

# Ядерный магнитный резонанс $^2\text{H}$ , $^{47,49}\text{Ti}$ в $\gamma$ -фазе дейтеридов титана $\text{TiD}_x$

© В.П. Тарасов, Г.А. Киракосян, Л.Н. Падурец

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Москва, Россия

E-mail: tarasov@igic.ras.ru

(Поступила в Редакцию 22 июня 2009 г.)

Дейтериды титана состава  $\text{TiD}_{1.92}$ ,  $\text{TiD}_{1.98}$  и  $\text{TiD}_{2.0}$  изучены методом ЯМР  $^2\text{H}$ ,  $^{47,49}\text{Ti}$  в магнитном поле 7.04 Т и диапазоне температур 120–500 К. При всех температурах и составах резонансная линия ЯМР  $^2\text{H}$  является одиночной и описывается функцией Гаусса. Влияние размагничивающих полей на величину сдвига ЯМР  $^2\text{H}$  составляет  $\sim 50$  ppm. Спектры ЯМР титана для всех составов состоят из двух сигналов, обусловленных изотопами  $^{47}\text{Ti}$  и  $^{49}\text{Ti}$ , сдвиг между которыми зависит от содержания дейтерия и температуры. Форма, ширина линий и сдвиги ЯМР изотопов титана рассмотрены в рамках квадрупольных эффектов 2-го порядка при тетрагональном искажении решетки и случайном распределении вакансий. Сдвиги Найта  $\sigma(^2\text{H})$ ,  $K(^{47,49}\text{Ti})$  проявляют температурную зависимость с четко выраженной сингулярностью при  $\sim 300$  К. Из анализа температурных зависимостей  $\sigma(^2\text{H})$ ,  $K(^{47,49}\text{Ti})$  получены оценки контактного, орбитального и поляризованного вкладов в значение сдвигов Найта.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-00252).

## 1. Введение

Нестехиометрические гидриды титана  $\text{TiH}_x$  ( $x = \text{H/Ti}$ ) характеризуются слабым парамагнетизмом ( $\chi > 0$ ) и низким удельным сопротивлением. В диапазоне  $x = 1.8\text{--}2.0$  магнитная восприимчивость проявляет немонотонную зависимость от  $x$  и температуры, а удельное сопротивление практически не изменяется [1,2]. Оба эти свойства связаны с особенностями распределения плотности электронных состояний  $N(E)$  по энергиям на уровне Ферми [3]. При насыщении титана водородом до  $\text{H/Ti} = 1.6\text{--}2.0$  ( $\gamma$ -фаза) решетка  $\text{TiH}_x$  представляет собой плотноупакованные атомы титана с ГЦК-структурой (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ). В этой структуре реализуются два типа междоузлий — тетраэдрические ( $T$ -позиции) и октаэдрические ( $O$ -позиции). Атом водорода внедряется только в тетраэдрическое междоузлие, образованное четырьмя атомами титана в виде правильного тетраэдра, в центре которого и располагается атом водорода. Полное заполнение только  $T$ -позиций приводит к стехиометрическому составу  $\text{TiH}_2$ .

Гидриды титана  $\text{TiH}_x$  состава, близкого к стехиометрическому, испытывают обратимый структурный фазовый переход ГЦК  $\leftrightarrow$  ГЦТ с очень малым изменением параметра тетрагональности  $c/a$ , причем температура фазового перехода  $T_{\text{ph}}$  драматически зависит от  $x$  (при вариации  $x$  от 1.7 до 2.0 значение  $T_{\text{ph}}$  изменяется от 183 до 310 К) [4,5]. Наличие фазового перехода отражается в виде сингулярностей на температурных зависимостях теплоемкости  $C_p(T)$  [6], магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  [7], времен спин-решеточной релаксации ( $T_1$ ) и сдвигов ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{47,49}\text{Ti}$  [8–13].

В настоящей работе мы сообщаем результаты измерения сдвигов Найта ЯМР  $^2\text{H}$ ,  $^{47,49}\text{Ti}$  в дейтериде титана состава  $\text{TiD}_{1.92}$ ,  $\text{TiD}_{1.98}$ ,  $\text{TiD}_{2.0}$  в диапазоне температур

120–500 К. Мотивы постановки задачи заключались в следующем. Поскольку одни и те же сверхтонкие магнитные взаимодействия отвечают за магнитную восприимчивость, времена спин-решеточной релаксации и сдвиги Найта, можно было ожидать, что между соответствующими величинами в позициях водорода и титана существует количественная взаимосвязь. Цель работы состояла в 1) в нахождении взаимосвязи между сдвигами Найта в позициях дейтерия и титана, 2) установлении возможной причины зависимости температуры фазового перехода ГЦК  $\leftrightarrow$  ГЦТ от содержания дейтерия в  $\gamma$ -фазе дейтеридов титана. Кроме того, поскольку в работе [6] для составов  $\text{TiH}_x$  ( $x > 1.8$ ) был обнаружен второй высокотемпературный тепловой эффект при 440–450 К (помимо известного скачка теплоемкости при 290–310 К), представляло интерес выяснить, проявляется ли этот высокотемпературный эффект на магнитно-резонансных параметрах. Выбор дейтеридов вместо гидридов титана обусловлен тем, что ширина резонансной линии ЯМР, определяемая диполь-дипольными взаимодействиями, в дейтериде титана значительно меньше. Так, ширина линии ЯМР  $^1\text{H}$  составляет около 60 kHz и слабо зависит от температуры. В дейтериде титана ширина линии ЯМР  $^2\text{H}$ ,  $^{47,49}\text{Ti}$  будет значительно меньше, чем в соответствующих гидридах, так как гиромагнитное отношение  $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}} = 6.5$ . Более узкие линии позволяют значительно точнее проводить измерения положения сигналов в частотной шкале, поскольку обычно погрешность в измерении сдвига составляет менее 0.1 ширины линии.

## 2. Эксперимент

Для синтеза дейтеридов титана использовали металлический титан, полученный по иодидной технологии.

В качестве источника дейтерия служил дидейтерид титана. Промытую в четыреххлористом углероде и спирте стружку металла помещали в реакционную камеру кварцевой синтетической установки и активировали нагреванием в вакууме  $1.3 \cdot 10^{-2}$  Па при 1100 К в течение 1 h. После охлаждения до  $\sim 870$  К в систему вводили дейтерий, а затем медленно охлаждали в атмосфере дейтерия. Полученные образцы гомогенизировали при  $\sim 720$  К в атмосфере дейтерия в течение 20 h. Состав дейтерида с точностью  $\pm 0.005$  H/Ti рассчитывали по количеству поглощенного дейтерия в калиброванном объеме и контролировали методом сжигания навески дейтерида в токе кислорода с последующим взвешиванием образовавшейся воды. Таким образом, были получены мелкодисперсные порошки состава  $\text{TiD}_{2.00}$ ,  $\text{TiD}_{1.98}$ ,  $\text{TiD}_{1.92}$ . Средний размер частиц полученных порошков был менее  $10 \mu\text{m}$ . Навески  $\text{TiD}_{1.92}$  и  $\text{TiD}_{2.00}$  составляли  $\sim 2$  g,  $\text{TiD}_{1.98}$  —  $\sim 0.5$  g. Образцы помещали в стеклянные ампулы длиной 40 mm и диаметром 7 mm. ЯМР  $^2\text{H}$ -измерения проведены в поляризирующем поле 7.04 Т с использованием датчиков с горизонтальной и вертикальной ориентацией образца, а ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  — с горизонтальной ориентацией образца в поляризирующем поле 7.04 Т в импульсном режиме на радиоспектрометре Bruker MSL-300. При горизонтальной ориентации образца длинная ось ампулы  $c$  была перпендикулярна направлению поляризирующего поля, при вертикальной — параллельна. Отдельные измерения ЯМР  $^2\text{H}$  были проведены в сферической ампуле диаметром 9 mm. Для возбуждения спинов дейтерия на частоте 46.066 МГц применяли одноимпульсную последовательность с длительностью импульса  $4 \mu\text{s}$ , время парализации приемника  $10 \mu\text{s}$ , период повторения 1 s, число усреднений 1000, развертка 125 kHz с оцифровкой 30.5 Hz на точку. Для регистрации спектров ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  на частоте 16.914 МГц применяли одноимпульсную программу с длительностью возбуждающего импульса  $6 \mu\text{s}$ , время парализации приемника  $35 \mu\text{s}$ , период повторения 320 ms, время выборки спада сигнала индукции 320 ms, и двухимпульсную последовательность спин-эха  $(\theta_x - \tau_1 - 2\theta_y - \tau_2)$ ,  $\theta_1 = 4.5 \mu\text{s}$ ,  $\tau_1 = 70 \mu\text{s}$ ,  $\tau_2 = 75 \mu\text{s}$ , период повторения 120 ms число усреднений 4900–5500 для  $\text{TiD}_{2.0}$ ; 100 000 для образцов  $\text{TiD}_{1.92}$  и  $\text{TiD}_{1.98}$ ; развертка 50 и 71.5 kHz с оцифровкой 3.0 и 8.7 Hz на точку.<sup>1</sup> Температуру образца устанавливали с помощью блока В-VТ-1000. В качестве теплоносителя применяли жидкий азот для низких температур и воздух для повышенных температур. Точность поддержания температуры  $\pm 1$  К. Сдвиги ЯМР  $^2\text{H}$  были измерены относительно сигнала  $\text{D}_2\text{O}$  как внешнего стандарта. Сдвиги ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  измерены относительно внешнего эталона — жидкого  $\text{TiCl}_4$ . При комнатной температуре спектр ЯМР  $\text{TiCl}_4$  состоит из двух сигналов, обусловленных  $^{47}\text{TiCl}_4$  и  $^{49}\text{TiCl}_4$ . Рассто-

яние между сигналами составляет 4508 Hz (266.5 ppm). Сигнал  $^{47}\text{TiCl}_4$  выбран за нулевое положение.

### 3. Результаты

3.1. Сдвиги ЯМР  $^2\text{H}$ . Для всех образцов  $\text{TiD}_x$  сигнал ЯМР  $^2\text{H}$  представлял собой одиночную линию с контуром Гаусса, положение которой в частотной шкале и ее ширина заметно зависят от температуры [14,15]. Сдвиги сигналов ЯМР  $^2\text{H}$  в дейтеридах титана проявляют ряд необычных свойств, как показано на рис. 1 и 2: 1) абсолютные значения сдвигов очень велики и составляют более 100 ppm, что на порядок больше, чем в диэлектриках; 2) сдвиги принимают отрицательное значение, т.е. сигнал смещается в сильное поле относительно внешнего эталона; 3) численные значения сдвигов сильно зависят от формы образца (цилиндр, сфера) и от ориентации цилиндрического образца относительно внешнего поля  $\mathbf{H}_0$ ; 4) наблюдается сильная зависимость сдвигов от температуры с четко выраженной сингулярностью при  $\sim 300$ – $310$  К. Вид температурных зависимостей сдвига ЯМР  $^2\text{H}$  для образцов  $\text{TiD}_{1.92}$ ,  $\text{TiD}_{1.98}$  и  $\text{TiD}_{2.0}$  практически идентичен и проявляет небольшой максимум при  $\sim 300$  К, а при  $T \leq 300$  К наблюдается монотонное смещение сигнала в область слабых полей с температурным коэффициентом  $d\sigma/dT$ , зависящим от содержания дейтерия:  $d\sigma/dT|_{x=2.0} > d\sigma/dT|_{x=1.98} > d\sigma/dT|_{x=1.92}$ . Полученные экспериментальные данные указывают на то, что природа сдвигов ЯМР  $^2\text{H}$  обусловлена взаимодействием спинов дейтерия с электронами проводимости и, следовательно, эти сдвиги следует рассматривать как сдвиги Найта. Подобные зависимости сдвигов ЯМР  $^1\text{H}$  для гидридов титана  $\text{TiH}_x$  с высоким содержанием водорода  $x > 1.8$  были сообщены в [8,9].

3.2. Размагничивающие поля в  $\text{TiD}_x$ . Поскольку гидриды титана характеризуются положительной маг-

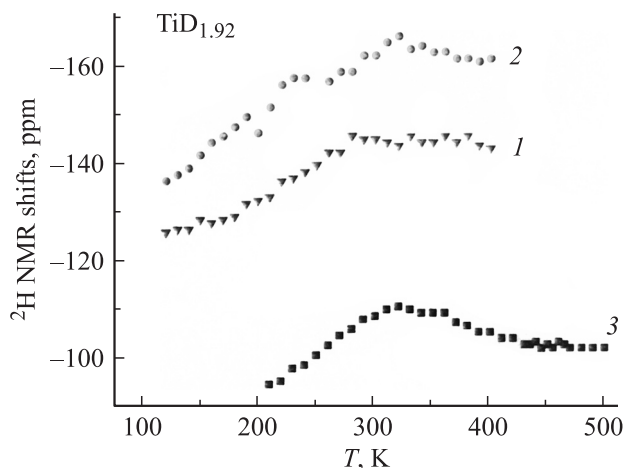
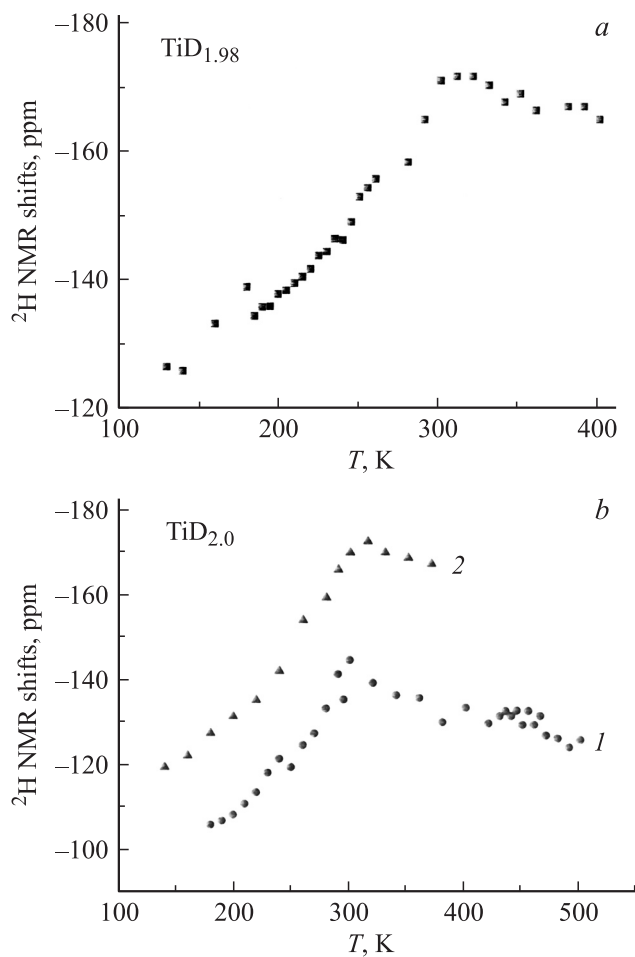


Рис. 1. Температурная зависимость сдвигов ЯМР  $^2\text{H}$  состава  $\text{TiD}_{1.92}$  в сферической ампуле (1) и в цилиндрической ампуле при ориентациях  $\mathbf{H}_0 \perp c$  (2) и  $\mathbf{H}_0 \parallel c$  (3).

<sup>1</sup> Длительность  $90^\circ$  импульса для дейтерия, измеренная на  $\text{D}_2\text{O}$ , составляла  $6.2 \mu\text{s}$ ; длительность  $90^\circ$  импульса  $^{47,49}\text{Ti}$  составляла  $20 \mu\text{s}$ , измеренная на жидком образце  $\text{TiCl}_4$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости сдвигов ЯМР  $^2\text{H}$  для состава  $\text{TiD}_{1.98}$  при ориентации  $\mathbf{H}_0 \perp c$  (a) и  $\text{TiD}_{2.0}$  при ориентациях  $\mathbf{H}_0 \parallel c$  (1) и  $\mathbf{H}_0 \perp c$  (2) (b).

нитной восприимчивостью  $\chi > 0$ , наблюдаемые большие отрицательные сдвиги ЯМР  $^2\text{H}$  могли бы быть обусловлены эффектами, возникающими от макроскопических полей размагничивания. Последние зависят от геометрической формы ампулы, в которую помещается исследуемый порошок [16,17].<sup>2</sup> Если бы сдвиги полностью определялись факторами размагничивания, то следовало ожидать сильной ориентационной зависимости сдвига с положительным значением сдвига для вертикальной ориентации цилиндрического образца. Однако во всех случаях сдвиги ЯМР  $^2\text{H}$  имели отрицательное значение

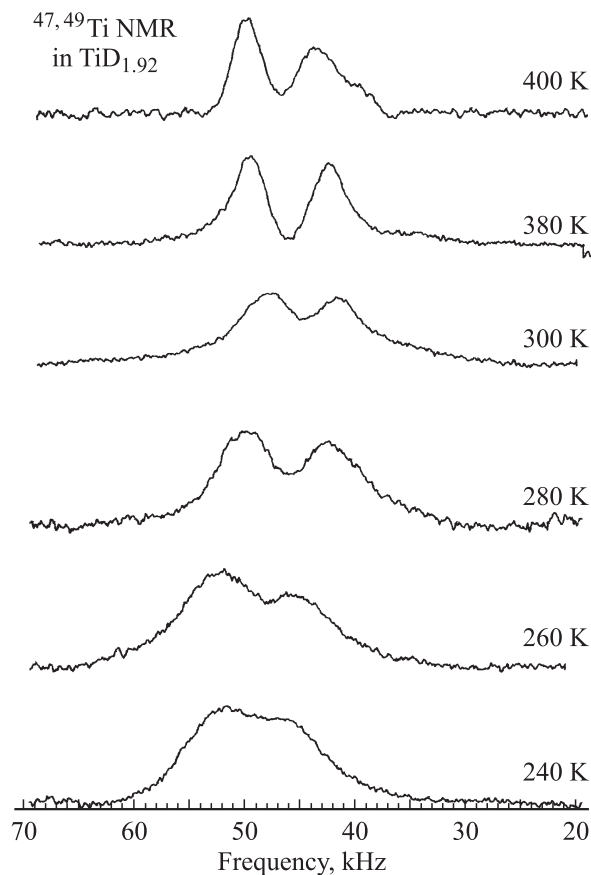
<sup>2</sup> Размагничивающее поле учитывается соотношением  $H_{\text{эф}} = H_0 - P\rho\mu$ , где  $P$  — размагничивающий фактор,  $\rho$  — плотность,  $\mu$  — удельная намагниченность. Величина  $P$  зависит от формы образца. Значения  $P$  для эллипсоида вращения с длинной осью  $c$ , параллельной  $H_0$ , приведены в табулированном виде в [17] и изменяются от 12.35 до 0.02 при изменении отношения длины цилиндрического образца к его радиусу от 0.01 до 50.0. Для сферического образца  $P = 4.2$ . Для образцов, изученных в настоящей работе, отношение длины к радиусу составляло 0.5 при горизонтальной ориентации образца, что соответствовало  $P \approx 6.6$ . При вертикальной ориентации образца относительно внешнего поля отношение длины к радиусу составляло 8.0, что соответствовало фактору размагничивания  $P \approx 0.3$ .

и различались на  $\sim 30\text{--}50$  ppm, т.е. при горизонтальной ориентации сдвиги наблюдались в более сильном поле, чем при вертикальной ориентации. С учетом влияния размагничивающего поля для порошка в цилиндрической ампуле ориентационная зависимость сдвига описывается выражением [16]

$$\sigma(\theta) = \sigma^{\text{iso}} - 1/6(3 \cos^2 \theta - 1)\chi_V, \quad (1)$$

где  $\sigma^{\text{iso}}$  — изотропное значение сдвига, обусловленное электронной структурой,  $\theta$  — угол между направлением длинной оси цилиндрического образца и магнитным полем  $\mathbf{H}_0$ . Вычисленные по (1) значения  $\chi_V$  из данных по температурным значениям сдвигов при горизонтальной ( $\theta = 90^\circ$ ) и вертикальной ( $\theta = 0^\circ$ ) ориентации образцов показали, что с повышением температуры для состава  $\text{TiD}_{2.0}$  магнитная восприимчивость растет, а для состава  $\text{TiD}_{1.92}$  испытывает небольшое уменьшение. Численное значение  $\chi(\text{TiD}_{1.92})$  в  $\sim 1.7$  раза больше, чем  $\chi(\text{TiD}_{2.0})$ . Этот результат свидетельствует о том, что в стехиометрическом пределе  $x \rightarrow 2$  зависимость  $\chi(x)$  не является монотонной.

3.3. Температурная зависимость сдвигов ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$ . Температурная эволюция спектров ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  в образцах состава  $\text{TiD}_{1.92}$  и  $\text{TiD}_{2.0}$  приведена на рис. 3 и 4. При всех температурах наблюдаются



**Рис. 3.** Температурные зависимости спектров ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  для состава  $\text{TiD}_{1.92}$ .

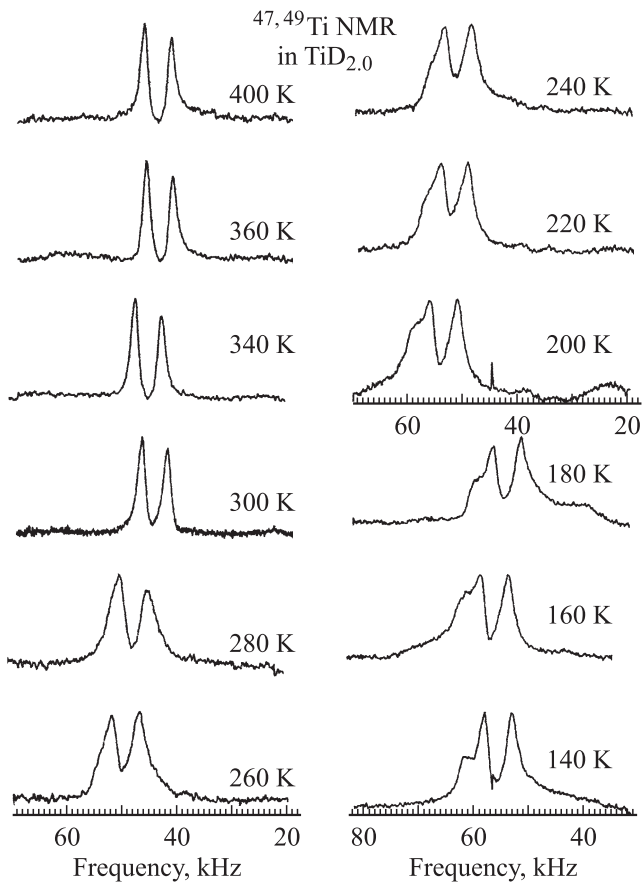


Рис. 4. Температурные зависимости спектров ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  для состава  $\text{TiD}_{2.0}$ .

два сигнала, соответствующие двум изотопам титана  $^{49}\text{Ti}$  (левый сигнал в слабом поле) и  $^{47}\text{Ti}$  (правый сигнал в сильном поле). Форма, ширина и сдвиги сигналов заметно зависят от температуры. Для  $\text{TiD}_{2.0}$  при комнатной температуре сдвиги в позициях титана составляют  $2420 \pm 20$  ppm для  $^{47}\text{Ti}$  и  $2700 \pm 20$  ppm для  $^{49}\text{Ti}$  относительно сигнала  $^{47}\text{TiCl}_4$ . Эти значения хорошо согласуются с соответствующими данными для  $\text{TiH}_{2.0}$  [11,13]. Для составов  $\text{TiD}_{1.92}$  и  $\text{TiD}_{1.98}$  значения сдвигов немного отличаются от сдвигов в  $\text{TiD}_{2.0}$ . Влияние изотопного сдвига на форму линии обсуждается далее. Температурные зависимости сдвигов Найта  $K(^{47,49}\text{Ti})$  приведены на рис. 5 и 6. Для состава  $\text{TiD}_{1.92}$  температурное поведение  $K(^{47,49}\text{Ti})$  проявляет небольшой максимум при  $\sim 300$  К. Для состава  $\text{TiD}_{2.0}$  в диапазоне 300–400 К сдвиги  $K(^{47,49}\text{Ti})$  не зависят от температуры, а при  $T < 300$  К наблюдается монотонное увеличение сдвига Найта  $K(^{47,49}\text{Ti})$ .

Температурные зависимости сдвигов ЯМР  $^2\text{H}$  в образцах  $\text{TiD}_x$  (рис. 1 и 2) и ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  в  $\text{TiD}_{1.92}$  и  $\text{TiD}_{2.0}$  (рис. 5, 6) имеют в основном подобное поведение и схожие тенденции: при понижении температуры (ниже  $\sim 300$  К) сдвиг Найта растет. Численные значения сдвигов Найта и их температурное поведение в позициях

дейтерия и титана определяются взаимодействием электронов проводимости с магнитными моментами спинов дейтерия и титана. Согласно [11], сдвиг Найта представляется как сумма трех вкладов

$$K = K^s + K^{\text{cp}} + K^0, \quad (2)$$

где  $K^s$  — контактный вклад за счет  $s$ -электронов на уровне Ферми,  $K^{\text{cp}}$  — вклад, обусловленный поляризацией  $s$ -электронного остова  $d$ -электронами,  $K^0$  — орбитальный или ван-Флековский вклад. Контактный и орбитальный вклады всегда имеют положительные значения и не зависят от температуры. Поляризационный вклад зависит от температуры и может принимать отрицательные значения. Выражение для вкладов в сдвиг Найта в зависимости от локальных магнитных полей на ядрах и плотности электронных состояний на уровне

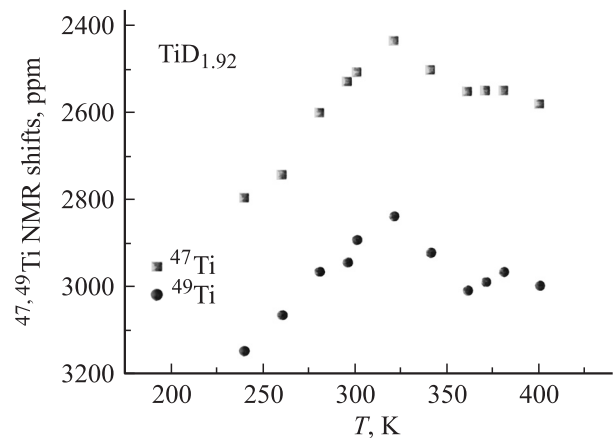


Рис. 5. Температурные зависимости сдвигов  $K(^{47,49}\text{Ti})$  для состава  $\text{TiD}_{1.92}$ .

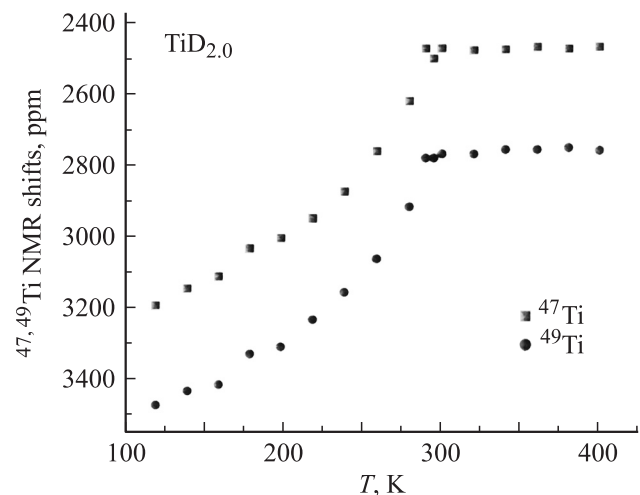


Рис. 6. Температурные зависимости сдвигов  $K(^{47,49}\text{Ti})$  для состава  $\text{TiD}_{2.0}$ .

Ферми записывается в виде

$$K_n = 2\mu_B[H_n^s N_F^s + H_n^{\text{cp}} N_n^d] + H_n^0 \chi^0 / A\mu_B, \quad (3)$$

где  $H_n^s$ ,  $H_n^{\text{cp}}$ ,  $H_n^0$  — контактные, поляризаационные и орбитальные магнитные поля в позициях ядер  $n = ^2\text{H}$ ,  $^{47,49}\text{Ti}$ ;  $N_F^s$ ,  $N_F^{\text{cp}}$  — плотности  $s$ - и  $d$ -электронных состояний на уровне Ферми;  $\chi^0$  — орбитальное значение магнитной восприимчивости;  $\mu_B$  — магнетон Бора;  $A$  — число Авогадро. Тогда с учетом отрицательного знака поляризационного вклада и положительных знаков контактного и орбитального вкладов экспериментальные значения сдвигов  $K^{\text{exp}}$  в позициях титана и сдвигов  $\sigma^{\text{exp}}$  в позициях дейтерия определяются выражениями

$$K^{\text{exp}}(^{47,49}\text{Ti}) = 2\mu_B[H^s(\text{Ti})N_F^s + (A\mu)^{-1}H^0(\text{Ti})\chi^0] - H_d^{\text{cp}}(\text{Ti})N_F^d, \quad (4)$$

$$\sigma^{\text{exp}}(^2\text{H}) = 2\mu_B[H^s(\text{D})N_F^s + (A\mu)^{-1}H^0(\text{D})\chi^0] - H_d^{\text{cp}}(\text{D})N_F^d. \quad (4a)$$

Обозначая положительные члены как  $K^*$  и  $\sigma^*$ , можно записать формулу для вычисления отношения  $d$ -поляризационных магнитных полей в позициях титана и дейтерия в кубической фазе

$$(K^{\text{exp}} - K^*)/(\sigma^{\text{exp}} - \sigma^*) = H_d^{\text{cp}}(\text{Ti})/H_d^{\text{cp}}(\text{D}). \quad (5)$$

В этом выражении неизвестной величиной является  $\sigma^*$ , оценку которой проведем по данным для  $\text{TiD}_{2.0}$ . В кубической фазе значение  $^{47}\text{K}^{\text{exp}} = +2450$  ppm,  $\sigma^{\text{exp}}(\text{D}) = -140$  ppm, величина  $K^* = +4830$  ppm определена в [13] и соответствует сумме орбитального и контактного вкладов в сдвиг титана. Значения  $H_d^{\text{cp}}(\text{Ti}) = -126$  kOe [13],  $H_d^{\text{cp}}(\text{D}) = -13.4$  kOe [11]. Получаем, что величина суммы орбитального и контактного вкладов для водорода составляет  $\sigma^* \approx +113$  ppm. Эта величина является температурно-независимой. Тогда наблюдаемый рост сдвига Найта ЯМР  $^2\text{H}$  с понижением температуры связан с тем, что из  $\sigma^*$  вычитается поляризационный вклад  $\sigma^{\text{cp}}$ , абсолютное значение которого уменьшается с понижением температуры. Такое же заключение справедливо и для объяснения наблюдаемого роста сдвига Найта ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  с понижением температуры. В обоих случаях причиной является уменьшение плотности состояний на уровне Ферми  $N^d(E_F)$ . Для оценки степени понижения  $N^d(E_F)$  сопоставим значения сдвигов  $K^{\text{exp}}$  и  $\sigma^{\text{exp}}$  при высоких температурах (кубическая фаза) и низких температурах (тетрагональная фаза) в позициях титана и дейтерия. Так как температурная зависимость сдвигов определяется только поляризационным членом и зависит от плотности состояний  $d$ -электронов на уровне Ферми, то уравнение (5) для  $K^{\text{exp}}$  и  $\sigma^{\text{exp}}$  в кубической и тетрагональной решетках перепишем в следующем виде:

$$K_c^{\text{exp}} - K^* = -H^{\text{cp}}(\text{Ti})N_c^d, \quad K_t - K^* = -H^{\text{cp}}(\text{Ti})N_t^d, \quad (6)$$

$$\sigma_c^{\text{exp}} - \sigma^* = -H^{\text{cp}}(\text{D})N_c^d, \quad \sigma_t - \sigma^* = -H^{\text{cp}}(\text{D})N_t^d. \quad (6a)$$

Тогда при  $K_c = +2460$  ppm,  $K_t = +3140$  ppm,  $K^* = +4840$  ppm,  $\sigma_c = -140$  ppm,  $\sigma_t = -110$  ppm получаем

$$(K_c - K^*)/(K_t - K^*) = N_c^d/N_t^d = 1.4, \quad (7)$$

$$(\sigma_c - \sigma^*)/(\sigma_t - \sigma^*) = N_c^d/N_t^d = 1.2, \quad (7a)$$

где индексы  $c$  и  $t$  относятся к кубической и тетрагональной фазам соответственно. Этот результат свидетельствует о том, что при переходе из кубической в тетрагональную фазу с понижением температуры плотность состояний  $N^d(E_F)$  понижается в 1.2–1.4 раза за счет смещения уровня Ферми с максимума плотности состояний в область меньших энергий. Небольшой максимум в области 290–310 К на зависимостях  $\sigma(T)$  для  $\text{TiD}_x$  (рис. 1, 2) и  $K(T)$  для  $\text{TiD}_{1.92}$  (рис. 5) и излом для  $\text{TiD}_{2.0}$  (рис. 6) может свидетельствовать о проявлении двух механизмов температурной зависимости сдвигов. Во-первых, смещение уровня Ферми  $E_F$  при уменьшении параметра тетрагональности  $c/a$  с ростом температуры. В этом случае  $\sigma(T)$  и  $K(T)$  следуют изменению  $N(E_F)$ , как отмечено выше. Во-вторых, температурное поведение  $\sigma(T)$  и  $K(T)$  связано с уширением функции электронного распределения около  $E_F$ . В этом случае выражения для температурной зависимости сдвига Найта дейтерия  $\sigma(T)$  и титана  $K(T)$  определяются температурной зависимостью  $N_F^d(T)$  [10,12]

$$N_F^d(T) = N_F^d(0) \left\{ 1 + 1/6\pi^2 k_B^2 T^2 \left[ 1/N(E)d^2N(E)/dE^2 - (1/N(E)dN(E)/dE)^2 \right]_{E_F} \right\}. \quad (8)$$

Из формулы (8) следует, что значения  $\sigma$  и  $K$  зависят от разности второй и квадрата первой производных  $N(E)$ . Если допустить, что форма  $N(E)$  имеет контур Лоренца и  $E_F$  расположена строго на максимуме, то первая производная  $dN(E)/dE$  будет равняться нулю, а вторая производная будет иметь отрицательное значение. При достижении температуры фазового перехода ГЦТ  $\rightarrow$  ГЦК значения сдвигов будут определяться знаком величины в квадратных скобках формулы (8). Тогда значение сдвига Найта  $\sigma(^2\text{H})$  будет немного увеличиваться с ростом температуры. Эти изменения в  $\sigma(T)$  для дейтерия составляют  $\sim 8$  ppm, или менее 5% от абсолютного значения сдвига, что может свидетельствовать о малой абсолютной величине  $d^2N(E)/dE^2$ . Такое же температурное поведение сдвигов  $K(^{47,49}\text{Ti})$  имеет место для  $\text{TiD}_{1.92}$  (рис. 5). Для состава  $\text{TiD}_{2.0}$  наблюдается излом  $K(T)$  (рис. 6). Можно предположить, что независимость сдвига  $K$  от температуры в кубической фазе для  $\text{TiD}_{2.0}$  обусловлена „занулением“ величины в квадратных скобках выражения (8). Небольшие различия в поведении  $K(T)$  и  $\sigma(T)$  при  $T > 300$  К обусловлены как масштабным фактором в виде локальных полей  $H^{\text{cp}}(H^{\text{cp}}(\text{Ti}) \gg H^{\text{cp}}(^2\text{H}))$ , нивелирующим влияние значения  $N(E_F)$  на величину  $K$ , так и большей погрешностью в измерении значений сдвигов  $K(^{47,49}\text{Ti}) \pm 20$  ppm по сравнению с  $\sigma(^2\text{H}) \pm 2$  ppm.

3.4. Форма и ширина сигналов ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$ . Источником ширины линии ЯМР каждого изотопа титана являются электронное, диполь-дипольное и квадрупольные взаимодействия. Электронный вклад в ширину линии составляет  $\Delta\nu^{\text{el}}(\text{Ti}) \approx 1/\pi T_1 = 5 \text{ Hz}$ , где  $T_1(^{47,49}\text{Ti}) = 71 \text{ ms}$  при 310 К для  $\text{TiH}_2$  [11]. Этим вкладом можно пренебречь. Диполь-дипольный вклад в ширину линии оценим из сравнения значений вторых моментов линий ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  для жесткой решетки  $\text{TiD}_{2.0}$  и  $\text{TiH}_{2.0}$ . Полный второй момент  $S_2(\text{Ti})$  в  $\text{TiD}_{2.0}$  и  $\text{TiH}_{2.0}$  состоит из двух вкладов соответственно

$$S_2(\text{Ti}) = S_2(\text{Ti} - \text{Ti}) + S_2(\text{Ti} - \text{D}), \quad (9)$$

$$S_2(\text{Ti}) = S_2(\text{Ti} - \text{Ti}) + S_2(\text{Ti} - \text{H}). \quad (9a)$$

Первое слагаемое  $S_2(\text{Ti} - \text{Ti})$  очень мало из-за небольшого содержания изотопов титана, малых значений их магнитных моментов, больших расстояний  $\text{Ti}-\text{Ti}$ . Этими вкладами можно пренебречь. Поэтому значения  $S_2(\text{Ti})$  определяются только вторыми слагаемыми. Величина второго слагаемого для  $\text{TiD}_{2.0}$  вычисляется по формуле [7]

$$S_2(\text{Ti} - \text{D}) = N^{-1} \{ 4/15 \gamma_D^2 h^2 S_D (S_D + 1) \times \Sigma (r_{\text{Ti-D}})^{-6} \}, \quad (10)$$

где  $\gamma_D = 2\pi \times 655 \text{ G}^{-1} \times \text{Hz}$ .  $S_D$  — спин ядра дейтерия,  $N$  — число спинов дейтерия, знак  $\Sigma$  означает суммирование по всем спином дейтерия от 1 до  $N$ ,  $r(\text{Ti}-\text{D}) = 1.93 \text{ \AA}$  — расстояние титан-дейтерий. Отношение вторых моментов линии ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  в жестких структурах  $\text{TiH}_{2.0}$  и  $\text{TiD}_{2.0}$  при одинаковых расстояниях  $r(\text{Ti}-\text{H})$  и  $r(\text{Ti}-\text{D})$  составляет

$$\begin{aligned} S_2(\text{TiH}_2)/S_2(\text{TiD}_2) &= S_2(\text{Ti}-\text{H})/S_2(\text{Ti}-\text{D}) \\ &= \gamma_D^2/\gamma_H^2 \times S_D(S_D + 1)/S_H(S_H + 1) = 15.9. \end{aligned} \quad (11)$$

Вычисленное значение второго момента  $S_2(\text{TiH}_2)$  равно  $27 \text{ G}^2$  [13]. Тогда  $S_2(\text{TiD}_2) = 1.7 \text{ G}^2$ . Допуская, что резонансная линия титана имеет контур Гаусса, получаем для  $\text{TiD}_2$  значение дипольной ширины линии  $\Delta\nu^d(\text{Ti}) = 2\sqrt{S_2} = 2.6 \text{ G} = 0.63 \text{ kHz}$ . Эта величина соответствует максимальному дипольному уширению линии титана для жесткой решетки в  $\text{TiD}_2$  и более чем в 2 раза меньше измеренных значений ( $^{49}\Delta\nu = 1.6 \text{ kHz}$  и  $^{47}\Delta\nu = 1.7 \text{ kHz}$ ). Следовательно, можно сделать заключение, что основным вкладом в ширину сигнала ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  в  $\text{TiD}_2$  являются квадрупольные взаимодействия вследствие нарушения кубической симметрии в позициях титана.

3.5. Квадрупольные взаимодействия  $^{47,49}\text{Ti}$  в  $\text{TiD}_x$ . Для составов  $\text{TiD}_x$  ( $x > 1.8$ ) решетка является кубической, вследствие чего значения градиента электрического поля (ГЭП) в позициях титана должны принимать почти нулевое значение. Поэтому можно было ожидать проявления в спектрах ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  двух относительно узких сигналов от изотопов  $^{47}\text{Ti}$  и  $^{49}\text{Ti}$ , рас-

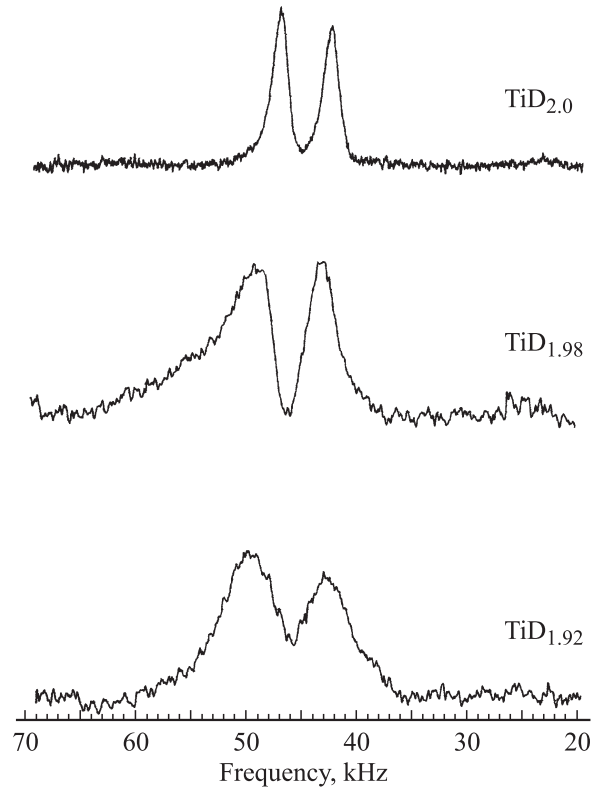


Рис. 7. Спектры ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  для составов  $\text{TiD}_{2.0}$ ,  $\text{TiD}_{1.98}$ ,  $\text{TiD}_{1.92}$  при комнатной температуре.

стояние между которыми должно составлять 266.5 ppm, с соотношением интегральных интенсивностей, определяемых естественным содержанием. Действительно, как показано на рис. 7, в спектрах ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  трех образцов состава  $\text{TiD}_{2.0}$ ,  $\text{TiD}_{1.98}$  и  $\text{TiD}_{1.92}$  при 295 К регистрируются два частично перекрывающихся сигнала, соответствующие переходам ( $\pm 1/2$ ) от двух изотопов титана. С уменьшением  $x$  наблюдается уширение каждого сигнала, а также изменяется расстояние между сигналами:  $\delta = 278 \text{ ppm}$ , 346 и 425 ppm для  $x = 2.0$ , 1.98 и 1.92 соответственно, что заметно превышает ожидаемое значение  $\delta_0 = 266.5 \text{ ppm}$ . В более слабом поле левый сигнал от изотопа  $^{49}\text{Ti}$  (спин  $I = 7/2$ , электрический квадрупольный момент  $e^{49}Q = 0.24 \text{ barn}$ , естественное содержание 5.41%), в более сильном поле сигнал от изотопа  $^{47}\text{Ti}$  (спин  $I = 5/2$ ,  $e^{47}Q = 0.29 \text{ barn}$ , естественное содержание 7.44%). Эти данные свидетельствуют о том, что относительное расположение в частотной шкале сигналов ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  определяется не только гироманнитными факторами изотопов титана, но и квадрупольными возмущениями 2-го порядка перехода  $\pm 1/2$ . Для порошка квадрупольное возмущение 2-го порядка при нулевом параметре асимметрии тензора ГЭП приводит к сложной форме линии перехода  $\pm 1/2$  с двумя максимумами, расположенными слева (высокая частота  $\nu_{\text{HF}}$ ) и справа (низкая частота  $\nu_{\text{LF}}$ ) относительно невозмущенной частоты  $\nu_0$  перехода ( $\pm 1/2$ ). Положения

**Таблица 1.** Ширина линий  $\Delta\nu$ , расстояние между сигналами изотопов ( $\delta - \delta_0$ ) и константы квадрупольного взаимодействия изотопов титана  $^{47,49}\chi_Q$  в  $\text{TiD}_x$  при 295 К

Состав, $\text{TiD}_x$	$\Delta\nu$ , kHz		$(\delta - \delta_0)$ , ppm	$^{47,49}\chi_Q$ , MHz	
	$^{47}\text{Ti}$	$^{49}\text{Ti}$		$^{47}\text{Ti}$	$^{49}\text{Ti}$
$\text{TiD}_{1.92}$	$\sim 6$	$\sim 6$	159	3.85	3.18
$\text{TiD}_{1.98}$	4.1	2.7	80	2.73	2.24
$\text{TiD}_{2.0}$	1.7	1.5	12	1.05	0.87

этих максимумов в частотной шкале для изотопов  $^{49}\text{Ti}$  и  $^{47}\text{Ti}$  определяются выражениями [18]

$$^{49}\nu_{\text{hf}} = ^{49}\nu_0 + 15^{49}\nu_Q^2/16\nu_0, \quad (12a)$$

$$^{49}\nu_{\text{lf}} = ^{49}\nu_0 - 15^{49}\nu_Q^2/9\nu_0, \quad (12b)$$

$$^{47}\nu_{\text{hf}} = ^{47}\nu_0 + ^{47}\nu_Q^2/2\nu_0, \quad (12c)$$

$$^{47}\nu_{\text{lf}} = ^{47}\nu_0 - 8^{47}\nu_Q^2/9\nu_0, \quad (12d)$$

где  $^{47}\nu_0$ ,  $^{49}\nu_0$  — резонансные частоты, соответствующие невозмущенным переходам ( $\pm 1/2$ ), и  $^{47}\nu_Q$ ,  $^{49}\nu_Q$  — квадрупольные частоты изотопов  $^{47,49}\text{Ti}$ ,  $\nu_0$  — частота возбуждения, равная 16.91 MHz. При малой величине квадрупольного взаимодействия максимумы линий при  $\nu_{\text{hf}}$  и  $\nu_{\text{lf}}$  для каждого изотопа маскируются дипольным взаимодействием Ti–D, что приводит к уширению сигналов, расположенных в приблизительно среднем положении  $(\nu_{\text{hf}} + \nu_{\text{lf}})/2$ . Таким образом, наличие квадрупольного возмущения приводит к уширению сигналов и относительному смещению их максимумов  $\delta$ , которое определяем как

$$\begin{aligned} \nu_0\delta &= (^{49}\nu_{\text{hf}} + ^{49}\nu_{\text{lf}})/2 - (^{47}\nu_{\text{hf}} + ^{47}\nu_{\text{lf}})/2 \\ &= (^{49}\nu_0 - ^{47}\nu_0) + 0.89^{49}\nu_Q^2/\nu_0, \end{aligned} \quad (13)$$

так как  $^{47}\nu_Q/^{49}\nu_Q = 2.54$  при  $e^{47}Q/e^{49}Q = 1.21$ . Из уравнения (13) следует, что относительный сдвиг  $\delta$  между сигналами изотопов титана будет расти при усилении квадрупольного взаимодействия. Разность  $(\delta - \delta_0)$  характеризует величину квадрупольного взаимодействия, где  $\delta_0 = (^{49}\nu_0 - ^{47}\nu_0)/\nu_0 = 266.5$  ppm. В табл. 1 приведены значения ширины линии на полувысоте  $\Delta\nu_{1/2}$ , частоты  $\nu_Q$  и константы квадрупольного взаимодействия  $^{47,49}\chi_Q$  в дейтериде титана  $\text{TiD}_x$  в зависимости от содержания дейтерия  $x$ .

Мы рассматриваем две возможные причины нарушения кубической симметрии в позициях титана: 1) дефектность решетки за счет Н-вакансий; 2) тетрагональное искажение кубической решетки. Обе причины приводят к формированию ГЭП в позициях титана и, следовательно, к уширению и/или относительному смещению сигналов ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$ . Влияние „тетрагональности“ реализуется только в ГЦТ-решетке при температурах ниже  $\sim T_{\text{ph}}$ . Вакансионное уширение сигнала ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  за счет

дефектности водородной подрешетки определяется числом вакансий и частотой перескоков ядер дейтонов. При случайном распределении водородных вакансий нарушается трансляционная симметрия, что также приводит к уширению сигналов ЯМР титана. Поэтому можно было ожидать разный характер уширения сигналов в зависимости от действия каждой из причин. В спектрах ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  образца  $\text{TiD}_{1.92}$  в диапазоне 300–400 К наблюдаются два сигнала от изотопов  $^{47}\text{Ti}$  и  $^{49}\text{Ti}$ , значения ширины линий которых в  $\sim 3$  раза превышают соответствующие величины для  $\text{TiD}_{2.0}$ . Сопоставление ширины линий ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  в образцах  $\text{TiD}_{2.0}$  и  $\text{TiD}_{1.92}$  в диапазоне 300–400 К (рис. 3, 4) ясно указывает на эффект вакансионного уширения.

Формирование ГЭП в позициях титана за счет вакансий в водородной подрешетке состоит в следующем. В идеальной решетке стехиометрического состава  $\text{TiD}_{2.0}$  каждый атом титана локализован в центре куба, в вершинах которого расположены атомы дейтерия. В этом случае ГЭП в позициях титана нулевой, и ширина линии определяется только дипольным взаимодействием Ti–D. При отклонении от стехиометрии окружение атомов титана состоит уже из вакансий и атомов дейтерия, что приводит к ненулевому значению ГЭП и, как следствие, к квадрупольному расщеплению 2-го порядка сигналов ЯМР от обоих изотопов для жесткой решетки. Два фактора определяют наблюдаемый контур линии ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$ , который представляет собой суперпозицию сигналов от различных вариантов кубического окружения атома титана с учетом вероятности их реализации при случайном распределении заселенных и пустых позиций. Первый фактор есть вероятность образования различных окружений титана.<sup>3</sup> Для значений  $x = 1.92$  и  $x = 1.98$  следует учесть только первые три вероятности  $P_0 = c^8$ ,  $P_1 = 8c^7(1-c)$ ,  $P_2 = 28c^6(1-c)^2$  образования кластеров  $\text{TiD}_8$ ,  $\text{TiD}_{7+v}$ ,  $\text{TiD}_{6+2v}$  соответственно. Символ  $v$  означает Н-вакансию. Для состава  $\text{TiD}_{1.98}$  получаем следующие значения:  $P_0 = 92.3\%$ ,  $P_1 = 7.5\%$ ,  $P_2 = 0.3\%$ . Для состава  $\text{TiD}_{1.92}$   $P_0 = 72.1\%$ ,  $P_1 = 24.1\%$ ,  $P_2 = 3.5\%$ ,  $P_3 = 0.3\%$ . Вероятность  $P_3$  окружения титана с тремя вакансиями мала для рассматриваемых составов. Второй фактор определяет значение ГЭП на ядре титана и зависит от взаимного, с вероятностью  $\lambda$ , расположения заселенных и пустых позиций по вершинам куба при числе вакансий не менее двух. Ширина линии ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  определяется инвариантом ГЭП  $g_{\varphi}^2$ , выраженным через компоненты тензора ГЭП  $\varphi_{ij}$  [19]

$$\begin{aligned} g_{\varphi}^2 &= 1/2[(\varphi_{xx} - \varphi_{yy})^2 + (\varphi_{yy} - \varphi_{zz})^2 \\ &+ (\varphi_{zz} - \varphi_{xx})^2 + 6(\varphi_{xy}^2 + \varphi_{yz}^2 + \varphi_{xz}^2)], \end{aligned}$$

<sup>3</sup> Число возможных окружений составляет  $(n+s-1)!/n!(s-1)! = 9$ , где  $n = 8$ ,  $s = 2$  (заселенная или пустая позиция). Вероятность образования различных окружений титана определяется из биномиального разложения  $P_k = C_n^k c^{n-k}(1-c)^k$ , где  $c = x/2$  — концентрация атомов дейтерия,  $(1-c)$  — концентрация вакансий.

**Таблица 2.** Инвариант ГЭП ( $g_\phi^2$ ), ГЭП ( $e\varphi_{zz}$ ) в системе главных осей, параметр асимметрии тензора ГЭП ( $\eta$ ) для кубических кластеров  $\text{TiD}_8$ ,  $\text{TiD}_{7+v}$ ,  $\text{TiD}_{6+2v}$

Кластер	Расположение вакансий $v$ , вероятность конфигурации $\lambda$	Инвариант ГЭП $g_\phi^2$	ГЭП $e\varphi_{zz}$	Параметр асимметрии ГЭП, $\eta$
$\text{TiD}_8$	—	0	0	0
$\text{TiD}_{7+v}$	Вершина куба, $\lambda = 1$	$9(\beta - \alpha)^2$	$2(\beta - \alpha)$	0
	На ребре куба $\lambda = 3/8$	$12(\beta - \alpha)^2$	$2(\beta - \alpha)$	1
$\text{TiD}_{6+2v}$	На диагонали грани куба, $\lambda = 1/2$	$12(\beta - \alpha)^2$	$2(\beta - \alpha)$	1
	На главной диагонали куба, $\lambda = 1/8$	$36(\beta - \alpha)^2$	$4(\beta - \alpha)$	0

Примечание.  $\alpha = e_D/r_D^3$ ;  $\beta = e_v/r_v^3$ ,  $e_D$  и  $e_v$  — заряды на дейтерий и вакансии;  $r_D$  и  $r_v$  — расстояния Ti–D и Ti–v соответственно.

где

$$\varphi_{ij} = er^{-5}\{3X_iX_j - r^2\delta_{ij}\}, \quad i, j - x, y, z. \quad (14)$$

Вычисленные в рамках модели точечных зарядов значения инвариантов ГЭП  $g_\phi^2$ , ГЭП  $e\varphi_{zz}$  в системе главных осей и параметр асимметрии тензора ГЭП  $\eta$  приведены в табл. 2. Таким образом, с понижением  $x$  и ростом числа вакансий наблюдаемые формы линий ЯМР  $^{47}\text{Ti}$  и  $^{49}\text{Ti}$  представляют собой суперпозицию перекрывающихся сигналов, обусловленных кластерами  $\text{TiD}_8$ ,  $\text{TiD}_{7+v}$ ,  $\text{TiD}_{6+2v}$ . В этом случае форму сигнала ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  в зависимости от содержания дейтерия можно представить как

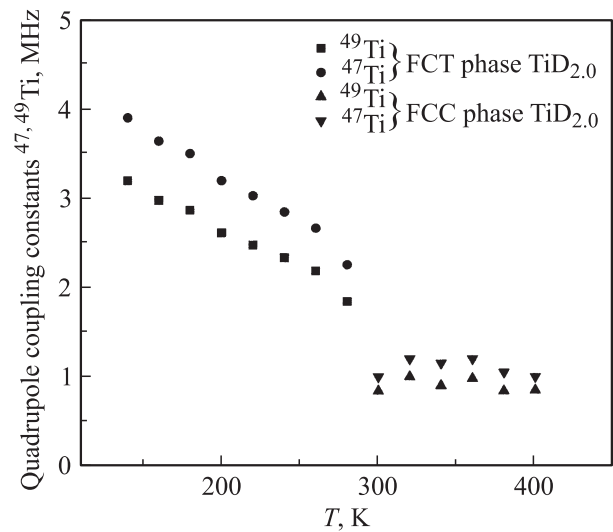
$$J(v) = P_0J_0 + P_1J_1 + P_2\{\lambda_{21}J_{21} + \lambda_{22}J_{22} + \lambda_{23}J_{23}\}, \quad (15)$$

где  $J_0(v)$ ,  $J_1(v)$  и  $J_{2i}$  — форма сигналов для кластеров  $\text{TiD}_8$ ,  $\text{TiD}_{7+v}$  и  $\text{TiD}_{6+2v}$ ;  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $P_2$  — вероятность образования этих кластеров; а  $\lambda_{2i}$  — вероятность конфигурации вакансий.

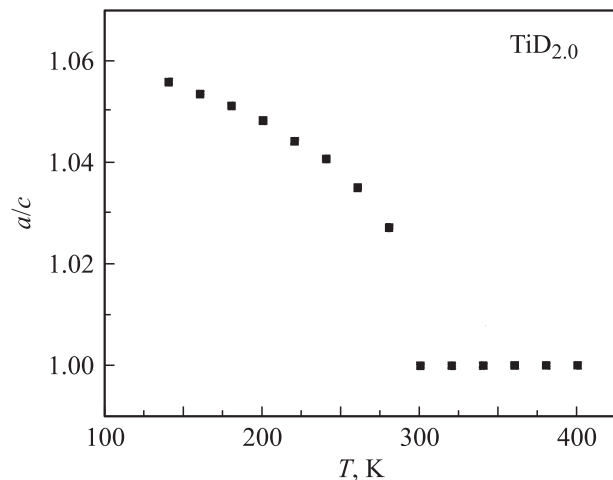
Следует отметить, что при числе вакансий  $\geq 2$  возможна реализация ненулевого параметра асимметрии ГЭП  $\eta$  (табл. 2). Тогда наблюдаемые расщепления и уширения сигналов будут различаться не сильно. Эти расщепления малы и маскируются дипольным уширением. Поэтому следует ожидать, что с понижением содержания дейтерия  $x$  в  $\text{TiD}_x$  сигналы ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  будут уширяться и перекрываться, что и наблюдается в эксперименте.

Для образца состава  $\text{TiD}_{2.0}$  формально Н-вакансии отсутствуют, и причину наблюдаемого резкого уширения сигналов ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  при понижении температуры можно отнести к проявлению тетрагонального искажения ку-

бической решетки. Как следует из температурного поведения формы линии ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  для  $\text{TiD}_{2.0}$ , приведенной на рис. 4, в диапазоне температур 300–400 К ширины линий  $\Delta\nu(^{47}\text{Ti})$  и  $\Delta\nu(^{49}\text{Ti})$  сохраняют свои значения в пределах погрешности измерений. С понижением температуры ниже 300 К каждая линия при  $\sim 280$  К испытывает уширение (в  $\sim 2$  раза) за счет тетрагональности. Тетрагональное искажение дает вклад в ширины линии титана  $\sim 1.5$  kHz. Особенностью спектров ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  в  $\text{TiD}_{2.0}$  с понижением температуры является заметное искажение формы сигнала ЯМР  $^{49}\text{Ti}$ . Это искажение проявляется в том, что начиная с температуры 240 К, наблюдается постепенное анизотропное уширение формы линии от изотопа  $^{49}\text{Ti}$  (в слабом поле появляется „плечо“), а форма линии от изотопа  $^{47}\text{Ti}$  остается симметричной (рис. 4). Такое же анизотропное уширение сигнала от изотопа  $^{49}\text{Ti}$  наблюдали на образцах  $\text{TiH}_{2.0}$  в



**Рис. 8.** Температурные зависимости константы квадрупольного взаимодействия  $\chi(^{47,49}\text{Ti})$  для состава  $\text{TiD}_{2.0}$ .



**Рис. 9.** Зависимость тетрагонального искажения  $a/c$  от температуры для состава  $\text{TiD}_{2.0}$  [4].



работах [9,11]. Авторы [11] объяснили этот эффект как проявление анизотропии магнитного экранирования с ростом параметра тетрагональности  $a/c$  решетки. Такое объяснение не учитывает, что одинаковое проявление анизотропии магнитного экранирования должно наблюдаться на обоих изотопах, а не только на изотопе  $^{49}\text{Ti}$ . Кроме того, вид формы линии ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$  при 140 К не характерен для анизотропии и, скорее, свидетельствует о проявлении сигнала (или части сигнала) иной фазы. Мы полагаем, что наблюдаемое „плечо“ относится к сигналу в тетрагональной фазе и согласно уравнениям (13) представляет собой суперпозицию сигналов при  $^{47}\nu_{\text{hf}}$  и  $^{49}\nu_{\text{hf}}$ . Сигнал при  $^{47}\nu_{\text{hf}}$  не проявляется в спектрах из-за низкой интенсивности, а сигнал при  $^{49}\nu_{\text{hf}}$  совпадает с сигналом при  $^{47}\nu_0$ . В рамках такого допущения положение этого „плеча“ относительно сигналов  $^{47}\nu_0$  и  $^{49}\nu_0$  в ГЦК-решетке позволяет провести оценку значений констант квадрупольного взаимодействия  $^{47,49}\chi_Q$  в зависимости от температуры и сопоставить эти данные с температурной зависимостью тетрагонального искажения  $a/c$  (рис. 8, 9). Как можно видеть, значения  $^{47,49}\chi_Q$  симбатно изменяются с ростом параметра тетрагональности  $a/c$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Одним из ключевых вопросов, касающихся свойств гидридов титана, является фазовый переход ГЦК  $\leftrightarrow$  ГЦТ, который имеет место при  $\sim 290\text{--}310\text{ К}$  для составов  $\text{TiH}_x$  при  $x \geq 1.8$ . Природа этого перехода широко обсуждалась в литературе в рамках различных гипотез, включающих эффект Яна–Теллера, сингулярность Ван-Хова в плотности состояний, упорядочение позиций водорода [10–12]. Зонные расчеты для состава  $\text{TiH}_2$  в ГЦК-фазе приводят к заключению о расщеплении пика плотности состояний вследствие эффекта Яна–Теллера и тетрагональном искажении решетки. Для полностью стехиометрического  $\text{TiD}_2$  пять  $d$ -орбиталей титана, расположенного в центре куба с атомами дейтерия в вершинах  $[\text{TiD}_8]$ , расщепляются на частично заполненную трижды вырожденную  $t_{2g}$ -орбиталь и пустую дважды вырожденную  $e_g$ -орбиталь [3]. Для такой ситуации действительно можно ожидать снятие вырождения  $t_{2g}$ -орбитали и тетрагонального искажения за счет эффекта Яна–Теллера, что и следует из зонных расчетов распределения плотности состояний  $\text{TiH}_2$  [3,10,12]. Отклонение от полной стехиометрии приводит к тому, что одну (или более) позицию в вершинах куба будет занимать вакансия. При условии статистического распределения атомов дейтерия и вакансий в решетке реализуется девять возможных кубических окружений титана с различной вероятностью  $P_0, P_1, P_2$  и т.д., рассмотренные выше. В диапазоне составов  $1.8 < x < 2.0$  вероятность  $P_0$  сильно убывает, а  $P_1$  и  $P_2$  заметно растут с уменьшением  $x$ . Во всех конфигурациях, кроме  $P_0$ , кристаллическое поле на титане уже не кубическое, а более низкой симметрии, и вырождение  $t_{2g}$ -орбитали снято.

Поэтому тетрагональное искажение решетки должно наблюдаться заметно только при высоком содержании конфигурации  $P_0$ . Из выражения (13) следует, что общий контур линии ЯМР  $^{47,49}\text{Ti}$ , представляющий собой суперпозицию отдельных сигналов, будет испытывать уширение за счет увеличения весовых факторов  $P_1, P_2$  даже при очень малом уменьшении значения  $x$ . Поскольку тетрагональное искажение проявляется только для симметричных кластеров  $\{\text{TiD}_8\}$ , содержание которых определяется весовым фактором  $P_0$ , с уменьшением  $x$  экспериментальное проявление тетрагонального искажения будет ослабляться, что и наблюдалось на температурных зависимостях сдвигов и спин-решеточной релаксации протонов [7,8,10].

#### 5. Заключение

Получены экспериментальные данные по температурным зависимостям параметров ЯМР  $^2\text{H}$ ,  $^{47,49}\text{Ti}$  (сдвиг и ширины сигналов) в  $\gamma$ -фазе дейтеридов титана  $\text{TiD}_{1.92}$ ,  $\text{TiD}_{1.98}$  и  $\text{TiD}_{2.0}$ . Природа наблюдаемых сдвигов обусловлена взаимодействием ядерных спинов с электронами проводимости, и, следовательно, эти сдвиги следует рассматривать как сдвиги Найта. Анализ значений сдвигов в позициях титана  $K(^{47,49}\text{Ti})$  и дейтерия  $\sigma(^2\text{H})$  и их зависимостей от температуры позволил установить количественное соответствие между ними. Температурное поведение  $\sigma(^2\text{H})$  и  $K(^{47,49}\text{Ti})$  и ширины линии  $\Delta\nu(^{47,49}\text{Ti})$  проявляют сингулярность в области фазового перехода  $\sim 300\text{ К}$ . Обнаружено заметное (на 30–50 ppm) влияние на величину сдвигов ЯМР  $^2\text{H}$  формы образца и его ориентации относительно внешнего магнитного поля. Температурные и концентрационные зависимости ширины линии  $\Delta\nu(^{47,49}\text{Ti})$  рассмотрены в рамках вакансионной модели, согласно которой наблюдаемый контур формы линии представляет собой суперпозицию сигналов от различных кластеров с координационным кубическим окружением титана из атомов дейтерия и Н-вакансии.

#### Список литературы

- [1] П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Наука, М. (1985). 231 с.
- [2] M. Ito, D. Setoyama, J. Matsunana, H. Muta, K. Kiroasaki, M. Uno, S. Yamanaka. *J. Alloys Comp.* **420**, 25 (2007).
- [3] В.А. Губанов, А.Л. Ивановский, М.В. Рыжков. Квантовая химия в материаловедении. Наука, М. (1987). 335 с.
- [4] H.L. Yakel. *Acta Crystallogr.* **11**, 46 (1958).
- [5] З.М. Азарх, П.И. Гаврилов. *Кристаллография* **15**, 275 (1970).
- [6] А.Л. Шилов, Ж.В. Доброхотова, Л.Н. Падурец. *ЖНХ* **45**, 1279 (2000).
- [7] B. Stalinski, C.K. Googan, H.S. Gutowsky. *J. Chem. Phys.* **34**, 1191 (1961).
- [8] R.C. Frisch, R.A. Forman. *J. Chem. Phys.* **48**, 5187 (1968).

- [9] R.C. Bowman, W.-K. Rhim. *Phys. Rev. B* **24**, 2232 (1981).
- [10] C. Korn. *Phys. Rev. B* **17**, 1707 (1978).
- [11] S.D. Goren, C. Korn, H. Rieseemeier, E. Rossler, K. Luders. *Phys. Rev. B* **34**, 6917 (1986).
- [12] R.C. Bowman, E.L. Venturini, B.D. Craft, A. Attalla, D.B. Sullenger. *Phys. Rev. B* **27**, 1474 (1983).
- [13] B. Nowak, O.J. Zogal, K. Niedzwiedz. *J. Alloys Comp.* **186**, 53 (1992).
- [14] V.P. Tarasov, Yu.B. Muravlev, L.N. Paduretz, A.L. Shilov, G.A. Kirakosyan. X Int. Conf. ICHMS „Hydrogen Materials“. Ukraina, Sudak (2007). P. 230.
- [15] В.П. Тарасов, Л.Н. Падурец, А.Л. Шилов, Г.А. Киракосян. *ЖНХ* **54**, 1365 (2009).
- [16] A. Kubo, T.P. Spaniol, T. Terao. *J. Magn. Res.* **133**, 330 (1998).
- [17] В.Т. Калинин, Ю.В. Ракитин. Введено в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. Наука, М. (1980). 302 с.
- [18] А. Абрагам. Ядерный магнетизм. Мир, М. (1963).
- [19] V.P. Tarasov, V.I. Privalov, Yu.A. Buslaev. *Mol. Phys.* **34**, 4, 1047 (1978).