

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

546[.11+.3]:53

ВОДОРОД В МЕТАЛЛАХ

Е. Г. Максимов, О. А. Панкратов

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	385
2. Диффузия водорода в металлах	386
3. Фазовые переходы и структура соединений $\text{Me} - \text{H}$	392
4. Электронные свойства соединений $\text{Me} - \text{H}$	397
5. Сверхпроводимость в системах $\text{Me} - \text{H}$	403
6. Заключение	410
Цитированная литература	410

1. ВВЕДЕНИЕ

Физические и химические свойства соединений водорода с металлами $\text{Me} - \text{H}$ изучаются очень интенсивно уже много лет ¹⁻³. Интерес к этим соединениям вызван возможностью их широкого практического применения, особенно в ядерной технике, а также тем обстоятельством, что водород, попадающий в металл, является одной из основных причин возникновения различных дефектов, ухудшающих свойства металла. Но, пожалуй, с точки зрения физика, наибольший интерес вызывают эти соединения благодаря множеству очень любопытных и специфических явлений, в которых проявляется существенно квантовая природа поведения легкого водорода в тяжелой металлической матрице *).

В связи с проблемой получения металлического водорода и предположениями о существовании в нем довольно высокой критической температуры сверхпроводящего перехода $T_c \approx 100^\circ\text{K}$, существенно обострился вопрос о возможности моделирования свойств металлического водорода с помощью соединений водорода с металлами ⁴. Открытие сверхпроводимости в гидридах и дейтеридах $\text{PdH}(\text{D})$ ⁵ и $\text{PdAgH}(\text{D})$ ⁶ с довольно высокими $T_c \approx 9-16^\circ\text{K}$ еще более увеличило интерес к этой проблеме.

К числу наиболее интересных и обладающих рядом специфических особенностей явлений, которые, в основном, и будут обсуждаться в этом обзоре, относятся: диффузия водорода в металлах; фазовые переходы газ-жидкость-твердое тело и некоторые структурные проблемы соединений $\text{Me}-\text{H}$; электронное строение таких соединений и связанные с ним проблемы моделирования свойств металлического водорода и возможность получения высоких критических температур сверхпроводящего перехода

*) Изучению свойств водорода, внедренного в диэлектрики или полупроводники, уделяется гораздо меньше внимания. Возможно, это связано как с меньшей практической важностью этих соединений, так и с тем, что растворимость в них водорода на несколько порядков меньше ³.

в соединениях $\text{Me} - \text{H}$. Следует сразу же подчеркнуть, что состояние теории и экспериментального знания в большинстве из этих проблем оставляет желать много лучшего. Фактически мы имеем гораздо больше вопросов о свойствах систем $\text{Me} - \text{H}$, чем ответов на них.

В частности, известно, что водород образует с металлами соединения с очень широким спектром типов связи. Соединения водорода со щелочными металлами являются ионными диэлектриками, где водород играет роль галогена, аналогичную, например, Cl в соединении NaCl . В соединениях водорода с редкоземельными металлами имеются как ковалентные полупроводники, так и металлы. В соединениях водорода с переходными металлами преобладает металлический тип связи. Несомненно, что тенденция к образованию различного типа связей не может не отражаться на поведении малого количества водорода в различных металлах и, в частности, на коэффициентах диффузии. К сожалению, теории диффузии водорода в металлах посвят, в основном, феноменологический характер и не содержат детального учета особенностей взаимодействия водорода с различными металлическими ионами.

В качестве другого примера недостаточности наших знаний о свойствах соединений $\text{Me} - \text{H}$ можно указать на следующее обстоятельство. Добавление водорода в Pd приводит к появлению сверхпроводимости, отсутствовавшей в чистом Pd , в то время как добавление водорода к сверхпроводящим Nb или V приводит к исчезновению в них сверхпроводимости. Истинная причина отсутствия сверхпроводимости в NbH_x или VH_x нам неизвестна; и не только из-за недостаточности теоретических представлений о строении этих систем, но и из-за отсутствия тщательных и систематических экспериментальных исследований их свойств как функций концентрации водорода.

Сказанное выше не следует, конечно, понимать как отрицание вообще каких-либо достижений в изучении соединений $\text{Me} - \text{H}$. В действительности, даже на феноменологическом или полумикроскопическом уровне удалось установить целый ряд закономерностей в строении и свойствах этих соединений. Так, например, была установлена определяющая роль упругих взаимодействий между атомами внедренного водорода в процессах упорядочения в системах $\text{Me} - \text{H}$. Было четко выявлено наличие изотопической зависимости коэффициента диффузии и ряда других эффектов, указывающих на квантовый характер процесса диффузии. Был установлен и целый ряд других характерных особенностей соединений $\text{Me} - \text{H}$, к последовательному рассмотрению которых мы теперь и перейдем.

2. ДИФфуЗИЯ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ

Характерной особенностью диффузии водорода в большинстве металлов является ее большая скорость. Коэффициенты диффузии водорода в твердых металлах практически такие же, как и в жидкостях. Такая особенность связана с весьма малым атомным объемом водорода, в том же, что молекула водорода, попадая в металл, как минимум, диссоциирует на отдельные атомы, сомневаться не приходится. В металлах водород находится в междоузлиях, и в процессе диффузии переходит с одного междоузлия на другое. В зависимости от типа решетки металла водород может занимать междоузлия различного типа, например, в гранецентрированной кубической решетке имеется два типа междоузлий: октаэдрические (рис. 1, а) и тетраэдрические (рис. 1, б). В рамках классических представлений, при переходе водорода из одного междоузлия в другое, ему приходится преодолевать энергетический барьер, обусловленный тем, что, находясь в данном междоузлии, он сжат окружающими атомами. Поэтому коэф-

коэффициент диффузии D подчиняется хорошо известному закону Аррениуса

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right). \quad (2.1)$$

Энергетический барьер E_a определяется упругой энергией матрицы металла, необходимой для раздвижения атомов решетки при температуре, равной нулю, чтобы образовать полость размером, равным объему атома водорода. Ясно, что в рамках этих представлений E_a зависит от упругости матрицы, от размера атома внедренного вещества, но не зависит от массы этого атома. Причиной диффузии в такой модели являются тепловые колебания внедренного атома, и вероятность диффузии, а следовательно, и коэффициент D_0 , зависит от частоты этих колебаний как $D_0 \sim \omega_0 \sim 1/\sqrt{M}$, где M — масса внедренного атома. Таким образом, классическое рассмотрение диффузии водорода в металлах, даже отвлекаясь от конкретного значения самих коэффициентов D_0 и E_a , приводит к тривиальному выводу о независимости от температуры отношения коэффициентов диффузии различных изотопов водорода. В частности, для коэффициентов диффузии водорода H и дейтерия D мы должны иметь

$$\frac{D_H}{D_D} = 1,41.$$

Как показывает анализ экспериментальных данных⁷, это соотношение заведомо не выполняется при низких температурах.

Более того, имеются указания на то, что коэффициенты диффузии и по абсолютной величине превышают значения, которые можно ожидать из классического рассмотрения. Все эти факты, безусловно, указывают на необходимость учета квантовых явлений в диффузии водорода в металлах.

Каковы же характерные особенности, отличающие квантовую модель диффузии от классической? Имеется два очевидных обстоятельства, которые классическая модель не принимает во внимание, но которые оказывают весьма существенное влияние на коэффициент диффузии. Во-первых, это наличие нулевых колебаний, приводящих, в частности, к тому, что расширение решетки вблизи примеси внедрения начинает зависеть от массы примеси. А это, в свою очередь, приводит к зависимости энергии активации E_a от массы примеси. Второе, с принципиальной точки зрения, более существенное обстоятельство заключается в следующем. В рамках квантовой механики вообще нельзя говорить о точной локализации данной примеси в данном междоузлии. Поведение примеси должно описываться уравнением Шредингера, и возникает весьма интригующая возможность туннельного безактивационного перехода примеси между различными междоузлиями. С этой точки зрения поведение водорода в металле может быть сходно с поведением электронов или, скорее, с поведением поляронов большой массы в полярных кристаллах. Полное построение квантовой теории диффузии, учитывающей все эти обстоятельства, — одна из интереснейших и нерешенных задач физики твердого тела. К настоящему времени

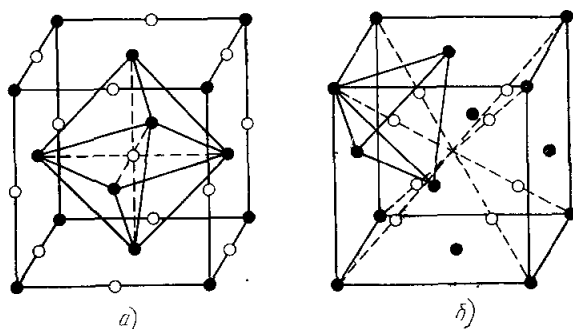


Рис. 1. ГЦК-решетка.

● — атом матрицы. а) Октаэдрические пустоты, б) тетраэдрические пустоты.

имеется целый ряд работ, в которых предпринимаются попытки квантового рассмотрения легких примесей внедрения⁸⁻¹¹ *).

В силу уже сказанного ясно, что математический аппарат теории квантовой диффузии легких примесей внедрения будет иметь много общего с поляронной проблемой¹³ и с теорией переноса частиц в предельно узких зонах¹⁴. Сейчас мы вкратце опишем основные черты теории квантовой диффузии, опираясь, главным образом на результаты работы Кагана и Клингера¹¹ и обзор Стоунхэма¹⁵.

Атом примеси внедрения может занимать междоузлия в кристаллической решетке. Причем в данной решетке могут существовать междоузлия нескольких типов (тетра-, октапоры), образующие несколько своеобразных подрешеток. Мы ограничимся рассмотрением диффузии примеси по одной из таких подрешеток.

В каждом междоузлии этой подрешетки атом примеси квазилокализован на одном из уровней ε_s в потенциальной яме, образовавшейся вследствие локальной деформации решетки. По аналогии с функциями Ванье введем волновые функции $|s, v, p\rangle$, характеризующие состояние примеси в p -междоузлии с энергией ε_s . Индекс v обозначает совокупность квантовых чисел, характеризующих состояние фононной подсистемы. Ясно, что эти волновые функции являются разумным нулевым приближением в задаче о квантовой диффузии, так как время жизни примеси в данном междоузлии τ достаточно велико, т. е. $\tau \gg 1/\omega_0$, где ω_0 по порядку величины соответствует характерным фононным частотам раствора.

Однако введенные таким образом состояния не являются собственными состояниями трансляционно инвариантного гамильтониана системы. Поэтому между ними будут происходить переходы.

Во-первых, возможны переходы между различными дискретными состояниями ε_s на одном и том же междоузлии, обусловленные взаимодействием примеси с фононами. Во-вторых, возможны переходы от междоузлия p к междоузлию p' , которые, собственно, и определяют диффузию.

Нетрудно заметить, что для переходов второго типа имеются две возможности. Либо происходит переход от $|s, v, p\rangle$ к $|s, v, p'\rangle$, либо $|s, v, p\rangle \rightarrow |s', v', p'\rangle$. Переходов с изменением индекса s можно не учитывать, предполагая, что ширина уровня мала по сравнению с расстоянием между уровнями: $\Gamma_s \ll |\varepsilon_s - \varepsilon_{s'}|$. Это дает возможность рассматривать независимо диффузию на разных уровнях с коэффициентами диффузии D^s . Тогда полный коэффициент диффузии

$$D = Z^{-1} \sum_s D^s \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{kT}\right), \quad (2.2)$$

где $Z = \sum_s \exp(-\varepsilon_s/kT)$.

Переход $|s, v, p\rangle \rightarrow |s, v, p'\rangle$ не сопровождается никакими изменениями в фононной системе. Эти переходы приводят к так называемой когерентной диффузии. Переходы $|s, v, p\rangle \rightarrow |s', v', p'\rangle$ сопровождаются перестройкой фононного состояния системы и приводят к некогерентной диффузии. Благодаря когерентным переходам у энергетических уровней появляется ширина Δ_s , которая, однако, мала по сравнению со всеми энергетическими параметрами задачи и, в частности, $\Delta_s \ll \hbar\omega_0$. Полная шири-

*) Проблема диффузии водорода в кристаллической матрице представляет значительный интерес также в астрофизике. Для выяснения заключительной стадии эволюции звезд и установления времени выгорания водорода в термоядерных реакциях крайне существенно знание коэффициентов диффузии водорода и его изменения в зависимости от типа решетки в звездной материи¹².

на уровня Γ_s обусловлена, в основном, двухфононными переходами на одном и том же междоузлии.

Очевидно, что при $T = 0$ в системе возможна только когерентная диффузия, однако ее вклад должен уменьшаться с ростом температуры. По оценкам работы ⁸ интервал температур, в котором когерентная диффузия играет определяющую роль, фантастически мал $T \leq 10^{-17}^\circ\text{K}$. Эта оценка основывалась на следующих рассуждениях.

Существует лишь один канал перехода для когерентной диффузии $|s, \nu, p\rangle \rightarrow |s, \nu, p'\rangle$, в то время как для некогерентной диффузии от p к p' имеется макроскопически большое число каналов $|s, \nu, p\rangle \rightarrow |s, \nu', p'\rangle$. Малость вклада каждого канала в случае некогерентной диффузии компенсируется суммированием по всевозможным каналам. В случае когерентной диффузии этого не происходит, и поэтому она может сравниваться с некогерентной лишь при очень малых температурах.

В работе Кагана и Клингера ¹¹ было показано, что это рассуждение совершенно неверно. Корректный учет многофононных переходов на одном междоузлии приводит к тому, что вклад когерентной диффузии не содержит никакой макроскопической малости по сравнению с суммарным вкладом некогерентной диффузии. Более того, оказывается, что в случае слабой связи примеси с решеткой когерентная диффузия вносит определяющий вклад в полную диффузию в очень широком интервале температур.

Не останавливаясь на деталях вычислений ¹¹, мы опишем физическую картину диффузии легких примесей внедрения.

Как уже упоминалось, в случае слабой связи примеси с решеткой (слабый поляронный эффект) главную роль играет когерентная диффузия, приводящая к зонному переносу примесей, с учетом специфических переходов на одном и том же междоузлии. При этом коэффициент когерентной диффузии на уровне s зависит от температуры как

$$D_c^s \sim \left(\frac{\hbar\omega_0}{kT} \right)^9.$$

Ясно, что в этом случае, при достаточно низких температурах, когда заселены лишь нижние уровни, полный коэффициент диффузии D (2.2) будет практически совпадать с D_c^1 . При более высоких температурах начинает доминировать диффузия на верхних уровнях, характеризуемая некоторой энергией активации.

Основной причиной, разрушающей зонный характер движения примесей, являются флуктуации относительного положения энергетических уровней в соседних междоузлиях, возникающие вследствие взаимодействия примеси с колебаниями решетки. Относительные сдвиги уровней могут значительно превышать Δ_s . Наличие таких флуктуаций в положении уровней приводит к локализации примесей, подобно тому, как это происходит при статистическом разбросе уровней (андерсоновская локализация ¹⁶). Однако в этом случае имеется принципиальное отличие от андерсоновской локализации, связанное с тем, что для каждой фиксированной пары узлов сдвиг уровней флуктуирует со временем. Это приводит к тому, что из-за наличия у уровней ширины Γ_s полная локализация примеси осуществиться не может. Однако эффективная длина пробега становится крайне малой $l \ll a$ (a — межатомное расстояние). Ясно, что в случае сильной связи примеси с решеткой описанный механизм будет при достаточно высоких температурах $kT \geq \hbar\omega_0$ приводить к разрушению когерентной диффузии и доминирующей окажется некогерентная прыжковая диффузия. Однако при низких температурах главную роль по-прежнему будет играть когерентная диффузия. В этом случае зависимость полного коэффициента диффузии от температуры схематически изображена

на рис. 2. Аналитическое вычисление точного значения T_D в настоящее время крайне затруднительно. Это обусловлено отсутствием надежных данных о потенциалах взаимодействия металл — водород и о форме потенциальной ямы для водорода, находящегося в междоузлии.

Следует сразу же заметить, что в обсуждавшейся до сих пор теоретической модели рассматривался процесс диффузии в идеальном кристалле. Наличие дефектов или других примесей оказывает очень сильное влияние на процесс когерентной диффузии. Взаимодействие примесных атомов друг с другом тоже приводит к разрушению когерентной диффузии. Как показано в работе ¹¹, уже очень малая концентрация примеси приводит фактически к ликвидации когерентной диффузии. На некогерентную диффузию примеси оказывают гораздо меньшее влияние.

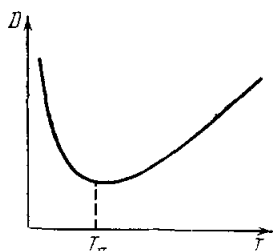


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии от температуры.

Поэтому вычисление коэффициента некогерентной диффузии представляет большой интерес ⁸. Далее мы кратко обсудим результаты этих вычислений и их связь с экспериментальными данными по диффузии водорода в металлах.

Скорость некогерентной диффузии определяется матричным элементом

$$W_{pp'} = \langle s, v, p | \mathcal{H} | s, v', p' \rangle,$$

где \mathcal{H} — полный гамильтониан системы. В рамках адиабатического приближения (волновая функция легкой примеси успевает адиабатически подстраиваться к движению тяжелых атомов металлической матрицы) полная волновая функция может быть представлена в виде произведения волновой функции примеси, зависящей параметрически от координат решетки $\Phi_p^s(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и волновой функции решетки $\varphi_p^s(\mathbf{R})$:

$$|s, v, p\rangle = \Phi_p^s(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi_p^s(\mathbf{R}).$$

Тогда

$$W_{pp'} = \int d\mathbf{R} \varphi_p^{s*}(\mathbf{R}) J_{pp'}^s(\mathbf{R}) \varphi_{p'}^s(\mathbf{R}), \text{ где } J_{pp'}^s(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \Phi_p^{s*}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \mathcal{H} \Phi_{p'}^s(\mathbf{r}, \mathbf{R}).$$

Если пренебречь дискретностью состояний в каждом междоузлии (для некогерентной диффузии это обстоятельство несущественно), индекс s можно опустить, вводя, где это необходимо, плотность состояний.

Предположим теперь, что матричный элемент $J_{pp'}$ не зависит от конфигурации металлической матрицы, т. е. от \mathbf{R} . В этом случае, при достаточно высоких температурах $kT \gg \hbar\omega_0$, вероятность перехода для прыжковой диффузии в единицу времени

$$W_{pp'} = \sqrt{\frac{\pi}{4\hbar^2 E_a kT}} |J_{pp'}|^2 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

что очень напоминает классическое выражение (2.1), где «энергия активации» E_a равна

$$E_a = \frac{1}{2} \sum_q M \omega_q^2 \left| \frac{\Delta Q_q}{2} \right|^2.$$

ΔQ_q — изменение нормальной координаты колебаний моды ω_q при скачке примеси, M — масса атома металлической матрицы. Оценки, проведенные в рамках дебаевского приближения, показывают, что величина и поведение E_a как функции массы примеси и температуры качественно хорошо

согласуются с экспериментальными данными для металлов с объемноцентрированной решеткой.

Существует и другая возможность, что $J_{pp'} = J_{pp'}(\mathbf{R})$. Подобная ситуация имеет место в гранецентрированных решетках. Отличие этого случая от предыдущего может быть понято на простейшей модели, изображенной на рис. 3. «Прямому» переходу на рис. 3, а соответствует $J_{pp'}$, не зависящий от \mathbf{R} . При переходе, показанном на рис. 3, б, движение примаеси возбуждает колебания двух атомов, находящихся посередине скачка, что вызывает дополнительное возрастание энергетического барьера на некоторую величину E_s . Ситуация, близкая к этой, имеет место в гранецентрированных решетках. Если принять, что $J_{pp'}(\mathbf{R}) = 0$, когда возбуждающиеся атомы находятся ближе некоторого критического расстояния, и $J_{pp'} = J_0$ в остальных случаях, то скорость диффузии

$$W_{pp'} = \frac{1}{4\hbar} |J_0|^2 (E_a E_s)^{-1/2} \exp \left[-\frac{E_a + E_s}{kT} \right].$$

В рамках указанной теории⁸ удалось получить выражение для активационной энергии, в которое входят лишь вполне определенные величины, такие как масса атома металла, его дебаевская частота, модули упругости и изменение объема при добавлении водорода. Вычисленные значения E_a для различных металлов оказались в довольно хорошем, даже количественном согласии с экспериментальными данными. Хорошо оказались описанными и температурная, и изотопическая зависимости коэффициента диффузии при высоких температурах.

Что касается измерений при низких температурах, то здесь прежде всего следует отметить очень большой разброс самих экспериментальных данных^{3,7}. Методы измерения диффузии, основанные на исследовании прохождения водорода через металлические пленки или на релаксационных эффектах в поглощении ультразвука и в упругих свойствах (эффект Горского¹⁷), приводят к очень большим погрешностям при низких температурах. Измерения с помощью ЯМР и других резонансных методов тоже далеко не всегда дают прямую информацию о коэффициенте диффузии. Наблюдать зависимость коэффициента диффузии от температуры, подобную той, что изображена на рис. 2, по-видимому, еще не удавалось. Для этого заведомо нужны эксперименты с гораздо более чистыми металлами. В заключение этого раздела нам хотелось бы обратить внимание на следующее довольно любопытное явление. Хорошо известно существование целого класса веществ (таких как AgI , Ag_2S , Ag_3St , RbAg_4I_5), называемых твердыми электролитами. Они обнаруживают аномально большую ионную проводимость, сравнимую с проводимостью расплавленных солей¹⁸. Возникновение такой высокой проводимости объясняется^{19, 20} плавлением одной из подрешеток соединения, в то время как другая компонента остается в твердом состоянии. Аналогичное изменение коэффициента диффузии происходит и в соединениях $\text{Me} - \text{H}$ вблизи температуры упорядочения²¹. В соединениях $\text{Me} - \text{H}$, являющихся металлами, увеличение ионной проводимости в значительной мере маскируется более высокой электронной проводимостью. Однако это явление должно более резко проявляться в диэлектрических и полупроводниковых соединениях $\text{Me} - \text{H}$.

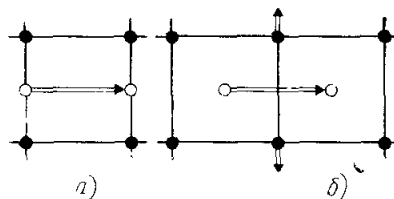


Рис. 3. «Прямой» переход (а) и диффузия с возбуждением колебаний ближайших атомов (б).

3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ Ме—Н

Существует по крайней мере два подхода к проблеме структуры соединений Ме — Н. В соответствии с одним из этих подходов гидриды рассматриваются как химические соединения ионного, ковалентного или металлического типа ²², структура которых определяется металл-водородными связями. Другой, более ранний подход ²³ к этим соединениям, фактически уже использовавшийся и нами при обсуждении вопросов диффузии, состоит в том, что эти соединения рассматривают как растворы внедрения, где малые по размеру атомы водорода занимают пустоты в решетке металла. Подобный подход скорее всего непригоден для описания ионных гидридов щелочных металлов, где решетка соединения Ме — Н существенно отлична от решетки щелочного металла, а также для ряда ковалентных гидридов редкоземельных металлов. Как показывают экспериментальные исследования структуры гидридов переходных металлов ²⁴, для их описания модель раствора внедрения является вполне удовлетворительной. Строение и свойства соединений Ме — Н в рамках модели раствора внедрения являются более хорошо изученными как в теоретическом, так и экспериментальном отношении. Поведение водорода в переходных металлах может служить прекрасным экспериментальным воплощением излюбленной и хорошо изученной теоретиками модели решеточного газа ²⁵. Так же как в теоретической модели ²⁶, в свойствах внедренного водорода обнаруживаются фазовые переходы газ—жидкость—твердое тело. Своеобразие этих переходов и их отличие от переходов в свободном водороде связано с тем, что они происходят внутри жесткой решетки металлической матрицы.

Водород в переходных металлах — это не единственный пример фазового перехода одного из компонентов соединения при сохранении неизменной решетки другого. Как уже отмечалось, подобное же явление, т. е. плавление одной из подрешеток, происходит и в твердых электролитах ^{18–20}. Аналогичные же явления могут иметь место и в ионных, и в ковалентных гидридах. Однако эти явления менее изучены, и к тому же они определяются специфическими для каждого класса гидридов связями водород — металл. Взаимодействие же между атомами водорода, внедренными в переходный металл, ответственное за фазовые переходы в таких системах, носит универсальный характер во всех переходных металлах. Само же это взаимодействие как раз и представляет специфику фазового перехода внутри металлической матрицы, отличающую эти переходы от переходов в свободном водороде. В дальнейшем мы не будем в этом разделе касаться проблемы ионных и ковалентных гидридов, а рассмотрим лишь металлические гидриды переходных металлов как яркий пример существования специфического межатомного взаимодействия в конденсированной среде.

Атом водорода, попадая в междоузлия металлической решетки, приводит к ее деформации, расталкивая соседние атомы металла. Они в свою очередь вызывают смещение следующих атомов металла. В результате этого в металле возникает дальнodelствующее поле смещений, которое падает, как $1/r^2$, от внедренного атома водорода. Симметрия и величина этого поля смещений зависит от симметрии кристалла и локальной симметрии точки, в которой находится атом водорода. Для данного кристалла величина и симметрия этого поля могут быть описаны с помощью тензора упругого дипольного момента P_{ij} . Эта величина играет ту же роль для упругого поля смещений, что и электрический дипольный момент для электрического поля. Посредством этого упругого поля смещений и происходит взаимодействие двух внедренных атомов водорода. Это взаимо-

действие является дальнедействующим и ведет себя на далеких расстояниях как диполь-дипольное взаимодействие. На близких расстояниях могут оказаться существенными и мультипольные моменты.

Впервые идея о доминирующей роли деформационного взаимодействия в определении структуры твердых сплавов была предложена Зинером ²⁷. Последовательно эта идея была развита при описании фазовых превращений в твердых сплавах и, в частности, в сплавах внедрения в работах Хачатуряна ²⁸. Сразу же подчеркнем, что подобное эффективное междоузельное взаимодействие в сплаве внедрения не является каким-то исключительным явлением в физике конденсированных тел. Взаимодействие между двумя атомами водорода, внедренными в переходный металл, имеет в конечном итоге ту же природу, что и взаимодействие между электронами в металле, которое приводит к возникновению сверхпроводящего состояния. Конечно, между этими взаимодействиями имеется существенная количественная разница, обусловленная тем, что существенно разные фононы принимают участие в их формировании.

Уже отмечалось, что эффективное дальнедействующее взаимодействие, которое возникает между двумя атомами внедренного в металл водорода, не является исключительным явлением в физике конденсированных систем. Можно сказать, более того, подобное взаимодействие является скорее универсальным свойством конденсированных систем. Даже если конденсированная среда образована атомами с короткодействующими парными силами, наличие коллективных возбуждений типа фононов приведет к тому, что эффективное межатомное взаимодействие в такой среде станет дальнедействующим. Возникновение в конденсированных средах эффективных дальнедействующих многочастичных взаимодействий приводит к особенностям в поведении структурного фактора жидкости $S(q)$ при малых импульсах q и к ряду других явлений, обсуждавшихся, например, в работе Кемоклидзе и Питаевского ²⁹ применительно к жидкому He.

Речь поэтому может идти лишь о величине дальнедействующих взаимодействий и об их эффективном вкладе в те или иные явления в конденсированных средах. В частности, упругие взаимодействия между примесями существуют и в сплавах замещения, но там они не играют определяющей роли в структуре сплава. Можно оценить вклад деформационного взаимодействия точечных дефектов в энергию упорядочения сплава ²⁸. По порядку величины этот вклад таков: $V \sim v \lambda u_0^2$, где v — объем одной элементарной ячейки растворителя, λ — характерный модуль упругости, u_0 — концентрационный коэффициент линейного расширения решетки из-за наличия дефекта. Выбирая типичные значения названных величин для сплавов внедрения: $v \approx 10^{-23} \text{ см}^3$, $\lambda \approx 10^{12} \text{ эрг/см}^3$ и $u_0 \approx 1$, имеем $V \approx 1 \text{ эв}$. Для сплавов замещения типичные значения $u_0 \approx 10^{-2}$. Этим значениям отвечает энергия $V \approx 10^{-4} \text{ эв}$ или $V \approx 1 \text{ }^\circ\text{К}$. Таким образом, в сплавах замещения вклад деформационной энергии в энергию упорядочения существенно меньше, чем вклад энергий другого происхождения, который имеет порядок температур фазового превращения, т. е. $10^3 \text{ }^\circ\text{К}$. Это же имеет, по-видимому, место и в ионных гидридах, где структурные превращения, скорее всего определяются энергией связи металл — водород, а не упругими взаимодействиями между атомами водорода.

Не останавливаясь на теоретическом и экспериментальном изучении фазовых переходов газ — жидкость в соединениях переходный металл — H, которые в рамках теории самосогласованного поля описываются уравнением Ван-дер-Ваальса с эффективным диполь-дипольным взаимодействием ^{25, 30}, мы перейдем к краткому рассмотрению переходов жидкость — твердое тело. Отметим лишь, что из-за дальнедействующего характера

диполь-дипольного взаимодействия в фазовых переходах газ — жидкость тоже возникает целый ряд нетривиальных эффектов. В частности, оказывается, что свойства таких переходов могут зависеть от граничных условий и от формы образцов. Подробнее теория этих явлений изложена в недавней работе Вагнера и Хорнера^{31а}. Экспериментальные проявления особенностей фазового перехода газ — жидкость в такой системе описаны в работах^{24, 31б}.

Прежде всего необходимо остановиться на вопросе различия между фазами внедренного водорода. Газ и жидкость отличаются лишь плотностью, и соответствующий фазовый переход может сопровождаться

лишь небольшим возрастанием параметра решетки металлической матрицы. Однако при этом сохраняется исходная (кубическая, для интересующих нас металлов) симметрия матрицы и не возникает дополнительных брэгговских отражений.

Если же происходит периодическое упорядочение внедренных атомов водорода по эквивалентным междоузлиям, появляются новые брэгговские плоскости, хотя исходная кубическая симметрия может сохраняться. Такой

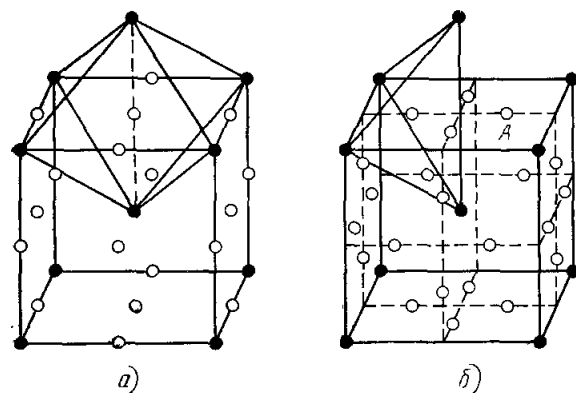


Рис. 4. ОЦК-решетка.

● — атом матрицы. а) Октаэдрические пустоты, б) тетраэдрические пустоты.

фазовый переход можно назвать переходом жидкость — твердое тело. Ясно, однако, что имеются еще возможности, связанные с нарушением кубической симметрии. Действительно, как уже отмечалось ранее, в кубических решетках металлов водород может занимать два типа положений — окта- и тетра-пустоты. Их расположение для ГЦК решетки показано на рис. 1, а для ОЦК — на рис. 4. В ГЦК-решетке на каждый атом металлической матрицы приходится лишь одно окта-положение и две тетра-пустоты, причем все эти междоузлия обладают кубической симметрией. В ОЦК-решетке и октаэдр (рис. 4, а) и тетраэдр (рис. 4, б) внедрения слегка сжаты вдоль одной из основных кубических осей. Поскольку внедренный атом водорода сильнее расталкивает своих ближайших соседей, внедрение Н в одно из междоузлий ОЦК-решетки приводит к небольшой тетрагональной деформации исходной кубической структуры. Следовательно, в ОЦК-решетке возможен фазовый переход, связанный с преимущественным расположением примесей в междоузлиях с одной и той же осью тетрагональности (например, точки А и В на рис. 4, б) и нарушением исходной симметрии. Однако при этом новые брэгговские плоскости могут не возникать. Очевидно, этот фазовый переход аналогичен переходу жидкость — анизотропная жидкость (жидкий кристалл). И, наконец, возможно «затвердевание жидкого кристалла», когда атомы, внедренные в междоузлия с одной осью тетрагональности, периодически упорядочиваются, что сопровождается появлением новых брэгговских отражений.

Все эти представления о возможных типах фазовых переходов в системах Ме — Н согласуются с результатами экспериментальных исследований. Так, например, известно, что в гидриде палладия, имеющего ГЦК-решетку, происходит лишь один фазовый переход газ — жидкость. В гид-

ридах ОЦК-металлов (Nb, Ta, V) наблюдались фазовые переходы и остальных типов.

Теория фазовых переходов, связанных с упорядочением сплавов внедрения, была построена в работах Хачатуряна²⁸ и основана на рассмотрении следующего гамильтониана:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') c(\mathbf{r}) c(\mathbf{r}'),$$

где $\mathcal{H}_0 = \text{const}$, $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — потенциал взаимодействия двух внедренных атомов водорода, $c = 1$ или 0 в зависимости от того, находится ли в данном междоузлии атом водорода или нет. Суммирование ведется по всем ячейкам решетки и по всем эквивалентным положениям пустот. Распределение атомов водорода в решетке металла может быть описано с помощью одночастичной функции распределения

$$n(\mathbf{r}) = \langle c(\mathbf{r}) \rangle,$$

где символ $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по ансамблю Гиббса. Из вариационного принципа минимума свободной энергии относительно $n(\mathbf{r})$ для функции распределения возникает следующее выражение:

$$n(\mathbf{r}) = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu - \Phi(\mathbf{r})}{kT} \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad (3.1)$$

где $\Phi(\mathbf{r})$ — суммарный потенциал, действующий на атом Н в точке \mathbf{r} со стороны всех остальных атомов Н. В приближении самосогласованного поля

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}'). \quad (3.2)$$

С учетом (3.2) уравнение (3.1) является нелинейным конечно-разностным уравнением относительно $n(\mathbf{r})$. В работе Суриса³² было показано, что это уравнение является асимптотически точным в пределе высоких и низких температур. Поскольку оно является фактически уравнением самосогласованного поля, то естественно, что оно плохо применимо вблизи самой точки фазового перехода. Ширина этой области, как известно, зависит от радиуса межатомного взаимодействия. Для соединений Н с переходными металлами из-за дальнегодействующего характера упругого взаимодействия между атомами водорода область, где это уравнение несправедливо, оказывается достаточно малой. Смысл уравнения (3.1) весьма прозрачен. Так как в твердом сплаве реализуется своеобразный принцип Паули, т. е. в данном узле либо находится атом водорода, либо его нет, то заполнение узлов атомами водорода в сплаве внедрения выражается через распределение Ферми.

Изложенная здесь теория фазовых превращений в сплаве внедрения совершенно не учитывает квантового характера поведения легкого атома водорода в металле. Возможность проявления в системах Ме — Н таких чисто квантовых особенностей, как существование пулевого звука или сверхтекучесть вакансион^{10, 33}, до сих пор не обсуждалась. Очевидно, что эти явления могут возникнуть лишь при температурах меньших, чем температура Ферми вырождения протонов. Даже для свободных протонов при плотностях, соответствующих плотности водорода, растворенного в металле, температура $T_F^p \ll 1$ °К. Оценить же эту температуру для сплавов внедрения вообще крайне затруднительно. Хотя температуры фазовых превращений значительно выше, чем T_F^p , даже при этих температурах квантовые эффекты, связанные с наличием пулевых колебаний атома

водорода, оказываются довольно значительными. В частности, наличие нулевых колебаний и их вклад в энергию кристалла приводит к изотопической зависимости температуры перехода жидкость — твердое тело ³⁴.

В рамках классических представлений о точной локализации уравнение (3.1) может быть решено методом статических концентрационных волн ²⁸. Суть этого метода заключается в том, что решение для $n(\mathbf{r})$ ищется в виде суперпозиции нескольких статических концентрационных волн

$$n(\mathbf{r}) = c + \frac{1}{2} \sum_j [Q(\mathbf{k}_j) \exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{r}) + \text{к. с.}],$$

где $\exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{r})$ — статическая плоская волна, \mathbf{k}_j — не равный нулю волновой вектор, лежащий в первой зоне Бриллюэна, $Q(\mathbf{k}_j)$ — амплитуда волны. Мы не будем здесь рассматривать конкретных решений уравнения самосогласования, интересующиеся могут ознакомиться с этими работами по книге Хачатуряна ²⁸. Отметим лишь, что использование метода концентрационных волн при решении уравнения (3.1) не только позволяет теоретически описать процессы упорядочения, но и существенно упрощает процесс установления структуры соединения по исходным данным, полученным, например, из рассеяния медленных нейтронов.

В последнее время был достигнут значительный прогресс в исследовании структурных превращений в гидридах переходных металлов с помощью рассеяния нейтронов. В работах Соменкова, Шильштейна и др. ³⁵⁻³⁸ исследовались гидриды Ta, Nb и V. Было установлено, что атомы водорода в Ta, Nb и V, как правило, находятся в тетраэдрических междоузлиях. Было обнаружено наличие у внедренного водорода переходов жидкость — твердое тело в этих соединениях и связанных с ними процессов упорядочения. Краткий обзор этих результатов и их обсуждение содержится в работе Соменкова ²⁴, к которой мы и рекомендуем обратиться для более подробного изучения этого вопроса. Мы же в заключение этого раздела хотим остановиться на довольно любопытном эффекте упорядочения изотопов водорода по междоузлиям матрицы, обусловленном квантовыми нулевыми колебаниями внедренных атомов ³⁸. Обычно процессы упорядочения обуславливаются прямыми силами взаимодействия между атомами и учет динамики решетки носит лишь характер малых поправок к основному взаимодействию. Наличие у водорода двух изотопов с большой разницей масс приводит к весьма существенной разнице частот оптических колебаний внедренных атомов, которые зависят в первом приближении лишь от типа занятой позиции и массы внедренного атома. На рис. 5 изображена энергетическая схема локальных колебаний водорода и дейтерия в тетрапорах и октапорах тригидрида церия CeH_3 . Частоты локальных колебаний настолько велики, что при реальных температурах, использовавшихся в эксперименте ³⁹, в свободную энергию кристалла дают вклад лишь нулевые колебания на оптических частотах. Так как, в соответствии с рис. 5, $\omega_{\text{H}}^{(T)} - \omega_{\text{H}}^{(O)} > \omega_{\text{D}}^{(O)} - \omega_{\text{D}}^{(T)}$,

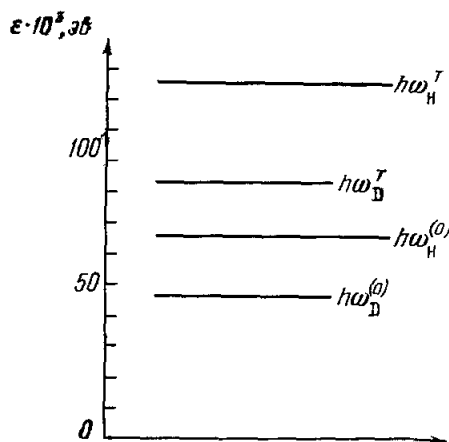


Рис. 5. Энергетическая схема локальных колебаний водорода и дейтерия в $\text{Ce}(\text{H}, \text{D})_3$

($\omega_{\text{H}}^{(T,O)}$ — частота колебаний водорода (дейтерия) в тетра-, октапоре.)

дятся в тетраэдрических междоузлиях. Было обнаружено наличие у внедренного водорода переходов жидкость — твердое тело в этих соединениях и связанных с ними процессов упорядочения. Краткий обзор этих результатов и их обсуждение содержится в работе Соменкова ²⁴, к которой мы и рекомендуем обратиться для более подробного изучения этого вопроса. Мы же в заключение этого раздела хотим остановиться на довольно любопытном эффекте упорядочения изотопов водорода по междоузлиям матрицы, обусловленном квантовыми нулевыми колебаниями внедренных атомов ³⁸. Обычно процессы упорядочения обуславливаются прямыми силами взаимодействия между атомами и учет динамики решетки носит лишь характер малых поправок к основному взаимодействию. Наличие у водорода двух изотопов с большой разницей масс приводит к весьма существенной разнице частот оптических колебаний внедренных атомов, которые зависят в первом приближении лишь от типа занятой позиции и массы внедренного атома. На рис. 5 изображена энергетическая схема локальных колебаний водорода и дейтерия в тетрапорах и октапорах тригидрида церия CeH_3 . Частоты локальных колебаний настолько велики, что при реальных температурах, использовавшихся в эксперименте ³⁹, в свободную энергию кристалла дают вклад лишь нулевые колебания на оптических частотах. Так как, в соответствии с рис. 5, $\omega_{\text{H}}^{(T)} - \omega_{\text{H}}^{(O)} > \omega_{\text{D}}^{(O)} - \omega_{\text{D}}^{(T)}$,

совершенно очевидно из минимума свободной энергии, что в упорядоченном состоянии водород находится в октапорах, а дейтерий — в тетрапорах, которых, кстати, вдвое больше. Таким образом, с понижением температуры полностью разупорядоченное состояние должно упорядочиваться, причем в этом случае отсутствует фазовый переход, поскольку это упорядочение не является кооперативным процессом. Разница энергий нулевых колебаний служит здесь своеобразным внешним полем. Рассчитанная и экспериментальная кривая зависимости параметра порядка $\eta = c_{\text{H}}^{(\text{o})} - c_{\text{H}}^{(\text{t})}$, где $c_{\text{H}}^{(\text{o})}$ и $c_{\text{H}}^{(\text{t})}$ — вероятности попадания водорода соответственно в окта- и тетрапору, от температуры изображена на рис. 6. Экспериментальные данные действительно указывают на наличие упорядочения изотопов водорода. Резкое отличие $\eta_{\text{эксп}}$ от $\eta_{\text{теор}}$ при низких температурах связано, по-видимому, с относительно низкой подвижностью водорода в тригидриде (заняты все междоузлия, обычный механизм диффузии через свободные поры заблокирован).

4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $\text{Me}-\text{H}$

Большая растворимость водорода в металлах и широкая область гомогенности растворов представляют большие возможности для изучения электронных свойств этих соединений. Могло бы показаться, что из-за крайне простой электронной структуры атома водорода не должно существовать значительных трудностей в теоретическом описании свойств соединений $\text{Me}-\text{H}$. Однако это далеко не так. В самом деле, как уже отмечалось во введении, соединения $\text{Me}-\text{H}$ обладают очень широким спектром типов связей $\text{Me}-\text{H}$ и соответственно крайне разнообразными электронными свойствами. С точки зрения электронных свойств наиболее интересными являются соединения переходных и редкоземельных металлов. Об этих соединениях и будет, в основном, идти речь в данном разделе. В конце этого раздела при обсуждении возможности моделирования с помощью соединений $\text{Me}-\text{H}$ свойств металлического водорода мы кратко остановимся на свойствах гидридов щелочных металлов, которые представляют в этом отношении весьма значительный интерес ⁴.

Прежде чем переходить к рассмотрению теоретических моделей электронного строения соединений переходных и редкоземельных металлов с водородом, мы отметим наиболее интересные, с нашей точки зрения, экспериментальные данные по этим соединениям. Во-первых, это фазовый переход металл-диэлектрик в гидриде церия при возрастании концентрации водорода до состава, отвечающего $\text{CeH}_{2.8}$. Никаких изменений в структуре соединения при этом переходе не наблюдается. Температурные измерения на монокристаллах гидридов церия с составом от $\text{CeH}_{2.7}$ до $\text{CeH}_{2.8}$ показывают, что происходит переход металл — диэлектрик при $T_c \approx 250^\circ \text{K}$. В этом случае точные рентгеновские измерения показывают, что кубическая структура типа флуорита претерпевает легкое тетрагональное искажение ниже T_c *). Во-вторых, это экспериментально наблюдаемое превращение ферромагнитного сплава $\text{Pd}_{1-x}\text{Mn}_x$ при $x < 4\%$ в антиферромагнитный $\text{Pd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{H}_y$ при добавлении водорода ⁴⁰ до концентрации $y \geq 0,7$. В-третьих, это обнаружение сверхпроводимости ^{5, 6} в сплавах

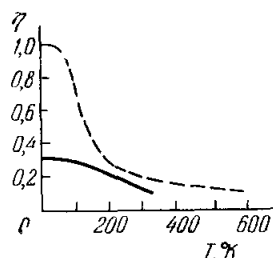


Рис. 6. Теоретическая (штриховая) и экспериментальная кривые зависимости параметра порядка от температуры.

*) Более подробное изложение и ссылки на оригинальные экспериментальные работы содержатся в кратком обзоре Либовитца ³⁹.

Обозначая через n_s и n_d плотности состояний в s - и d -зонах отвечающие блоховским функциям $|k, s\rangle$ и $|k, d\rangle$, можно записать ⁴⁷:

$$\begin{aligned} Z_s &= -n_s(\epsilon_F) \langle k, s | V_t | k, s \rangle, \\ Z_d &= -n_d(\epsilon_F) \langle k, d | V_t | k, d \rangle. \end{aligned}$$

Окончательно получаем

$$\langle V_t \rangle = -\frac{N_d}{n_d(\epsilon_F)} Z_d - \frac{N_s}{n_s(\epsilon_F)} Z_s. \quad (4.2)$$

Теперь можно определить Z_s и Z_d , минимизируя $\langle V_t \rangle$ с учетом условия (4.1). (Очевидно, что в формуле (4.2) должны еще присутствовать положительные члены, соответствующие проигрышу в энергии за счет электрон-электронного взаимодействия. Их необходимо учитывать при минимизации $\langle V_t \rangle$.)

Рассмотрим экранирование в различных переходных металлах.

а) В конце серий переходных металлов (Ni, Pd) плотность d -электронов N_d максимальна, а плотность состояний $n_d(\epsilon_F)$, хотя и велика, но не максимальна. Тогда $N_d/n_d(\epsilon_F) \approx N_s/n_s(\epsilon_F)$ и минимизация (4.2) дает $0 < Z_s < Z_d < 1$, что соответствует иону H^+ .

б) В первой половине серий переходных металлов N_d много меньше, а $n_d(\epsilon_F)$ максимально, и минимизация $\langle V_t \rangle$ приводит к $Z_s > 1$ и $Z_d < 0$. В этом случае имеет место переэкранировка, и избыточный экранирующий заряд s -электронов компенсируется уменьшением числа d -электронов в районе примеси. Однако благодаря тому, что волновые функции $|k, d\rangle$ квазилокализованы на узлах решетки и слабо перекрываются в области междоузлия, ситуация $Z_s > 1$ и $Z_d < 0$ соответствует иону H^- . Анализ экспериментальных данных по энергии растворения и релаксационным явлениям, по-видимому, подтверждает этот вывод о предпочтительности протонной модели для металлов в конце серий, а анионной — для начала серий.

Конечно, сами по себе и протонная и анионная модели являются довольно грубыми и скорее химическими, нежели физическими моделями. Для правильного описания соединений Me — H необходимо вычисление точного электронного зонного спектра. Только в рамках этого описания, естественно, и можно оправдать использование приближенных протонной и анионной моделей и установить степени их применимости. Наиболее последовательно такая программа была проведена в работах Свитендика ^{48, 49}.

Расчеты, проведенные методом присоединенных плоских волн с кристаллическим потенциалом, вычисленным в самосогласованном приближении Хартри — Фока, приводят к следующей картине для гидридов редкоземельных и переходных металлов.

Прежде всего, оказалось, что модель жесткой зоны, основанной на зоне исходного металла, во многих случаях абсолютно неверна. В дигидридах редкоземельных металлов (РЗМ) возникает одна новая зона, которая образована на $1s$ -состояний водорода и лежит ниже уровня Ферми. В спектре состояний возникает энергетическая щель. В дигидридах двухвалентных РЗМ уровень Ферми попадает в эту щель, и они соответственно являются полупроводниками. В дигидридах трехвалентных РЗМ уровень Ферми проходит выше этой щели. При возрастании концентрации водорода в составе MeH_x с $x > 2$ возникает вторая дополнительная зона и уровень Ферми для трехвалентных РЗМ попадает в запрещенную область энергий, причем ширина этой области возрастает с приближением концентрации водорода к $x = 3$.

В переходных металлах, где не происходит фазового превращения в дигидрид, а водород произвольно распределяется в междоузлиях (т. е. в соединениях типа VH , NiH , PdH), не возникает новых зон, связанных с электронами водорода. В этом случае образуются гибридные состояния, лежащие вблизи поверхности Ферми. Хотя приближение жесткой зоны не применимо и в этом случае, однако качественно, такая ситуация достаточно близка к протонной модели.

Расчеты зонной структуры позволяют достаточно хорошо описать многие экспериментально наблюдаемые явления в соединениях $Me - H$. В частности, проявляется возможность объяснить переход металл — диэлектрик $CeH_{2,8}$ в рамках одночастичного зонного спектра. Становится понятным также уменьшение температуры магнитных переходов в ряде гидридов РЗМ по сравнению с чистыми металлами^{39,50}. Действительно, магнитные структуры в РЗМ возникают за счет косвенного обмена между магнитными электронами, находящимися на f -уровнях. Косвенное обменное взаимодействие типа Рудермана — Киттеля обусловлено свободными проводящими электронами. В гидридах РЗМ при увеличении концентрации водорода, в соответствии с расчетами Свитендика, как и в анионной модели, количество таких электронов уменьшается. Следовательно, уменьшается и косвенное обменное взаимодействие, а с ним и критическая температура магнитного перехода. Точных количественных сравнений указанной модели и экспериментальных данных, к сожалению, пока не имеется. Поэтому говорить о степени ее точности пока рано. Несомненно также, что значительный интерес представляет изучение фазового перехода в $CeH_{2,8}$ и выяснение, насколько простейшее одночастичное рассмотрение, отвечающее модели Свитендика, может аккуратно его описать. Это тем более интересно, что весьма сходные явления имеют место и в ряде окислов переходных металлов, которые также могут рассматриваться как растворы внедрения кислорода.

Практически все соединения переходных металлов с водородом являются металлическими. Их поведение качественно неплохо описывается простейшей протонной моделью с жесткой зоной. У всех у них с добавлением водорода падает электронная теплоемкость и восприимчивость⁴⁴, что в первую очередь связано с уменьшением плотности состояний из-за добавления электронов от водорода. Однако количественно эти изменения не согласуются с моделью жесткой зоны. Расчеты Свитендика⁴⁹ для гидридов Pd и Ni позволили получить вполне разумное количественное согласие с этими данными. Наличие вблизи поверхности Ферми гибридных электронных состояний из $1s$ -зоны водорода позволяет надеяться на разумное описание данных по сдвигу Найта, ЯМР, эффекту Мёссбауэра и аннигиляции позитронов в этих соединениях. Согласно этим данным водород находится в металле не в виде голого протона, а на нем имеется, примерно 0,1—0,6 электрона на атом^{51,52}. Достаточно хорошо в данной модели описываются и фотоэмиссионные измерения плотности состояний электронов в соединении PdH ⁵³ (рис. 8). В данный момент, пожалуй, пора возвратиться к уже упомянутому в начале этого раздела эксперименталь-

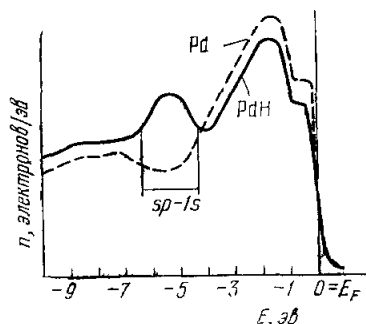


Рис. 8. Зависимость числа выбитых электронов от их энергии.

Энергия падающего излучения $h\nu = 21,2$ эВ. Состояния $sp - 1s$ являются связывающими гибридными $Pd-H$ -состояниями, экранирующими протон в решетке Pd . Они формируются из sp -состояний Pd и $1s$ -состояний H .

ному обнаружению ⁴⁰ превращения ферромагнитного сплава $\text{Pd}_{1-x}\text{Mn}_x$, $x < 4$ % при добавлении Н, в антиферромагнитное соединение $\text{Pd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{H}_y$, с $y \geq 0,7$. Согласно работе ⁴⁰ ферромагнетизм в $\text{Pd}_{1-x}\text{Mn}_x$ не определяется только магнитными моментами на ионах Мп, а усиливается за счет сильного парамагнетизма d -электронов Рд. Уменьшение плотности состояний в Рд при добавлении Н фактически ликвидирует этот вклад в магнитные свойства сплава $\text{Pd}_{1-x}\text{Mn}_x$. Возникающая ситуация весьма напоминает поведение Мп в Cu, а дополнительное уменьшение длины свободного пробега электронов за счет рассеяния на Н приводит к установлению антиферромагнитного, или, скорее, разупорядоченного распределения магнитных моментов, локализованных на ионах Мп. В следующем разделе при обсуждении сверхпроводимости в соединениях Ме — Н мы еще вернемся к рассмотрению электронных свойств гидридов переходных металлов.

Сейчас же нам хотелось бы остановиться на проблеме, которая отмечается в последнее время во многих работах по соединениям Ме — Н, — проблеме моделирования с помощью соединений Ме — Н свойств металлического водорода. Зачастую об этой проблеме говорят даже при рассмотрении гидридов переходных металлов. В свете изложенных выше представлений о строении и свойствах соединений переходных металлов с водородом ясно, что в этом случае свойства внедренного водорода не имеют ничего общего с металлическим водородом. Во-первых, структура водорода внутри решетки металла определяется специфическими упругими взаимодействиями, а не электронными взаимодействиями, как в свободном водороде ⁵⁴. Во-вторых, электронные свойства гидридов переходных металлов также имеют мало общего с металлическим водородом, поскольку в этом случае не образуется специальной зоны, связанной с $1s$ -состояниями водорода ^{48,49}. Гораздо более привлекательными в этом отношении являются высшие гидриды щелочных и редкоземельных металлов. В первую очередь эти соединения выгодно отличаются от гидридов переходных металлов тем, что в них, а именно в гидридах щелочных металлов, электроны металла находятся в широкой s -зоне, такой же как и $1s$ -зона водорода. Поэтому электроны не уходят на металлические ионы, а могут находиться и на ионах Н. В высших гидридах редкоземельных металлов также образуется, как уже отмечалось, электронная зона, связанная с электронами водорода. Возникновение этой зоны на поверхности Ферми могло бы привести к появлению ряда специфических свойств, характерных для металлического водорода, в частности, высокой критической температуры сверхпроводящего перехода.

К сожалению, большинство этих соединений являются диэлектриками, и поэтому непосредственно в них не могут проявиться свойства металлического водорода. Существует, однако, вероятность, что их можно перевести в металлическое состояние при приложении к ним высокого давления. Это давление, как показано в работе Гилмана ⁴, будет значительно меньшим, чем давление перехода чистого водорода в металлическое состояние. Это обстоятельство связано с тем, что внутри матрицы существует довольно значительная диэлектрическая проницаемость, существенно снижающая разность между энергией диэлектрического и металлического состояний. Конкретные оценки в работе ⁴ были сделаны для соединения LiH_2F .

Действительно, энергия связи молекулы H_2 равна 52 ккал/моль, энергия связи металлического Н равна 11 ккал/моль, учитывая, что диэлектрическая проницаемость LiF , $\epsilon = 3,7$ разность энергий двух состояний будет всего 10 ккал/моль. Этой разнице отвечают давления всего 40 кбар, в отличие от 2,5 Мбар для чистого водорода. Далее, расстояние между атомами водорода в молекуле $d_{\text{H}} = 0,746 \text{ \AA}$, при учете диэлектрической проницаемости в LiF $d_{\text{H}} = 1,43 \text{ \AA}$. Расстояние между порами в LiF ,

где находятся атомы водорода, $d = 2,01 \text{ \AA}$. Согласно данным Дрикамера⁵⁵ это расстояние станет равным $d = 1,43 \text{ \AA}$ уже при 600 кбар. Конечно, эти оценки представляются слишком грубыми, и вряд ли к ним можно относиться слишком доверительно. Одно несомненно: при обсуждении проблемы моделирования свойств металлического водорода необходимо гораздо больше внимания уделять соединениям, которые при обычных условиях являются диэлектриками и полупроводниками.

5 СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В СИСТЕМАХ Me—H

До недавнего времени единственным соединением Me—H, в котором было обнаружено существование сверхпроводящего состояния, являлся высший гидрид тория Th_4H_{16} ⁵⁶. Любопытным является то обстоятельство, что в гидридах сверхпроводящих металлов Nb, V, La никаких признаков сверхпроводимости вплоть до очень низких температур порядка 0,1 °K наблюдается не было. Обычно рассмотрение сверхпроводящих свойств основывают на простейших формулах, предложенных Бардином, Купером и Шриффером⁵⁷. В частности, критическая температура сверхпроводящего перехода в теории БКШ записывается в виде

$$T_c = 1,14\Theta_D \exp \left[-\frac{1}{N(0)V} \right], \quad (5.1)$$

где Θ_D — дебаевская температура металла, V — константа межэлектронной связи и $N(0)$ — плотность состояний электронов на поверхности Ферми. Добавление водорода в переходные металлы, такие как Nb, V, Ta, приводит к понижению $N(0)$. Подобное явление экспериментально наблюдается, например, по уменьшению электронной теплоемкости⁵⁸. В соответствии с формулой (5.1) уменьшение $N(0)$ должно приводить к резкому уменьшению T_c . Очень часто отсутствие сверхпроводимости в гидридах металлов и объясняют таким образом. На самом деле ситуация гораздо сложнее. Критическая температура T_c выражается через свойства нормального металла более сложным образом, чем это следует из формулы БКШ (5.1), а именно,

$$T_c = \bar{\omega} \exp \left(-\frac{1+\lambda}{1-\mu^*} \right),$$

где $\bar{\omega}$ — некоторая средняя фононная частота, ($\hbar = 1$), λ — константа электрон-фононной связи, μ^* — кулоновский псевдопотенциал, являющийся для большинства сверхпроводников очень малой величиной порядка 0,1—0,2. Как было замечено эмпирически в работе Макмиллана⁵⁹, для многих переходных металлов константа электрон-фононной связи λ практически не зависит от плотности состояний электронов на поверхности Ферми. В работе Хопфильда⁶⁰ были приведены теоретические подтверждения этого факта. Поэтому само по себе уменьшение плотности состояний электронов в Nb, V и ряде других металлов еще не может объяснить уменьшение T_c . Существенным является поведение при этом константы электрон-фононной связи λ . Было бы крайне интересно изучить поведение λ при добавлении в металлы водорода. Возможность такая имеется. Как было показано в работах Хопфильда⁶¹ и Максимова, Мотулевич⁶², константа электрон-фононной связи может быть определена из оптических измерений при комнатной температуре. Подобное исследование позволило бы также более тщательно изучить зависимость λ от плотности состояний электронов и проверить точность утверждений работ^{59,60} о слабой ее зависимости от $N(0)$.

Некоторый свет на изменения, происходящие в переходных металлах при добавлении в них водорода, и на причину уменьшения константы

электрон-фононной связи проливают измерения сопротивления этих металлов при различных концентрациях H ⁶³⁻⁶⁵. Типичный график такой зависимости для системы Ta — D приведен на рис. 9 ⁶³. Резкий провал сопротивления вблизи концентрации $c_D = 0,5$ связан с упорядочением дейтерия при составе Ta_2D . Следующий провал в $\Delta\rho$ появляется вблизи $c_D = 1$ при образовании гидрида TaD. Крайне существенным в этом графике является то обстоятельство, что абсолютное значение сопротивления для Ta_2D и чистого Ta практически одно и то же. Аналогичная ситуация имеет место в соединениях V — H ⁶⁴ и Nb — H ⁶⁵.

Объяснение такого поведения сопротивления, которое напрашивается само собой, состоит в следующем. Добавление водорода в переходный металл существенно изменяет зонную структуру металла, связанную с d -электронами, но практически не меняет s -состояния. Поскольку в электропереносе принимают участие в основном легкие s -электроны, то сопротивление чистого ме-

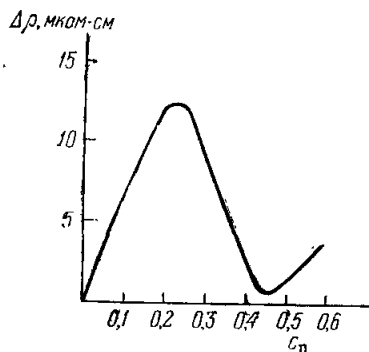


Рис. 9. Зависимость от концентрации D избыточного по сравнению с чистым Ta сопротивления системы Ta — D.

Измерения проводились при $T = 9^\circ C$.

тале от металла с d -электронами к металлу с почти свободными s -электронами, как это имеет место в гидридах Nb, V и Ta, может быть связано с уменьшением матричного элемента электрон-ионного взаимодействия или с малым количеством этих s -электронов.

Совсем недавно сверхпроводимость была обнаружена в гидридах палладия ⁵ и сплавов палладия с благородными металлами ⁶. Неожиданно большие значения T_c до $11^\circ K$ в системе Pd — H (D) и до $10^\circ K$ в системах Pb — Ag — H (D) привлекли к этим соединениям значительное внимание исследователей. К настоящему времени имеется довольно большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ, посвященных изучению сверхпроводящих свойств этих соединений. Первым же побуждением многих исследователей, после обнаружения таких достаточно высоких T_c , было связать эти T_c с наличием в PdH матрицы металлического водорода. В самом деле, по оценкам, имеющимся в ряде работ ^{66,67}, критическая температура сверхпроводящего перехода в металлическом водороде должна быть очень высокой, порядка $100^\circ K$. Однако и это было показано в предыдущем разделе этого обзора при обсуждении электронных свойств соединений Me — H, эти предположения о наличии в PdH независимой подсистемы металлического водорода довольно несостоятельны. Одним из подтверждений этого является изучение изотопического эффекта в системах PdH и PdD ⁶⁸. Если бы основной вклад в возникновение сверхпроводимости давала подсистема водорода, то критическая температура T_c для различных изотопов водорода должна была бы вести себя как $M^{-1/2}$ и быть значительно меньше для дейтерия. Экспериментальные же данные

электронами, но практически не меняет s -состояния. Поскольку в электропереносе принимают участие в основном легкие s -электроны, то сопротивление чистого металла и упорядоченного соединения Me — H практически одно и то же. В плотность же состояний и в константу электрон-фононной связи, определяющую значение критической температуры сверхпроводящего перехода, основной вклад в переходных металлах вносят d -электроны. При добавлении водорода в металлы d -зона заполняется его электронами и оказывается под поверхностью Ферми. При этом она уже не оказывает почти никакого влияния на свойства электронов на поверхности Ферми. Из-за этого резко уменьшается плотность состояний на поверхности Ферми. Уменьшение константы λ при пе-

показывают совершенно противоположную картину, а именно, критическая температура соединений дейтерия больше, чем водорода $T_c^D = 11^\circ\text{K}$, $T_c^H = 9^\circ\text{K}$. Для того чтобы понять причину появления сверхпроводящего состояния в соединениях PdH и роль водорода в этом, необходимо прежде всего выяснить свойства самого Pd. А главное, необходимо понять, почему же в самом Pd отсутствует сверхпроводимость.

Pd замыкает второй ряд переходных $4d$ -металлов и имеет конфигурацию заполненной оболочки $(4d)^{10}$ в свободном атоме. При образовании из атомов Pd металла, зона, соответствующая оболочке $4d$, оказывается заполненной неполностью. Как показывают последние теоретические расчеты и экспериментальные данные ⁴³, у Pd имеется 0,36 d -дырок на атом. Благодаря высокой плотности состояний в d -зоне, в Pd существует очень сильное кулоновское взаимодействие между электронами. Именно такого типа взаимодействие и приводит в $3d$ -переходных металлах к возникновению ферромагнетизма. В Pb это взаимодействие недостаточно сильно, чтобы привести к ферромагнетизму, однако оно оказывает очень сильное влияние на многие электронные свойства Pd. Теория такого взаимодействия, отвечающего обмену виртуальными спиновыми волнами, была развита Дониахом ⁶⁹ и Берком и Шриффером ^{70,71}. Эффективное кулоновское взаимодействие электронов с противоположными спинами может быть выражено с помощью t -матрицы рассеяния. В приближении хаотических фаз (ПХФ) t -матрица имеет вид

$$t(q, \omega) = \frac{\bar{V}_c}{1 - N(0) \bar{V}_c U(q, \omega)}, \quad (5.2)$$

где \bar{V}_c — усредненный кулоновский матричный элемент, $N(0)$ — плотность состояний электронов на поверхности Ферми, $U(q, \omega)$ — линдхарттовское выражение для диэлектрической проницаемости свободного электронного газа. Наличие эффективного взаимодействия (5.2) приводит к возрастанию магнитной восприимчивости $\chi(q, \omega)$, так что в ПХФ

$$\chi(q, \omega) = \frac{\chi_0 U(q, \omega)}{1 - N(0) \bar{V}_c U(q, \omega)}, \quad (5.3)$$

где $\chi_0 = 2\mu_B^2 N(0)$. В этом приближении условие возникновения ферромагнитного состояния $\chi(0, 0) \rightarrow \infty$, как видно из (5.3), имеет вид $N(0) \bar{V}_c > 1$. В Pd, как уже отмечалось, этот критерий не выполнен, однако его магнитная восприимчивость весьма высока, именно за счет усиления, вызванного обменом виртуальными спиновыми волнами. Чтобы пояснить смысл слов «обмен виртуальными спиновыми волнами», мы запишем спектральное представление для t -матрицы:

$$t(q, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{F(q, E) dE}{\omega - E + i\delta\omega},$$

где $F(q, E) = \frac{1}{\pi} \text{Im } t(q, E)$.

В ферромагнитном металле, где существуют хорошо определенные возбуждения — спиновые волны с некоторым спектром $\omega(q)$, $F(q, E) \approx \delta(E - \omega(q))$. В почти ферромагнитном Pd отсутствуют незатухающие спиновые волны и спектральная плотность t -матрицы существенно отличается от δ -функции, представляя из себя широкий колокол вблизи $E = 0$.

Совместное рассмотрение электрон-фононного и обменного взаимодействия (5.2) позволяет вычислить изменение плотности состояний электронов и критическую температуру сверхпроводящего перехода T_c ⁷²:

$$N(0) = N_b(0) (1 + \lambda_{ph} + \lambda_{pm}),$$

где λ_{ph} — константа электрон-фононной связи, λ_{pm} — константа обменного взаимодействия, $N_b(0)$ — зонная плотность состояний;

$$\lambda_{ph} = 2 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2(\omega) g(\omega)}{\omega} d\omega,$$

где $\alpha^2(\omega) g(\omega)$ — спектральная плотность электрон-фононного взаимодействия;

$$\lambda_{pm} = 2N(0) \int_0^{2k_F} \frac{q dq}{2k_F^2} \int_0^{\infty} \frac{F(q, \omega)}{\omega} d\omega.$$

Вычисление зонной структуры Pd⁴³ и сравнение с экспериментальными данными по электронной теплоемкости показывает, что $\lambda_{ph} + \lambda_{pm} = 0,76$, причем $\lambda_{ph} = 0,37$, а $\lambda_{pm} = 0,39$.

Критическая температура сверхпроводящего перехода может быть записана в следующем виде:

$$T_c = \frac{\sqrt{\langle \omega^2 \rangle}}{1,2} \exp \left(-\frac{1 + \lambda_{ph} + \lambda_{pm}}{\lambda_{ph} - \lambda_{pm} - \mu^*} \right), \quad (5.4)$$

где $\langle \omega^2 \rangle$ — средний квадрат фононных частот, $\mu^* \approx 0,13$ — кулоновский псевдопотенциал. Поскольку в чистом Pd константа парамагнитного взаимодействия $\lambda_{pm} > \lambda_{ph}$, что соответствует эффективному отталкиванию между электронами, сверхпроводимость в чистом Pd отсутствует.

Уже вскоре после обнаружения сверхпроводимости в соединениях PdH было ясно осознано^{73,74}, что основная причина появления сверхпроводимости в PdH — это подавление спиновых флуктуаций в Pd при добавлении в него H. При концентрации $c_H \approx 0,7$ можно считать, что $\lambda_{pm} = 0$. Экспериментально это подтверждается тем фактом, что при этих концентрациях магнитная восприимчивость PdH не только существенно уменьшается по абсолютной величине, но и становится диамагнитной^{41,42}. Исчезновение спиновых флуктуаций в PdH связано с уменьшением плотности состояний электронов по сравнению с чистым Pd. Хотя, как это уже отмечалось в предыдущем разделе, модель «жесткой» зоны неприменима при описании электронного строения соединений Me — H, но и при более строгом рассмотрении⁴⁹ оказывается, что при добавлении водорода в Pd происходит заполнение узкой *d*-зоны электронами водорода. Уровень Ферми соединения PdH попадает в широкую *s*-зону, и плотность состояний электронов в PdH практически такая же, как в Cu.

Впервые теория сверхпроводимости в соединениях PdH была предложена Беннеманом и Гарландом⁷³. Опираясь на развитые ими ранее⁷² вычисления сверхпроводящих свойств переходных металлов, эти авторы вычислили все параметры, входящие в выражение (5.4) для T_c соединения PdH. Основное предположение, содержащееся в работе⁷³, состоит в том, что внедренный водород, уменьшая плотность состояний электронов, ликвидирует спиновые флуктуации, но мало изменяет все остальные свойства Pd. Наиболее важным, по мнению авторов⁷³, является то обстоятельство, что в соединении PdH, так же как и в чистом Pd, электроны вблизи поверхности Ферми имеют характер сильносвязанных *d*-электронов. В этом случае константа электрон-фононной связи может быть записана в виде^{60,72}

$$\lambda_{ph} = \frac{\Phi(\Omega) \eta(\Omega)}{M \langle \omega^2 \rangle}, \quad (5.5)$$

где $\Phi(\Omega)$ — функция, очень слабо зависящая от $N(0)$ и валентности металла *z*, *M* — масса единичной ячейки, Ω — атомный объем, η —

атомная характеристика, выражающая через матричный элемент градиента атомного потенциала. Хотя вычисление η из «первых принципов» представляет слишком трудную задачу, она может быть найдена из экспериментальных данных по T_c для различных элементов. Для сплавов она может быть линейно экстраполирована. Из экспериментальных данных по сверхпроводимости соединений U_6X , где $X = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$, авторы вычислили η для указанных соединений. Из данных по сплавам $3d$ - и $4d$ -соединений была вычислена величина η для Pd, Pt, Rh . Полученные значения η позволили вычислить λ_{ph} — константу электрон-фононной связи, а следовательно, и T_c не только для PdH , но и PtH, RhH и NiH . Согласно этим расчетам можно надеяться на существование сверхпроводимости только в гидриде платины с $T_c \approx 1^\circ K$.

В рамках подхода, развитого в работе Беннемана и Гарланда, аномальный изотопический эффект в PdH связывался с небольшим расширением решетки из-за внедрения водорода и уменьшением из-за этого величины λ_{ph} . Причем, по предположению авторов, из-за меньшей массы это расширение больше при внедрении водорода, чем дейтерия.

Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных по T_c в PdH являлось бы прекрасным подтверждением правильности исходных предположений авторов и их расчетов, если бы в этой работе не было сделано, на основе проведенных исследований, целого ряда предсказаний о поведении других гидридов. В частности, авторы сделали вывод, что в сплавах Pd с благородными металлами, где электроны на поверхности Ферми не являются сильносвязанными и похожи скорее на почти свободные s -электроны, сверхпроводимость должна отсутствовать. Из объяснения, данного авторами для аномального изотопического эффекта, следовало, что, подвергая PdH сильному давлению, уменьшающему межатомное расстояние, можно получить возрастание T_c . Оба этих предсказания оказались неверными. Критическая температура соединений $PdAgH$ оказалась даже больше, чем в PdH ⁶, а приложение высоких давлений к PdH только снижало его критическую температуру^{75,76}. Более того, существуют экспериментальные указания^{41,77} на то, что постоянная решетка в PdD может быть даже больше, чем в PdH .

Несомненно, что основной причиной появления сверхпроводимости в гидриде палладия является подавление спиновых флуктуаций, однако на основе всех имеющихся данных складывается такое впечатление, что все остальные предпосылки работы⁷³, а именно, d -характер электронов на поверхности Ферми, и отсутствие других изменений в свойствах Pd , кроме ликвидации спиновых флуктуаций при внедрении H , заведомо неверны.

Добавление H в Pd и сплавы Pd производит гораздо более сильное влияние на свойства этих соединений, чем просто подавление спиновых флуктуаций. По величине и знаку изменения T_c с давлением соединения PdH гораздо больше напоминают простые металлы типа Sn и Pb , чем переходные металлы. Столь же несомненно, что внедрение H существенно увеличивает константу электрон-фононной связи λ_{ph} . Попытки объяснить увеличение λ_{ph} и роль водорода в этом процессе привели к созданию целого ряда теорий^{74, 78-80}. В большинстве из этих работ считается, что в константу связи λ_{ph} дает непосредственный вклад взаимодействие электронов с оптическими высокочастотными колебаниями атомов H или D . Более того, используя эмпирическое соотношение^{59,72}

$$\lambda_{ph} \approx \frac{1}{\langle \omega^2 \rangle}, \quad (5.6)$$

авторы⁷⁹ считают, что поскольку для дейтерия из-за большей массы $\langle \omega_D^2 \rangle < \langle \omega_H^2 \rangle$, то и λ_{ph} для дейтерия будет больше, чем для водорода.

Это предположение должно бы объяснить наличие в PdH аномального изотопического эффекта. Следует сразу же оговориться, что подобные рассуждения глубоко ошибочны. Можно строго показать⁸¹, что в гармоническом приближении константа электрон-фононной связи совершенно не зависит от масс атомов, составляющих сплав. От массы атомов зависит лишь предэкспонента в выражении (5.4) для T_c . Эта предэкспонента, в свою очередь, ни в коем случае не может привести к аномальному изотопическому эффекту.

Рассмотрим несколько подробнее имеющиеся к настоящему времени теоретические модели и экспериментальные данные о сверхпроводимости PdH, PdD и Pd — Ag — H (D). Используя обычную формулу (5.4) для T_c , в которой теперь можно положить $\lambda_{pm} = 0$, и учитывая, что $\sqrt{\langle \omega^2 \rangle} \approx \omega_D \approx 300$ °К, можно убедиться, что для объяснения довольно высокого значения T_c соединения PdH необходимо считать, что $\lambda_{ph} \approx 0,7$. Сравнение плотности состояний, полученной из измерений электронной теплоемкости PdH_{0,88}, которые дают величину 0,34 состояний/эв⁸², и из зонных расчетов Свидентика⁴⁹ — 0,2 состояний/эв, приводит, в соответствии с формулой $N(0) = N_b(0)(1 + \lambda_{ph})$, к такой же величине $\lambda_{ph} = 0,7$. Как уже отмечалось, для чистого Pd $\lambda_{ph} \approx 0,37$. Большое возрастание константы электрон-фононной связи λ_{ph} при переходе от чистого Pd к PdH свидетельствует о значительном изменении электронных и, возможно, фононных свойств этого соединения. Невозможность объяснения сверхпроводимости в PdH только одним подавлением парамагнитного взаимодействия привела Гангули⁷⁸ к предположению о существенном влиянии на λ_{ph} и T_c высокочастотных оптических колебаний атомов водорода. В этой работе использовалась приближенная формула для T_c , учитывающая наличие высокочастотных колебаний

$$T_c = \frac{\omega_{ph}}{1,45} \exp \left\{ - \left[\lambda_{ph}^* + \frac{\lambda_{op}^* - \mu^*}{1 - (\lambda_{op}^* - \mu^*) \ln(\omega_{op}/\omega_{ph})} \right]^{-1} \right\},$$

где $\lambda_{ph}^* = \lambda_{ph}/(1 + \lambda_{ph})$, $\lambda_{op}^* = \lambda_{op}/(1 + \lambda_{op})$, λ_{ph} — константа связи электронов с колебаниями атомов Pd, λ_{op} — константа связи с оптическими константами H,

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln(\epsilon_F/\omega_{op})},$$

где $\mu \approx 0,1$, ω_{ph} — дебаевская частота кристалла PdH, ω_{op} — частота оптических колебаний атомов водорода. Считая, что дебаевская частота PdH не отличается от таковой в чистом Pd, а константа связи электронов с атомами Pd также не меняется при переходе к PdH, т. е. $\lambda_{ph} = 0,37$, Гангули показал, что экспериментальное значение T_c в PdH можно объяснить, предполагая, что $\lambda_{op} = 0,15$. Одной из причин аномального изотопического эффекта в системе PdH, в соответствии с результатами Гангули, является уменьшение кулоновского псевдопотенциала μ^* при замене водорода на дейтерий из-за уменьшения ω_{op} и соответственно возрастания величины $(\lambda_{op}^* - \mu^*)$. Вторая причина возрастания T_c при замене H на D, создающая видимость аномального изотопического эффекта, по мнению Гангули, не связана непосредственно с изменением массы изотопа, а обусловлена изменением силовых постоянных связи атомов дейтерия и палладия. Из термодинамических расчетов и из нейтронных исследований можно заключить, что $f_{Pd-H} > f_{Pd-D}$, где f — соответствующие силовые постоянные. Учитывая, что частота оптических колебаний $\omega_{op} \approx \sqrt{f/M}$, из соотношения (5.6) находим, что при уменьшении силовых постоянных константа электрон-фононной связи возрастает и $\lambda_{op}^D > \lambda_{op}^H$.

Качественная сторона работы Гангули, касающаяся оценки влияния оптических колебаний атомов водорода на T_c и их вклада в аномальный изотопический эффект в системе PdH, не вызывает никакого сомнения. Тем более, что другое объяснение этого эффекта ⁷⁹ попросту ошибочно, так как основано на попытках связать изменение константы электрон-фононной связи сплава с изменением массы одной из компонент.

Как уже отмечалось, в работе одного из авторов этого обзора ⁸¹ было строго показано, что изменение константы электрон-фононной связи в сплаве зависит лишь от изменения силовых постоянных и вовсе не зависит от изменения масс атомов компонент сплава. Количественные же расчеты Гангули представляются нам гораздо менее убедительными. Если воспользоваться более точным выражением для T_c :

$$T_c = 1,14 \omega_{ph}^{\lambda_{ph}/\lambda} \omega_{op}^{\lambda_{op}/\lambda} \exp \left(- \frac{1+\lambda}{\lambda-\mu^*} \right),$$

где $\lambda = \lambda_{ph} + \lambda_{op}$, и учесть при этом, что $\lambda = 0,7$, как это следует из экспериментов по теплоемкости, то изменение μ^* при замене H на D явно не может привести к заметному возрастанию T_c .

Второе замечание, относящееся к работе Гангули, было высказано Хертелем ⁸⁰ и связано со значительным завышением в работе Гангули константы связи с оптическими колебаниями. Оценки, приведенные в работе ⁸⁰ на основе микроскопических расчетов, показывают, что в любом случае $\lambda_{op}/\lambda_{ph} < 0,2$.

По нашему мнению, причина аномального изотопического эффекта в PdH связана не с непосредственным взаимодействием электронов проводимости с оптическими колебаниями водорода, а с изменением межатомного расстояния в матрице Pd при замене H на D. Рентгеновские измерения ⁷⁷ показывают, что расширение решетки Pd несколько больше при внедрении дейтерия. Поскольку увеличение давления уменьшает T_c в системе PdH ^{75,76}, то расширение решетки соответственно повышает T_c . Полное изменение константы электрон-фононного взаимодействия от чистого Pd, где $\lambda_{ph} = 0,37$, до PdH, где $\lambda_{ph} = 0,7$, конечно, нельзя объяснить только изменением постоянной решетки и уменьшением при этом характерных фононных частот. Необходимо учитывать, что по своим электронным свойствам PdH значительно отличается от чистого Pd. Электронные свойства PdH гораздо больше напоминают свойства простых металлов типа Sn или Pb, чем свойства переходного металла Pd. Полное изменение константы λ_{ph} при переходе от Pd к PdH заведомо не связано с медленным изменением атомного параметра η , входящего в формулу (5.5). Скорее всего, оно обусловлено существенным изменением процессов рассеяния и фактическим возрастанием концентрации электронов проводимости, которое в простых металлах приводит к увеличению константы электрон-фононной связи *).

Следует отметить, что изменение характера волновых функций электронов от s к d , при сохранении полной концентрации электронов, обычно приводит к возрастанию константы электрон-фононной связи λ_{ph} . С этим явлением, в частности, обычно связывают появление сверхпроводимости в Cs и Ba при высоких давлениях, когда в этих металлах происходят изоморфные фазовые переходы, обусловленные переходом валентных элек-

*) Весьма интересная возможность объяснения аномального изотопического эффекта была предложена недавно в работе ⁸³. Авторы связывают различие в T_c между PdH и PdD с различием зонной структуры этих соединений, а именно, с тем, что в PdD меньшее число электронов с D уходит на образование связей, чем в PdH. Вследствие этого несколько большее число электронов $\approx 0,05$ находится на поверхности Ферми, что увеличивает плотность состояний и соответственно λ в PdD.

тронов из s -зоны в d -зону. В этом отношении PdH представляет, по-видимому, совершенно противоположный пример возрастания λ_{ph} при изменении характера электронного спектра от сильносвязанных d -электронов к почти свободным s -электронам. Уменьшение матричных элементов электрон-ионного потенциала, которое при этом имеет место, по-видимому, компенсируется возрастанием полной концентрации электронов. Для более точного ответа на вопрос о природе возрастания константы электрон-фононной связи в PdH и аномального изотопического эффекта, безусловно, необходимы дальнейшие как теоретические, так и экспериментальные исследования. В частности, представляет большой интерес тщательное изучение сдвига Найта и ЯМР на водороде в соединении PdH для выяснения силы связи электронов проводимости с атомами водорода. В заключение этого раздела отметим, что совсем недавно была обнаружена сверхпроводимость в гидридах сплавов Pd — Cu и Pd — Au с высокими практическими температурами $T_c \approx 16,6$ и $T_c \approx 13,6$ К⁸⁴.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обычно заключения пишутся для того, чтобы подвести итоги и сформулировать окончательно установившееся мнение о тех или иных из рассмотренных в работе вопросах.

К сожалению, а возможно к счастью, в проблеме соединений Me — H не так уж много четко установленных фактов. Тем более рано в этой проблеме подводить итоги. Еще многое здесь предстоит сделать как экспериментаторам, так и теоретикам.

В заключение авторы хотят выразить глубокую благодарность многим друзьям и коллегам, без помощи и советов которых этот обзор не мог быть написан. В первую очередь нам хочется поблагодарить В. А. Соменкова и С. Ш. Шильштейна за ценные дискуссии и полезные советы и В. Л. Гинзбурга, по чьей инициативе была начата эта работа. Авторы выражают искреннюю благодарность Л. В. Келдышу за прочтение рукописи и ряд полезных замечаний.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Mueller, J. P. Blackledge, G. G. Libowitz, *Metallic Hydrides*, N. Y., 1968 (см. перевод: Гидриды металлов, М., Атомиздат, 1973).
2. International Meeting on Hydrogen in Metals. Preprint of Conference Paper No. 6, Jülich, 1972.
3. П. П. Гельд, Р. А. Рябов, Водород в металлах, М., «Металлургия», 1974.
4. R. J. Gillman, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 546 (1971).
5. T. Skoskiewicz, *Phys. Stat. Sol.* **a11**, K123 (1972).
6. W. Buckel, B. Stritzker, *Phys. Lett.* **A43**, 403 (1973).
7. H. K. Birnbaum, C. A. Wert, *Ber. Bunsenges. Phys. und Chem.* **76**, 806 (1972).
8. C. P. Flynn, A. M. Stoneham, *Phys. Rev.* **B1**, 3966 (1970).
9. I. A. Sussman, Y. Weissman, см. ², p. 744.
10. А. Ф. Андреев, И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **56**, 2067 (1969).
11. Yu. Kagan, M. I. Klinger, *J. Phys.* **C7**, 2791 (1974).
12. Д. А. Киржниц, *ЖЭТФ* **38**, 503 (1960); E. Salpeter, H. van Horn, *Astrophys. J.* **155**, 183 (1970).
13. M. I. Klinger, *Rept. Progr. Phys.* **31**, 225 (1968); *J. Appl. Sol. State Phys.* **21**, 193 (1968).
14. Ю. Кagan, Л. А. Максимов, *ЖЭТФ* **65**, 622 (1973).
15. A. M. Stoneham, *Ber. Bunsenges. Phys. und Chem.* **76**, 816 (1972).
16. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).

17. W. S. Gorsky, *Zs. Phys. Sowjetunion* 8, 457 (1935).
18. H. W idersich, S. G eller, in: *Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, Ed. Z. Eyring and M. O'Keefie, N. Y., North-Holland, 1970, p. 629.
19. B. A. Huberman, *Phys. Rev. Lett.* 32, 1000 (1974).
20. M. J. Rice, S. Strässler, G. A. Tombs, *ibid.*, p. 596.
21. J. Völke, *Ber. Bunsenges. Phys. und Chem.* 76, 797 (1972).
22. G. G. Libowitz, *Solid-State Chemistry of Binary Metal Hydrides*, N. Y., Benjamin Inc. 1965.
23. N. F. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, N. Y., 1936.
24. V. A. Somenkov, *Ber. Bunsenges. Phys. und Chem.* 76, 733 (1972).
25. G. Alefeld, *Phys. Stat. Sol.* 32, 67 (1969).
26. T. D. Lee, C. N. Yang, *Phys. Rev.* 87, 410 (1952).
27. C. Zener, *ibid.* 74, 639 (1948).
28. А. Г. Хачатурян, Теория фазовых превращений и структура твердых растворов, М., «Наука», 1974.
29. М. П. Кемоклидзе, Л. П. Пятаевский, *ЖЭТФ* 59, 2187 (1970).
30. G. Alefeld, *Ber. Bunsenges Phys. und Chem.* 76, 746 (1972).
31. а) Н. Wagner, Н. Horner, *Adv. Phys.* 23, 587 (1974); б) Т. Schober, М. A. Pick, Н. Wentzel, *Phys. Stat. Sol.* a18, 175 (1973).
32. Р. А. Суриц, *ФТТ* 4, 1154 (1962).
33. Д. А. Киржниц, Ю. А. Непомнящий, *ЖЭТФ* 59, 2203 (1970).
34. И. Р. Энтин, В. А. Соменков, С. Ш. Шильштейн, *ФТТ* 16, 2412 (1974).
35. В. А. Соменков, И. Р. Энтин, А. Ю. Червяков, С. Ш. Шильштейн, А. А. Чертков, *ФТТ* 13, 2595 (1971).
36. В. Ф. Петрунищ, В. А. Соменков, С. Ш. Шильштейн, А. А. Чертков, *Кристаллография* 15, 171 (1970).
37. А. Ю. Чертков, И. Р. Энтин, В. А. Соменков, С. Ш. Шильштейн, А. А. Чертков, *ФТТ* 13, 2587 (1971).
38. В. А. Соменков, И. Р. Энтин, М. Е. Кост, С. Ш. Шильштейн, *Препринт ИАЭ им. И. В. Курчатова*, Москва, 1973.
39. G. Libowitz, *Ber. Bunsenges Phys. und Chem.* 76, 837 (1972).
40. J. P. Burger, D. S. Melachlan, *Sol. State Comm.* 13, 1563 (1973).
41. F. A. Lewis, *The Palladium-Hydrogen Systems*, N. Y., Academic Press, 1967.
42. H. C. Jamieson, F. D. Manchester, *J. Phys.* F2, 323 (1972).
43. F. M. Mueller, A. J. Freeman, J. O. Dimmock, A. M. Furdyna, *Phys. Rev.* B1, 4617 (1970).
44. B. Stalinski, *Ber. Bunsenges. Phys. und Chem.* 76, 724 (1972).
45. C. D. Parks, W. G. Bos, *J. Sol. State Chem.* 2, 61 (1970).
46. J. Friedel, *Ber. Bunsenges. Phys. und Chem.* 76, 828 (1972).
47. Ч. Киттель, *Квантовая теория твердых тел*, М., «Наука», 1967.
48. A. C. Switendick, *Sol. State Comm.* 8, 1463 (1970).
49. A. C. Switendick, *Ber. Bunsenges. Phys. und Chem.* 76, 535 (1972).
50. W. E. Wallace, *ibid.*, S. 832.
51. I. Ya. Dekhtyar, V. S. Shevchenko, *Phys. Stat. Sol.* b49, K11 (1972).
52. D. S. Schreiber, *Sol. State Comm.* 14, 177 (1974).
53. D. E. Eastman, J. K. Cashion, A. C. Switendick, *Phys. Rev. Lett.* 27, 35 (1972).
54. Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, *ЖЭТФ* 61, 2429; 62, 1492 (1971).
55. H. G. Drickamer, R. W. Lynch, G. L. Clendenen, *Sol. State Phys.* 19, 148 (1966).
56. C. B. Satterthwaite, I. L. Tserpke, *Phys. Rev. Lett.* 25, 741 (1970).
57. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108, 1175 (1957).
58. D. Rohy, R. M. Cotts, *ibid.* B1, 2484 (1970).
59. W. L. McMillan, *ibid.* 167, 331 (1967).
60. J. J. Hopfield, *ibid.* 186, 443 (1969).
61. J. J. Hopfield, *Comm. Sol. State. Phys.* 3, 48 (1970).
62. Е. Г. Максимов, Г. П. Мотулевич, *ЖЭТФ* 61, 414 (1971).
63. J. A. Pryde, I. S. Tsong, *Acta Met.* 19, 1333 (1971).
64. D. G. Westlake, S. T. Oskers, W. R. Gray, *Metall. Trans.* 1, 1361 (1970).
65. J. A. Pryde, C. G. Titcomb, *Trans. Faraday Soc.* 65, 2758 (1969).
66. N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* 23, 48 (1966).
67. T. Schneider, *Helv. Phys. Phys. Acta* 342, 957 (1969).
68. T. Skóskiewicz, A. W. Szafránski, W. Bujnowski, B. Baranowski, *J. Phys.* C7, 2670 (1974).
69. S. Doniach, *Phys. Rev. Lett.* 18, 554 (1967).
70. Н. Ф. Берк, Дж. Шриффер, в кн.: *Труды X Международной конференции по физике низких температур*, т. IIA, М., Изд. ВИНТИ, 1966, стр. 150.
71. N. F. Berk, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev. Lett.* 17, 433 (1966).

72. K. H. Benneman, J. W. Garland, in: Superconductivity in d and f Band Metals, Ed. D. H. Doughlass (AIP Conference Proceedings No. 4), N. Y., 1972.
 73. K. H. Benneman, J. W. Garland, Zs. Phys. **260**, 367 (1973).
 74. S. Auluck, Lett. Nuovo Cimento **7**, 545 (1973).
 75. W. Buckel, A. Eichler, B. Stritzker, Zs. Phys. **263**, 1 (1973).
 76. J. E. Schirber, Phys. Lett. **A46**, 285 (1973).
 77. A. Maeland, T. B. Flanagan, J. Phys. Chem. **68**, 1419 (1974).
 78. B. N. Ganguly, Zs. Phys. **265**, 433 (1973).
 79. I. R. Gomersall, B. L. Gyorffy, J. Phys. **F3**, L138 (1973).
 80. P. Hertel, Zs. Phys. **268**, 111 (1974).
 81. Е. Г. Максимов, ЖЭТФ **57**, 1660 (1969).
 82. C. A. Mackliet, A. T. Schindler, Phys. Rev. **146**, 463 (1966).
 83. R. J. Miller, C. B. Sattetzthwaite, Phys. Rev. Lett. **34**, 144 (1974).
 84. B. Stritzker, Zs. Phys. **268**, 261 (1974).
-