

В спектре аниона $[\text{TiH}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^-$ (4, рис. 1) отчетливо проявляется взаимодействие неспаренного электрона ($g = 1,992$) с двумя эквивалентными гидридными протонами ($a_{\text{H}} \approx 7$ Гс), обуславливающими триплет с распределением интенсивностей 1:2:1 (рис. 2).

Расщепление каждой линии триплета обусловлено взаимодействием с десятью эквивалентными циклопентадиенильными водородами ($a_{\text{H}} \approx 0,4$ Гс). Расположение двух ароматических колец не является строго параллельным, но за счет неограниченного вращения колец вдоль оси связи, проходящей через атом титана, взаимодействие неспаренного электрона с каждым циклопентадиенильным водородом будет эквивалентным.

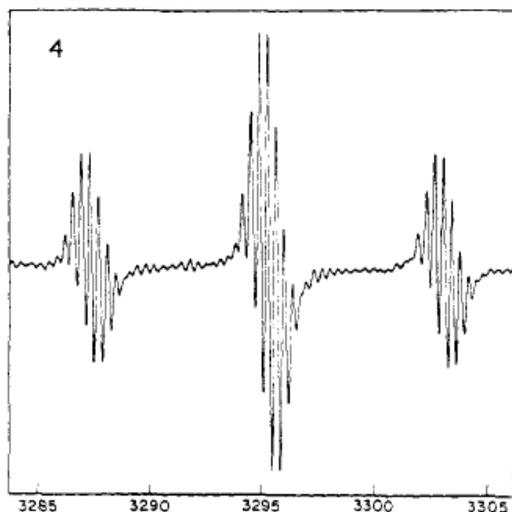


Рис. 2. Спектр ЭПР аниона $[\text{TiH}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^-$ [1]

Замещение гидридных водородов на алкильные и аллильные комплексы (рис. 1) приводит к значительным изменениям в спектрах ЭПР, что позволяет изучать структуру образовавшихся комплексов с помощью ЭПР спектроскопии.

Изучение дефектов, образующихся при легировании кремния металлами в атмосфере, содержащей пары воды

В работе [2] изучались дефекты, образующиеся при легировании кремния платиной в атмосфере, содержащей пары воды. Дефекты образовывались в результате диффузии водорода в материал подложки с последующим захватом водорода атомами платины. Первый центр – Pt-H_2 образовывался при быстром охлаждении образца до комнатной температуры; второй центр – Si-NL53 – при медленном охлаждении образца.

Спектр ЭПР центра Pt-H_2 представлен на рис. 3. Спектр состоит из трех групп линий, обусловленных существованием двух изотопов платины: ^{194}Pt ($I = 0$) и ^{195}Pt ($I = 1/2$). Сверхтонкую структуру внутри каждой группы авторы работы [2] объясняют присутствием двух эквивалентных атомов водорода.

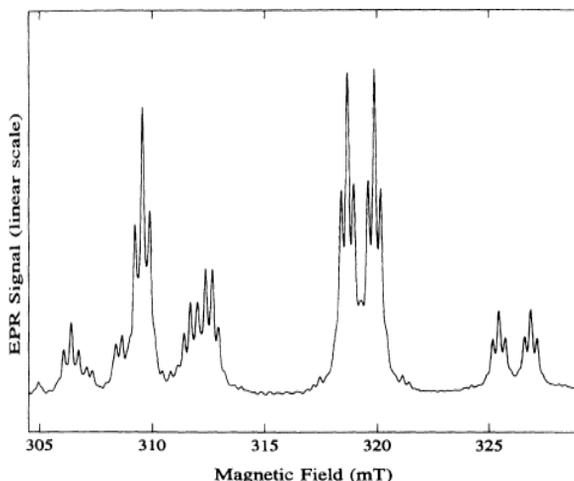


Рис. 3. Спектр ЭПР центра Pt-H₂, внешнее магнитное поле направлено вдоль оси <100>. T = 7,5 К [2]

Угловая зависимость спектра ЭПР (рис. 3) описывается спиновым Гамильтонианом [2]:

$$H_{\text{Pt-H}_2} = \mu_B \bar{B} g \bar{S} + \bar{S} A^{\text{Pt}} \bar{I}^{\text{Pt}} = \sum_{k=1}^2 \bar{S} A_k^{\text{H}} \bar{I}_k^{\text{H}}$$

Из аппроксимации угловой зависимости спектров ЭПР были определены *g*-факторы и константы сверхтонкого взаимодействия с ядрами платины и водорода.

На рис. 4 представлен спектр ЭПР образца, приготовленного в атмосфере, содержащей пары тяжелой воды. Различие в спектрах ЭПР Pt-H₂ и Pt-D₂ объясняется различием ядерных спинов и магнитных моментов. Обнаружен небольшой сдвиг *g*-фактора для дейтерированного образца, что авторы работы [2] связывают с различием в массе атомов дейтерия и протия.

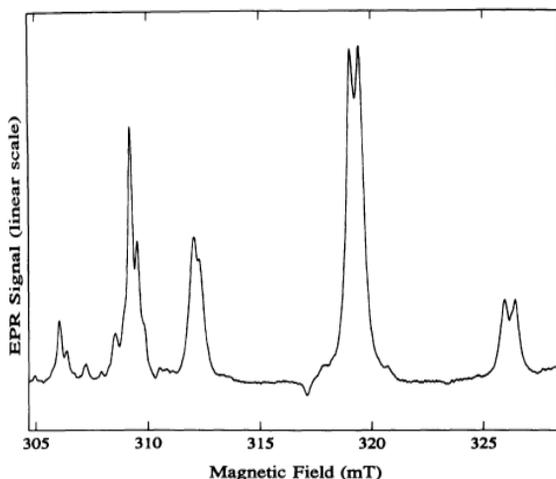


Рис. 4. Спектр ЭПР центра Pt-D₂ (дейтерированный образец), внешнее магнитное поле направлено вдоль оси <100>. T = 7,5 К [2]

Спектр ЭПР центра Si-NL53 представлен на рис. 5. Спектр состоит из пяти групп линий, обусловленных присутствием трех эквивалентных атомов платины. Сверхтонкую структуру внутри каждой группы авторы работы [2] объясняют присутствием шести эквивалентных атомов водорода. Из угловой зависимости спектров ЭПР центра Si-NL53 в работе [2] были определены g -факторы и константы сверхтонкого взаимодействия с ядрами платины и водорода.

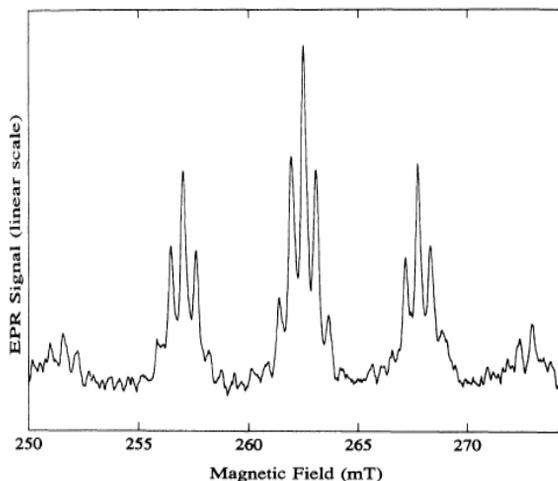


Рис. 5. Спектр ЭПР центра Si-NL53, внешнее магнитное поле направлено вдоль оси $\langle 111 \rangle$. $T = 7,5 \text{ K}$ [2]

Исходя из анализа распределения электронной плотности в комплексах Pt-H₂ и Si-NL53, определенной из констант сверхтонкого взаимодействия, а так же учитывая взаимное расположение g и A тензоров, авторами работы [2] были определены структуры обоих дефектов (рис. 6 и 7).

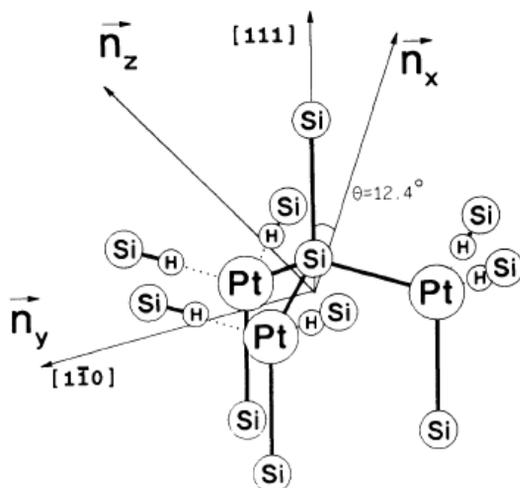


Рис. 6. Структура Si-NL53, предложенная в работе [2]. n_x , n_y , n_z – направление главных осей тензора сверхтонкого взаимодействия платины

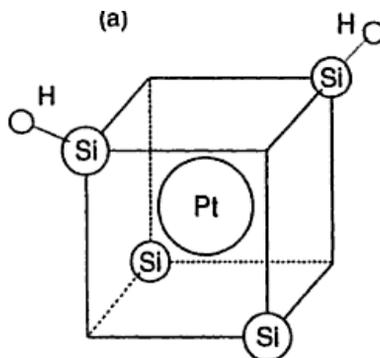


Рис. 7. Структура Pt-H₂, предложенная в работе [3]

Изучение влияния водорода на аустенитную нержавеющую сталь

В работе [4] изучалось влияние водорода на аустенитную нержавеющую сталь Cr18Mn20N0.88.

Легирование водородом проводилось в растворе $1\text{NH}_2\text{SO}_4 + 125\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}\text{NaAsO}_2$ с использованием платинового анода при плотности тока $10\text{--}50\text{ mA}/\text{cm}^2$.

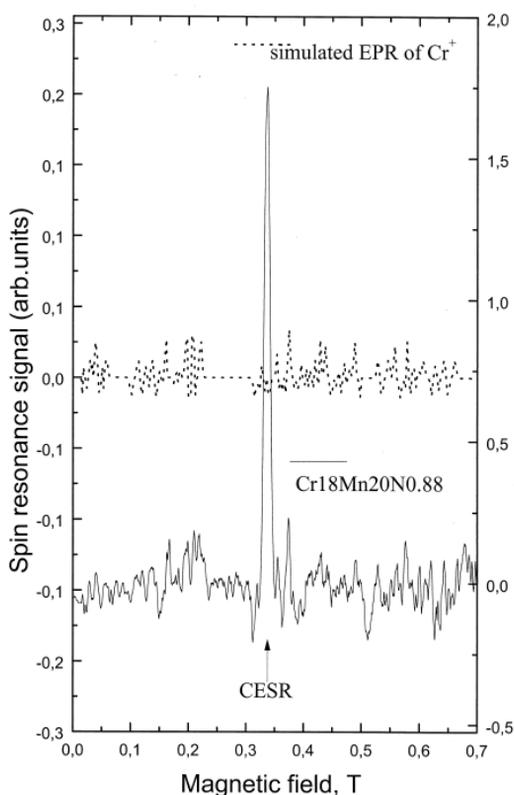


Рис. 8. Спектр ЭПР стали Cr18Mn20N0.88, не легированной водородом, пунктиром обозначен симулированный спектр ЭПР Cr⁺. T = 77 K [4]

Спектр ЭПР стали Cr18Mn20N0.88 не легированной водородом изображен на рис. 8. Интенсивная линия (обозначена, как CESR на рис. 8) с $g = 2,04$ соответствует электронам проводимости. Больше, по сравнению со свободным электроном значение g -фактора, свидетельствует об обменном взаимодействии с локализованными магнитными моментами [4].

Группа линий низкой интенсивности (рис. 8) соответствует одиночному атому хрома, имеющему междуузельный атом азота в ближайшем окружении. Данный центр описывается следующими спектроскопическими параметрами: $S = 5/2$, $D = 0,0925$ Тл (константа кристаллического поля), $A = 0,012$ Тл, $g_{\parallel} = 1,981$ и $g_{\perp} = 1,981$ [4].

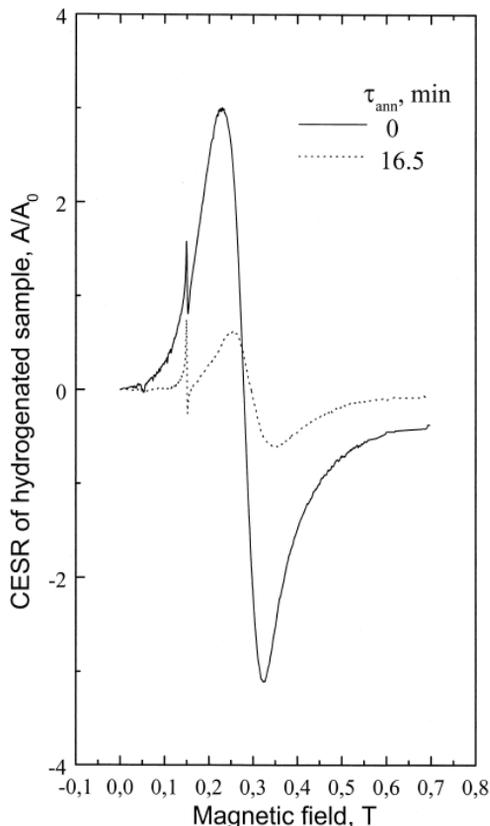


Рис. 9. Спектр ЭПР стали Cr18Mn20N0.88, легированной водородом при различном времени отжига (0 и 16,5 минут). $T = 77$ К [4]

Легирование водородом приводит к значительным изменениям в спектре ЭПР стали Cr18Mn20N0.88 (рис. 9). Исчезает сигнал от локализованного центра Cr^+ , что авторы работы [4] объясняют косвенным обменным взаимодействием d -электронов Cr^+ с электронами проводимости через атомы водорода.

Легирование водородом значительно увеличивает интенсивность и ширину линии, отвечающей электронам проводимости. Линия становится более симметричной, что связано с увеличением электрического сопротивления, вызванным легированием водородом (рис. 9). При выведении водорода из образ-

ца интенсивность линии уменьшается, после полного выведения водорода спектр становится идентичным со спектром, изображенным на рис. 8.

Значительное увеличение концентрации электронов проводимости указывает на увеличение атомарных связей металлического характера [4]. Металлические связи слабее ковалентных связей и более склонны к пластичной деформации. Таким образом, авторы работы [4] делают вывод о том, что легирование водородом стали Cr18Mn20N0.88 приводит к увеличению атомарных связей металлического характера в данном соединении.

Заключение

На примере ряда статей показано, что с помощью детального анализа спектроскопических характеристик спектров ЭПР гидридов переходных металлов возможно определять структуру ближайшего окружения гидроксида металла (расстояние между атомами и их взаимное расположение). Анализируя концентрацию электронов проводимости, определяемую из спектров ЭПР, в сплавах, содержащих водород, возможно оценивать характер межатомного взаимодействия.

Важно отметить возможность исследования изотопного состава вещества с помощью ЭПР спектроскопии при изучении систем, содержащих атомы водорода и гелия. Это возможно благодаря различию ядерных спинов и магнитных моментов их изотопов, что приводит к различному положению в спектре линий, соответствующих различным изотопам.

Присутствие ^4He в веществе не должно существенно сказаться на спектрах ЭПР ввиду отсутствия у него магнитного момента. Наличие ^3He наоборот должно привести к появлению сверхтонкой структуры благодаря большому магнитному моменту. Ввиду большего, по сравнению с атомом водорода, ионного радиуса, присутствие атомов гелия должно приводить к большему сдвигу g-фактора парамагнитного центра.

ЭПР спектроскопия имеет ряд ограничений при исследовании гидридов металлов. Во-первых, основное состояние парамагнитного центра должно быть вырожденным. Во-вторых, большая концентрация парамагнитных центров вызывает сильные обменные взаимодействия, что уширяет линии ЭПР, препятствуя определению спектроскопических параметров и установлению структуры центра.

Так же возможны трудности при изучении методом ЭПР стали, легированной водородом. Например, присутствие Ni в аустенитной стали вызывает появление ферромагнетизма при легировании водородом, что препятствует измерению спектров ЭПР [4, 5]. По этой причине невозможно исследовать методом ЭПР влияние водорода на сталь Cr18Ni16Mn10 [4, 5].

Список литературы

1. Brintzinger H. H. // J. Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89. P. 6871–6877.
2. Höhne M. EPR spectroscopy of platinum-hydrogen complex in silicon // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. P. 13424–13429.

3. Williams P. M. Structure-sensitive spectroscopy of transition-metal-hydrogen complexes in silicon // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 70. P. 3816–3819.
4. Shivanyuk V. N. Effect of hydrogen on atomic bonds in austenitic stainless steel // *Scripta mater.* 2001. Vol. 44. P. 276–2773.
5. Gavriljuk V. G. Electronic effect on hydrogen brittleness of austenitic steels // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. P. 0837231–0837239.