

УДК 541/545

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НА ЭВМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИГИДРИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ КАК ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ПОДРЕШЕТКИ ТУГОПЛАВКОГО КОМПОНЕНТА

Кутюлин С. А., Смирнова Е. Г., Комарова С. Н.

Представлены результаты расчета упрощенной структуры подрешетки тугоплавкого компонента в дигидридах (ионы переходных и редкоземельных металлов). Методом модельно-статистического подхода найдены правила, позволяющие с максимальной ошибкой 16 отн. % вычислять физико-химические свойства дигидридов как функции электронного строения подрешетки тугоплавкого компонента. Расчетами на ЭВМ показано, что «информационным» аргументом является только положение уровня энергии Ферми, в зависимости от которого тугоплавкий компонент отдает молекулярному водороду от одного до двух электронов на молекулу водорода.

В работах [1–3] была показана возможность вычисления физико-химических свойств тугоплавких соединений переходных и редкоземельных металлов, типа их кристаллической структуры как функций электронного строения и состава компонентов. Прогнозирование свойств, например, редкоземельных окислов как функции электронного строения валентной полосы подрешетки ионов элемента осуществлено методом модельно-статистического прогноза с использованием коэффициентов Чебышева [4]. В работах [5, 6] свойства дигидридов рассчитывались только как функция среднего квантового числа валентных электронов.

Методами расчета упрощенной зонной структуры бинарных тугоплавких соединений, подробно изложенными в работах [7–9], были получены карты распределения валентных электронов для тугоплавких металлов (переходных и редкоземельных) в дигидридах. Результаты расчетов совпадали с данными рентгеноэмиссионных исследований состояния валентных электронов в тугоплавких соединениях [10, 11].

На рис. 1, 2 показано изменение положения и заполнения электронами электронных полос в металлических α - и β -модификациях неодима, в дигидриде неодима, а также в соединениях дикарбида и полуторного оксида неодима. Для дигидридов редкоземельных металлов заполненной оказывается только $6s$ -полоса гидридного металла.

На машине АСВТ-3000 М методом линейной регрессии [12] для дигидридов тугоплавких металлов были найдены зависимости между их физико-химическими характеристиками (плотность d , г/см³, температура плавления $T_{пл.}$, К, характеристическая температура Θ , К, теплота образования ΔH_{298}^0 , кДж/моль) и положением уровня энергии Ферми и коэффициентами Чебышева. Значения коэффициентов Чебышева β_i и энергии Ферми E_F для дигидридов тугоплавких металлов приведены в табл. 1.

Информационным коэффициентом для предсказания свойств дигидридов является только положение уровня энергии Ферми, рассчитываемое для одно- и двухвалентного состояний ионов металла в дигидриде, а инвариантное положение s -полосы иона металла в дигидриде оказывает влияние на величину постоянного члена регрессии. Остальные значения коэффициентов Чебышева не оказывают влияние на изменение свойств дигидридов тугоплавких металлов. Ниже приведены регрессионные уравнения для вычисления свойств дигидридов:

$$d = 0,005E_F^2 + B,$$

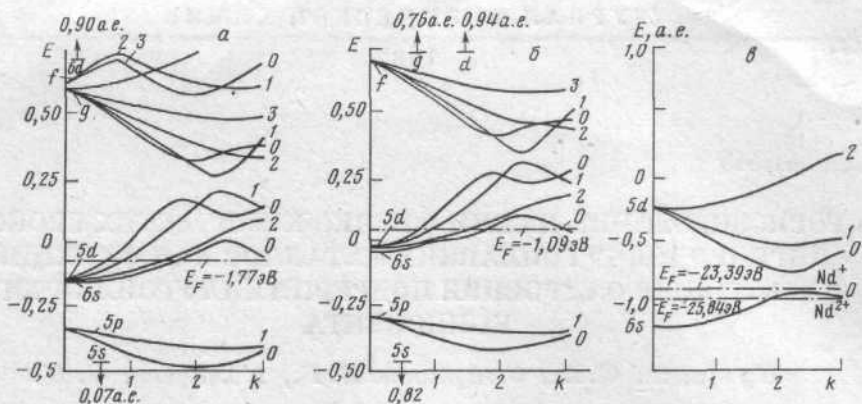


Рис. 1. Сопоставление карт распределения электронных полос в α - и β -модификациях неодаима (а, б) с положением полос неодаима в дигидриде NdH_2 (в). Изменение энергии полосы от величины квазимомента $E(k)$ дается в атомных единицах массы: $0,1E=2,72$ эВ, цифры у кривых – значения магнитного квантового числа для соответствующего подуровня. а – $\alpha\text{-Nd}(6s^{0,79}5d_0^{0,04}d_1^{0,17}d_2^{1,00})$; б – $\beta\text{-Nd}(6s^{0,74}5d_0^{0,05}d_1^{0,24}d_2^{0,97})$

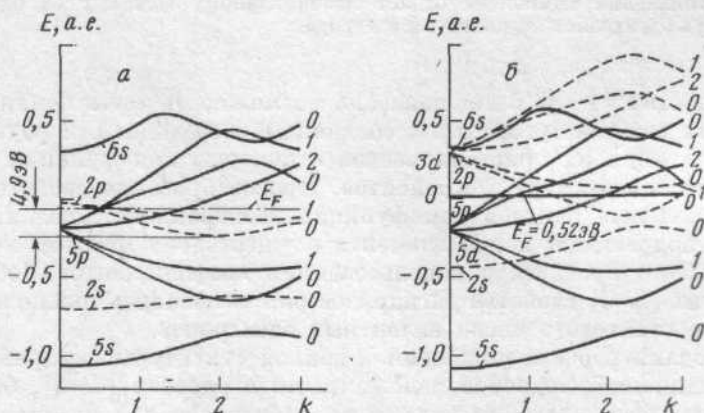


Рис. 2. Карты распределения электронных полос для соединений окиси неодаима (а) и дикарида неодаима (б). Сплошные кривые: электронные полосы подрешетки неодаима (а: $\text{Nd} - 6s^0 5d_0^{0,02} d_1^{0,03} d_2^{1,03}$, б: $\text{Nd} - 6s^0 5d_0^2 d_1^4 d_2^{2,2} 5p_0^{0,08} p_1^{0,09}$) пунктир – электронные полосы: а – кислорода ($2s^2 2p_0^{1,99} p_1^{3,03}$), б – углерода ($2s^2 2p_0^{1,63}$). Остальные обозначения те же, что на рис. 1

где $B=3,666$ (если первое значение $\beta_1 < -0,952$, то $B=2,205$, а если второе значение коэффициента $\beta_1 \leq 0,002$, то $B=5,56$),

$$T_{\text{пл.}} = 17,537E_F + 1570,$$

$$\Theta = 17,857E_F + 750,$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -2,917E_F + B,$$

где $B=155$ (если первое значение $\beta_1 < -0,90$, то $B=100$).

Зная характеристическую температуру, можно априори определить значение энергии Ферми в соответствующем дигидриде, например для скандия, иттрия, эрбия, а затем предсказать значения температур плавления и сравнить их с экспериментальными величинами. В табл. 2 и 3 сопоставлены результаты расчета физико-химических свойств дигидридов тугоплавких металлов по упрощенной модели для одно- и двухвалентного состояния иона и литературные данные [5, 6, 13–15].

Таблица 1

Элемент	$E_F (Me^+)$, эВ	$E_F (Me^{2+})$, эВ	$-\beta_1$	β_2	$-\beta_3$	Положение валентной полосы
Ti	8,70	7,34	-0,252	-0,042	-0,008	$3d_0$
			-0,424	-0,068	-0,012	$3d_1$
			-0,246	-0,039	-0,006	$3d_2$
Zr	-4,62	-5,98	0,187	0,037	0,010	$4d_0$
			0,002	0,008	0,005	$4d_1$
			0,255	0,050	0,014	$4d_2$
La	-17,14	-20,40	0,814	0,147	0,034	$6s$
Ce	-19,04	-22,03	0,883	0,160	0,037	$6s$
Pr	-21,21	-24,20	0,952	0,172	0,040	$6s$
Nd	-23,39	-25,84	1,028	0,185	0,042	$6s$
Sm	-28,56	-30,46	1,185	0,212	0,049	$6s$
Th	-19,86	-23,39	0,938	0,170	0,040	$6s$
Gd	-34,00	-35,63	1,371	0,245	0,055	$6s$
Yb	-9,25	-8,16	0,107	0,025	0,008	$6s$
			0,332	0,060	0,014	$5d_0$
			0,183	0,037	0,010	$5d_1$
			0,284	0,053	0,013	$5d_2$

Примечание. β_1 , β_2 , β_3 — соответственно инвариантное, линейное и квадратичное изменения энергии уровня и подуровня валентной полосы как функции величины квазиимпульса (см. рис. 1, 2).

Таблица 2

Соединение	d , г·см ⁻³			Соединение	$T_{пл}$, К		
	[5,6,13—15]	Me+	Me ²⁺		[5,6,13—15]	Me+	Me ²⁺
TiH ₂	3,91	4,04	3,94	TiH ₂	1700±15%	1723	1699
LaH ₂	5,14	5,14	5,75	LaH ₂	1200	1269	1212
CeH ₂	5,40	5,48	6,09	CeH ₂	1030±15%	1236	1183
ZrH ₂	5,61	5,67	5,73	ZrH ₂	1610±15%	1489	1465
NdH ₂	4,94	4,94	5,54	SeH ₂	1380±15%	1769	1579
SmH ₂	6,52	6,28	6,83	YH ₂	1360±15%	1464	1361
YbH ₂	6,02	5,89	5,98	ErH ₂	1260±15%	1316	1208

Таблица 3

Соединение	ΔH_{298}° , кДж/моль			θ , К		
	[5,6,13—15]	Me+	Me ²⁺	[5,6,13—15]	Me+	Me ²⁺
TiH ₂	130,20	129,62	133,59	904	905	881
CeH ₂	207,80	210,54	219,26	428—359	410	357
LaH ₂	208,08	205,00	214,50	430—360	443	385
ZrH ₂	162,86	168,48	172,44	773—627	668	643
CdH ₂	196,36	199,18	203,94	—	143	114
PrH ₂	165,46	161,90	170,59	—	371	318

Совпадение результатов расчетов с литературными значениями физико-химических характеристик дигидридов вполне удовлетворительное. Результаты расчета показывают, что образование гидридов в процессе реакции металла с молекулярным водородом сопровождается передачей молекулярному водороду от одного до двух электронов атома металла, т. е. эффективный заряд на атоме молекулярного водорода в дигидридах не является величиной постоянной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутолин С. А., Вашуков И. А., Котюков В. И. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, т. 14, № 2, с. 215.
2. Кутолин С. А., Котюков В. И. Там же, 1979, т. 15, № 1, с. 96.
3. Кутолин С. А., Котюков В. И., Яковлев С. И. Там же, 1980, т. 16, № 6, с. 997.

4. *Кутолин С. А., Котюков В. П., Комарова С. Н., Смирнова Е. Г.* Ж. физ. химии, 1980, т. 54, № 1, с. 35.
5. *Ощерин Б. Н.* Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, т. 15, № 5, с. 792.
6. *Ощерин Б. Н.* В кн.: Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов. Новосибирск: Наука, 1979, с. 10–15.
7. *Кутолин С. А.* Исследование процессов получения, обработки и применения свойств некоторых классов чистых неорганических материалов: Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Томск: ТГУ, 1969.
8. *Вашуков И. А., Кутолин С. А.* В кн.: Химическая термодинамика и термохимия. М.: Наука, 1979, с. 29–33.
9. *Вашуков И. А., Кутолин С. А.* В кн.: Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении. Киев: Наук. думка, 1977, с. 59–66.
10. *Дутчак Я. И., Кутолин С. А., Вашуков И. А. и др.* Укр. физ. ж., 1978, т. 23, № 10, с. 1692.
11. *Дутчак Я. И., Кутолин С. А., Вашуков И. А. и др.* Металлофизика, 1979, вып. 75, с. 114.
12. *Пустыльник Е. И.* Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968. 245 с.
13. *Антонова М. М.* Справочник по гидридам металлов. Киев: Наук. думка, 1965. 156 с.
14. *Михеева В. И.* Гидриды переходных металлов. М.: Наука, 1960. 286 с.
15. *Самсонов Г. В., Уманский Я. С.* Твердые соединения тугоплавких металлов. М.: Металлургиздат, 1957. 388 с.

Новосибирский институт
инженеров железнодорожного транспорта

Поступила в редакцию
16.VII.1984