

VIBRACIONES LOCALIZADAS DE HIDROGENO EN LaNi_5

Modesto MONTOYA^{a)}, Coetz ECKOLD^{b,c)}, Rolf HEMPELMANN^{b)} Dieter RICHTER^{b)}

a) Instituto Peruano de Energía Nuclear, Apt. 1687, Lima Perú

b) Institut für Festkörperformung KFA Jülich, Alemania Occidental

c) Institut für Kristallographie, RWTH Aachen, Alemania Occidental

Recibido 16 Agosto 1983

RESUMEN

Se ha medido la distribución de la energía entre 40 y 90 meV transferida a los neutrones inelásticamente dispersos por hidruros de LaNi_5 . Los picos obtenidos, en 56.5 y 73 meV, son relacionados con vibraciones de átomos de hidrógeno por interacción con los átomos La y Ni_{3g} respectivamente. Las correspondientes constantes de fuerza son entonces $C_{\text{La}} = 100.38 \text{ meV/Å}$ (la distancia es $r_{\text{La}} = 2.5125 \text{ Å}$) y $C_{\text{Ni}_{3g}} = 102.93 \text{ meV/Å}$ (la distancia es $r_{\text{Ni}_{3g}} = 1.994 \text{ Å}$). Se propone una posible estructura cristalina de $\text{LaNi}_5\text{H}_{0-15}$ en la que el hidrógeno ocupa las posiciones octaédricas (3f) y tetraédrica (6m).

ABSTRACT

The transfer energy distributions in the neutron inelastic scattering by samples of hydrides LaNi_5H_x were measured in the region 40 - 90 meV. Obtained peaks on 56.5 and 75 meV, were related with H-vibrations on La and Ni_{3g} interstitial sites. The corresponding force coefficients are $C_{\text{La}} = 100.38 \text{ meV/Å}$ (The distance of interaction is $r_{\text{La}} = 2.5125 \text{ Å}$) y $C_{\text{Ni}_{3g}} = 102.93 \text{ meV/Å}$ ($r_{\text{Ni}_{3g}} = 1.994 \text{ Å}$). An structure for LaNi_5H_x is proposed: The hydrogen occupies the octahedral site (3f) and the tetrahedral site (6m).

1. INTRODUCCION

La importancia del uso del hidrógeno es enorme : como fuente de energía, hidrogenación de aceites vegetal y animal en la industria de alimentación o como refrigerante de equipos de generación eléctrica. Para las aplicaciones señaladas es necesario contar con sistemas de almacenamiento de hidrógeno. Este problema es bastante complejo. Los posibles materiales de almacenamiento de hidrógeno son sometidos a un intenso estudio de sus propiedades dinámicas. Uno de los aspectos de este estudio es el comportamiento dinámico de los átomos de hidrógeno dentro de las redes cristalinas de los metales. Ver ref. [1] .

Cuando los átomos de hidrógeno se encuentran entre los átomos de la red cristalina de un metal pueden ser capturados dentro del campo de potencial del átomo metálico. En esta situación el átomo de hidrógeno vibra alrededor de los átomos localizados en las caídas cristalinas. Las frecuencias de vibración de los átomos de hidrógeno dependen de las constantes de fuerza y las estructuras de los estados de vibración dependen de la simetría de la región en la que se encuentran los átomos de hidrógeno.

Las vibraciones-H, que han sido mencionadas, pueden ser estudiadas únicamente por intermedio de la técnica de dispersión inelástica de neutrones. La distribución de intensidad de los neutrones es sensitiva a las características del espacio local que rodea a los átomos de hidrógeno. A partir de los datos sobre las vibraciones-H pueden deducirse la posición de los átomos de hidrógeno y para bajas concentraciones-H la sensibilidad es mayor que la correspondiente a la técnica de difracción de neutrones.

Uno de los mejores materiales de almacenamiento de hidrógeno es el LaNi_5 formando el hidrido LaNi_5H_6 a temperatura ambiente y a la presión de equilibrio de 1.6 bars. Con la hidrogenación o deuteración la

red se expande en un 25 o/o de su volúmen y el material sólido se desintegra en polvo [2] . El deuterio en el LaNi_5 es localizado en la forma no molecular en los intersticios tetraédricos y octaédricos [3] .

Las investigaciones previas de las vibraciones H en el LaNi_5H_x en la fase α (baja concentración H) y β (alta concentración H) han sido llevadas a cabo en el NBS de Washington (parte experimental) y el KFA de Jülich (evaluación de datos) [4] . Las mediciones se llevaron a cabo en el espectrómetro de tres ejes BT4 del NBS. Como monocromador fué utilizado el cristal Cu (220) y se usó un analizador de Berilio frío.

En la muestra de polvo en la fase β del LaNi_5H_x de las investigaciones arriba señaladas presenta una distribución dispersa de densidad de estados entre 50 y 200 meV. Al rededor de 140 meV se encuentra un pico cuyo ancho crece con ciclos de calentamiento de la muestra. Ver fig. 1.

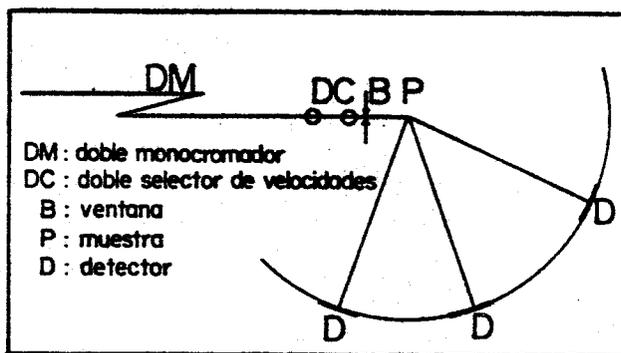


Fig. 1 : Esquema de funcionamiento del espectrómetro de tiempo de vuelo SV-22 del reactor DIDO del KFA, Jülich. En el monocromador doble (DM) se seleccionan algunos órdenes de longitud de onda de reflexión de las cuales se seleccionan una por intermedio del doble selector de velocidades (DC). La muestra (P) dispersa los neutrones que son detectados por los detectores (D). Se mide el tiempo de vuelo de los neutrones entre el primer selector de velocidades y los detectores.

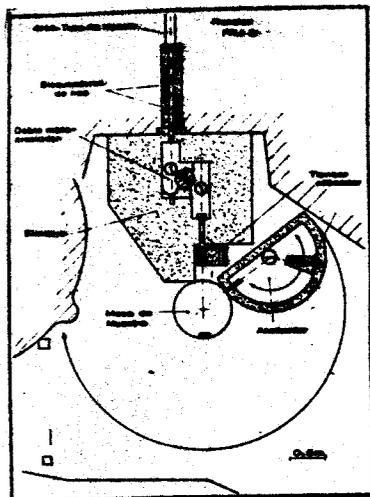


Fig. 2 : Esquema del espectrómetro de triple eje UNIDAS del reactor DIDO del KFA Jülich. Se selecciona algunas órdenes de longitud de onda de los neutrones por intermedio del doble monocrisor. Los neutrones inciden sobre la muestra siendo dispersados y luego reflejados por el cristal analizador y depositados por contadores. La energía de los neutrones es calculada a partir de los ángulos de reflexión sobre el analizador.

En el caso de la fase α no se encontró estructura alguna. Sorpresivamente en el caso de la muestra sólida en la fase α se obtuvo estructura de picos bien definida (ver fig. 1). Además, en ese caso, las estructuras no cambian aún cuando la muestra se enfría a 77K donde se esperaba una precipitación de la fase β .

Para la muestra en polvo en la fase α del estudio arriba señalado parecían existir algunas estructuras entre 40- y 80 meV. Debido a que la muestra está perturbada en su estructura cristalina no pudo ponerse en evidencia la estructura de picos señalada. En el presente trabajo se ha medido la intensidad de los neutrones dispersos por una muestra de LaNi_5H_6 en la fase α en dos instrumentos del reactor DIDO del Centro Nuclear de Jülich. Uno de ellos es el espectrómetro de tiempo de vuelo, SV-22, y el otro el espectrómetro de trazo, UNIDAS.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El espectrómetro de tiempo de vuelo SV-22 [5] usa un cristal PG doble para seleccionar algunas órdenes de longitud de onda de neutrones. La dispersión mosaical es de $\eta = 0.8^\circ$ y el rango de longitudes de onda es entre 1 Å y 2.5 Å. El espectro completo pasa por el primer pulsador "chopper" y el segundo que están en fase para obtener sólo el primer orden de reflexión de neutrones del cristal doble.

La frecuencia característica de los pulsadores es de 12000 RPM. La muestra se coloca después del segundo pulsador y alrededor de la muestra ponemos 64 detectores entre -12° y 120° . Los neutrones dispersos elásticamente toman 1000 μseg para pasar desde el primer chopper y el detector. La distancia es 2.8 m. La resolución en tiempo es 5 μseg . En la fig. 3 se representa la disposición geométrica del espectrómetro SV-22.

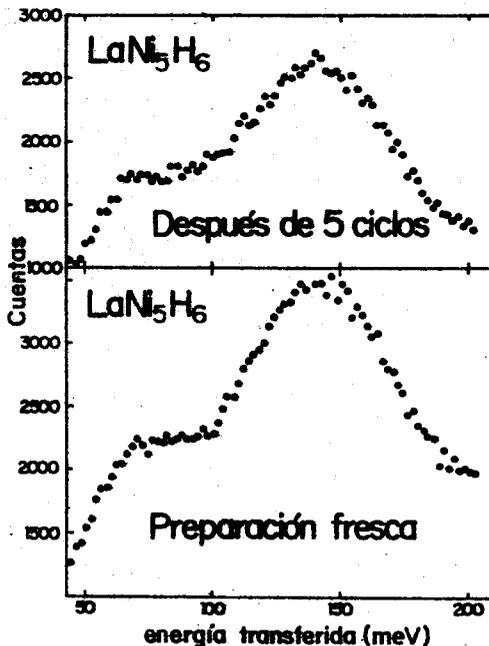


Fig. 3 : Distribución de energía transferida sobre los neutrones dispersados por una muestra de LaNi_5H_6 . Se nota un pico ancho alrededor de 140 meV. En la parte inferior se presenta la distribución correspondiente a una recientemente preparada y la parte superior corresponde a la muestra después de 5 ciclos de desgasamiento. [de la ref. 4]

El espectrómetro de triple eje UNIDAS [6] en el reactor DIDO usó cristal C(002) como monocromador y un cristal Zn(002) como analizador. Ambos cristales tienen un ancho mosaical de 0.4° . La calibración del haz de neutrones fué de 2° . La colimación entre los cristales monocromadores y la muestra fueron 1.1° y 0.8° respectivamente. La colimación entre la muestra y el analizador así como entre el analizador y el detector es 1° . La magnitud de vector de onda de los neutrones incidentes sobre la muestra fue $k_i = 2,665 \text{ \AA}^{-1}$. El experimento fue hecho en el modo Q-constante. La resolución de frecuencia varía entre 0.682 TH_z , para $\nu = 25 \text{ TH}_z$. El detector de neutrones está compuesto por 5 cámaras de $10 \times 100 \times 35 \text{ mm}^3$ con ^3He a la presión de 8. atms. En la fig. 4 se representa la disposición geométrica del instrumento UNIDAS.

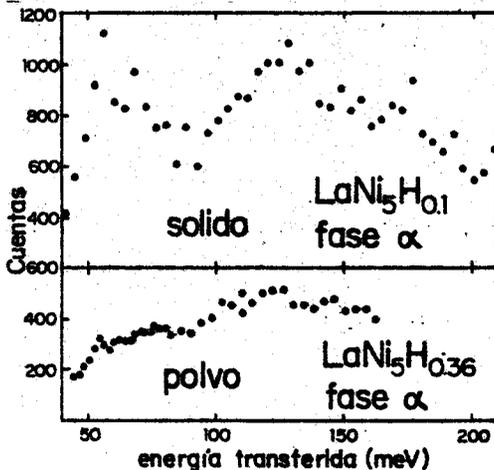


Fig. 4 : Distribución de energía transferida a los neutrones dispersos por muestras sólidas y pulverizadas de LaNi_5H_x . La distribución correspondiente a la muestra pulverizada (parte inf. de la fig.) no presenta estructura alguna mientras que la correspondiente a la muestra sólida (parte superior) presenta estructuras bien definidas [de la ref. 4].

La preparación de las muestras de LaNi_5 es la siguiente : después de la fundición por el método de chispa en argón las muestras fueron recocidas bajo temperatura de 2000° C durante 7 días. Para verificar que las muestras se encuentran en una sola fase se utilizó el método de difracción de rayos X. El cargado de hidrógeno de las muestras es realizado a partir de la fase gaseosa poniéndoles en células de hidrógeno a alta presión. La fase β en polvo es activada con presiones de 50 bars.

El desgase de la muestra en la fase β se hace a la temperatura ambiente y a una presión de equilibrio de 1 atm. bastante más baja que la "meseta" de presión.

3. TEORIA

La interpretación de la sección eficaz doble diferencial de los neutrones dispersados por un sistema de vibración cuya distribución de frecuencia es $g(\omega)$, es hecha por intermedio de la fórmula [7].

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} = \frac{\sigma_{tot}}{4\pi} \cdot \frac{k_f}{k_i} \cdot \exp [-2W_b(\Omega) - 2W_l(\Omega)] \cdot \frac{\hbar^2 \Omega^2}{2M\omega} g(\omega) n(\omega)$$

donde k_i y k_f son los momentos de los neutrones incidentes y dispersos respectivamente; $\Omega = k_i - k_f$ es el momento transferido a la muestra. M es la masa del protón, σ_{tot} es la sección eficaz total de la dispersión por el hidrógeno, $W_b(\Omega)$ y $W_l(\Omega)$ son los factores de contribución de Debye-Waller de los modos de banda y locales respectivamente dados por :

$$2W_b = \begin{cases} \frac{\hbar^2 \Omega^2}{M \text{anf} (k_B \theta_B)^2} \cdot 3k_B T & T > \frac{\theta}{2} \\ \frac{3 \hbar^2 \Omega^2}{2.2 M \text{anf}} \cdot \frac{1}{k_B \theta_D} & T \rightarrow 0 \end{cases}$$

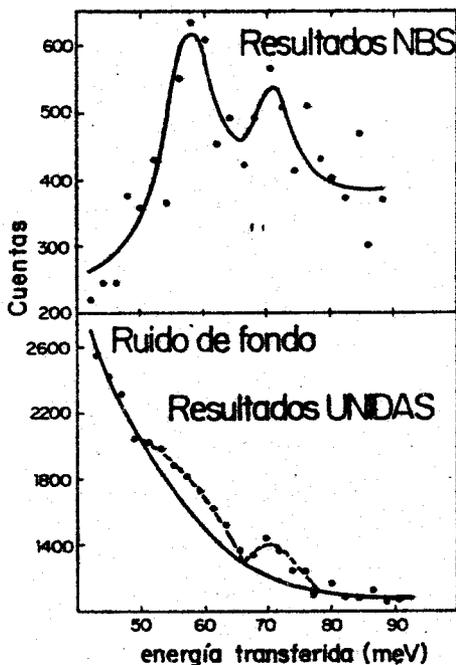


Fig. 5 : En la parte superior se presenta la distribución de energía de los neutrones dispersados por una muestra pulverizada y en la fase alfa de LaNi_5H_x , medida en el espectrómetro de triple eje BT4 del NBS de Washington y la parte superior aquella correspondiente a la medición en el espectrómetro UNIDAS del KFA de Jülich. Se observa picos en 56.5 y 73 meV.

Para la interpretación de estos valores debe tomarse en cuenta la estructura cristalina del LaNi_5 y las posibles posiciones que pueden tomar los átomos de hidrógeno dentro de esa estructura. Ver fig. 6. El hidrógeno ocupa no solo la posición octaédrica (3f) sino también la posición tetrahédrica (6m). La energía transferida de 56.5 meV parece estar relacionada con la vibración del hidrógeno alrededor del átomo de La a la distancia de 2.5125 Å. La energía transferida de 73 meV correspondería a las vibraciones del hidrógeno interactuando con los átomos $\text{N}_i(2)$ a la distancia de 1.994 Å.

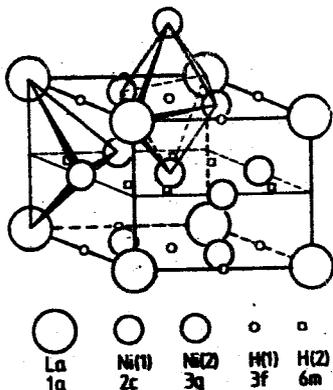


Fig. 6: Proposición de posible estructura para el cristal $\text{LaNi}_5\text{H}_{15}$ en la fase α : el hidrógeno ocupa no sólo la posición octaédrica (3f) sino que también la posición tetraédrica (6m).

$$2W_g = \frac{\hbar^2 \Omega^2}{2M H, D, T} \sum_{i=1}^3 \frac{1}{\hbar \omega_i} \coth \left(\frac{\hbar \omega_i}{2k_B T} \right)$$

donde M^{anf} es la masa del átomo "anfitrión" que atrae a los átomos de hidrógeno, deuterio o tritio, k_B es el factor de Boltzmann y θ_D es la temperatura de Debye. El factor Bose de ocupación es $n(\omega)$ dado por :

$$n(\omega) = \frac{1}{1 + \exp(\hbar \omega / k T)}$$

4. RESULTADOS E INTERPRETACION

La distribución de energía transferida de los neutrones dispersados por la muestra de $\text{LaNi}_5\text{H}_{15}$, medida en el espectrómetro SV-22 en el reactor DIDO, no presenta la resolución suficiente como para concluir respecto a los sugeridos picos entre 40 y 80 meV, por las mediciones en el espectrómetro de triple eje BT4 del NBS. Por esta razón se procedió a medir el espectro de energía en el espectro de triple eje UNIDAS en el reactor DIDO. El resultado es presentado en la fig.5b junto al resultado obtenido en el espectrómetro BT4(fig.5a). En ambas mediciones se obtienen picos que después del ajuste conveniente se pueden situar en 56.5 y 73 meV. Puede

pensarse igualmente que deben existir vibraciones del átomo de hidrógeno en las posiciones relacionadas a los átomos N_i (1) a la distancia de 1.4506 Å.

La matriz dinámica, diagonal está definida por :

$$D = \begin{vmatrix} 2f_1 & & \\ & 2f_2 & \\ & & 2f_3 \end{vmatrix}$$

donde :

$$2f_1 = (56.5 \text{ meV})^2$$

$$2f_2 = (73 \text{ meV})^2$$

Los valores de f y r están relacionados con las constantes de fuerza por:

$$f = \frac{C}{r}$$

entonces :

$$C_{La} = 100.38 \text{ meV} / \text{Å}$$

$$C_{Ni2} = 102.93 \text{ meV} / \text{Å}$$

Los coeficientes de fuerza correspondiente al La-H y Ni-H son prácticamente los mismos. Así tomando en cuenta la posible situación del H en la posición relacionada con los átomos Ni(1), $r = 1.45 \text{ Å}$ podemos esperar un pico correspondiente a $\hbar\omega = 100.35 \text{ meV}$.

5. CONCLUSION

A partir de la distribución de la energía de los neutrones dispersos por muestras en polvo de hidruros de LaNi_5 , en la fase α han podido identificarse las posibles posiciones de los átomos de H en el hidrido y calcularse las constantes de fuerza de interacción entre los átomos de cristal LaNi_5 y los átomos de hidrógeno. Como resultado del análisis correspondiente se propone la estructura en la cual el hidrógeno ocupa posiciones octaédricas y tetraédricas para los hidruros del LaNi_5 . Se espera obtener vibraciones de hidrógeno por su interacción con los átomos Ni(1) del cristal LaNi_5 .

REFERENCIAS

- [1] R. RISWALL, *Topics in Applied Physics*, Springer - Verlag, 29 (1978) 201-238.
- [2] W. BUHRER, A. FURRER, W. HALG y L. SCHLAPBACH, *J. Phys. F*, 9 (1979) L141.
- [3] P. FISHER, A. FURRER, G. BUSH y L. SCHLAPBACH, *Helv. Phys. Acta* 50 (1977) 421.
- [4] R. HEMPELMANN, D. RICHTER, M. MONTOYA, J.J. RUSH y J. M. ROWE, a ser publicado.
- [5] H. POHL, M. PRAGER, *Jul - Spez - 176*, ISSN 034.
- [6] G. ECKOLD y H. MITLACHER, *Jul - Spez - 141*, ISSN 0343-7839
- [7] W. MARSHALL, S.W. LOVESEY, *Theory of Thermal Neutron Scattering*, Oxford 1971.

Vibraciones localizadas de hidrógeno en LaNi₅ por
Modesto Montoya, Gotz Eckold, Rolf Hempelmann,
Dieter Richter se distribuye bajo una Licencia Creative
Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0
Internacional.