4)_3$ и $CsCa(BH_4)_3$, поскольку параметризация соответствующих низкотемпературных данных не проводилась (см. выше).

Предшествующие исследования реориентационного движения групп BH_4 во многих борогидридах щелочных и щелочноземельных металлов показали, что параметры реориентационного движения сильно зависят от деталей локального окружения групп BH_4 . Данное заключение подтверждается представленными здесь результатами ЯМР для соединений со смешанными катионами $ACa(BH_4)_3$. В то время как сосуществование нескольких типов реориентационных перескоков с разными частотами может быть качественно объяснено в рамках линейной координации групп BH_4 двумя атомами металла [45], энергетические барьеры для реориентаций также могут зависеть от расстояний Н – Н между различными группами BH_4 . По положениям размытых низкотемпературных пиков скорости релаксации в $RbCa(BH_4)_3$ и $CsCa(BH_4)_3$ мы можем заключить, что средние частоты перескоков для более быстрого реориентационного процесса в данных соединениях близки к соответствующим частотам в $KCa(BH_4)_3$.

Таблица 3.2. Энергии активации для различных типов реориентационного движения в $ACa(BH_4)_3$, определенные из ЯМР-измерений.

Соединение	Средняя энергия активации для процесса 1, \bar{E}_{a1} (мэВ)	Дисперсия энергии активации для процесса 1, ΔE_{a1} (мэВ)	Энергия активации для процесса 2, E_{a2} (мэВ)	Температурный диапазон (К)
$KCa(BH_4)_3$	170 (8)	41 (5)	297 (6)	80 – 330
$RbCa(BH_4)_3$	324 (14)	27 (6)	517 (7)	225 – 360
$CsCa(BH_4)_3$	361 (16)	50 (7)	520 (4)	225 – 460

Однако, распределение частот перескоков для более быстрых процессов в $RbCa(BH_4)_3$ и $CsCa(BH_4)_3$ намного шире, чем в $KCa(BH_4)_3$. Энергии активации для медленного процесса реориентаций (величина E_{a2} в таблице 3.2) в $RbCa(BH_4)_3$ и $CsCa(BH_4)_3$ существенно выше, чем в $KCa(BH_4)_3$. Интересно также сравнить энергии активации в биметаллических перовскитоподобных борогидридах $ACa(BH_4)_3$ с энергиями активации в других борогидридах с линейной координацией групп BH_4 , $Mg(BH_4)_2$ и $Y(BH_4)_3$. В различных кристаллографических модификациях $Mg(BH_4)_2$ измеренные энергии активации [45, 47] изменяются от 116 мэВ (среднее значение для более быстрого реориентационного процесса в α -фазе) до 362 мэВ (для медленного реориентационного процесса в α -фазе). В α - $Y(BH_4)_3$ энергии активации, определенные с помощью ЯМР [115], составляют 200 мэВ (среднее значение для более быстрого реориентационного процесса) и 337 мэВ (для медленного процесса). Как можно видеть из таблицы 3.2, в $KCa(BH_4)_3$ энергии активации для обоих процессов реориентации довольно близки к соответствующим значениям в α - $Y(BH_4)_3$. С другой стороны, энергетические барьеры для медленного реориентационного движения в $RbCa(BH_4)_3$ и $CsCa(BH_4)_3$ оказываются выше, чем в других борогидридах.

Теперь мы обратимся к сравнению настоящих результатов, полученных методом ЯМР, и недавних результатов по квазиупругому рассеянию нейтронов [86] для $ACa(BH_4)_3$ ($A = K, Rb, Cs$). Известно, что ЯМР и квазиупругое рассеяние нейтронов дают взаимодополняющую микроскопическую информацию о прыжковом движении атомов водорода. Стандартные измерения спектров ЯМР и ядерной спиновой релаксации могут зондировать частоты атомных переско-

ков в динамическом диапазоне $\sim 10^4 - 10^{11} \text{ с}^{-1}$. В некоторых случаях (единственный процесс движения и отсутствие конкурирующих механизмов спинрешеточной релаксации) верхний предел данного диапазона можно сдвинуть до 10^{12} с^{-1} [38, 40]. Измерения с помощью квазиупругого рассеяния нейтронов могут зондировать частоты перескоков Н в динамическом диапазоне $\sim 10^8 - 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Нижний предел данного диапазона определяется энергетическим разрешением имеющихся нейтронных спектрометров. В случае времяпролетного нейтронного спектрометра, использованного в работе [86], нижний предел динамического диапазона был вблизи $2 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Очевидно, что энергетическое разрешение в этих экспериментах по квазиупругому рассеянию нейтронов [86] было недостаточным для наблюдения трансляционной диффузии групп ВН_4 , обнаруженной в нашей работе. Для реориентаций ВН_4 как результаты по квазиупругому рассеянию нейтронов [86], так и наши данные ЯМР указывают на сосуществование, по крайней мере, двух реориентационных процессов и возрастание частоты перескоков Н при переходах в высокотемпературные фазы $\text{ACa}(\text{ВН}_4)_3$. Принимая во внимание имеющийся динамический диапазон и тот факт, что эксперименты по квазиупругому рассеянию нейтронов [86] были выполнены при $T \geq 300 \text{ К}$, только энергия активации для наиболее быстрого процесса реориентаций в низкотемпературной фазе $\text{КСa}(\text{ВН}_4)_3$ из таблицы 3.2 может непосредственно сравниваться с соответствующими результатами по квазиупругому рассеянию нейтронов. Данная величина E_{a1} , определенная из наших ЯМР-экспериментов, составляет $170 \pm 8 \text{ мэВ}$. Соответствующие энергии активации, определенные из квазиупругого рассеяния нейтронов [86], находятся в диапазоне $120 - 150 \text{ мэВ}$, в зависимости от использованной модели реориентационного движения. Такое согласие можно рассматривать как удовлетворительное, принимая во внимание проблемы (см. параграф 3.1.3), связанные с интерпретацией данных по квазиупругому рассеянию нейтронов в системах с распределениями частот перескоков.

3.4 Выводы

В данной главе получены следующие основные результаты:

- Данные по скоростям спин-решеточной релаксации ядер ^1H , ^{11}B и ^7Li для $\text{NaBH}_4\text{-NaX}$ ($X = \text{Cl}^-$, Γ), $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$, $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$ ($A = \text{K}$, Rb , Cs) определяются термически активированным реориентационным движением групп BH_4 , а также трансляционным движением групп BH_4 в $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$ области высоких температур.
- Частичное замещение ионами галогенов (Cl^- , Γ) анионов в NaBH_4 существенно влияет на параметры реориентационного движения групп BH_4 : частичное замещение $[\text{BH}_4]^-$ с меньшими по размеру анионами Cl^- приводит к существенному снижению частоты реориентационных перескоков τ^{-1} , тогда как замещение более крупными анионами Γ приводит к увеличению τ^{-1} .
- В соединении $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$, в котором органический лиганд имидазолатом скомбинирован с неорганическим анионом $[\text{BH}_4]^-$ в одной структуре, обнаружено быстрое реориентационное движение групп BH_4 , но не наблюдалось диффузионных перескоков катионов Li^+ на шкале частот ЯМР.
- В соединениях $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$ ($A = \text{K}$, Rb , Cs) обнаружено сосуществование нескольких реориентационных процессов с различными характеристическими частотами перескоков, что может быть связано с линейной координацией каждого тетраэдра BH_4 двумя атомами металла (Ca). Фазовые переходы из низкотемпературных в высокотемпературные фазы $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$ сопровождаются возбуждением процесса трансляционной диффузии целых групп BH_4 .

Глава 4 Атомное движение в соединениях на основе клозо-боратов щелочных металлов

В данной главе приведены результаты исследований атомного движения в соединениях $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $\text{MCB}_{11}\text{H}_{12}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$), $\text{MCB}_9\text{H}_{10}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$), демонстрирующих высокую ионную проводимость и быстрые реориентации анионов клозо-боратов. Отдельно рассмотрены результаты исследований атомного движения в соединении $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$, которое содержит и группы $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, и группы BH_4 .

Материалы данной главы опубликованы в работах [A1, A2, A6 – A8, A15].

4.1 Декагидро-клозо-декаборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с высокой ионной проводимостью

Декагидро-клозо-декаборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, содержащий крупные анионы $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ (см. рисунок 4.1), образует разупорядоченную ГЦК фазу выше 370 К, имеющую богатую вакансиями подрешетку из катионов Na^+ . Такая подрешетка способствует высокой подвижности катионов и очень высокой ионной проводимости по ионам Na^+ (~ 0.01 См/см при 383 К). Это значение проводимости более чем на порядок величины выше, чем у всех остальных твердотельных соединений на основе натрия, исследованных к настоящему времени в данном температурном диапазоне [118].

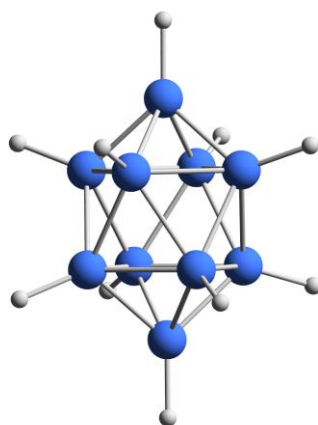


Рисунок 4.1. Схематичный вид аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$. Большие синие сферы: атомы В; малые серые сферы: атомы Н.

4.1.1 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации на ядре ^{23}Na

На рисунке 4.2 показана скорость спин-решеточной релаксации ^{23}Na , R_1^{Na} , измеренная на частоте 23 МГц, в зависимости от обратной температуры. Основные особенности поведения R_1^{Na} для $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ имеют сходство с поведением R_1^{Na} для $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ при фазовом переходе [30]. Скорость релаксации ^{23}Na демонстрирует скачок, сопровождаемый изменением знака температурной зависимости. Такое поведение указывает на фазовый переход из упорядоченной в разупорядоченную фазу $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, который сопровождается резким возрастанием частоты перескоков Na^+ , τ_d^{-1} . Ожидаемый максимум $R_1^{\text{Na}}(T)$ “свернут”; другими словами из-за резкого возрастания τ_d^{-1} при фазовом переходе происходит перескок с низкотемпературного склона сразу на высокотемпературный склон пика $R_1^{\text{Na}}(T)$. Из обоих склонов мы получили энергии активации для перескоков катионов Na^+ в упорядоченной и разупорядоченной фазах: 750 мэВ и 190 мэВ, соответственно. Хотя мы не можем достоверно определить абсолютные значения τ_d^{-1} из-за “свернутого” максимума R_1^{Na} , эти данные позволяют нам заключить, что частота перескоков превышает $\omega = 1.5 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ при температурах выше точки фазового перехода.

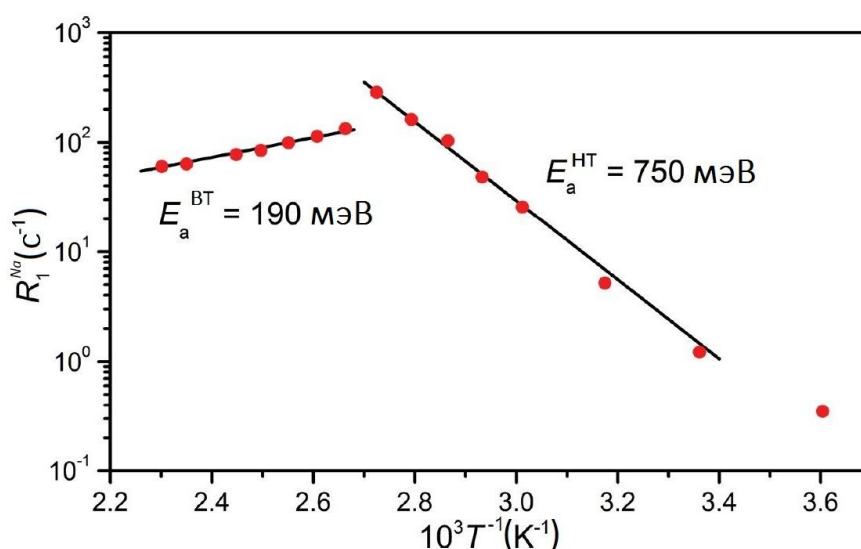


Рис. 4.2. Скорость спин-решеточной релаксации ^{23}Na , измеренная на частоте 23 МГц, для $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана аррениусовская аппроксимация данных для упорядоченной и разупорядоченной фаз.

Кроме того, очень малая величина ширины линии ЯМР на ^{23}Na (0.2 кГц для полной ширины линии на половине высоты), наблюдаемая в разупорядоченной фазе, подтверждает, что катионы Na^+ принимают участие в диффузии на далекие расстояния.

4.1.2 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации на ядрах ^1H и ^{11}B

Температурная зависимость ширины линии ЯМР ^1H , Δ_{H} , для $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ показана на рисунке 4.3. Главной особенностью данной температурной зависимости является существенное сужение линии ЯМР, наблюдаемое вблизи 220 К. Такое поведение свидетельствует о возбуждении в низкотемпературной фазе процесса реориентационных перескоков групп $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. Эволюция спектра ЯМР ^1H с температурой для $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ показана на рисунке 4.4. Малая ступенька $\Delta_{\text{H}}(T)$ вблизи 370 К (температура фазового перехода для $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$) может быть связана с усреднением слабого диполь-дипольного взаимодействия $^1\text{H} - ^{23}\text{Na}$, которое происходит из-за возбуждения быстрой трансляционной диффузии катионов Na^+ .

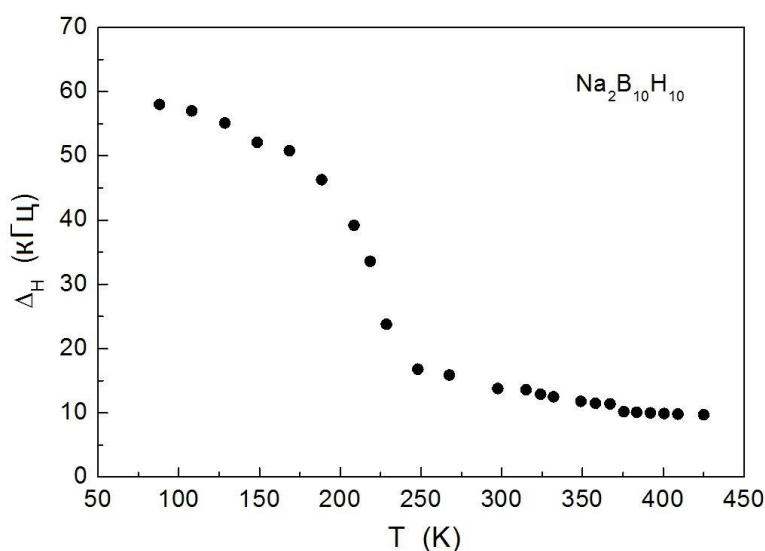


Рисунок 4.3. Температурная зависимость ширины (полной ширины на половине высоты) линии ЯМР ^1H , измеренной на частоте 28 МГц, для $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$.

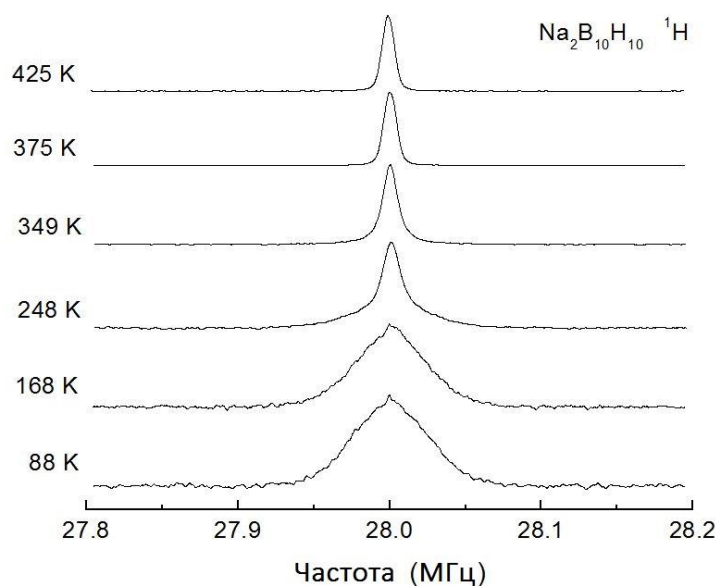


Рисунок 4.4. Эволюция спектра ЯМР ^1H (измеренного на частоте 28 МГц) с температурой для $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$.

Восстановление ядерной намагниченности протонов в $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ниже 370 К отклоняется от экспоненциального поведения. Однако выше 370 К поведение восстановления ядерной намагниченности становится практически экспоненциальным. Поэтому наблюдаемые отклонения от экспоненциального поведения не могут быть связаны с присутствием содержащих водород примесей. Возможной причиной отклонения от экспоненциального поведения может быть наличие неэквивалентных атомов Н с различными параметрами движения, как в случае с $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ [119]. В анионах $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ такие динамически неэквивалентные протоны могут существовать, например, в случае одноосных вращений. Восстановление ядерной намагниченности ^1H в низкотемпературной фазе $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ может быть описано суммой двух экспоненциальных компонент.

Рисунок 4.5 показывает поведение медленной компоненты скорости спин-решеточной релаксации ^1H (в низкотемпературной фазе), измеренной на трех резонансных частотах. Отметим, что медленная компонента является доминирующей в температурной области ниже точки фазового перехода. Данные на графике при $T < 370$ К характеризуются разбросом, возникающим из-за неустойчивости двухэкспоненциального описания релаксации.

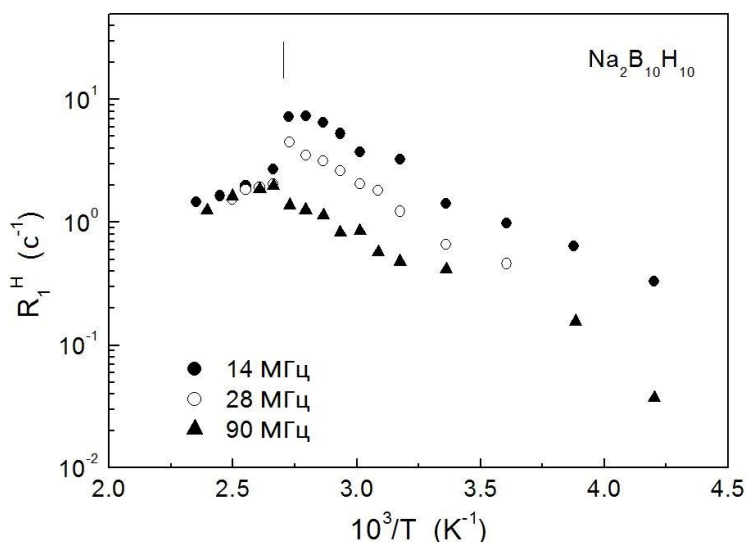


Рисунок 4.5. Медленная компонента скорости спин-решеточной релаксации ^1H , измеренная на трех резонансных частотах, для низкотемпературной фазы $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в зависимости от обратной температуры. Вертикальная черта обозначает точку фазового перехода. В высокотемпературной фазе спин-решеточная релаксация ^1H становится одноэкспоненциальной.

Как можно видеть из рисунка 4.5, при $T < 370$ К скорости релаксации возрастают с увеличением температуры и демонстрируют отчетливую частотную зависимость. При $T > 370$ К скорость релаксации уменьшается с ростом температуры и не зависит от частоты. Такое поведение соответствует “свернутому” максимуму скорости релаксации, вызванному фазовым переходом, который сопровождается резким увеличением частоты реориентационных перескоков τ^{-1} . Поскольку в $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ были обнаружены “свернутый” максимум скорости релаксации и отклонения от экспоненциальной релаксации в низкотемпературной фазе, определить абсолютные значения τ^{-1} из этих данных весьма проблематично. Однако можно оценить энергию активации для реориентационного движения в высокотемпературной фазе из наклона графика зависимости $\ln R_1^{\text{H}}$ от T^{-1} . Величина E_a , полученная на основе данных по спин-решеточной релаксации протонов в высокотемпературной фазе, составляет 180 мэВ с погрешностью в 30 мэВ.

Спин-решеточная релаксация ^{11}B для $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ также отклоняется от экспоненциального поведения ниже 370 К и становится практически экспоненциальной выше 370 К. Следует отметить, что для ядра ^{11}B отклонения от

экспоненциальной релаксации встречаются чаще, так как данное ядро имеет ненулевой электрический квадрупольный момент. В области, в которой наблюдается отклонение от экспоненциальной релаксации, восстановление ядерной намагниченности ^{11}B может быть удовлетворительно описано суммой двух экспоненциальных компонент. Рисунок 4.6 показывает поведение медленной компоненты скорости спин-решеточной релаксации ^{11}B в низкотемпературной фазе $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$; в высокотемпературной фазе показаны скорости релаксации ^{11}B , основанные на одноэкспоненциальном описании. Эти данные тоже показывают пример "свернутого" максимума скорости релаксации, и свидетельствуют о резком возрастании τ^{-1} в точке фазового перехода. Оценка энергии активации для реориентационного движения в высокотемпературной фазе $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, основанная на данных по релаксации ^{11}B , дает 224 мэВ. Такую оценку следует рассматривать как более достоверную по сравнению с оценкой на основе данных по релаксации ^1H , так как соответствующий температурный диапазон данных для ^{11}B в высокотемпературной фазе шире и общее качество высокотемпературных данных для ^{11}B лучше.

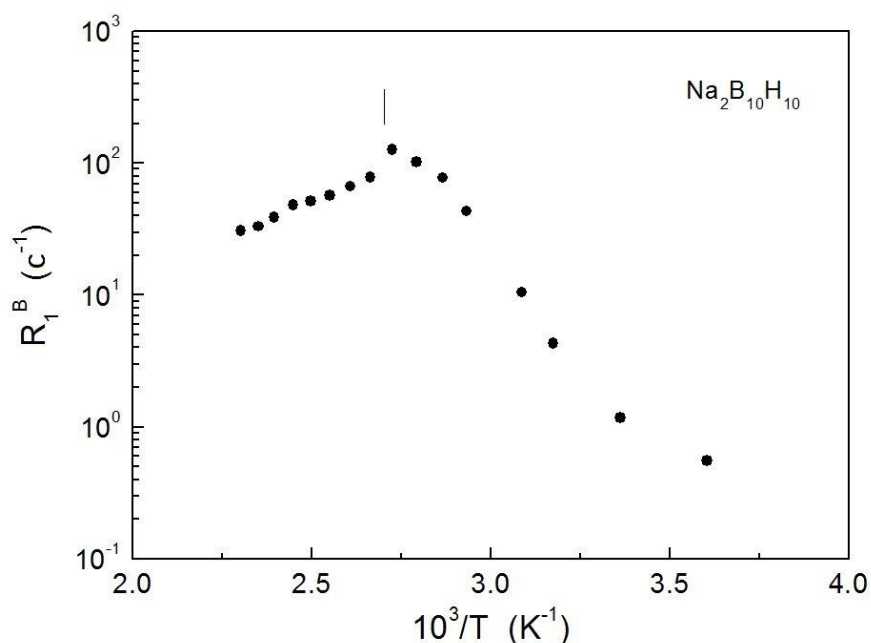


Рисунок 4.6. Медленная компонента скорости спин-решеточной релаксации ^{11}B , измеренная на частоте 28 МГц, для низкотемпературной фазы $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в зависимости от обратной температуры. Вертикальная черта обозначает точку фазового перехода. В высокотемпературной фазе спин-решеточная релаксация ^{11}B становится одноэкспоненциальной.

4.2 Реориентации анионов и диффузия катионов в $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$

Согласно анализу данных по рентгеновской дифракции [120], $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ при комнатной температуре имеют одинаковую упорядоченную орторомбическую структуру (пространственная группа $Pca2_1$). Высокотемпературные разупорядоченные фазы $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ являются кубическими с ГЦК расположением анионов [120], хотя известно, что последнее соединение может также формировать и другие разупорядоченные фазы с ростом температуры. Предварительные измерения по квазиупругому рассеянию нейтронов показали, что в $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ фазовые переходы в высокотемпературные разупорядоченные фазы сопровождаются существенным ускорением реориентационного движения анионов.

4.2.1 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ядер ^1H

Скорости спин-решеточной релаксации протонов R_1^{H} , измеренные на резонансных частотах 14 и 28 МГц, для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ в зависимости от обратной температуры представлены на рисунке 4.7. Сравнение этих результатов с данными по $R_1^{\text{H}}(T)$ для других соединений на основе $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ [30] показывает, что основной вклад в поведение скорости спин-решеточной релаксации протонов в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ дает реориентационное движение комплексных анионов. Это также согласуется с результатами по ширине линии ЯМР ^1H (см. ниже). Как можно видеть из рисунка 4.7, при $T < 375$ К скорость релаксации протонов возрастает с увеличением температуры и демонстрирует четко выраженную частотную зависимость. Такое поведение указывает на то, что в данном температурном диапазоне частоты реориентационных перескоков τ^{-1} ниже $\omega \sim 10^8 \text{ c}^{-1}$.

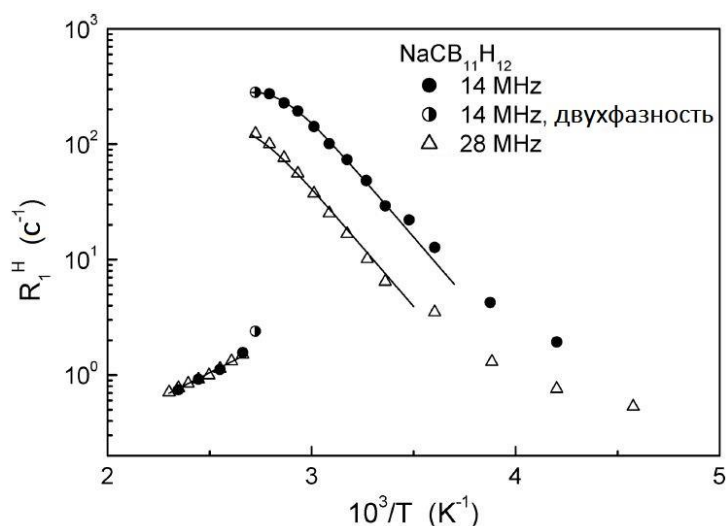


Рисунок 4.7. Скорости спин-решеточной релаксации протонов, измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ в зависимости от обратной температуры. Для данных на 14 МГц две точки на одной температуре (376 К) соответствуют сосуществованию низкотемпературной и высокотемпературной фаз. Сплошными линиями показаны одновременные аппроксимации стандартной моделью данных в диапазонах 278 – 376 К (низкотемпературная фаза) и 380 – 435 К (высокотемпературная фаза).

Видно, что для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ максимум скорости релаксации не достигается, и вблизи 376 К мы наблюдаем падение R_1^H на два порядка величины, сопровождающееся изменением знака температурной зависимости R_1^H и исчезновением частотной зависимости. Такое поведение указывает на фазовый переход, сопровождающийся резким увеличением частоты реориентационных перескоков, так что в высокотемпературной фазе частоты перескоков τ^{-1} становятся больше, чем 10^8 с^{-1} . Более того, при 376 К мы обнаружили двухэкспоненциальную релаксацию, что соотносится с сосуществованием двух фаз с различными частотами перескоков. Соответствующие две точки при данной температуре на рисунке 4.7 указывают на присутствие узкой двухфазной области при фазовом переходе первого рода. Отметим, что похожие сильные изменения R_1^H были ранее обнаружены при фазовых переходах первого рода в $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ вблизи 520 К [30] и в $\text{Li}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ вблизи 600 К [55].

Для параметризации данных по $R_1^H(T)$ в низкотемпературной фазе мы использовали стандартное уравнение (2.23), которое связывает R_1^H и частоту перескоков τ^{-1} , принимая, что температурная зависимость τ^{-1} описывается законом

Аррениуса (2.21) с энергией активации E_a . Таким образом, наша модель включает два параметра движения (E_a и предэкспоненциальный множитель τ_0) и амплитудный фактор, определяемый величиной флуктуирующих частей диполь-дипольных взаимодействий. Наши оценки вторых моментов диполь-дипольных взаимодействий, основанные на структуре $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ [120], показывают, что амплитудные факторы спин-решеточной релаксации ^1H определяются в основном взаимодействиями $^1\text{H} - ^1\text{H}$ и $^1\text{H} - ^{11}\text{B}$, тогда как вкладом от взаимодействий $^1\text{H} - ^{23}\text{Na}$ можно пренебречь. Как было показано в работе [38], из аппроксимации данных по $R_1^{\text{H}}(T)$ практически невозможно независимо определить каждый из вкладов $^1\text{H} - ^1\text{H}$ и $^1\text{H} - ^{11}\text{B}$ в амплитудные параметры, ΔM_{HH} и ΔM_{HB} . Причина состоит в том, что члены $^1\text{H} - ^1\text{H}$ и $^1\text{H} - ^{11}\text{B}$ приводят к примерно одинаковым температурным и частотным зависимостям R_1^{H} . Поэтому для параметризации данных по спин-решеточной релаксации, мы принимаем, что два этих вклада равны между собой, $\Delta M_{\text{HH}} = \Delta M_{\text{HB}} \equiv \Delta M$, что дает один независимый амплитудный фактор [38]. Параметры модели варьировались для получения наилучшей аппроксимации данных по $R_1^{\text{H}}(T)$ на двух резонансных частотах одновременно. Результаты такой одновременной аппроксимации экспериментальных данных в диапазоне 278 – 376 К показаны сплошными кривыми на рисунке 4.7. Соответствующие параметры движения: $\tau_0 = 2.9 (6) \times 10^{-14}$ с, $E_a = 409 (7)$ мэВ и $\Delta M = 8.0 \times 10^9$ с⁻².

В высокотемпературной фазе $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ энергия активации, определенная из наклона данных по $R_1^{\text{H}}(T)$, составляет 177 (8) мэВ. Следовательно, энергетический барьер реориентаций анионов в высокотемпературной фазе существенно ниже, чем в низкотемпературной фазе. Для оценки значений в τ_0 в высокотемпературной фазе необходимо дополнительное предположение. Поскольку расстояния между ближайшими соседними атомами Н и В практически не меняются при фазовом переходе, разумно предполагать, что амплитудный фактор ΔM в высокотемпературной фазе останется таким же, как и в низкотемпературной фазе. Используя это предположение, мы определили, что величина τ_0 в высокотемпературной фазе составляет $1.2(5) \times 10^{-13}$ с. На основе

параметров движения, найденных из этих аппроксимаций, мы можем оценить, что в точке фазового перехода (376 К) частота реориентационных перескоков τ^{-1} в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ изменяется от $8.6 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ (низкотемпературная фаза) до $3.6 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$ (высокотемпературная фаза).

Результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации протонов на двух резонансных частотах для $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ показаны на рисунке 4.8. Данные результаты имеют сходство с данными для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$. В частности, вблизи 384 К скорость релаксации в $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ демонстрирует падение примерно на два порядка величины, сопровождающееся изменением знака температурной зависимости R_1^H и исчезновением частотной зависимости. Эти особенности указывают на фазовый переход первого рода, сопровождающийся резким изменением τ^{-1} . Вблизи 384 К мы наблюдаем двухэкспоненциальное восстановление намагниченности, что указывает на сосуществование двух фаз. В согласии с предыдущими результатами [120], данный фазовый переход в $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ возникает при чуть более высокой температуре, чем в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$. Следует отметить, что в отличие от $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, в низкотемпературной фазе $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ мы не наблюдаем приближение данных по $R_1^H(T)$ к максимуму. Это затрудняет параметризацию данных по спин-решеточной релаксации протонов. Для $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ определены энергии активации из наклонов данных по $R_1^H(T)$, однако необходимо было сделать дополнительное предположение для оценки τ_0 . Мы предположили, что амплитудный фактор ΔM для $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ такой же, как и для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$. Данное предположение кажется разумным, поскольку флуктуирующие диполь-дипольные взаимодействия для протонов в обоих соединениях в основном определяются взаимодействиями внутри тех же самых групп $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$. Сплошными линиями на рисунке 4.8 показаны результаты одновременной аппроксимации на двух резонансных частотах, основанной на данном предположении. В низкотемпературной фазе $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ соответствующие параметры движения: $\tau_0 = 1.2 (5) \times 10^{-13} \text{ с}$ и $E_a = 409 (11) \text{ мЭВ}$. В высокотемпературной фазе $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ параметры движения, полученные из аппроксимации: $\tau_0 = 1.4 (6) \times 10^{-13} \text{ с}$ и $E_a = 177 (8) \text{ мЭВ}$.

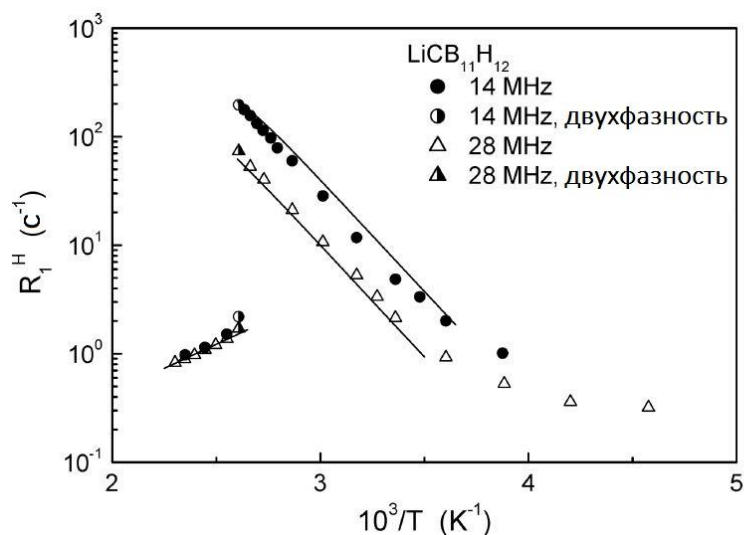


Рисунок 4.8. Скорости спин-решеточной релаксации протонов, измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ в зависимости от обратной температуры. Для каждой резонансной частоты две точки на одной температуре (384 К) соответствуют сосуществованию низкотемпературной и высокотемпературной фаз. Сплошными линиями показаны одновременные аппроксимации стандартной моделью данных в диапазонах 278 – 384 К (низкотемпературная фаза) и 390 – 435 К (высокотемпературная фаза).

На основе данных аппроксимаций, мы можем оценить, что в точке фазового перехода (384 К) частота реориентационных перескоков τ^{-1} в $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ изменяется с $3.6 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ (низкотемпературная фаза) до $3.5 \times 10^{10} \text{ c}^{-1}$ (высокотемпературная фаза), то есть на три порядка величины. Отметим, что величины энергий активации E_a в низкотемпературной и высокотемпературной фазах $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ практически такие же, как и соответствующие величины в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$.

Температурные зависимости ширины Δ_H (полная ширина на половине высоты) спектров ЯМР ^1H , измеренные на частоте 28 МГц, для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ показаны на рисунке 4.9. При низких температурах величина Δ_H определяется диполь-дипольными взаимодействиями в “жесткой” решетке. В $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ данные величины близки к соответствующим величинам Δ_H в “жесткой” решетке (~ 50 кГц) в соединениях $\text{A}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ [30]. Существенное сужение линии, обнаруженное выше ~ 200 К для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ и выше ~ 250 К для $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$, указывает на возбуждение движения Н с частотой перескоков τ^{-1} , достигающей 10^5 c^{-1} .

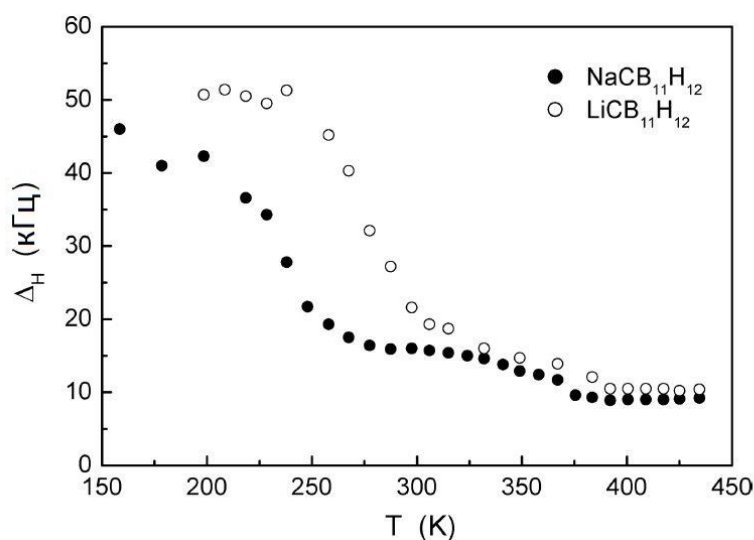


Рисунок 4.9. Температурные зависимости ширины (полной ширины на половине высоты) линий ЯМР ^1H , измеренные на частоте 28 МГц, для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$.

Поскольку в $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ сильное сужение линии наблюдается при более высоких температурах, чем в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ (рисунок 4.9), мы можем заключить, что прыжковое движение Н в низкотемпературной фазе $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ медленнее, чем в низкотемпературной фазе $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$. Это согласуется с результатами по спин-решеточной релаксации протонов, рассмотренными выше. Следует отметить, что Δ_{H} не падает до очень малых величин, и в обоих соединениях при $T > 390$ К выходит на плато ~ 10 кГц. Такая особенность показывает, что атомы Н вовлечены в локальное движение (такое как реориентации анионов) [40]. В отличие от трансляционной диффузии на далекие расстояния, локальное движение ведет лишь к частичному усреднению диполь-дипольных взаимодействий между ядерными спинами. Режим высокотемпературного плато Δ_{H} отражает ситуацию, когда диполь-дипольные взаимодействия внутри групп $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ (внутримолекулярные взаимодействия) полностью усредняются быстрыми реориентациями, тогда как взаимодействия между ядерными спинами разных групп $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ (межмолекулярные взаимодействия) не усредняются. В таком режиме величина Δ_{H} становится нечувствительной к дальнейшим изменениям частоты перескоков τ^{-1} . Как можно видеть на рисунке 4.9, резкое изменение τ^{-1} в точке фазового перехода ведет к незначительным изменениям Δ_{H} . Обнаруженная малая “ступенька” Δ_{H} в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ между 350 К и 400 К (рису-

нок 4.9) может быть отнесена к усреднению сравнительно слабых диполь-дипольных взаимодействий $^1\text{H} - ^{23}\text{Na}$ и $^1\text{H} - ^7\text{Li}$ вследствие трансляционной диффузии ионов Na^+ и Li^+ (смотри ниже). Аналогичные малые “ступеньки” ранее были обнаружены в LiBH_4 вблизи фазового перехода, сопровождающегося началом быстрой диффузии Li^+ [37, 116].

4.2.2 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ядер ^7Li и ^{23}Na

Температурные зависимости ширины (полной ширины на половине высоты) спектров ЯМР ^7Li и ^{23}Na , Δ_{Li} и Δ_{Na} , показаны на рисунках 4.10 и 4.11, соответственно. Как можно видеть из рисунков, линии ЯМР ^7Li и ^{23}Na демонстрируют сильное сужение с ростом температуры. В отличие от ширины линий ^1H , при $T > 390$ К величины Δ_{Li} и Δ_{Na} становятся очень малыми (0.15 кГц и 0.16 кГц, соответственно). Действительно, эти величины оказываются меньше рассчитанных (0.93 кГц и 0.39 кГц) по дипольным вкладам $^7\text{Li} - ^7\text{Li}$ и $^{23}\text{Na} - ^{23}\text{Na}$ во второй момент “жесткой решетки” для $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$. Это означает, что сужение линий ^7Li и ^{23}Na связано с быстрой трансляционной диффузией ионов Li^+ и Na^+ . Такое заключение согласуется с высокой ионной проводимостью, обнаруженной в высокотемпературных фазах $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ [120].

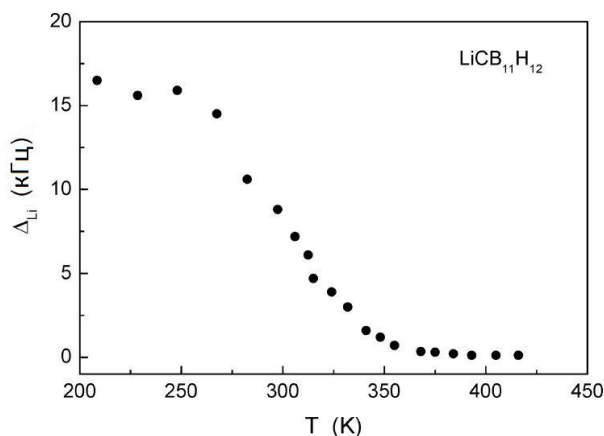


Рисунок 4.10. Температурная зависимость ширины линии ЯМР ^7Li , измеренная на частоте 28 МГц, для $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$.

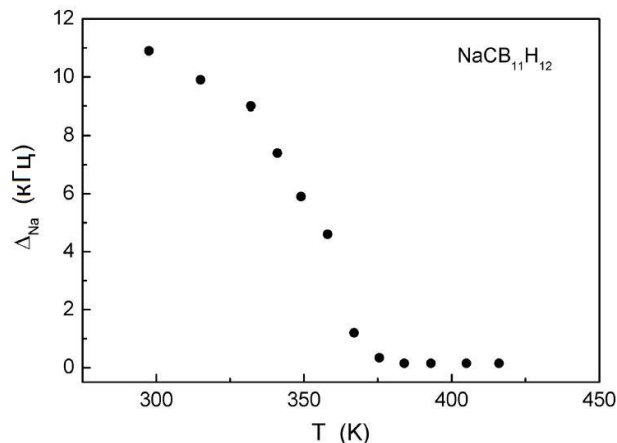


Рисунок 4.11. Температурная зависимость ширины линии ЯМР ^{23}Na , измеренная на частоте 23 МГц, для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$.

На рисунке 4.12 показано поведение скорости спин-решеточной релаксации на ${}^7\text{Li}$, R_1^{Li} , (измеренной на частоте 28 МГц) для $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ и скорости спин-решеточной релаксации на ${}^{23}\text{Na}$, R_1^{Na} , (измеренной на частоте 23 МГц) для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ вблизи фазового перехода. Как можно видеть из рисунка, фазовый переход в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ сопровождается скачком скорости релаксации ${}^{23}\text{Na}$ и изменением знака ее температурной зависимости. Такое поведение имеет сходство с обнаруженным по R_1^{Na} в $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ [30] и $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (параграф 4.1.1) вблизи фазового перехода порядок–беспорядок. Это поведение может быть описано как “свертка” максимума скорости релаксации [114]: из-за резкого изменения частоты атомных перескоков при фазовом переходе, скорость релаксации перескакивает напрямую с низкотемпературного склона на высокотемпературный склон максимума $R_1^{\text{Na}}(T)$. Измеренная величина R_1^{Na} вблизи фазового перехода в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ намного выше, чем ожидается для флуктуирующих диполь-дипольных взаимодействий ${}^{23}\text{Na} - {}^{23}\text{Na}$ и ${}^{23}\text{Na} - {}^1\text{H}$. Следовательно, мы можем заключить, что спин-решеточная релаксация ${}^{23}\text{Na}$ обусловлена, прежде всего, квадрупольным вкладом. Как и в случаях с $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (работа [30]) и с $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (параграф 4.1.1), температурная зависимость R_1^{Na} в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ должна управляться трансляционной диффузией катионов с частотой перескоков τ_d^{-1} . Энергии активации для диффузии Na^+ , E_a^d , определенные из наклонов $R_1^{\text{Na}}(T)$ составляют 327 (11) мэВ для низкотемпературной фазы и 152 (8) мэВ для высокотемпературной фазы. Таким образом, переход в высокотемпературную фазу сопровождается сильным уменьшением энергии активации катионной диффузии. Это может быть связано с изменениями в катионной подрешетке вследствие фазового перехода [120]. Энергия активации, найденная по данным проводимости [120], в высокотемпературных фазах $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ составляет 220 мэВ. Так как пик скорости релаксации ${}^{23}\text{Na}$ не наблюдается в наших экспериментах, и сложно провести какую-либо оценку его амплитуды (определяющейся квадрупольными взаимодействиями), мы не можем найти частоты перескоков Na^+ из аппроксимаций имеющихся данных по $R_1^{\text{Na}}(T)$.

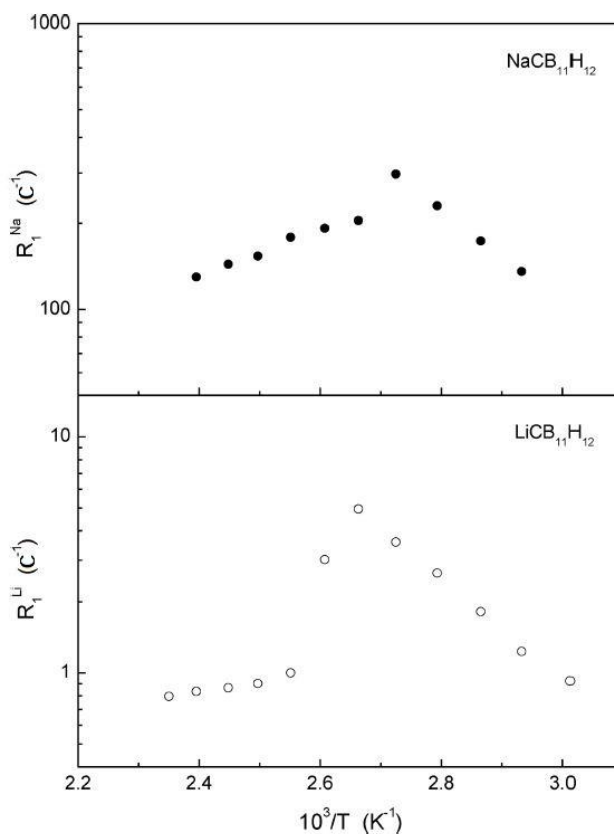


Рисунок 4.12. Скорость спин-решеточной релаксации ^{23}Na , измеренная на частоте 23 МГц, в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ и скорость спин-решеточной релаксации ^7Li , измеренная на частоте 28 МГц, в $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ в зависимости от обратной температуры.

Мы можем только заключить, что в низкотемпературной фазе частоты перескоков Na^+ ниже 10^8 s^{-1} , тогда как в высокотемпературной фазе они существенно выше 10^8 s^{-1} . Скорость спин-решеточной релаксации ^7Li в $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ (рисунок 4.12) также обнаруживает скачок с низкотемпературного на высокотемпературный склон пика релаксации при фазовом переходе. Это свидетельствует о резком ускорении перескоков Li^+ при переходе в высокотемпературную фазу. Однако, величина R_1^{Li} в $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ намного меньше величины R_1^{Na} в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ (рисунок 4.12). Поэтому следует более детально рассмотреть диполь-дипольные взаимодействия спинов ^7Li . Оценки дипольных вкладов $^7\text{Li} - ^7\text{Li}^+$ и $^7\text{Li} - ^1\text{H}$ во второй момент “жесткой решетки” линии ЯМР ^7Li на основе структурных данных для $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ (работа [120]) дают $6.1 \times 10^6 \text{ s}^{-2}$ и $1.1 \times 10^9 \text{ s}^{-2}$, соответственно. Полная модуляция этих взаимодействий за счет диффузии Li^+ должна приводить к максимуму R_1^{Li} величиной 7.0 s^{-1} на частоте 28 МГц. Измеренная величина R_1^{Li} при 376 К (чуть ниже точки перехода) составляет пример-

но 5.0 c^{-1} . Поэтому, в отличие от релаксации ^{23}Na в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, диполь-дипольные взаимодействия спинов ^7Li могут давать существенные вклады в наблюдаемые скорости релаксации ^7Li в $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$. Существенного квадрупольного вклада в R_1^{Li} по-прежнему нельзя исключать, поскольку обычный максимум скорости релаксации ^7Li в $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ не наблюдается. Разумно также предполагать, что поведение $R_1^{\text{Li}}(T)$ определяется в основном диффузионными перескоками Li^+ , так как данное движение обеспечивает более сильный механизм релаксации, чем реориентации анионов. Это также согласуется с величинами энергий активации, определенными по наклонам $R_1^{\text{Li}}(T)$. Энергии активации для диффузии Li^+ , оцененные по наклонам $R_1^{\text{Li}}(T)$, составляют 422 (9) мэВ для низкотемпературной фазы и 92 (7) мэВ для высокотемпературной фазы. Как и в случае спин-решеточной релаксации ^{23}Na в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, мы не можем определить частоты перескоков Li^+ из имеющихся данных по релаксации ^7Li . Мы можем только заключить, что в низкотемпературной фазе частоты перескоков Li^+ ниже 10^8 c^{-1} , а в высокотемпературной фазе они существенно выше 10^8 c^{-1} .

4.2.3 Анализ результатов экспериментов по ЯМР и по квазиупругому рассеянию нейтронов

Энергии активации для реориентаций анионов и диффузии катионов, полученные из наших измерений для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$, сведены в таблицу 4.1. Приведенные в данной таблице температурные диапазоны использовались для аппроксимации соответствующих данных. Для сравнения мы также приводим энергии активации для $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, полученные из предшествующих экспериментов по ЯМР и квазиупругому рассеянию нейтронов [30, 56]. Для высокотемпературной (ВТ) фазы $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ результаты отсутствуют, так как данная фаза оказалась нестабильной [55].

Таблица 4.1. Энергии активации для реориентаций анионов и диффузии катионов в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, определенные по данным ЯМР и квазиупругого рассеяния нейтронов^a.

Соединение	Энергия активации E_a для реориентаций анионов (мэВ)	Температурный диапазон аппроксимации E_a (К)	Энергия активации E_a^d для диффузии катионов (мэВ)	Температурный диапазон аппроксимации E_a^d (К)	Работа
$\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, НТ фаза	409 (7)	278–376	327 (11)	340–367	Данный параграф
$\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$, НТ фаза	409 (11)	278–384	422 (6)	332–376	Данный параграф
$\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, НТ фаза	770 (20)	400–520	–	–	[30]
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, НТ фаза	1400 (90)	540–590	–	–	[55]
$\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, ВТ фаза	177 (8)	380–435	152 (8)	376–418	Данный параграф
$\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$, ВТ фаза	177 (7)	390–435	92 (7)	392–426	Данный параграф
$\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, ВТ фаза	270 (40) 259 (22)	523–570 480–620	410 (25) –	522–580 –	[30] [56]

^a Неопределенность в последнем знаке дана в скобках.

Как можно увидеть из таблицы, энергетические барьеры для реориентаций анионов и диффузии катионов в соединениях на основе $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ существенно ниже, чем соответствующие энергетические барьеры в соединениях на основе $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Такие различия можно объяснить следующими факторами: во-первых, меньший заряд одновалентных анионов $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ по сравнению с двухвалентными анионами $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Это, как ожидается, ослабляет кулоновские взаимодействия анион-катион и приводит к уменьшению энергетических барьеров для перескоков катионов и анионов. Во-вторых, разница в числе катионных вакансий в высокотемпературных фазах соединений на основе $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Из-за соотношения катион/анион 1:1 в соединениях на основе $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$, число доступных катионных вакансий на элементарную ячейку должно быть больше, чем в соединениях на основе $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ [120]; это, как ожидается, облегчает диффузию катионов в первом случае. Интересно отметить, что в высокотемпературных фазах соединений на основе $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ энергия активации для диффузии Li^+ оказалась ниже, чем для диффузии Na^+ , в то время как в низкотемпературных (НТ) фазах этих соединений величина E_a^d для

диффузии Li^+ выше, чем для диффузии Na^+ (см. таблицу 4.1). Такая разница может быть связана с разными механизмами диффузии в разупорядоченных и упорядоченных фазах. В высокотемпературных разупорядоченных фазах катионная подрешетка содержит множество вакансий [120], и наиболее вероятный механизм диффузии предполагает перескоки катионов по ближайшим вакансиям. Анионные ГЦК решетки в высокотемпературных фазах имеют примерно одинаковые размеры (с разницей $\sim 1.3\%$ в постоянной решетки) [120]; однако ионный радиус Li^+ примерно на 25% меньше радиуса Na^+ [107]. Поэтому, разумно принять, что барьеры для движения значительно меньших катионов Li^+ через “каналы”, образованные крупными анионами, должны быть ниже, чем для движения более крупных катионов Na^+ . С другой стороны, в низкотемпературных упорядоченных фазах $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ позиции катионов полностью заняты [120], и диффузия катионов должна происходить по другим механизмам, например, через образование дефектов Френкеля.

4.3 Реориентации анионов и диффузия катионов в $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ и $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$

Одновалентный анион $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$ является химической модификацией двухвалентного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$. Согласно анализу данных по рентгеновской дифракции высокотемпературные разупорядоченные фазы $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ и $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ имеют одинаковую гексагональную структуру (пространственная группа $P3_1c$) [121].

4.3.1 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ядер ^7Li и ^{23}Na

Прыжковое движение катионов в $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ и $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ было исследовано с помощью ЯМР измерений на ядрах ^7Li и ^{23}Na . На рисунке 4.13 показано поведение скоростей спин-решеточной релаксации ^7Li и ^{23}Na , R_1^{Li} и R_1^{Na} , измеренных на резонансных частотах 28 МГц и 23 МГц, соответственно, вблизи точек фазовых переходов.

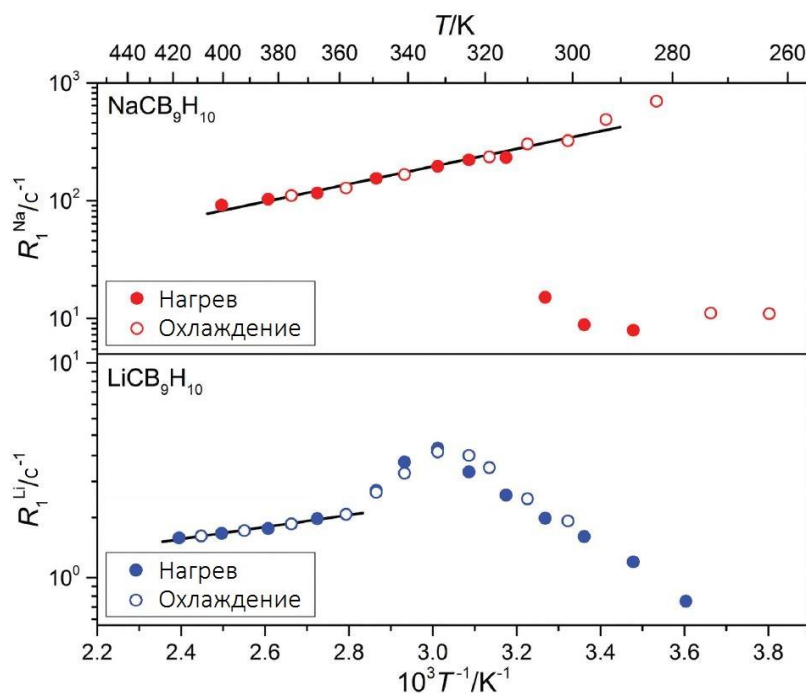


Рисунок 4.13. Скорости спин-решеточной релаксации ${}^7\text{Li}$ и ${}^{23}\text{Na}$ в зависимости от обратной температуры для $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ и $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$, измеренные на частотах 28 МГц и 23 МГц, соответственно, при нагреве и охлаждении. Сплошными линиями показаны аррениусовские аппроксимации данных в температурных интервалах 358 – 418 К ($\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$) и 293 – 401 К ($\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$).

В $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ скорость релаксации ${}^{23}\text{Na}$ демонстрирует скачок между 306 и 315 К при нагреве, сопровождающийся изменением знака температурной зависимости. Такое поведение указывает, что переход из низкотемпературной упорядоченной фазы в высокотемпературную разупорядоченную фазу приводит к резкому увеличению частоты перескоков катионов τ_d^{-1} . Похожее поведение R_1^{Na} , соответствующее “свертыванию” пика релаксации, было ранее обнаружено в $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ [4] и $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (см. параграф 4.1.1). На высокотемпературном склоне пика скорости релаксации R_1^{Na} должна быть пропорциональна τ_d . Таким образом, этот склон определяется энергией активации катионных перескоков в высокотемпературной фазе. Аррениусовская аппроксимация высокотемпературных данных дает величину энергии активации в 153 (7) мэВ. При охлаждении данные по $R_1^{\text{Na}}(T)$ свидетельствуют о том, что разупорядоченная фаза сохраняется, по крайней мере, до 283 К; это согласуется с данными по дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеновской дифракции [121].

В $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ скорость спин-решеточной релаксации ${}^7\text{Li}$ также изменяет знак температурной зависимости в районе 332 – 350 К. Однако, изменения R_1^{Li} вблизи фазового перехода в $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ не такие существенные, как изменения R_1^{Na} в $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ и имеют меньший гистерезис в районе фазового перехода, что согласуется с данными по дифференциальной сканирующей калориметрии [121]. Энергия активации, определенная из аррениусовской аппроксимации данных $R_1^{\text{Li}}(T)$ в высокотемпературной гексагональной фазе, составляет 55 (9) мэВ, то есть примерно треть от величины энергии активации в $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$. Как и в аналогичном случае с $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ и $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ [122], меньшая энергия активации в $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ может быть отнесена к меньшему примерно на 25% ионному радиусу Li^+ по сравнению с Na^+ [107]. В обоих образцах из-за “свертывания” пиков $R_1^{\text{Na}}(T)$ и $R_1^{\text{Li}}(T)$ мы не можем достоверно определить абсолютные величины τ_d^{-1} . Мы можем только заключить, что соответствующие частоты перескоков Na^+ и Li^+ превышают $\sim 1.5 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ и $\sim 2 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ выше точек фазовых переходов. Очень узкие линии ЯМР на ядрах ${}^7\text{Li}$ и ${}^{23}\text{Na}$, наблюдаемые в высокотемпературных фазах (менее 1 кГц для полной ширины на половине высоты) свидетельствуют о быстрой диффузии катионов на далекие расстояния.

4.3.2 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ядер ${}^1\text{H}$

Скорости спин-решеточной релаксации R_1^{H} , измеренные на резонансных частотах $\omega/2\pi = 14$ и 28 МГц в $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$, показаны на рисунке 4.14 в зависимости от обратной температуры. При $T < 278$ К измеренная скорость релаксации возрастает с ростом температуры и демонстрирует частотную зависимость. Такое поведение показывает, что в данном температурном диапазоне частота τ^{-1} реориентаций анионов ниже $\omega \sim 10^8 \text{ c}^{-1}$. В $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ максимум скорости релаксации не достигается, и в интервале от 278 К до 287 К мы наблюдаем резкое уменьшение R_1^{H} , сопровождающееся изменением знака температурной зависимости. Кроме того, измеренная скорость релаксации выше 287 К становится частотно независимой (рисунок 4.14).

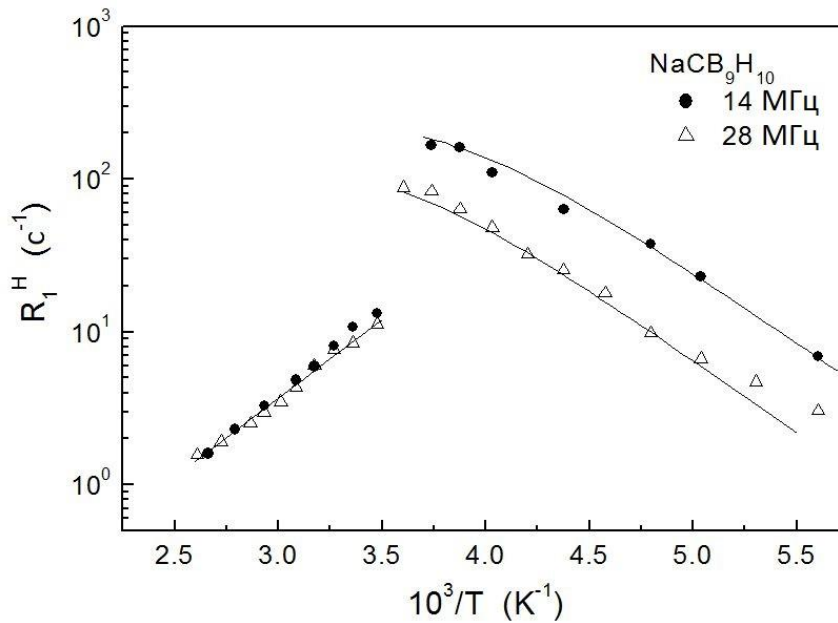


Рисунок 4.14. Скорости спин-решеточной релаксации протонов, измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ в зависимости от обратной температуры. Сплошной линией на левой части рисунка показана аппроксимация данных стандартной моделью в высокотемпературной фазе (287 – 376 К). Сплошными кривыми на правой части рисунка показана одновременная аппроксимация данных моделью с гауссовым распределением энергии активации в низкотемпературной фазе (179 – 278 К).

Такие особенности соответствуют “свернутому” максимуму $R_1^H(T)$ из-за резкого ускорения реориентаций анионов в точке фазового перехода. Интересно отметить, что фазовый переход, наблюдаемый на основе приведенных на рисунке 4.14 данных по $R_1^H(T)$ в режиме пошагового нагрева, происходит при более низкой температуре, чем фазовый переход, обнаруженный в ходе первоначального нагрева исходного образца $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ (306 – 315 К, как определено из измерений ЯМР на ядре ^{23}Na (смотри выше)). Это означает, что термическое циклирование через область перехода приводит к стабилизации высокотемпературной фазы $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ до более низких температур. Энергия активации для реориентаций в высокотемпературной фазе может быть определена непосредственно из наклона графика $\ln R_1^H$ от T^{-1} . Соответствующая оценка дает $E_a = 205$ мэВ. Однако, поскольку обычный максимум $R_1^H(T)$ не наблюдается, то для оценки абсолютных значений τ^{-1} ниже и выше точки фазового перехода требуются дополнительные предположения. Разумным предположением может быть

то, что амплитуда флуктуирующей части диполь-дипольных взаимодействий ядерных спинов ^1H в обеих фазах $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ такая же, как и в родственном соединении $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ (параграф 4.2). Такое допущение основано на том, что межатомные расстояния в анионе $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$ близки к расстояниям в анионе $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$. Используя это допущение, стандартную модель, связывающую R_1^{H} и τ^{-1} (2.25) и соотношение Аррениуса (2.23) с фиксированным значением $E_a = 205$ мэВ, мы получаем, что в высокотемпературной фазе $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ предэкспоненциальный множитель $\tau_0 = 5.7 \times 10^{-14}$ с, а частота перескоков Н чуть выше точки перехода составляет $\tau^{-1}(287 \text{ K}) = 4.6 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$.

В низкотемпературной фазе $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ наблюдаемая частотная зависимость R_1^{H} оказывается несколько слабее, чем зависимость ω^{-2} , предсказываемая стандартной теорией [90] для предела медленных движений. Это может указывать на присутствие некоторого распределения частот перескоков Н [95]. Простейшее приближение для описания данной ситуации основано на модели с гауссовым распределением энергий активации (2.29). Результаты такой аппроксимации экспериментальных данных в диапазоне 179 – 278 К показаны кривыми на рисунке 4.14. Соответствующие параметры движения: $E_a = 234$ мэВ, $\Delta E_a = 26$ мэВ и $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-12}$ с. Отметим, что ширина распределения оказалась довольно мала по сравнению со средней энергией активации. Из этих параметров мы можем найти наиболее вероятное значение частоты перескоков Н чуть ниже точки перехода: $\tau^{-1}(268 \text{ K}) = 3.9 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$. Данное значение на два порядка величины меньше, чем частота перескоков Н чуть выше точки перехода.

Поведение скоростей спин-решеточной релаксации протонов, измеренных на двух резонансных частотах в $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$, показано на рисунке 4.15. Данное поведение схоже с соответствующими результатами для $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$. В частности, в районе фазового перехода (между 332 К и 341 К) скорость релаксации в $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ обнаруживает резкое уменьшение, сопровождающееся изменением знака температурной зависимости R_1^{H} и исчезновением ее частотной зависимости.

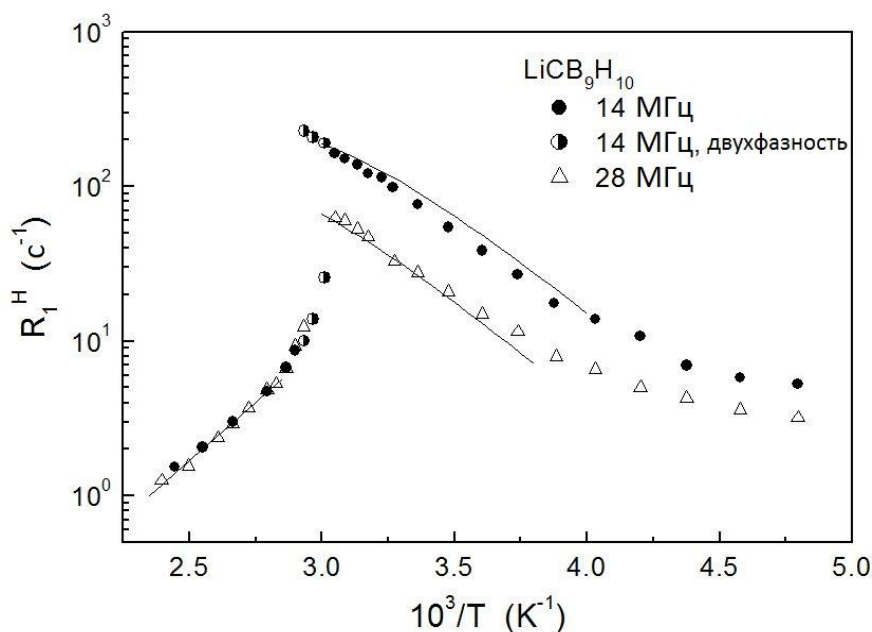


Рисунок 4.15. Скорости спин-решеточной релаксации протонов, измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ в зависимости от обратной температуры. Для данных на частоте 14 МГц точки в области перехода (332 – 341 К) соответствуют сосуществованию низкотемпературной и высокотемпературной фаз. Сплошной линией на левой части рисунка показана аппроксимация данных стандартной моделью в высокотемпературной фазе (349 – 418 К). Сплошными кривыми на правой части рисунка показана одновременная аппроксимация данных моделью с гауссовым распределением энергии активации в низкотемпературной фазе (258 – 332 К).

В узком переходном диапазоне наблюдается двухэкспоненциальное восстановление ядерной намагниченности, что согласуется с сосуществованием двух фаз с сильно различающейся реориентационной подвижностью. Такие особенности указывают на фазовый переход первого рода, сопровождающийся резким изменением τ^{-1} . Как можно увидеть из рисунка 4.15, вблизи 350 К происходит дополнительное изменение наклона данных $R_1^H(T)$. Такое поведение указывает на возможное присутствие промежуточной фазы $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$. Энергия активации реориентационного движения в высокотемпературной фазе, определенная по наклону графика зависимости $\ln R_1^H$ от T^{-1} в диапазоне 349 – 418 К, составляет 299 мэВ. Для оценки величин τ^{-1} в обеих фазах мы использовали те же самые приближения, что и для $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$. Параметры движения для высокотемпературной фазы $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$, полученные из аппроксимации: $\tau_0 = 5.4 \times 10^{-15}$ с и $\tau^{-1}(349 \text{ К}) = 8.8 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$. Для низкотемпературной фазы $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ была использована

модель с гауссовым распределением энергий активации, и соответствующая одновременная аппроксимация на двух частотах дает следующие параметры движения: $E_a = 302$ мэВ, $\Delta E_a = 26$ мэВ и $\tau_0 = 7.9 \times 10^{-13}$ с. Наиболее вероятное значение частоты перескоков Н чуть ниже точки перехода составляет $\tau^{-1}(336 \text{ К}) = 4.0 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$. Результаты аппроксимаций для низкотемпературной и высокотемпературной фаз $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ показаны на рисунке 4.15 сплошными линиями.

На рисунке 4.16 показаны температурные зависимости ширины линии ЯМР ^1H , Δ_{H} (полной ширины на половине высоты), для $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ и $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$. Для $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ существенное уменьшение величины Δ_{H} наблюдается вблизи 180 К. Такое поведение показывает, что вблизи 180 К частота реориентационных перескоков τ^{-1} в данном соединении становится близкой к ширине линии в "жесткой решетке", то есть достигает $\sim 10^5 \text{ с}^{-1}$. Другая (меньшая) "ступенька" $\Delta_{\text{H}}(T)$ наблюдается вблизи точки фазового перехода; это может быть связано с усреднением слабого диполь-дипольного взаимодействия $^1\text{H} - ^{23}\text{Na}$ из-за начала быстрой трансляционной диффузии Na^+ . При $T > 330 \text{ К}$ ширина линии достигает плато, что является типичным для локального движения Н (см. главу 2). Поведение $\Delta_{\text{H}}(T)$ в $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ напоминает соответствующее поведение в $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$. В частности, $\Delta_{\text{H}}(T)$ обнаруживает существенное уменьшение выше 200 К и меньшую "ступеньку" в области фазового перехода для $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ (рисунок 4.16).

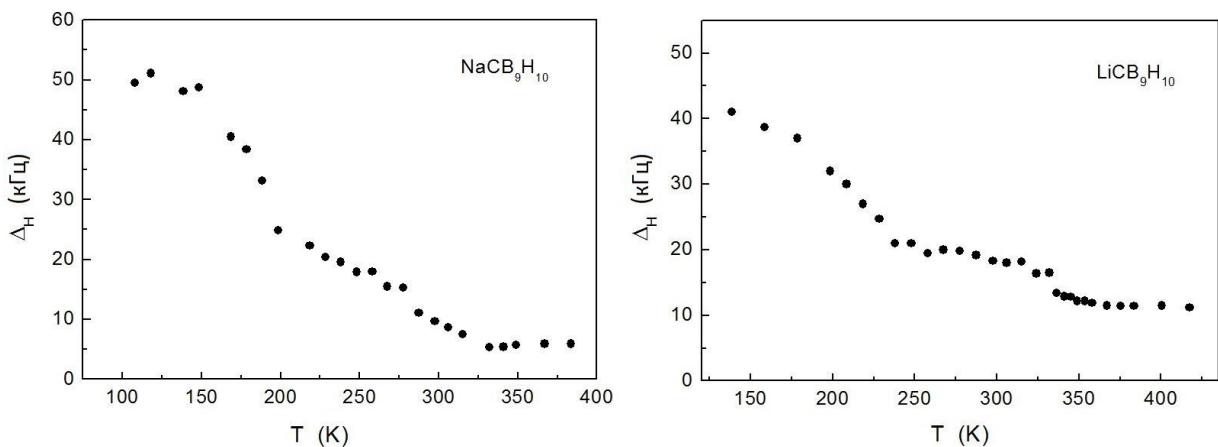


Рисунок 4.16. Температурные зависимости ширины (полной ширины на половине высоты) линий ЯМР ^1H , измеренных на частоте 28 МГц, для $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ и $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$.

4.4 Изучение атомного движения в $K_3(VH_4)(V_{12}H_{12})$

4.4.1 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ядер 1H

Результаты измерений спин-решеточной релаксации протонов представлены на рисунке 4.17. Данный рисунок показывает скорости спин-решеточной релаксации 1H , R_1^H , измеренные на двух резонансных частотах $\omega/2\pi$, в зависимости от обратной температуры. Как можно увидеть из рисунка, $R_1^H(T)$ обнаруживает два зависящих от частоты пика (вблизи 200 К и 390 К). Наблюдение двух максимумов $R_1^H(T)$ указывает на сосуществование двух типов перескоков Н с различными характерными частотами. Для более быстрого процесса соответствующий пик $R_1^H(T)$ возникает при низкой температуре. Два пика могут быть отнесены к различным типам реориентационного движения комплексных анионов, что является типичным для комплексных гидридов (параграф 1.2). Отметим, что положения пиков скорости релаксации в $K_3(VH_4)(V_{12}H_{12})$ отличаются от положений пиков в KVH_4 и в $K_2V_{12}H_{12}$. Действительно, пик $R_1^H(T)$ в KVH_4 наблюдается вблизи 120 К [38], а пик в $K_2V_{12}H_{12}$ наблюдается вблизи 490 К [30]. Таким образом, соединение со смешанными анионами $K_3(VH_4)(V_{12}H_{12})$ демонстрирует свою собственную динамику; это согласуется с представлениями о том, что параметры реориентационного движения очень сильно зависят от локального окружения соответствующих комплексных анионов [47]. Сравнение с результатами измерений скорости спин-решеточной релаксации ^{11}B (будет рассмотрено далее в параграфе 4.4.2) показывает, что низкотемпературный пик скорости релаксации протонов в $K_3(VH_4)(V_{12}H_{12})$ появляется из-за реориентационного движения групп VH_4 , а высокотемпературный пик может быть отнесен к реориентациям групп $V_{12}H_{12}$.

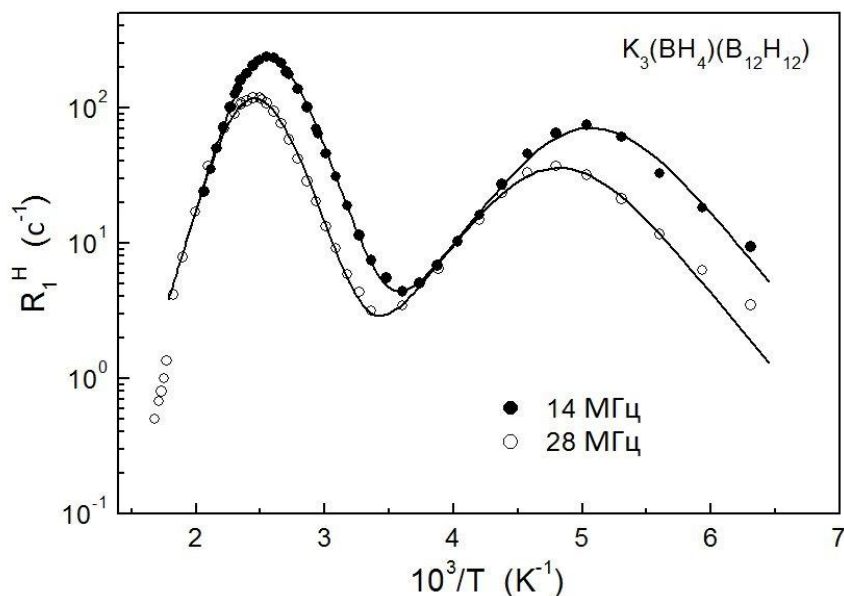


Рисунок 4.17. Скорости спин-решеточной релаксации, измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для $K_3(BH_4)(B_{12}H_{12})$ в зависимости от обратной температуры. Сплошными кривыми показана одновременная аппроксимация данных в температурном диапазоне 160 – 548 К двухпиковой моделью с гауссовым распределением энергий активации.

Для параметризации данных по спин-решеточной релаксации протонов с двумя пиками $R_1^H(T)$, мы использовали модель, основанную на двух сосуществующих процессах движения атомов Н с частотами перескоков τ_i^{-1} ($i = 1, 2$), принимая, что $i = 1$ соответствует более быстрому процессу (приводящему к пику R_1^H при низкой температуре), а $i = 2$ – более медленному. Более подробное рассмотрение данных на рисунке 4.17 выявило некоторые отклонения от поведения, предсказываемого стандартной теорией [90]. Во-первых, для обоих пиков скорости релаксации высокотемпературный склон оказался немного круче, чем низкотемпературный склон. Во-вторых, на низкотемпературном склоне каждого пика частотная зависимость R_i^H оказалась слабее, чем ожидаемая зависимость ω^{-2} . Такие особенности указывают на присутствие распределения частот перескоков τ_i^{-1} . Простейшее приближение, учитывающее такое распределение, основано на модели с гауссовым распределением энергии активации [95]. Параметрами данной модели являются предэкспоненциальные факторы τ_{0i} , средние энергии активации E_{ai} , ширины распределений (дисперсий) ΔE_{ai} и амплитудные факторы ΔM_i , отражающие величину флуктуирующей ча-

сти диполь-дипольного взаимодействия между ядерными спинами для i -ого типа движения. Предполагая, что измеренная скорость релаксации является суммой R_i^H для двух процессов, мы искали набор параметров, дающий наилучшее описание экспериментальных данных на двух резонансных частотах одновременно. Результаты такой одновременной аппроксимации показаны сплошными кривыми на рисунке 4.17. Можно увидеть, что модель дает хорошее описание экспериментальных данных на всем температурном диапазоне 160 – 548 К. Соответствующие параметры движения $\tau_{01} = 1.1 \times 10^{-14}$ с, $E_{a1} = 236$ мэВ и $\Delta E_{a1} = 9$ мэВ (для более быстрого процесса), и $\tau_{02} = 2.4 \times 10^{-16}$ с, $E_{a2} = 594$ мэВ и $\Delta E_{a2} = 31$ мэВ (для медленного процесса). Отметим, что величина E_{a2} примерно в 2.5 раза больше, чем величина E_{a1} . Для обоих процессов движения ширины распределения энергий активации оказались довольно малы ($\sim 4\%$ и $\sim 5\%$ от соответствующих средних энергий активации).

Из рисунка 4.17 можно также увидеть, что скорости релаксации протонов в температурном диапазоне 564 – 595 К (пять высокотемпературных точек на рисунке 4.17) лежат ниже продолжения высокотемпературного склона, описанного двухпиковой моделью. Этот небольшой спад скорости релаксации соответствует фазовому переходу, наблюдаемому в $K_3(BH_4)(B_{12}H_{12})$ вблизи 560 К. Поскольку на высокотемпературном склоне пика величина скорости релаксации R_i^H пропорциональна τ , обнаруженный спад R_i^H должен соответствовать возрастанию частоты реориентационных перескоков в высокотемпературной фазе. Отметим, что фазовый переход в ориентационно разупорядоченную фазу, как правило, сопровождается возрастанием частоты реориентационных перескоков [30, 38, 123].

Эволюция спектра ЯМР 1H , измеренного на частоте 28 МГц, с температурой показана на рисунке 4.18. В нашем случае присутствует, по крайней мере, два сосуществующих процесса реориентационного движения с различными частотами; поэтому некоторые спектры выглядят как суперпозиции двух линий различной ширины (рисунок 4.18).

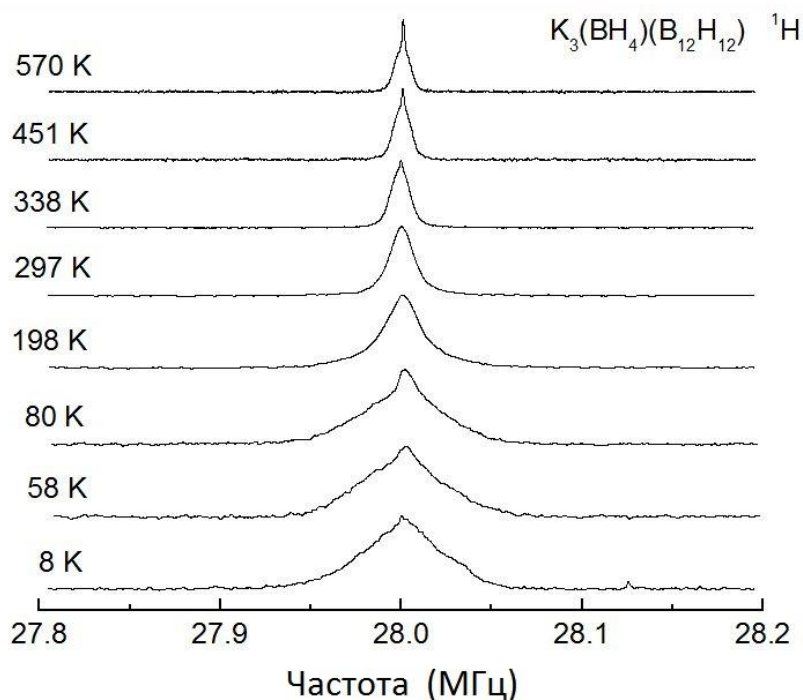


Рисунок 4.18. Эволюция спектра ЯМР ^1H для $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ с температурой.

Температурная зависимость полной ширины на половине высоты, Δ_{H} , спектра ЯМР ^1H показана на рисунке 4.19. Как можно увидеть из рисунка 4.19, температурная зависимость Δ_{H} обнаруживает две больших “ступеньки”, вблизи 80 К и вблизи 250 К. Каждая “ступенька” может быть отнесена к какому-либо типу перескоков Н. Следует отметить, что для каждого типа движения “ступенька” $\Delta_{\text{H}}(T)$ должна наблюдаться при существенно меньшей температуре, чем соответствующий пик $R_i^{\text{H}}(T)$, поскольку “ступенька” соответствует частоте перескоков порядка 10^5 c^{-1} , а пик $R_i^{\text{H}}(T)$ соответствует частоте перескоков порядка 10^8 c^{-1} . Учитывая это, низкотемпературная “ступенька” $\Delta_{\text{H}}(T)$ может быть отнесена к более быстрому процессу перескоков (реориентациям BH_4), а высокотемпературная – к медленному (реориентациям $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$). Малая “ступенька” $\Delta_{\text{H}}(T)$ вблизи 320 К (рисунок 4.19) может быть связана с остаточной фазой $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, поскольку в данной фазе сужение линии ЯМР ^1H происходит именно в этом температурном интервале [30]. Отметим, что нагревание образца $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ выше 600 К приводит к появлению очень узкой компоненты в спектре ЯМР ^1H , причем эта узкая компонента сохраняется и после охлаждения образца до комнатной температуры.

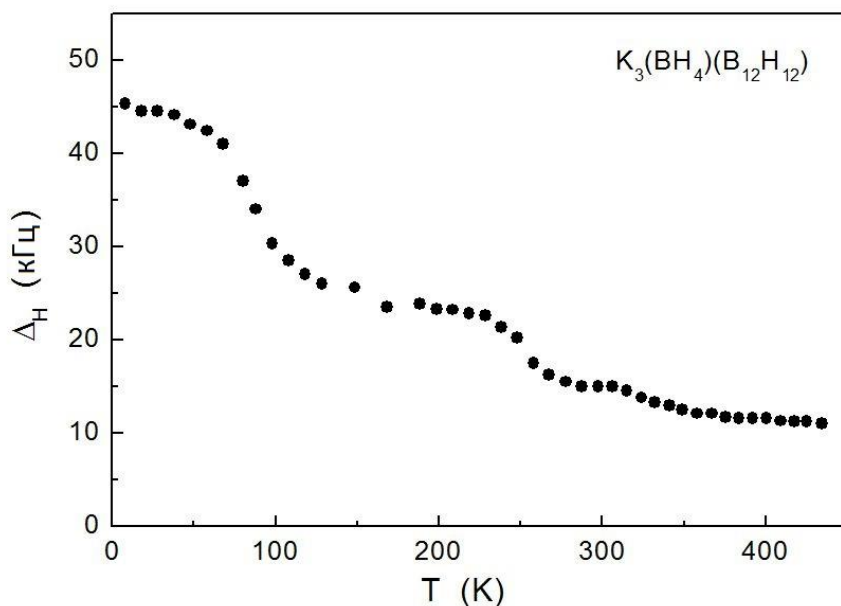


Рисунок 4.19. Температурная зависимость ширины (полная ширина на половине высоты) спектра ЯМР ^1H , измеренного на частоте 28 МГц, для $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$.

Как и в случае с $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ [55], такое поведение может указывать на начало медленного разложения. Из-за данной необратимости мы не проводили систематических ЯМР-исследований выше 595 К.

4.4.2 Скорости спин-решеточной релаксации на ядре ^{11}B

Чтобы различить реориентации групп BH_4 и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ в $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$, мы можем использовать результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации ^{11}B , R_1^B . Как отмечалось ранее [30], амплитуда пика $R_1^B(T)$ за счет реориентаций $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ определяется значительными флуктуациями электрического квадрупольного взаимодействия ядер ^{11}B ; эта амплитуда должна быть существенно выше, чем амплитуда пика $R_1^B(T)$ за счет реориентаций BH_4 , поскольку для последних флуктуации квадрупольного взаимодействия малы. Результаты наших измерений скорости спин-решеточной релаксации ^{11}B для $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ показаны на рисунке 4.20. Следует отметить, что при $T < 350$ К восстановление ядерной намагниченности ^{11}B отклоняется от экспоненциального поведения. Причины такой неэкспоненциальной релаксации могут быть

связаны с ненулевым электрическим квадрупольным моментом ядра ^{11}B [90] и с присутствием неэквивалентных ядер ^{11}B , релаксирующих с разными скоростями. Релаксационные кривые при $T < 350$ К могут быть хорошо аппроксимированы суммой из двух экспоненциальных компонент. В высокотемпературной области ($T > 350$ К), наблюдаемая релаксация ^{11}B становится почти экспоненциальной. Скорости спин-решеточной релаксации ^{11}B , показанные на рисунке 4.20, соответствуют быстрой экспоненциальной компоненте при $T < 350$ К и одной экспоненте при $T > 350$ К. Сравнение рисунков 4.17 и 4.20 показывает, что пики релаксации ^{11}B наблюдаются вблизи тех же температур, что и соответствующие пики релаксации ^1H . Таким образом, низкотемпературный и высокотемпературный пики $R_1^B(T)$ обусловлены теми же быстрым и медленным процессами реориентаций, что и соответствующие пики $R_1^H(T)$. Большая амплитуда высокотемпературного пика $R_1^B(T)$ свидетельствует о том, что основной вклад в данный пик вносят реориентации анионов $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Поэтому малый низкотемпературный пик $R_1^B(T)$ следует отнести к реориентациям анионов $[\text{BH}_4]^-$.

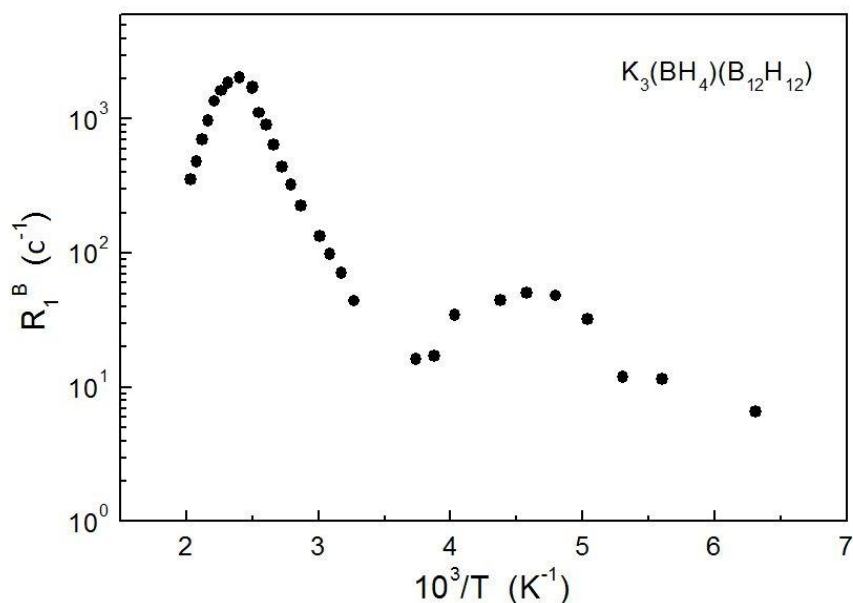


Рисунок 4.20. Скорости спин-решеточной релаксации ^{11}B , измеренные на частоте 28 МГц, для $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ в зависимости от обратной температуры. При $T > 350$ К представленные точки соответствуют экспоненциальной аппроксимации продольной релаксации ^{11}B , а при $T < 350$ К они соответствуют быстрой компоненте двухэкспоненциальной релаксации.

4.5 Выводы

В данной главе получены следующие основные результаты:

- Определены параметры реориентационного движения комплексных анионов и диффузионного движения катионов щелочных металлов в клозоборате $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и карбо-замещенных клозо-боратах $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ и $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$. Обнаружено, что структурные фазовые переходы типа порядок-беспорядок во всех этих соединениях сопровождаются резким увеличением (на 2-3 порядка величины) частоты реориентаций комплексных анионов и резким ускорением трансляционной диффузии катионов Li^+ и Na^+ .
- Замещение одного атома бора на атом углерода в комплексных анионах ($[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-} \rightarrow [\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-} \rightarrow [\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$) приводит к понижению точек фазовых переходов порядок-беспорядок в клозо-боратах до температур, близких к комнатной, что делает неупорядоченные фазы карбо-замещенных клозо-боратов перспективными для использования в качестве твердых электролитов в электрохимических источниках тока.
- Определены температурные зависимости частот реориентационных перекоков комплексных анионов $[\text{BH}_4]^-$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^-$ в соединении $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ со смешанными анионами. Установлено, что для каждого из анионов в $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ частоты реориентаций значительно отличаются от соответствующих частот в KBH_4 и $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. Этот результат свидетельствует о том, что параметры реориентационного движения анионов сильно зависят от структуры их ближайшего окружения.

Глава 5 Атомное движение в амид-иодиде лития $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$

В данной главе приведены результаты исследований атомного движения в амид-иодиде лития $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$, имеющем значительную ионную проводимость. Отдельно рассматривается механизм диффузии ионов лития, а также факторы, влияющие на подвижность ионов лития в данном соединении.

Материалы данной главы опубликованы в работах [A4, A13].

5.1 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ядер ${}^7\text{Li}$

Исследования структурных свойств и ионной проводимости системы $\text{LiNH}_2\text{--LiI}$ показали, что комплексный гидрид со смешанными анионами $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ обнаруживает удельную электропроводность по ионам лития 1.7×10^{-5} См/см при 300 К, что на несколько порядков величины больше проводимости как в LiNH_2 , так и в LiI [124]. Кристаллическая структура $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ гексагональная (пространственная группа $P6_3mc$) [124]; структура имеет две кристаллографически неэквивалентных позиции Li , обе из которых полностью заняты. Образец также содержит непрореагировавший LiNH_2 в качестве малой примесной фазы (8 вес. %).

Эволюция полученного спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ ($\omega/2\pi = 28$ МГц) в зависимости от температуры приведена на рисунке 5.1. При низких температурах спектр довольно широкий и включает в себя характерные “крылья”, которые могут быть связаны с неразрешенными квадрупольными сателлитами. С увеличением температуры спектр ЯМР ${}^7\text{Li}$ обнаруживает сильное сужение. Температурная зависимость ширины линии ЯМР ${}^7\text{Li}$, $\Delta\nu_{\text{Li}}$, показана на рисунке 5.2. Такое поведение $\Delta\nu_{\text{Li}}(T)$ является типичным для систем с термически активированным атомным движением (см. параграф 2.1.1).

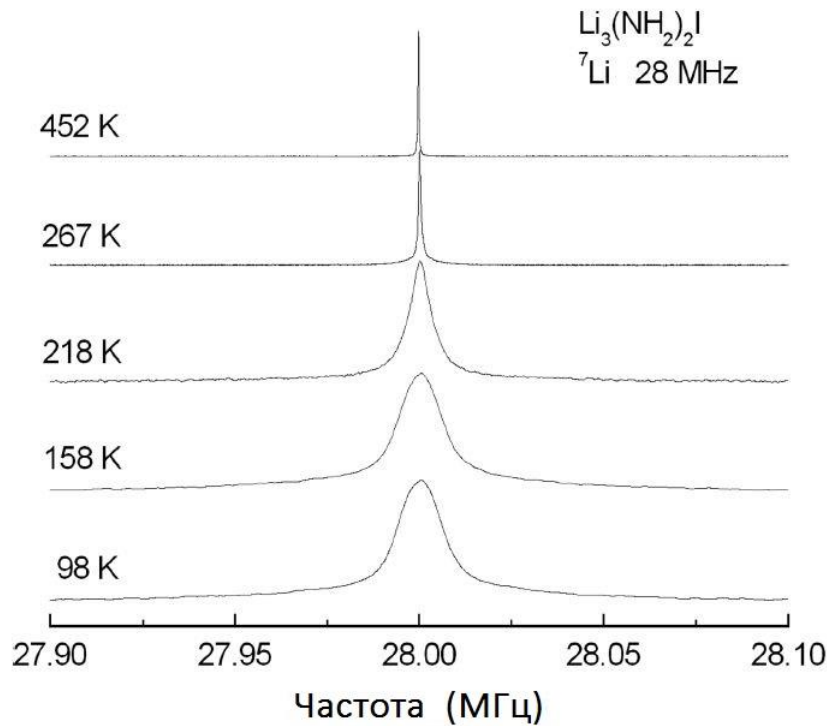


Рисунок 5.1. Эволюция спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ для $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ с температурой.

Как можно видеть из рисунка 5.2, частота перескоков Li^+ достигает $\sim 10^4 \text{ c}^{-1}$ вблизи 200 К. В области высокотемпературного плато значение $\Delta\nu_{\text{Li}}$ очень мало ($\sim 0.35 \text{ кГц}$). Это значение намного меньше, чем ожидаемая ширина линии ($\sim 8.0 \text{ кГц}$) для дипольного вклада ${}^7\text{Li} - {}^7\text{Li}$ во второй момент “жесткой решетки” для $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$. Следовательно, диполь-дипольное взаимодействие ${}^7\text{Li} - {}^7\text{Li}$ должно быть усреднено в области высокотемпературного плато; такая ситуация может возникать только в случае диффузии ионов лития на далекие расстояния. Отметим, что сильное сужение линии ЯМР ${}^7\text{Li}$ в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ наблюдается при довольно низкой температуре ($\sim 210 \text{ К}$). Это свидетельствует о высокой диффузионной подвижности Li^+ и согласуется с высокой проводимостью по ионам лития [124]. Резкое сужение линии ЯМР ${}^7\text{Li}$ при близких температурах наблюдалось в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ [53] и Li_7PSe_6 [125], а недавно такое сужение было обнаружено при еще более низких температурах в $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ [126], $\text{Li}_6\text{PSe}_5\text{Cl}$ и $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ [127]. В большинстве других исследованных твердотельных ионных проводников по ионам лития (таких как Li_3N , LiNbO_3 , Li_xTiSe_2 и алюмосиликаты лития [128, 129]) сужение линии ЯМР ${}^7\text{Li}$ наблюдается при более высоких температурах.

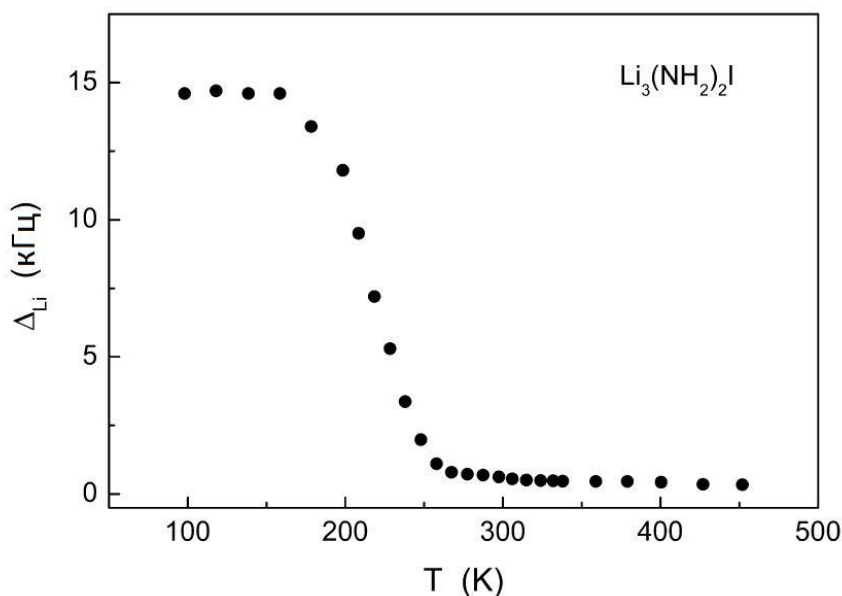


Рисунок 5.2. Температурная зависимость ширины (полной ширины на половине высоты) линии ЯМР ${}^7\text{Li}$, измеренная на частоте 28 МГц, для $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$.

На рисунке 5.3 показаны скорости спин-решеточной релаксации ${}^7\text{Li}$, R_1^{Li} , измеренные на двух резонансных частотах, в зависимости от обратной температуры. Как можно видеть из рисунка, $R_1^{\text{Li}}(T)$ обнаруживает зависящий от частоты пик вблизи комнатной температуры. Вполне естественно предположить, что пик возникает из-за того же процесса диффузии Li^+ , который ответственен за сужение линии в области низких температур. Амплитуда пика определяется силой взаимодействий (квадрупольного и/или диполь-дипольного), которые флуктуируют из-за прыжкового атомного движения. Обнаруженная амплитуда пика $R_1^{\text{Li}}(T)$ в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ намного больше, чем в других комплексных гидридах (таких как LiBH_4 [2, 72, 116], твердые растворы $\text{LiBH}_4\text{--LiI}$ [51, 71], и $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ [53]) и выше, чем ожидается от вклада диполь-дипольных взаимодействий спинов ${}^7\text{Li}$. Отсюда мы можем заключить, что пик $R_1^{\text{Li}}(T)$ в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ определяется флуктуациями квадрупольного взаимодействия. Прежде чем обсуждать пик $R_1^{\text{Li}}(T)$ более подробно, рассмотрим возможное влияние непрореагировавшего соединения LiNH_2 , которое присутствует в нашем образце в качестве малой примесной фазы (см. выше).

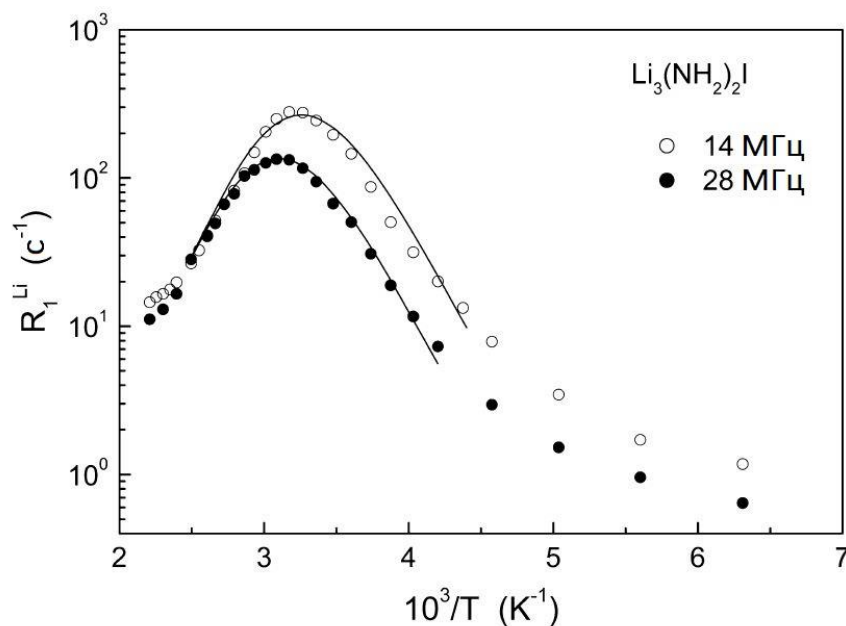


Рисунок 5.3. Скорости спин-решеточной релаксации ${}^7\text{Li}$, измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация данных моделью с гауссовым распределением энергии активации в области 228 – 401 К.

Мы обнаружили, что времена спин-решеточной релаксации ${}^7\text{Li}$ в LiNH_2 намного больше, чем в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$. Поэтому примесная фаза остается практически невидимой на временной шкале наших ЯМР-экспериментов. Такая особенность связана с низкой атомной подвижностью в LiNH_2 , что подтверждается и низкой ионной проводимостью в данном соединении [124].

Отметим, что поведение экспериментальных данных по $R_1^{\text{Li}}(T)$, описываемое в рамках стандартной теории ядерной спин-решеточной релаксации за счет атомного движения (параграф 2.1.2), соответствует случаю трехмерной диффузии. В случае низкоразмерной (квазиодномерной или квазидвумерной) диффузии частотная зависимость R_1^{Li} сохраняется даже в пределе быстрого движения [126]. Как можно увидеть из рисунка 5.3, для $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ частотная зависимость R_1^{Li} исчезает уже при температурах чуть выше пика; это позволяет сделать вывод, что в данном соединении наблюдается трехмерная диффузия лития. Вторичное появление некоторой частотной зависимости данных по R_1^{Li} при $T > 400$ К требует отдельного рассмотрения; этот вопрос будет обсуждаться в параграфе 5.2. Более детальное изучение экспериментальных данных показывает, что

высокотемпературный склон на рисунке 5.3 немного круче, чем низкотемпературный, а частотная зависимость R_1^{Li} на низкотемпературном склоне слабее, чем ожидаемая зависимость ω^{-2} . Эти особенности указывают на присутствие некоторого распределения значений τ_d^{-1} [95]. Существование подобного распределения в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ можно ожидать, поскольку ионы лития в данном соединении занимают два типа позиций с несколько различающимися локальными окружениями. Простейший подход, учитывающий распределение частот перескоков, основан на модели с гауссовым распределением энергий активации [95]. В такой модели скорость спин-решеточной релаксации выражается уравнением (2.27), где $G(E_a^d, E_a^d, \Delta E_a^d)$ является гауссовым распределением, центрированным на E_a^d с дисперсией ΔE_a^d , а $R_1^{\text{Li}}(E_a^d)$ определяется стандартной теорией [90]

$$R_1^{\text{Li}}(E_a^d) = \frac{\Delta M_Q}{\omega} \left[\frac{y}{1+y^2} + \frac{4y}{1+4y^2} \right] \quad (5.1)$$

где $y = \omega\tau_d$, величины τ_d^{-1} и E_a^d связаны уравнением (2.21), а ΔM_Q является амплитудным множителем, пропорциональным квадрату электрического квадрупольного момента ${}^7\text{Li}$ и квадрату флуктуирующей части градиента электрического поля (ГЭП) на позициях Li. Параметрами данной модели являются ΔM_Q , τ_{d0} , E_a^d , и ΔE_a^d . Эти параметры варьировались для наилучшей аппроксимации данных по $R_1^{\text{Li}}(T)$ в области 228 – 401 К на двух частотах одновременно. Результаты такой одновременной аппроксимации показаны сплошными линиями на рисунке 5.3; соответствующие параметры движения: $E_a^d = 0.38 \pm 0.01$ эВ, $\Delta E_a^d = 0.023 \pm 0.006$ эВ, и $\tau_{d0} = (3.5 \pm 0.5) \times 10^{-15}$ с. Отметим, что значение ΔE_a^d довольно мало ($\sim 6\%$ от E_a^d), то есть ширина распределения невелика по сравнению с центральным значением энергии активации.

5.2 Спектры ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ядер ^1H

Температурная зависимость ширины линии ЯМР ^1H , $\Delta\nu_{\text{H}}$, показана на рисунке 5.4. Можно увидеть, что температурная зависимость $\Delta\nu_{\text{H}}$ обнаруживает две “ступеньки”, что указывает на присутствие двух процессов движения с сильно различающимися характеристическими частотами перескоков. Низкотемпературная “ступенька” $\Delta\nu_{\text{H}}(T)$ обнаружена в той же температурной области, что и “ступенька” $\Delta\nu_{\text{Li}}(T)$ (см. рисунок 5.2). Следовательно, более быстрый процесс движения, ведущий к сужению линии ЯМР ^1H , может быть связан с перескоками Li^+ . Действительно, вклад взаимодействия $^1\text{H} - ^7\text{Li}$ в дипольный второй момент ^1H в “жесткой решетке”, M_{HLi} , рассчитанный для структуры $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$, довольно велик ($M_{\text{HLi}} \approx 6.1 \times 10^9 \text{ c}^{-2}$, что соответствует ширине гауссовой линии 29 кГц). Таким образом, из-за сильного диполь-дипольного взаимодействия $^1\text{H} - ^7\text{Li}$ в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ одних диффузионных перескоков ионов Li^+ достаточно для объяснения низкотемпературной “ступеньки” $\Delta\nu_{\text{H}}(T)$. Отметим, что вклады $^1\text{H} - ^{127}\text{I}$ и $^7\text{Li} - ^{127}\text{I}$ во вторые моменты в “жесткой решетке” для ядер ^1H и ^7Li , рассчитанные для структуры $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ ($7.5 \times 10^7 \text{ c}^{-2}$ и $2.0 \times 10^7 \text{ c}^{-2}$, соответственно) гораздо меньше, чем соответствующие вклады $^1\text{H} - ^7\text{Li}$ и $^7\text{Li} - ^1\text{H}$. Высокотемпературную “ступеньку” $\Delta\nu_{\text{H}}(T)$ следует отнести к другому (медленному) процессу движения. Возможными кандидатами для такого медленного процесса являются реориентации групп NH_2 и трансляционная диффузия групп NH_2 . Следует отметить, что трансляционная диффузия комплексных анионных групп ранее наблюдалась с помощью ЯМР в твердых фазах LiBH_4 (группы BH_4) [37, 116] и KAlH_4 (группы AlH_4) [117]. Если группы NH_2 в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ обнаруживают только быстрые реориентации и не участвуют в трансляционной диффузии на частотной шкале $10^4 - 10^5 \text{ c}^{-1}$, то ожидаемую ширину линии ЯМР ^1H можно оценить, используя тот же подход, что и в работе [117].

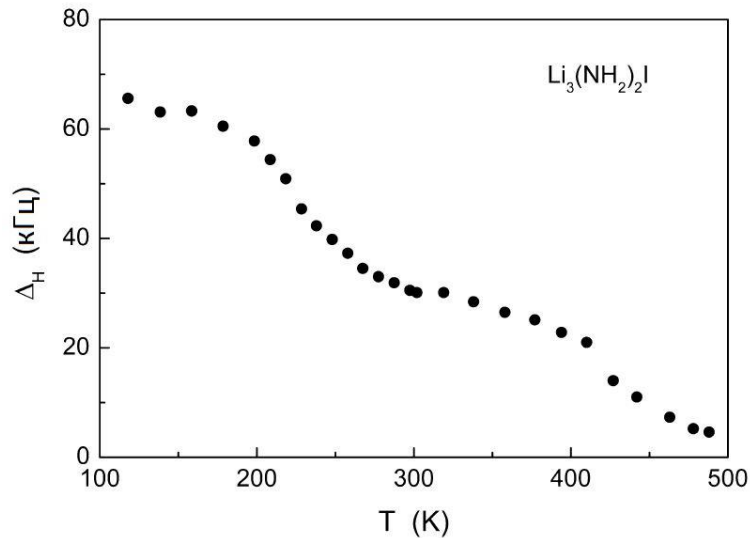


Рисунок 5.4. Температурная зависимость ширины (полная ширина на половине высоты) линии ЯМР ^1H , измеренная на 28 МГц, для $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$.

Такой подход заключается в том, что быстрые реориентации усредняют диполь-дипольные взаимодействия $^1\text{H} - ^1\text{H}$ внутри групп NH_2 (“внутримолекулярные” взаимодействия), но не усредняют взаимодействия $^1\text{H} - ^1\text{H}$ между различными группами NH_2 (“межмолекулярное” взаимодействие). Для вычисления “межмолекулярного” вклада в дипольный второй момент все ядерные спины в удаленных группах NH_2 можно поместить в центральное (N) положение. Наши расчеты данного “межмолекулярного” вклада во второй момент $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ дали результат $1.5 \times 10^9 \text{ c}^{-2}$, что для гауссовой линии соответствует ширине линии 14.6 кГц. Так как наблюдаемая ширина линии $\Delta\nu_{\text{H}}$ на верхней границе нашего экспериментального температурного диапазона ($\Delta\nu_{\text{H}} = 4.6 \text{ кГц}$ при 488 К) значительно меньше, чем данное расчетное значение, мы можем заключить, что высокотемпературное сужение линии возникает вследствие трансляционной диффузии групп NH_2 .

На рисунке 5.5 показано поведение скоростей спин-решеточной релаксации ^1H , R_1^{H} , на трех резонансных частотах в зависимости от обратной температуры. Частотно зависимый пик $R_1^{\text{H}}(T)$ наблюдается в той же температурной области, что и пик $R_1^{\text{Li}}(T)$. Поэтому пик скорости релаксации ^1H , вероятно, возникает из-за того же процесса движения (перескоки Li^+), что и пик скорости релаксации ^7Li .

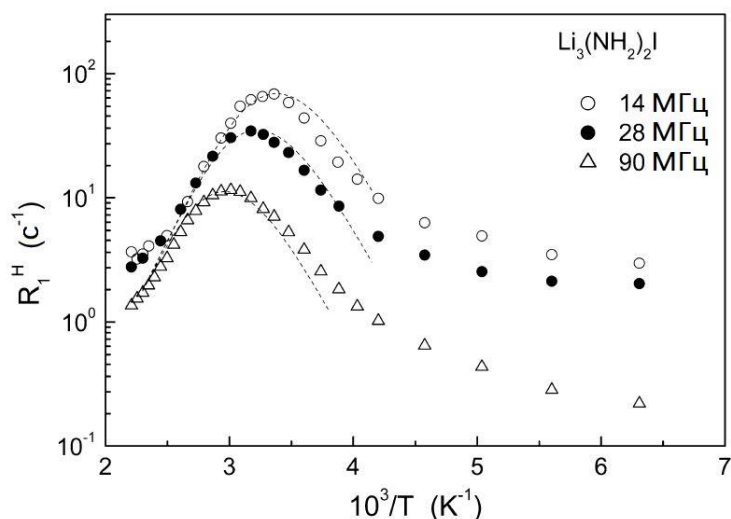


Рисунок 5.5. Скорости спин-решеточной релаксации протонов, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ в зависимости от обратной температуры. Пунктирными линиями показан расчетный диполь-дипольный вклад $^1\text{H} - ^7\text{Li}$ с использованием параметров движения ионов Li , полученных из данных по релаксации ^7Li .

Важно выяснить, достаточно ли сильно диполь-дипольное взаимодействие $^1\text{H} - ^7\text{Li}$, чтобы описать наблюдаемую амплитуду пика $R_1^{\text{H}}(T)$. Например, для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ было обнаружено [53], что амплитуда пика $R_1^{\text{H}}(T)$ вблизи комнатной температуры слишком велика, чтобы быть описанной только перескоками Li^+ ; поэтому данный пик можно объяснить только совместным эффектом реориентаций BH_4 и перескоков Li^+ , происходящих на одной частотной шкале. В случае с $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ наши оценки показали, что наблюдаемая амплитуда пика $R_1^{\text{H}}(T)$ может быть объяснена только диполь-дипольным взаимодействием $^1\text{H} - ^7\text{Li}$ в данном соединении. Поэтому, в отличие от $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, для $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ нет необходимости привлекать какие-либо реориентационные процессы анионов для описания пика скорости релаксации ^1H , обусловленного диффузией Li^+ . Чтобы продемонстрировать это более ясно, мы попытались описать данные по $R_1^{\text{H}}(T)$ в области пика, используя набор параметров движения Li , полученный из анализа скоростей релаксации ^7Li (см. выше). Модель расчетов была основана на выражении Бломбергера-Парселла-Паунда (БПП) [93] для дипольного вклада $^1\text{H} - ^7\text{Li}$ в скорость спин-решеточной релаксации, соотношении Аррениуса (2.21) и гауссовом распределении энергий активации (2.27). Параметры движения для Li^+ (τ_{d0} , E_a^{d} и ΔE_a^{d}) были зафиксированы и соответствовали значениям,

полученным ранее из анализа скоростей релаксации ${}^7\text{Li}$. Поэтому единственным параметром данной модели был амплитудный множитель, представленный флуктуирующим вкладом ${}^1\text{H} - {}^7\text{Li}$ дипольного второго момента ΔM_{HLi} . Результаты описания данной моделью в температурной области 240 – 430 К показаны пунктирными линиями на рисунке 5.5. Как можно видеть из данного рисунка, удовлетворительное описание данных по скорости релаксации ${}^1\text{H}$ в области пика на трех частотах может быть достигнуто с использованием параметров движения диффузии Li^+ ; соответствующее значение ΔM_{HLi} составляет $3.6 \times 10^9 \text{ c}^{-2}$, что близко к рассчитанному значению M_{HLi} в “жесткой решетке” (см. выше). Как и в случае с релаксацией ${}^7\text{Li}$, оказалось, что времена спин-решеточной релаксации ${}^1\text{H}$ в чистом LiNH_2 намного больше, чем в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$. Поэтому примесная фаза LiNH_2 остается практически невидимой на временной шкале наших экспериментов.

Повторное появление частотной зависимости (рисунок 5.5) выше 400 К является признаком присутствия дополнительного (медленного) процесса движения. Это тот же самый процесс, который отвечает за высокотемпературную “ступеньку” в ширине линии $\Delta \nu_{\text{H}}$. Данный процесс также обуславливает повторное появление частотной зависимости скорости спин-решеточной релаксации ${}^7\text{Li}$ (рисунок 5.3) на высокотемпературном конце нашего экспериментального диапазона. Однако частота диффузионных перескоков групп NH_2 остается намного ниже, чем 10^8 c^{-1} вплоть до 460 К; поэтому дополнительный максимум скорости релаксации не наблюдается.

5.3 Обсуждение механизма диффузии катионов лития и оценка удельной ионной электропроводности

Резюмируя результаты наших ЯМР исследований на ядрах ${}^7\text{Li}$ и ${}^1\text{H}$, мы можем заключить, что высокая подвижность катионов Li^+ в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ не связана с реориентациями групп NH_2 . В этом отношении механизм подвижности Li^+ в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ отличается от соответствующего механизма в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, где

прыжковое движение Li^+ и определенный тип реориентаций BH_4 наблюдаются на одной частотной шкале [53]. Это позволяет сделать вывод, что перескоки Li^+ в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ могут быть связаны с реориентациями BH_4 . Еще одним фактором, способствующим быстрой диффузии Li^+ в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, является высокая концентрация вакансий в литиевой подрешетке [75]. Разумно предполагать, что высокая подвижность Li^+ в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ связана со структурными особенностями данного соединения [124]. Структура литиевой подрешетки в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ показана на рисунке 5.6. Как можно видеть из рисунка, кристаллографически неэквивалентные позиции Li (Li1 и Li2) образуют чередующиеся слои перпендикулярные оси c . И атомы Li1 , и атомы Li2 тетраэдрически координированы тремя атомами азота и одним атомом йода. Следует отметить, что литиевая подрешетка характеризуется довольно короткими расстояниями $\text{Li} - \text{Li}$. Например, каждый атом Li1 имеет двух ближайших соседей Li1 (в той же плоскости) на расстоянии 2.28 \AA и одного ближайшего соседа Li2 (в соседней плоскости) на расстоянии 2.39 \AA . Малая разница между расстояниями до ближайших соседей $\text{Li1} - \text{Li1}$ и $\text{Li1} - \text{Li2}$ согласуется с нашим выводом (см. параграф 5.1) о том, что диффузия Li^+ в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ является трехмерной. Поскольку позиции Li1 и Li2 полностью заняты, важную роль в подвижности Li^+ в решетке могут играть междоузлия. Структурный анализ $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ выявил три типа междоузлий большого объема между тетраэдрами N_3I (позиции $2b$ и два типа позиций $6c$), которые могут служить промежуточными позициями в процессе диффузии Li^+ [124]. Эти междоузлия также показаны на рисунке 5.6. Они располагаются немного вне плоскостей Li и достаточно близко к позициям Li (например, расстояния от междоузельной позиции $6c$ до ближайших позиций Li находятся в пределах $2.23 - 2.62 \text{ \AA}$).

Если пренебречь корреляциями в прыжковом движении Li^+ , коэффициент трансляционной диффузии D ионов лития может быть оценен как $D = (L^2 \tau_d^{-1} / 6)$, где L – длина элементарного перескока. Грубая оценка частоты перескоков Li в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ может быть получена при температуре максимума R_1^{Li} ($\sim 310 \text{ K}$ на 14 МГц); она дает $\tau_d^{-1}(310 \text{ K}) = 8.8 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$.

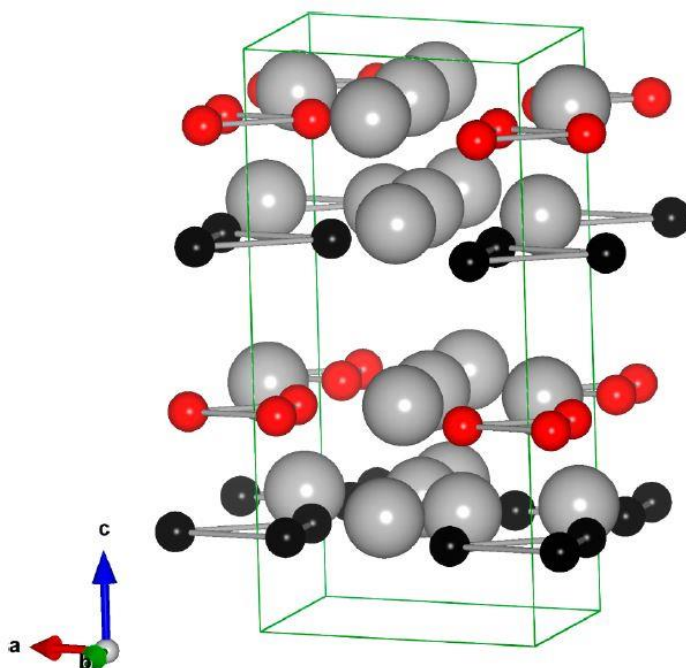


Рис. 5.6. Литиевая подрешетка $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$. Красные сферы: позиции Li1; черные сферы: позиции Li2; большие серые сферы: междоузлия, которые могут выступать в качестве промежуточных позиций при диффузии Li^+ . Линии соединяют положения ближайших соседей в литиевых плоскостях.

Если в качестве L использовать расстояние между ближайшими соседями Li1 – Li2 (2.39 \AA), получаем $D(310 \text{ K}) \approx 8.4 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. Данное значение в 6 раз меньше, чем коэффициент диффузии в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ при комнатной температуре [53]. Однако, плотность n носителей заряда в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ ($2.39 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$) примерно в 5 раз выше, чем в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ ($4.88 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Поскольку ионная удельная электропроводность должна быть пропорциональна произведению nD (см., например, работу [2]), можно ожидать, что теоретические ионные удельные электропроводности в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ и $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ близки друг к другу. Измеренные при комнатной температуре удельные электропроводности по ионам лития составляют $1.7 \times 10^{-5} \text{ См/см}$ для $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ [124] и $2.3 \times 10^{-4} \text{ См/см}$ для $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ [75]. Отметим, что в обоих случаях измерения проводимости были выполнены на прессованных таблетках, содержащих дополнительные фазы с очень низкой проводимостью (LiNH_2 и LiCl , соответственно). Поэтому ионные удельные электропроводности в чистых $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ и $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ могут быть выше, чем данные измеренные значения. Для оценки удельной электропровод-

ности чистого $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ мы можем использовать эмпирическую линейную взаимосвязь между логарифмом измеренной удельной электропроводности и объемной долей ионного проводника (см., например, работу [130]). На основе структурных данных [124], объемные доли $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ и LiNH_2 в нашем образце составляют 0.86 и 0.14, соответственно. Используя измеренную при комнатной температуре ионную удельную электропроводность для LiNH_2 , 6×10^{-10} См/см [124], получим, что эта величина для чистого $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ при комнатной температуре должна составлять 1.1×10^{-4} См/см.

5.4 Выводы

В данной главе получены следующие основные результаты:

- Выявлено два процесса атомного движения в комплексном гидриде $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$. Более быстрый процесс соответствует трехмерной диффузии катионов Li^+ , что согласуется с высокой проводимостью по ионам лития в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$. Медленный процесс может быть отнесен к трансляционной диффузии групп NH_2 .
- Поведение скоростей спин-решеточной релаксации ядер ^7Li и ^1H в области соответствующих пиков может быть удовлетворительно описано моделью с гауссовым распределением энергий активации со средним значением E_a , равным 0.38 эВ.
- Высокая подвижность Li^+ в $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ может быть связана со структурными особенностями литиевой подрешетки, такими как короткие расстояния $\text{Li} - \text{Li}$ и значительная концентрация междоузлий большого объема.

Заключение

В настоящей работе представлены результаты исследований атомного движения в борогидридах щелочных и щелочноземельных металлов ($\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.5}\text{I}_{0.5}$, $\text{Li}_2(\text{Im})(\text{BH}_4)$, $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$, $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$), клозо-боратах щелочных металлов ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$, $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$, $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$) и в амиде-иодиде $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$. В качестве основного экспериментального метода использовался ядерный магнитный резонанс (ЯМР). На основе данных по спектрам ЯМР и скоростям ядерной спин-решеточной релаксации определены температурные зависимости частот перескоков атомов водорода, бора, лития и натрия и обсуждены закономерности изменения параметров реориентационного и диффузионного движения в зависимости от структурных особенностей и химического состава исследованных соединений.

Результаты исследований опубликованы в статьях в рецензируемых международных научных журналах [A1 – A8] и в тезисах докладов [A9 – A15]. Основные результаты можно сформулировать в следующем виде:

1. Обнаружено, что частичное замещение анионов $[\text{BH}_4]^-$ в борогидриде NaBH_4 на анионы галогенов (Cl⁻, I⁻) приводит к значительным изменениям частот реориентационного движения групп BH_4 : при замещении на анион Cl⁻ наблюдается замедление реориентаций, а при замещении на анион I⁻ происходит их ускорение. Эти изменения частот реориентационных перескоков коррелируют с изменениями параметров решетки соответствующих твердых растворов. Полученные результаты показывают, что параметры реориентационного движения групп BH_4 очень чувствительны к структуре их ближайшего окружения в борогидридах.
2. Для новых биметаллических борогидридов $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$ (A = K, Rb, Cs) со структурой перовскитного типа определены температурные зависимости частот реориентационных перескоков групп BH_4 . Установлено, что структурные переходы этих соединений в высокотемпературные кристаллические

фазы (вблизи 345 К для $\text{KCa}(\text{BH}_4)_3$, 400 К для $\text{RbCa}(\text{BH}_4)_3$ и 510 К для $\text{CsCa}(\text{BH}_4)_3$) сопровождаются возбуждением трансляционной диффузии групп BH_4 с частотами перескоков, превышающими 10^5 c^{-1} .

3. Обнаружено, что структурные фазовые переходы типа порядок-беспорядок в клозо-борате $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и карбо-замещенных клозо-боратах $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ и $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ сопровождаются резким увеличением (на 2-3 порядка величины) частоты реориентаций комплексных анионов и резким ускорением трансляционной диффузии катионов Li^+ и Na^+ . Замещение одного атома бора на атом углерода в комплексных анионах ($[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-} \rightarrow [\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-} \rightarrow [\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$) приводит к понижению точек фазовых переходов порядок-беспорядок до температур, близких к комнатной, что делает неупорядоченные фазы карбо-замещенных клозо-боратов перспективными для использования в качестве твердых электролитов в электрохимических источниках тока.
4. В комплексном гидриде $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ обнаружена исключительно высокая диффузионная подвижность ионов лития с частотой перескоков, достигающей 10^8 c^{-1} вблизи комнатной температуры. Показано, что такая подвижность ионов лития не связана с реориентационным движением групп NH_2 . При температурах выше 420 К обнаружена трансляционная диффузия групп NH_2 с частотами перескоков, превышающими 10^5 c^{-1} .

Список работ автора

- A1 Exceptional Superionic Conductivity in Disordered Sodium Decahydro-closo-decaborate / T. J. Udovic, M. Matsuo, W. S. Tang, H. Wu, V. Stavila, A. V. Soloninin, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripov, J. J. Rush, A. Unemoto, H. Takamura, S. Orimo // *Advanced Materials*. – 2014. – V. 26. – P. 7622–7626.
- A2 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Atomic Motion in Borohydride-Based Materials: Fast Anion Reorientations and Cation Diffusion / A. V. Skripov, A. V. Soloninin, O. A. Babanova, R. V. Skoryunov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 645S. – P. S428–S433.
- A3 Effects of Partial Halide Anion Substitution on Reorientational Motion in NaBH₄: a Nuclear Magnetic Resonance Study / R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Soloninin, A. V. Skripov, N. Verdal, T. J. Udovic // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 636. – P. 293–297.
- A4 Atomic Motion in the Complex Hydride Li₃(NH₂)₂I: ⁷Li and ¹H Nuclear Magnetic Resonance Studies / A. V. Skripov, R. V. Skoryunov, A. V. Soloninin, O. A. Babanova, M. Matsuo, S. Orimo // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – P. 13459–13464.
- A5 Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in Bimetallic Perovskite-Type Borohydrides ACa(BH₄)₃ (A = K, Rb, or Cs) / R. V. Skoryunov, A. V. Soloninin, O. A. Babanova, A. V. Skripov, P. Schouwink, R. Cerny // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – P. 19689–19696.
- A6 Anion Reorientations and Cation Diffusion in LiCB₁₁H₁₂ and NaCB₁₁H₁₂: ¹H, ⁷Li, and ²³Na NMR Studies / A. V. Skripov, R. V. Skoryunov, A. V. Soloninin, O. A. Babanova, W. S. Tang, V. Stavila, T. J. Udovic // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – P. 26912–26918.

- A7 Liquid-like Ionic Conduction in Solid Lithium and Sodium Monocarba-closo-decaborates near or at Room Temperature / W. S. Tang, M. Matsuo, H. Wu, V. Stavila, W. Zhou, A. A. Talin, A. V. Soloninin, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripov, A. Unemoto, S. Orimo, T. J. Udovic // *Advanced Energy Materials*. – 2016. – V. 6. – 1502237.
- A8 Comparison of Anion Reorientational Dynamics in MCB_9H_{10} and $M_2B_{10}H_{10}$ ($M = Li, Na$) via Nuclear Magnetic Resonance and Quasielastic Neutron Scattering Studies / A. V. Soloninin, M. Dimitrievska, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripov, W. S. Tang, V. Stavila, S. Orimo, T. J. Udovic // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – P. 1000–1012.
- A9 NMR study of reorientational and translational motion of BH_4 groups in novel bimetallic perovskite-type borohydrides / O. A. Babanova, R. V. Skoryunov, A. V. Soloninin, A. V. Skripov, P. Schouwink, R. Cerny // XVII International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application”: Book of Abstracts, 22–27 June 2014. – Kazan, 2014. – P. 71–74.
- A10 Reorientational and translational motion of BH_4 groups in novel bimetallic borohydrides $RbCa(BH_4)_3$ and $CsCa(BH_4)_3$: results of NMR study / O. A. Babanova, R. V. Skoryunov, A. V. Soloninin, A. V. Skripov, P. Schouwink, R. Cerny // International Conference “Magnetic Resonance: Fundamental Research and Pioneering Applications”: Book of Abstracts, 23–27 June 2014. – Kazan, 2014. – P. 90.
- A11 Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in New Bimetallic Perovskite-Type Borohydrides $RbCa(BH_4)_3$ and $CsCa(BH_4)_3$ / O. A. Babanova, R. V. Skoryunov, A. V. Soloninin, P. Schouwink, A. V. Skripov, R. Cerny // 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and applications: Book of Abstracts, 20–25 July 2014. – Manchester, 2014. – P. 345.
- A12 New Hybrid Materials via a Combination of Imidazolates and Complex Hydrides: First Compounds and Further Perspectives / F. J. Morelle, V. Ban,

- A. Miglio, R. V. Skoryunov, A. V. Skripov, G. Hautier, Y. Filinchuk // 29th European Crystallographic Meeting: Book of Abstracts, 23–28 August 2015. – Rovinj, 2015. – P. 451.
- A13 Nuclear magnetic resonance study of atomic motion in the complex hydride $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ / R. V. Skoryunov, A. V. Skripov, A. V. Soloninin, O. A. Babanova, M. Matsuo, S. Orimo // XVIII International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application”: Book of Abstracts, 26–30 October 2015. – Kazan, 2015. – P. 80–82.
- A14 Anion Reorientations and Cation Diffusion in $M_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ and $\text{MCB}_{11}\text{H}_{12}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$): ^1H , ^7Li and ^{23}Na NMR Studies / A. V. Soloninin, A. V. Skripov, O. A. Babanova, R. V. Skoryunov, W. S. Tang, V. Stavila, T. J. Udovic // International Symposium «Magnetic resonance: from fundamental research to practical application»: Book of Abstracts, 21–23 April 2016. – Kazan, 2016. – P. 83.
- A15 Dynamical Properties of Mixed-Anion Hydroborates $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ and $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$: Nuclear Magnetic Resonance Studies / A. V. Skripov, A. V. Soloninin, O. A. Babanova, R. V. Skoryunov, Y. Sadikin, M. Brighi, P. Schouwink, R. Cerny // 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and applications: Book of Abstracts, 7–12 August 2016. – Interlaken, 2016. – P. 345.

Список литературы

- [1] – Complex Hydrides for Hydrogen Storage / S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Zuttel, C. M. Jensen // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107. – P. 4111–4132.
- [2] – Lithium Superionic Conduction in Lithium Borohydride Accompanied by Structural Transition / M. Matsuo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 91. – P. 224103.
- [3] – Matsuo, M. Lithium Fast-Ionic Conduction in Complex Hydrides: Review and Prospects / M. Matsuo, S. Orimo // *Advanced Energy Materials*. – 2011. – V. 1. – P. 161–172.
- [4] – Sodium superionic conduction in $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ / T. J. Udovic, M. Matsuo, A. Unemoto, N. Verdal, V. Stavila, A. V. Skripov, J. J. Rush, H. Takamura, S. Orimo // *Chemical Communications*. – 2014. – V. 50. – P. 3750–3752.
- [5] – Schlapbach, L. Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications / L. Schlapbach, A. Zuttel // *Nature*. – 2001. – V. 414. – P. 353–358.
- [6] – Broom, D. P. Hydrogen Storage Materials: The Characterization of Their Storage Properties / D. P. Broom. – London: Springer-Verlag, 2011. – 258 P.
- [7] – Sandrock, G. Hydrogen in Intermetallic Compounds II / G. Sandrock, S. Suda, L. Schlapbach. – Berlin: Springer Verlag, 1992. – P. 197.
- [8] – Sandrock, G. Hydrogen Energy Systems: Production and Utilization of Hydrogen and Future Aspects / G. Sandrock, Y. Yurum. – Boston: Kluwer Academic Publishers, 1994. – P. 253.
- [9] – Carpetis, C. A Study on Hydrogen Storage by Use of Cryoadsorbents / C. Carpetis, W. Peschka // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1980. – V. 5. – P. 539–554.

- [10] – *Agarwal, R. K.* Effect of surface acidity of activated carbon on hydrogen storage / R. K. Agarwal, J. S. Noh, J. A. Schwarz // *Carbon*. – 1987. – V. 25 – P. 219–226.
- [11] – Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes / A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben // *Nature*. – 1997. – V. 386. – P. 377–379.
- [12] – Further Studies of the Interaction of Hydrogen with Graphite Nanofibers / C. Park, P. E. Anderson, A. Chambers, C. D. Tan, R. Hidalgo, N. M. Rodriguez // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – V. 103. – P. 10572–10581.
- [13] – Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature / C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus // *Science*. – 1999. – V. 286. – P. 1127–1129.
- [14] – *Suda, S.* Three Decades of Intermetallic Hydrides — What happened to the Applications? / S. Suda, G. Sandrock // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1994. – V. 183. – P. 149–156.
- [15] – Hydrogen Adsorption and Cohesive Energy of Single-Walled Carbon Nanotubes / Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V. 74. – P. 2307–2309.
- [16] – Thermogravimetric Measurement of Hydrogen Absorption in Alkali-Modified Carbon Materials / F. E. Pinkerton, B. G. Wicke, C. H. Olk, G. G. Tibbetts, G. P. Meisner, M. S. Meyer, J. F. Herbst // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – V. 104. – P. 9460–9467.
- [17] – *Хайош, А.* Комплексные гидриды в органической химии / А. Хайош. – Л.: Химия, 1971. – 624 с.
- [18] – *Жигач, А. Ф.* Химия гидридов / А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич. – Л.: Химия, 1969. – 676 с.

- [19] – Züttel, A. Tetrahydroborates as New Hydrogen Storage Materials / A. Züttel, A. Borgschulte, S. Orimo // *Scripta Materialia*. – 2007. – V. 56. – P. 823–828.
- [20] – Hydrogen Dynamics in Lightweight Tetrahydroborates / A. Remhof, R. Gremaud, F. Buchter, Z. Lodziana, J. P. Embs, T. A. J. Ramirez-Cuesta, A. Borgschulte, A. Züttel // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 2010. – V. 224. – P. 263–278.
- [21] – Interaction of Hydrogen with Metal Nitrides and Imides / P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan // *Nature*. – 2002. – V. 420. – P. 302–304.
- [22] – Hydrogen Desorption Properties of the Ca–N–H System / S. Hino, T. Ichikawa, H. Leng, H. Fujii // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 398. – P. 62–66.
- [23] – Nakamori, Y. Synthesis and Dehydrogenating Studies of Mg–N–H systems / Y. Nakamori, G. Kitahara, S. Orimo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 138. – P. 309–312.
- [24] – Thermodynamic and Kinetic Investigations of the Hydrogen Storage in the Li–Mg–N–H System / Z. Xiong, J. Hu, G. Wu, P. Chen, W. Luo, K. Gross, J. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 398. – P. 235–239.
- [25] – Allis, D. G. Inelastic Neutron Scattering Spectrum of Cs₂[B₁₂H₁₂]: Reproduction of Its Solid-State Vibrational Spectrum by Periodic DFT / D. G. Allis, B. S. Hudson // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – V. 110. – P. 3744–3749.
- [26] – Alkali and Alkaline-Earth Metal Dodecahydro-closo-Dodecaborates: Probing Structural Variations via Neutron Vibrational Spectroscopy / N. Verdal, W. Zhou, V. Stavila, J.-H. Her, M. Yousufuddin, T. Yildirim, T. J. Udovic // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509S. – P. S235–S239.
- [27] – Tiritiris, I. Die Dodekahydro-closo-Dodekaborate M₂[B₁₂H₁₂] der schweren Alkalimetalle (M = K⁺, Rb⁺, NH₄⁺, Cs⁺) und ihre formalen Iodid-Addukte

$M_3I[B_{12}H_{12}]$ ($\equiv MI \cdot M_2[B_{12}H_{12}]$) / I. Tiritiris, T. Schleid // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* – 2003. – V. 629. – P. 1390–1402.

[28] – Evidence of a Transition to Reorientational Disorder in the Cubic Alkali-Metal Dodecahydro-closo-Dodecaborates / N. Verdal, H. Wu, T. J. Udovic, V. Stavila, W. Zhou, J. J. Rush // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2011. – V. 184. – P. 3110–3116.

[29] – First-order phase transition in the $Li_2B_{12}H_{12}$ system / M. Paskevicius, M. P. Pitt, D. H. Brown, D. A. Sheppard, S. Chumphongphan, C. E. Buckley // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2013. – V. 15. – P. 15825–15828.

[30] – Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in $A_2B_{12}H_{12}$ ($A = Na, K, Rb, Cs$): Anion Reorientations and Na^+ Mobility / A. V. Skripov, O. A. Babanova, A. V. Soloninin, V. Stavila, N. Verdal, T. J. Udovic, J. J. Rush // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2013. – V. 117. – P. 25961–25968.

[31] – *Grochala, W.* Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen / W. Grochala, P. P. Edwards // *Chemical Reviews.* – 2004. – V. 104. – P. 1283–1316.

[32] – *Tsang, T.* Nuclear Magnetic Relaxation Studies of Internal Rotations and Phase Transitions in Borohydrides of Lithium, Sodium, and Potassium / T. Tsang, T. C. Farrar // *Journal of Chemical Physics.* – 1969. – V. 50. – P. 3498–3503.

[33] – *Niemela, L.* Spin-lattice Relaxation of Deuterons and ^{11}B Nuclei in $NaBD_4$ / L. Niemela, E. Ylinen // *Physics Letters A.* – 1970. – V. 31. – P. 369–370.

[34] – Исследование внутренних вращений и фазовых переходов в борогидриде и бородейтериде лития методом ЯМР / В. П. Тарасов, С. И. Бакум, В. И. Привалов, А. А. Шамов // *Журнал неорганической химии.* – 1990. – Т. 35. – С. 1815–1819.

[35] – Исследование внутренних вращений и фазовых переходов в борогидридах щелочных металлов, борогидрате тетрабутиламмония и бородейтериде натрия методом ЯМР / В. П. Тарасов, С. И. Бакум,

В. И. Привалов, А. А. Шамов // *Журнал неорганической химии*. – 1990. – Т. 35. – С. 2096–2099.

[36] – Nuclear Magnetic Resonance Study of the Rotational Motion and the Phase Transition in LiBH_4 / A. V. Skripov, A. V. Soloninin, Y. Filinchuk, D. Chernyshov // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – P. 18701–18705.

[37] – Atomic Motions in LiBH_4 by NMR / R. L. Corey, D. T. Shane, R. C. Bowman Jr., M. S. Conradi // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – P. 18706–18710.

[38] – Structural and Dynamical Properties of NaBH_4 and KBH_4 : NMR and Synchrotron X-ray Diffraction Studies / O. A. Babanova, A. V. Soloninin, A. P. Stepanov, A. V. Skripov, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – P. 3712–3718.

[39] – *Бабанова, О. А.* Исследование подвижности водорода в борогидридах и в наноструктурированных гидридах сплавов на основе титана методом ЯМР: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Бабанова Ольга Анатольевна. – Екатеринбург, 2012. – 165 С.

[40] – *Skripov, A. V.* Nuclear Magnetic Resonance Studies of Atomic Motion in Borohydrides / A. V. Skripov, A. V. Soloninin, O. A. Babanova // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509S. – P. S535–S539.

[41] – Structural and Spectroscopic Studies on the Alkali Borohydrides MBH_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) / G. Renaudin, S. Gomes, H. Hagemann, L. Keller, K. Yvon // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 375. – P. 98–106.

[42] – Rotational Motion of BH_4 Units in MBH_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) from Quasielastic Neutron Scattering and Density Functional Calculations / A. Remhof, Z. Lodziana, P. Martelli, O. Friedrichs, A. Züttel, A. V. Skripov, J. P. Embs, T. Strassle // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81. – P. 214304.

- [43] – Reorientational Dynamics of NaBH_4 and KBH_4 / N. Verdal, M. R. Hartman, T. Jenkins, D. J. DeVries, J. J. Rush, T. J. Udovic // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – P. 10027–10033.
- [44] – Rotational Diffusion in NaBH_4 / A. Remhof, Z. Lodziana, F. Buchter, P. Martelli, F. Pendolino, O. Friedrichs, A. Züttel, J. P. Embs // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – P. 16834–16837.
- [45] – Nuclear Magnetic Resonance Study of Reorientational Motion in $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ / A. V. Skripov, A. V. Soloninin, O. A. Babanova, H. Hagemann, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – P. 12370–12374.
- [46] – Comprehensive NMR Study of Magnesium Borohydride / D. T. Shane, L. H. Rayhel, Z. Huang, J.-C. Zhao, X. Tang, V. Stavila, M. S. Conradi // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – P. 3172–3177.
- [47] – NMR Study of Reorientational Motion in Alkaline-Earth Borohydrides: β and γ Phases of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ and α and β Phases of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ / A. V. Soloninin, O. A. Babanova, A. V. Skripov, H. Hagemann, B. Richter, T. R. Jensen, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 4913–4920.
- [48] – Hindered Rotational Energy Barriers of BH_4^- Tetrahedra in $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ from Quasielastic Neutron Scattering and DFT Calculations / D. Blanchard, J. B. Maronsson, M. D. Riktor, J. Kheres, D. Sveinbjornsson, E. Gil Bardaji, A. Leon, F. Juranyi, J. Wuttke, K. Lefmann, B. C. Hauback, M. Fichtner, T. Vegge // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 2013–2023.
- [49] – Hydrogen Rotational and Translational Diffusion in Calcium Borohydride from Quasielastic Neutron Scattering and DFT Calculations / D. Blanchard, M. D. Riktor, J. B. Maronsson, H. S. Jacobsen, J. Kehres, D. Sveinbjornsson, E. G. Bardaji, A. Leon, F. Juranyi, J. Wuttke, B. C. Hauback, M. Fichtner, T. Vegge // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – P. 20249–20257.

- [50] – Rotational Motion in LiBH_4/LiI Solid Solutions / P. Martelli, A. Remhof, A. Borgschulte, R. Ackermann, T. Strassle, J. P. Embs, M. Ernst, M. Matsuo, S. Orimo, A. Züttel // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – V. 115. – P. 5329–5334.
- [51] – Nuclear Magnetic Resonance Studies of Reorientational Motion and Li Diffusion in $\text{LiBH}_4\text{--LiI}$ Solid Solutions / A. V. Skripov, A. V. Soloninin, L. H. Rude, T. R. Jensen, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 26177–26184.
- [52] – Evolution of the Reorientational Motions of the Tetrahydroborate Anions in Hexagonal $\text{LiBH}_4\text{--LiI}$ Solid Solution by High-Q Quasielastic Neutron Scattering / N. Verdál, T. J. Udovic, J. J. Rush, H. Wu, A. V. Skripov // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 12010–12018.
- [53] – Nuclear Magnetic Resonance Studies of BH_4 Reorientations and Li Diffusion in $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ / A. V. Skripov, A. V. Soloninin, M. B. Ley, T. R. Jensen, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 14965–14972.
- [54] – Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in the Mixed Borohydride–Amide $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ / A. V. Soloninin, O. A. Babanova, E. Y. Medvedev, A. V. Skripov, M. Matsuo, S. Orimo // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 14805–14812.
- [55] – Complex High-Temperature Phase Transitions in $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ and $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ / N. Verdál, J.-H. Her, V. Stavila, A. V. Soloninin, O. A. Babanova, A. V. Skripov, T. J. Udovic, J. J. Rush // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014. – V. 212. – P. 81–91.
- [56] – Anion Reorientations in the Superionic Conducting Phase of $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ / N. Verdál, T. J. Udovic, V. Stavila, W. S. Tang, J. J. Rush, A. V. Skripov // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 17483–17489.

- [57] – *Tiritiris, I.* Solid-State NMR Studies on Ionic closo-Dodecaborates / I. Tiritiris, T. Schleid, K. Muller // *Applied Magnetic Resonance*. – 2007. – V. 32. – P. 459–481.
- [58] – Reorientational Dynamics of the Dodecahydro-closo-dodecaborate Anion in $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ / N. Verdal, T. J. Udovic, J. J. Rush, R. L. Cappelletti, W. Zhou // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – V. 115. – P. 2933–2938.
- [59] – *Bee, M.* Quasielastic Neutron Scattering: Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Materials Science / M. Bee. – Bristol: Hilger, 1988. – 452 P.
- [60] – Lithium Boro-hydride LiBH_4 :I. Crystal Structure / J.-P. Soulie, G. Renaudin, R. Cerny, K. Yvon // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – V. 346. – P. 200–205.
- [61] – *Filinchuk, Y.* Lightest Borohydride Probed by Synchrotron X-ray Diffraction: Experiment Calls for a New Theoretical Revision / Y. Filinchuk, D. Chernyshov, R. Cerny // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – P. 10579–10584.
- [62] – Structure and Vibrational Dynamics of Isotopically Labeled Lithium Borohydride using Neutron Diffraction and Spectroscopy / M. R. Hartman, J. J. Rush, T. J. Udovic, R. C. Bowman Jr., S.-J. Hwang // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – V. 180. – P. 1298–1305.
- [63] – Evidence for Hydrogen Transport in Deuterated LiBH_4 from Low-Temperature Raman-Scattering Measurements and First-Principles Calculations / R. Gremaud, Z. Lodziana, P. Hug, B. Willenberg, A.-M. Racu, J. Schoenes, A. J. Ramirez-Cuesta, S. J. Clark, K. Refson, A. Zuttel, A. Borgschulte // *Physical Review B*. – 2009. – V. 80. – P. 100301.
- [64] – *Filinchuk, Y.* Insight into $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ with Synchrotron X-ray Diffraction: Structure Revision, Crystal Chemistry, and Anomalous Thermal Expansion / Y. Filinchuk, R. Cerny, H. Hagemann // *Chemistry of Materials*. – 2009. – V. 21. – P. 925–933.

- [65] – Structure of Unsolvated Magnesium Borohydride $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ / J.-H. Her, P. W. Stephens, Y. Gao, G. L. Soloveichik, J. Rijssenbeek, M. Andrus, J.-C. Zhao // *Acta Crystallographica B*. – 2007. – V. 63. – P. 561–568.
- [66] – Porous and Dense Magnesium Borohydride Frameworks: Synthesis, Stability, and Reversible Absorption of Guest Species / Y. Filinchuk, B. Richter, T. R. Jensen, V. Dmitriev, D. Chernyshov, H. Hagemann // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – V. 50. – P. 11162–11166.
- [67] – Thermodynamical Stability of Calcium Borohydride $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ / K. Miwa, M. Aoki, T. Noritake, N. Ohba, Y. Nakamori, S. Towata, A. Züttel, S. Orimo // *Physical Review B*. – 2006. – V. 74. – P. 155122.
- [68] – Structure of $\text{Ca}(\text{BD}_4)_2$ β -Phase from Combined Neutron and Synchrotron X-ray Powder Diffraction Data and Density Functional Calculations / F. Buchter, Z. Lodziana, A. Remhof, O. Friedrichs, A. Borgschulte, P. Mauron, A. Züttel, D. Sheptyakov, G. Barkhordarian, R. Bormann, K. Chlopek, M. Fichtner, M. Sorby, M. Riktor, B. Hauback, S. Orimo // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2008. – V. 112. – P. 8042–8048.
- [69] – *Filinchuk, Y.* Crystal Structures and Phase Transformations in $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ / Y. Filinchuk, E. Ronnebro, D. Chandra // *Acta Materialia*. – 2009. – V. 57. – P. 732–738.
- [70] – Vibrational Spectra of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ / M. Fichtner, K. Chlopek, M. Longhini, H. Hagemann // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – P. 11575–11579.
- [71] – Halide-Stabilized LiBH_4 , a Room-Temperature Lithium Fast-Ion Conductor / H. Maekawa, M. Matsuo, H. Takamura, M. Ando, Y. Noda, T. Karahashi, S. Orimo // *Journal of American Chemical Society*. – 2009. – V. 131. – P. 894–895.
- [72] – *Epp, V.* Fast Li Diffusion in Crystalline LiBH_4 due to Reduced Dimensionality: Frequency-Dependent NMR Spectroscopy / V. Epp, M. Wilkening // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82. – P. 020301.

- [73] – Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Properties of the First Mixed-Metal and Anion-Substituted Rare Earth Borohydride $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ / C. Frommen, M. H. Sorby, P. Ravindran, P. Vajeeston, H. Fjellvag, B. C. Hauback // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – P. 23591–23602.
- [74] – $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, a New Lithium-Ion Conductor and Hydrogen Storage Material with Isolated Tetranuclear Anionic Clusters / M. B. Ley, D. B. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, Y.-S. Lee, R. Janot, Y. W. Cho, J. Skibsted, T. R. Jensen // *Chemistry of Materials*. – 2012. – V. 24. – P. 1654–1663.
- [75] – New Li Ion Conductors and Solid State Hydrogen Storage Materials: $\text{LiM}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, $\text{M} = \text{La}, \text{Gd}$ / M. B. Ley, S. Boulineau, R. Janot, Y. Filinchuk, T. R. Jensen // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 21267–21276.
- [76] – Anion Rotation and Cation Transport in the Rotor Phase α -Sodium Orthophosphate: Paddle-Wheel Mechanism Redefined in View of New Experimental Results / M. Witschas, H. Eckert, D. Wilmer, R. D. Banhatti, H. Funke, J. Fitter, R. E. Lechner, G. Korus, M. Jansen // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 2000. – V. 214. – P. 643–673.
- [77] – Sodium Ionic Conduction in Complex Hydrides with $[\text{BH}_4]^-$ and $[\text{NH}_2]^-$ Anions / M. Matsuo, S. Kuromoto, T. Sato, H. Oguchi, H. Takamura, S. Orimo // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 100. – P. 203904.
- [78] – Orientational Order and Rotational Dynamics of the Amide Ions in Potassium Amide. II. Quasielastic Neutron Scattering / M. Muller, B. Asmussen, W. Press, J. Senker, H. Jacobs, H. Buttner, H. Schober // *Journal of Chemical Physics*. – 1998. – V. 109. – P. 3559–3567.
- [79] – Orientational Order and Rotational Dynamics of the Amide Ions in Potassium Amide. I. Neutron Diffraction / M. Muller, J. Senker, B. Asmussen, W. Press, H. Jacobs, W. Kockelmann, H. M. Mayer, R. M. Ibberson // *Journal of Chemical Physics*. – 1997. – V. 107. – P. 2363–2373.

- [80] – *Smit, J. G.* Reorientational Motion of the OH⁻ Ion in Cubic Sodium Hydroxide / J. G. Smit, H. Dachs, R. E. Lechner // *Solid State Communications*. – 1979. – V. 29. – P. 219–223.
- [81] – The Plastically Crystalline Phase of NaOH, NaOD, KOH and KOD / U. Schotte, K. D. Schotte, H.-J. Bleif, M. Kabs, H. Dachs // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1995. – V. 7. – P. 7453–7474.
- [82] – *Ravnsbaek, D. B.* Chloride Substitution in Sodium Borohydride / D. B. Ravnsbaek, L. H. Rude, T. R. Jensen // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – V. 184. – P. 1858–1866.
- [83] – *Olsen, J. E.* Chloride-Substitution in Sodium Borohydride / J. E. Olsen, M. H. Sorby, B. C. Hauback // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – P. L228–L231.
- [84] – Bimetallic Borohydrides in the System M(BH₄)₂–KBH₄ (M = Mg, Mn): On the Structural Diversity / P. Schouwink, V. D'Anna, M. B. Ley, L. M. L. Daku, B. Richter, T. R. Jensen, H. Hagemann, R. Cerny // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 10829–10840.
- [85] – Structure and Properties of Complex Hydride Perovskite Materials / P. Schouwink, M. B. Ley, A. Tissot, H. Hagemann, T. R. Jensen, L. Smrcok, R. Cerny // *Nature Communications*. – 2014. – V. 5. – P. 5706.
- [86] – Di-Hydrogen Contact Induced Lattice Instabilities and Structural Dynamics in Complex Hydride Perovskites / P. Schouwink, H. Hagemann, J. P. Embs, V. D'Anna, R. Cerny // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2015. – V. 27. – P. 265403–265415.
- [87] – *Сликтер, Ч.* Основы теории магнитного резонанса / Ч. Сликтер. – М.: Мир, 1981. – 448 С.
- [88] – *Van Vleck, J. H.* The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals / J. H. Van Vleck // *Physical Review*. – 1948. – V. 74. – P. 1168–1183.
- [89] – Spin-Echo Experiments for Determination of the Homo- and Heteronuclear Contributions to the Van Vleck Moments of NMR Absorption Spectra in Solids /

N. Boden, M. Gibb, Y. K. Levine, M. Mortimer // *Journal of Magnetic Resonance*. – 1974. – V. 16. – P. 471–482.

[90] – *Абрагам, А. Ядерный магнетизм / А. Абрагам*. – М.: ИЛ., 1963. – С. 551 С.

[91] – *Коттс, Р. Водород в металлах: ядерный магнитный резонанс в системах металл–водород: монография / Р. Коттс; под общ. ред. Г. Алефельда и И. Фёлькиля*. – М.: Мир, 1981. – С. 274–320.

[92] – Paramagnetic Impurity Effects in NMR Determinations of Hydrogen Diffusion and Electronic Structure in Metal Hydrides. Gd^{3+} in YH_2 and $LaH_{2.25}$ / T.-T. Phua, B. J. Beaudry, D. T. Peterson, D. R. Torgeson, R. G. Barnes, M. Belhoul, G. A. Styles, E. F. W. Seymour // *Physical Review B*. – 1983. – V. 28. – P. 6227–6251.

[93] – *Bloembergen, N. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption / N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound // Physical Review*. – 1948. – V. 73. – P. 679–712.

[94] – *Korn, C. Model-Independent NMR Approach in Determining Hydrogen Diffusion in Titanium Hydride / C. Korn, S. D. Goren // Physical Review B*. – 1986. – V. 33. – P. 64–67.

[95] – *Markert, J. T. Hydrogen Diffusion in the Metallic Glass $a-Zr_3RhH_{3.5}$ / J. T. Markert, E. J. Cotts, R. M. Cotts // Physical Review B*. – 1988. – V. 37. – P. 6446–6452.

[96] – *Shinar, J. Proton NMR Study of Diffusion in Continuous, Nonstoichiometric Metal-Hydrogen Systems: HfV_2H_x and ZrV_2H_x / J. Shinar, D. Davidov, D. Shaltiel // Physical Review B*. – 1984. – V. 30. – P. 6331–6341.

[97] – NMR Study of Hydrogen Motion in Hydrogen-Stabilized C15-type Compounds $ZrTi_2H_x$ / A. V. Skripov, S. V. Rychkova, M. Y. Belyaev, A. P. Stepanov // *Solid State Communications*. – 1989. – V. 71. – P. 1119–1122.

[98] – Nuclear Magnetic Resonance Study of Diffusion and Localised Motion of H(D) atoms in $TaV_2H_x(D_x)$ / A. V. Skripov, S. V. Rychkova, M. Y. Belyaev,

A. P. Stepanov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1990. – V. 2. – P. 7195–7208.

[99] – *Фаррар, Т.* Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР / Т. Фаррар, Э. Беккер. – М.: Мир, 1973. – 165 С.

[100] – *Clark, W. G.* Pulsed Nuclear Resonance Apparatus / W. G. Clark // *Review of Scientific Instruments*. – 1964. – V. 35. – P. 316–333.

[101] – *Герашенко, А. П.* Спиновая восприимчивость сверхпроводников $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$: ЯМР исследования: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Герашенко Александр Павлович. – Екатеринбург, 1998. – 119 С.

[102] – *Медведев, Е. Ю.* Магнитометр Я.М.Р. с частотной модуляцией / Е. Ю. Медведев, Ю. И. Дерябин // *Приборы и техника эксперимента*. – 2008. – № 6. – С. 72–75.

[103] – *Fukushima, E.* Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach / E. Fukushima, S. B. W. Roeder. – Reading: Addison-Wesley, 1981. – 535 P.

[104] – *Lowe, I. L.* Free-Induction Decays in Solids / I. J. Lowe, R. E. Norberg // *Physical Review*. – 1957. – V. 107. – P. 46–61.

[105] – *Davis, R. L.* Structure of Sodium Tetradeuteroborate, NaBD_4 / R. L. Davis, C. H. L. Kennard // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1985. – V. 59. – P. 393–396.

[106] – *Pistorius, C. W. F. T.* Melting and Polymorphism of LiBH_4 to 45 kbar / C. W. F. T. Pistorius // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1974. – V. 88. – P. 253–263.

[107] – *Shannon, R. D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica A*. – 1976. – V. 32. – P. 751–767.

[108] – Reorientational Motion in Alkali-Metal Borohydrides: NMR Data for RbBH_4 and CsBH_4 and Systematics of the Activation Energy Variations / O. A. Babanova, A. V. Soloninin, A. V. Skripov, D. B. Ravnsbæk, T. R. Jensen,

Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – P. 10305–10309.

[109] – Quasielastic Neutron Scattering Study of Tetrahydroborate Anion Dynamical Perturbations in Sodium Borohydride due to Partial Halide Anion Substitution / N. Verdal, T. J. Udovic, J. J. Rush, A. V. Skripov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 645S. – P. S513–S517.

[110] – Fischer, P. Order-Disorder Phase Transition in NaBD₄ / P. Fischer, A. Zuttel // *Materials Science Forum*. – 2004. – V. 443–444. – P. 287–290.

[111] – Effect of Chloride Substitution on the Order–Disorder Transition in NaBH₄ and Na¹¹BD₄ / J. E. Olsen, P. Karen, M. H. Sorby, B. C. Hauback // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 587. – P. 374–379.

[112] – Jimura, K. Reorientational Motion of BH₄ Ions in Alkali Borohydrides MBH₄ (M = Li, Na, K) as Studied by Solid-State NMR / K. Jimura, S. Hayashi // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 4883–4891.

[113] – Pressure-Collapsed Amorphous Mg(BH₄)₂: An Ultradense Complex Hydride Showing a Reversible Transition to the Porous Framework / V. Ban, A. V. Soloninin, A. V. Skripov, J. Hadermann, A. Abakumov, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 23402–23408.

[114] – Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrogen Diffusion in HfV₂H_x(D_x) and ZrV₂H_x(D_x): Effects of Phase Transitions and Isotope Substitution / A. V. Skripov, M. Y. Belyaev, S. V. Rychkova, A. P. Stepanov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1991. – V. 3. – P. 6277–6291.

[115] – Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrogen Dynamics in Y(BH₄)₃ / A. V. Soloninin, A. V. Skripov, Y. Yan, A. Remhof // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 555. – P. 209–212.

[116] – Nuclear Magnetic Resonance Study of Li and H Diffusion in the High-Temperature Solid Phase of LiBH₄ / A. V. Soloninin, A. V. Skripov, A. L. Buzlukov, A. P. Stepanov // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – V. 182. – P. 2357–2361.

- [117] – NMR Study of Anion Dynamics in Solid KAlH_4 / E. G. Sorte, S. B. Emery, E. H. Majzoub, T. Ellis-Caleo, Z. L. Ma, B. A. Hammann, S. E. Hayes, R. C. Bowman Jr., M. S. Conradi // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 5725–5732.
- [118] – Unemoto, A. Complex Hydrides for Electrochemical Energy Storage / A. Unemoto, M. Matsuo, S. Orimo // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – V. 24. – P. 2267–2279.
- [119] – NMR Study of Molecular Dynamics in Complex Metal Borohydride $\text{LiZn}_2(\text{BH}_4)_5$ / A. Gradisek, D. B. Ravnsbaek, S. Vrtnik, A. Kocjan, J. Luznik, T. Apih, T. R. Jensen, A. V. Skripov, J. Dolinsek // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 21139–21147.
- [120] – Unparalleled Lithium and Sodium Superionic Conduction in Solid Electrolytes with Large Monovalent Cage-like Anions / W. S. Tang, A. Unemoto, W. Zhou, V. Stavila, M. Matsuo, H. Wu, S. Orimo, T. J. Udovic // *Energy and Environmental Science*. – 2015. – V. 8. – P. 3637–3645.
- [121] – Liquid-Like Ionic Conduction in Solid Lithium and Sodium Monocarbido-closo-Decaborates Near or at Room Temperature / W. S. Tang, M. Matsuo, H. Wu, V. Stavila, W. Zhou, A. A. Talin, A. V. Soloninin, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripov, A. Unemoto, S. Orimo, T. J. Udovic // *Advanced Energy Materials*. – 2016. – V. 6. – P. 1502237.
- [122] – Anion Reorientations and Cation Diffusion in $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ and $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$: ^1H , ^7Li , and ^{23}Na NMR Studies / A. V. Skripov, R. V. Skoryunov, A. V. Soloninin, O. A. Babanova, W. S. Tang, V. Stavila, T. J. Udovic // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – P. 26912–26918.
- [123] – Dynamics of Pyramidal SiH_3^- Ions in ASiH_3 (A = K and Rb) Investigated with Quasielastic Neutron Scattering / C. Osterberg, H. Fahlquist, U. Häussermann, C. M. Brown, T. J. Udovic, M. Karlsson // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – P. 6369–6376.

[124] – Synthesis and Lithium Fast-Ion Conductivity of a New Complex Hydride $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ with Double-Layered Structure / M. Matsuo, T. Sato, Y. Miura, H. Oguchi, Y. Zhou, H. Maekawa, H. Takamura, S. Orimo // *Chemistry of Materials*. – 2010. – V. 22. – P. 2702–2704.

[125] – Long-Range Li^+ Dynamics in the Lithium Argyrodite Li_7PSe_6 as Probed by Rotating-Frame Spin-Lattice Relaxation NMR / V. Epp, O. Gun, H.-J. Deiseroth, M. Wilkening // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15. – P. 7123–7132.

[126] – Li Ion Diffusion in the Anode Material $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$: Ultrafast Quasi-1D Diffusion and Two Distinct Fast 3D Jump Processes Separately Revealed by ^7Li NMR Relaxometry / A. Kuhn, P. Sreeraj, R. Pottgen, H.-D. Wiemhofer, M. Wilkening, P. Heitjans // *Journal of American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – P. 11018–11021.

[127] – Highly Mobile Ions: Low-Temperature NMR Directly Probes Extremely Fast Li^+ Hopping in Argyrodite-Type $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ / V. Epp, O. Gun, H.-J. Deiseroth, M. Wilkening // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – V. 4. – P. 2118–2123.

[128] – *Wilkening, M.* Diffusion parameters in single-crystalline Li_3N as probed by ^6Li and ^7Li spin-alignment echo NMR spectroscopy in comparison with results from ^8Li β -radiation detected NMR / M. Wilkening, D. Gebauer, P. Heitjans // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2007. – V. 20. – P. 022201–022205.

[129] – *Heitjans, P.* Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models: NMR and β -NMR Studies of Diffusion in Interface-Dominated and Disordered Solids / P. Heitjans, A. Schirmer, S. Indris; edited by P. Heitjans, J. E. Karger. – Berlin: Springer, 2005. – P. 367–415.

[130] – *Robert, G.* Fast Ionic Silver and Lithium Conduction in Glasses / G. Robert, J. P. Malugani, A. Saida // *Solid State Ionics*. – 1981. – V. 3/4. – P. 311–315.