КОРРЕЛЯЦИЯ УПРУГО - И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ С ЭЛЕКТРОННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ГИДРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Горячев Ю.М., Дехтярук В.И., Малахов В.Я., Симан Н.И., Фиялка Л.И.
Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина
E-mail: phil02@ukr.net

Введение

Известен способ получения чистых редкоземельных металлов (РЗМ) из чистых оксидов путем их интенсивного гидрирования при те-мпературе 700-900^0*С*. [1,2]. Для оптимизации этого процесса необходимы сведения о термодинамике гидридов (РЗМ). Этому вопросу пос-вящено настоящее исследование.

Результаты и обсуждение

Был проведен анализ связи термодинамических свойств с результатами расчёта электронного спектра в системе РЗМ – водород. Расчет проводился методом груп-повых орбиталей линейной комбинации атомных орбиталей (ГОЛКАО) [3]. Рассчи-танный для одного из гидридов спектр приведен в таблице 1.

Исходя из результатов расчета спектра, вычислялись энергии атомизации (E_a) исследуемых объектов, проводился анализ их упруго - и термодинамического состояния: Вычислялся упругий модуль всестороннего сжатия (β, Па), температура плавления (T_m, К), температура Дебая (θ_D, К), коэффициент линейно-термического расширения (α_T, K^{-1}), коэффициент теплопроводности (λ,Вт/см·К); коэффициент теплоемкости (C_p, Дж/мол.К) и термодинамические функции:

$$\beta = (z \cdot E_a \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-12}) / (27d^3);$$
$$T_m = (E_a \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-12}) / (41 \cdot k);$$
$$\theta_D = 2{,}75 \cdot 10^{6} \cdot (E_a / A)^{0,5} \cdot \hbar / (d \cdot k);$$
$$\alpha_T = 3.\ k / (z \cdot E_a \cdot 1{,}602 \cdot 10^{-12});$$
$$\lambda_ф = z^{0,5} \cdot E_a \cdot k \cdot 4.10^{-21} / (d \cdot \hbar);$$
$$C_p = (8.3 \cdot 10^{16} \cdot k \cdot T^2/\theta_D^2) \cdot (1.5 - T/\theta_D) \quad \text{для } T<\theta_D;.$$
$$\Delta H_T = -E_a + \int C_p\, dT; \quad \Delta S_T = \int (C_P/T)\, dT;$$
$$\Delta \Phi_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T.$$

Здесь E_a, ΔH_T, $\Delta \Phi_T$ в (эВ/атом), z – координационное число ближайшего окружения, d – среднее расстояние между атомами в таком окружении (см), $k=1{,}38 \cdot 10^{-16}$ эрг. K^{-1}, $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-27}$ эрг.сек. (постоянные Больцмана и Планка соответственно), А – атомный вес в атомных единицах.

Таблица 1. Электронные спектр и параметры PrH_2, (эВ)

Гидрид		Исходное состояние	
Уровень Энергия	**Заселён-ность электро-нами**	Уровень Энергия	**Заселён-ность электро-нами**
7÷11A1 0,6 ÷ 2			
$4A_2$, $6A_1$ – 4, –3	$5 \div 7B_2$ –2 ÷ –1		
$4B_2$ – 5,73		(Pr 6 s^2)×**2** – 5.77	↓↑ ↓↑
$2B_1$ – 7,2			
$3A_2$ – 8,10			
$5A_1$ – 8,14			
$4A_1$ – 8,31		(Pr–5 d^2)×**2** – 9.42	↓↑ ↓↑
$3B_2$ – 11,7			
$3A_1$ – 12,2			
$2A_1$ – 14,2		**(H– 1s^1)×4** – 13.6	↓↑ ↓↑
$2A_2$ –14,15	↓↑		
$2B_2$ – 19,0	↓↑		
$1A_2$ – 19,2	↓↑		
$1B_2$ – 20,5	↓↑		
$1B_1$ – 22,5	↓↑		
$1A_1$ – 23,4	↓↑		

Рассчитанные упруго- и термодинамические параметры ди- и тригидридов РЗМ приведены в таблице 2.

Таблица 2. Упруго- и термодинамические параметры ди- и тригидридов РЗМ

	YH_2	LaH_2	CeH_2	PrH_2	YH_3	LaH_3	CeH_3	PrH_3
A,·mean Атом-ный вес	30.3	46.97	47.37	47.63	22.98	35.48	35.78	35.98
Z,mean· Корд. число	5.33	5.33	5.33	5.33	7.25	7.25	7.25	7.25
E_a, эВ/ атом	3.56	3.65	3.62	3.42	3.12	3.21	2.98	3.14
$\Delta\Phi_a$, эВ/ атом	3.55	3.64	3.61	3.40	3.11	3.20	2.97	3.13
d,10^{-8} см	2.09	2.15	2.11	2.10	2.09	2.15	2.11	2.10
β, 10^{10}, Па	15.9	14.9	15.7	15.0	18.9	17.9	17.5	18.8
T_m, К	1290	1320	1310	1240	1130	1160	1080	1140
Θ_{Deb}, К	437	345	349	340	469	373	364	375
ктр, 10^{-6} 1/К	10.4	10.2	10.3	10.9	8.76	8.51	9.17	8.70
C_p,10^{-6} эВ/ атомК	6.22	9.47	9.30	9.74	5.45	8.28	8.62	8.20

В приведенных в таблице 2 данных видна заметная корреляция между отдельными параметрами. Коэффициенты парной корреляции между атомно-электронными и упруго-термодинамическими параметрами $\mathbf{MH_X}$ приведены в таблице 3.

Таблица 3. Коэффициенты парной корреляции между двумя группами параметров

Пара-метры		Упруго – и термодинамические					
		$\Delta\Phi_a$	**T_m**	**β**	**Θ_D**	**ктр**	**C_p**
Электронно-атомн.	**E_a**	1.0	1.0	-0.9	-0.3	0.79	0.3
	A	0.6	0.6	-0.8	-1.0	0.66	0.96
	Z	0.93	-0.9	0.9	0.3	-0.9	-.0.4
	X	-0.9	-0.9	0.9	0.4	-0.9	-0.4

Из приведенных данных видны хорошие зависимости энергии Гиббса и температуры плавления симбатного типа от энергии атомизации исследуемых гидридов, и антибатного типа от содержания водорода в них.

Модуль всестороннего сжатия симбатно связан с содержанием водорода и координационным числом ближайшего окружения в гидридах, а коэффициент термического расширения антибатно связан с этими параметрами. Температура Дебая и теплоёмкость однозначно связаны со средним атомным весом гидридов РЗМ, только у первого параметра эта связь антибатна, а у второго симбатна.

Выводы

Установлена в энергетическом и концентрационном аспектах корреляционная связь электронно – атомных параметров с параметрами упруго- и термодинамического состояния исследованных гидридов РЗМ. Показано, что энергетическая зависимость является приоритетной, а концентрационная менее однознач-ной.

Полученные данные могут быть использованы при оптимизации процессов гидрирования и дегидрирования РЗМ.

Литература

1. Ажажа В.М., Тихоновский М.А., Шепелев А.Г. и др. Материалы для хранения водорода. Труды ННЦ "ХФТИ".1968, С. 21 – 29.
2. Бурнашева В.В., Тарасов Б.П. Абсорбция во-дорода RNi_3, Журнал неорганической химии. - 1982. - Т. 27. - № 8. - С. 1906-1910.
3. Горячев Ю.М., Шварцман Є.Й., Фіялка Л.І., Дехтярук В.І. Сб. Теорія і моделювання елект-ронної будови тугоплавких сполук. Київ, ІПМ НАН України, 1997 , С.154–161.