

HfV₂·H_x 中扩散导致的 ¹H 核自旋弛豫*

近邻无规行步处理

丁大同 陈焕金 郭振亚 金庆华 周达明

(南开大学)

1988 年 1 月 18 日收到

对氢合金 HfV₂·H_x 中 ¹H 核自旋弛豫起主导的因素是偶极相互作用,研究的核心是如何理论计算 ¹H 在基质晶格中扩散造成偶极相互作用涨落的谱密度. 我们把 Torrey 同核偶极作用近邻无规扩散行步理论推广到同核、异核偶极作用并存的情况;并就中子衍射提供的 HfV₂·H_x 结构(C-15)参数计算了确定谱密度 $J_q^{\text{HH}}(\omega)$ 和 $J_q^{\text{HV}}(\omega)$ ($q = 0, 1, 2$) 所需的 $G_{\text{HH}}(k, y)$ 和 $G_{\text{HV}}(k, y)$. 引用以前别人的核磁共振实验数据,依照我们的理论分析计算扩散激活能和 H 在间隙位上的振动频率;与他们用唯象理论获得的相应数值对比,结果是满意的.

一、引 言

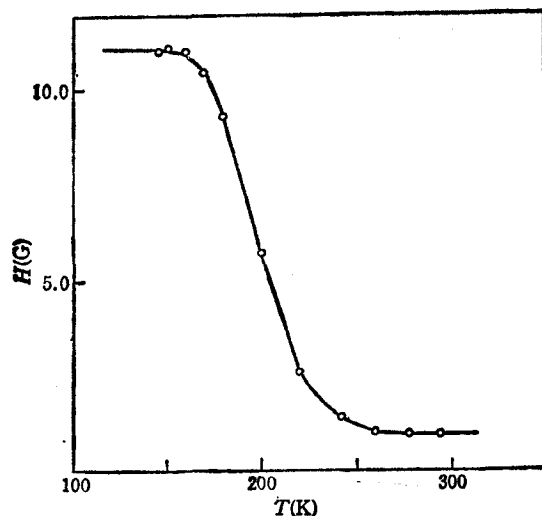
物质内部运动(如分子转动和平移扩散、导电电子的运动等)使核自旋系统本身或核自旋系统与“晶格”(物质除核自旋以外其它自由度的总称)之间建立热平衡. 因而这些内部运动可通过核磁弛豫行为或核磁共振(NMR)吸收线型、线宽而不同程度地得到反映.

影响氢合金 HfV₂·H_x 样品中 ¹H NMR 谱的主要因素是核偶极相互作用以及自旋携带者在基质晶格中的扩散速率. 低温下 ($T < 190\text{K}$) ¹H 的扩散运动被“冻结”, ¹H NMR 谱呈展宽的高斯型. 根据刚性晶格偶极作用理论对 HfV₂·H_{2.85} 样品的 ¹H NMR 二次矩作程序数值运算,其二次矩 $M_2^{(\text{理})}$ 为 24.96G^2 ; 我们实验观测的 $M_2^{(\text{实})}$ 值为 29G^2 ; 两者对比在误差范围内符合.

高温时 ($T > 300\text{K}$) ¹H 在基质晶格中急剧地扩散. ¹H NMR 谱因运动致窄而呈狭窄的洛仑兹型;这时 ¹H 核的共振信号具有类似液体的特征. 然而这时样品的非均匀性,微小的体积磁化率,测量系统本底等成为实测谱线展宽的相对重要因素,致使理论与实验不宜直接对比.

在居间温域 ($190\text{K} < T < 300\text{K}$) HfV₂·H_{2.85} 样品中 ¹H NMR 谱宽-温度依赖关系如图 1 所示. 根据谱宽-温度依赖关系可确定 H 在基质晶格中的自扩散激活能 $E_a \approx 4.66 \times 10^{-20}\text{J}$; H 在间隙位上振动频率 $\nu_0 \approx 5.375 \times 10^{11}\text{s}^{-1}$; 基于合理的扩散途径考

* 国家自然科学基金资助的课题.

图1 $\text{HfV}_2 \cdot \text{H}_2$ 中 ^1H NMR 谱线宽-温度依赖关系

虑,可进一步推断H的扩散系数 $D \approx 3.74 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ 。关于上述实验结论的分析,我们将另文报道。

至于居间温域谱型随温度演化以及关于核磁弛豫的基本参量,自旋-晶格弛豫时间 T_1 和自旋-自旋弛豫时间 T_2 的温度依赖关系则是十分复杂的问题,其首要的理论工作是如何计算扩散引起偶极作用涨落相关谱密度 $J_q(\omega)$ 。

核自旋偶极相互作用随机哈密顿量 $\mathcal{H}_d$ 可表示为

$$\mathcal{H}_d(t) = \sum_q F^{(q)}(t) A^{(q)},$$

式中

$$F^{(0)} = \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3}; \quad F^{(\pm 1)} = \frac{\sin \theta \cos \theta e^{\mp i \varphi}}{r^3}; \quad F^{(\pm 2)} = \frac{\sin^2 \theta e^{\mp i 2 \varphi}}{r^3}.$$

对于多晶或粉末样品,考虑联接两个相互作用核的矢径 r_{ij} 取向无规性以及平稳过程的前提,相关函数与特定时间 t 无关,

$$\langle F^{(q)}(t) F^{(q')*}(t + \tau) \rangle = \delta_{qq'} K^{(q)}(\tau).$$

其傅里叶变换即谱密度 $J_q(\omega)$ 之间有如下关系:

$$J_0(\omega) = 6J_1(\omega); \quad J_2(\omega) = 4J_1(\omega). \quad (1)$$

以上诸式的详细推演和说明可参看文献[1]。基于随机过程的种种模型假设,可获得理想的定性结果^[2],在液体样品甚至获得定量描述的成功。对于固体问题,我们认为 Torrey 的各向同性近邻随机行步模型^[3]更接近晶格中扩散的现实并可初步反映晶格结构差异带来的特征。根据 Torrey^[3] 理论

$$J_1(\omega) = [8\pi c n \tau / (15k^3 L^3)] \cdot G(k, y), \quad (2)$$

式中

$$G(k, y) = \int_0^\infty J_{\frac{3}{2}}^2(k, x) \frac{1 - (\sin x)/x}{[1 - (\sin x)/x]^2 + y^2} \cdot \frac{dx}{y}. \quad (3)$$

(2)式只适用于同类自旋间所谓同核 (homonuclear) 偶极作用. 对多原子组分的氢合金自然会涉及异核 (heteronuclear) 作用, 为此本文对原始理论作了某些推广, 着重地讨论了异核作用. Torrey 早期工作计算了体心和面心立方情况^[3-5], 本文则根据中子衍射提供的参数^[6]对 C-15 结构氢合金 $\text{HfV}_2 \cdot \text{H}_x$ 样品作了具体研究. 引前人^[7]自旋迴波实验所获得关于 $\text{HfV}_2 \cdot \text{H}_x$ 样品的 T_2 数据, 用我们的理论推导有关扩散的基本参量值.

二、异核和同核偶极作用

讨论异核作用意味着要处理两种各自无规运动着的不同自旋载体间的相关性. 仍沿用文献[3]的物理前提和符号, 经推演可将概率函数表达为

$$P(\mathbf{r}^{\text{HV}}, \mathbf{r}_0^{\text{HV}}, t) = \frac{1}{8\pi^3} \int \exp \left\{ -i\boldsymbol{\rho} \cdot (\mathbf{r}^{\text{HV}} - \mathbf{r}_0^{\text{HV}}) - \frac{t}{\tau_{\text{H}}} [1 - A_{\text{H}}(\boldsymbol{\rho})] - \frac{t}{\tau_{\text{V}}} [1 - A_{\text{V}}(\boldsymbol{\rho})] \right\} d\boldsymbol{\rho}. \quad (4)$$

$P(\mathbf{r}^{\text{HV}}, \mathbf{r}_0^{\text{HV}}, t)d\mathbf{r}$ 的意义是, 若零时刻 ^{51}V 核自旋 j 相对 ^1H 核自旋 i 位矢为 $\mathbf{r}_0^{\text{HV}}$, 则到 t 时刻 ^{51}V 核自旋 j 位置处在相对 ^1H 核自旋 i 为 $\mathbf{r}^{\text{HV}}$ 的体元 $d\mathbf{r}$ 中的几率. τ_{H} 和 τ_{V} 分别为氢合金中 ^1H 核和 ^{51}V 核两次扩散行步当中的平均驻留时间. 至于 Hf 对 H 的偶极作用则因贡献很小而在讨论中被忽略.

可合理地认为 $\tau_{\text{V}} \gg \tau_{\text{H}}$, 于是(4)式可进一步近似成为

$$P(\mathbf{r}^{\text{HV}}, \mathbf{r}_0^{\text{HV}}, t) = \frac{1}{8\pi^3} \int \exp \left\{ -i\boldsymbol{\rho} \cdot (\mathbf{r}^{\text{HV}} - \mathbf{r}_0^{\text{HV}}) - \frac{t}{\tau_{\text{H}}} [1 - A_{\text{H}}(\boldsymbol{\rho})] \right\} d\boldsymbol{\rho}. \quad (5)$$

与 Torrey 讨论同核作用的原式

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, t) = \frac{1}{8\pi^3} \int \exp \left\{ -i\boldsymbol{\rho} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) - \frac{2t}{\tau} [1 - A(\boldsymbol{\rho})] \right\} d\boldsymbol{\rho}$$

相对照可以看出, 反映相关作用的特征时间由同核作用的 $\tau_{\text{H}}/2$ 变成异核作用的 τ_{H} . 这因为(5)式近似的实质是: 当两种扩散时间尺度相差悬殊情况下, 把 V 核近似地看成静止; 所以 ^1H 与 ^{51}V 作用的平均相关时间为都在作相同无规运动的 ^1H 与 ^1H 作用的平均相关时间的 2 倍. 据此推导出 ^1H - ^{51}V 异核偶极作用涨落相关谱密度 $J_1^{\text{HV}}(\omega)$ 为

$$J_1^{\text{HV}}(\omega) = [16\pi c^{\text{V}} n_0^{\text{V}} \tau_{\text{H}} / (15 k_{\text{HV}}^3 l_{\text{H}}^3)] \cdot G(k_{\text{HV}}, \omega \tau_{\text{H}}). \quad (6)$$

^1H - ^1H 同核偶极作用涨落相关谱密度 $J_1^{\text{HH}}(\omega)$ 为

$$J_1^{\text{HH}}(\omega) = [8\pi c^{\text{H}} n_0^{\text{H}} \tau_{\text{H}} / (15 k_{\text{HH}}^3 l_{\text{H}}^3)] \cdot G\left(k_{\text{HH}} \cdot \frac{1}{2} \omega \tau_{\text{H}}\right), \quad (7)$$

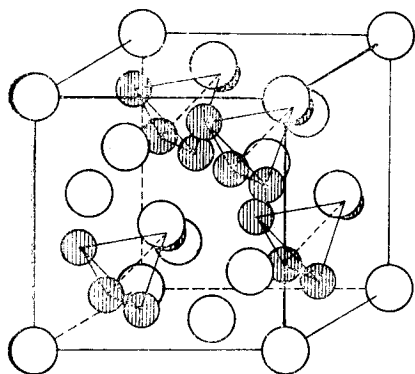
式中 n_0^{V} 和 n_0^{H} 为单位晶胞中 V 和 H 的格位数; c^{V} 和 c^{H} 为 ^{51}V 核和 ^1H 核在格位上的占据数; τ_{H} 为 ^1H 两次行步当中的平均驻留时间; l_{H} 为 ^1H 每次行步距离; k_{HV} 和 k_{HH} 为归一化因子; G 仍由(3)式表达, 其中 $J_{\frac{1}{2}}$ 为 Bessel 函数. (6), (7)式的计算涉及 $\text{HfV}_2 \cdot \text{H}_x$ 结构和 H 占据的许多具体的认识.

三、参数 k_{HH} 和 k_{HV} 的确定

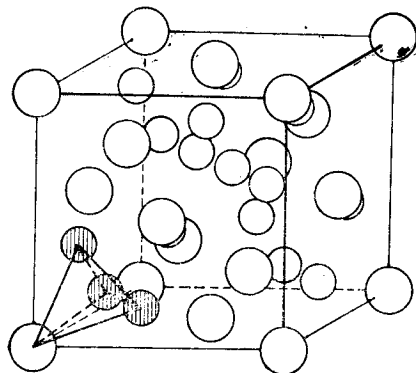
HfV_2 属 C-15 结构 (cubic laves phases). 氢合金 $\text{HfV}_2 \cdot \text{H}_x$ ($x \approx 4$) 在室温属 $Fd\bar{3}m$ 空间群. 基质合金中有所谓 b , c 和 g 间隙位 (Wyckoff notation). 单位晶胞中 8 个 b 位坐落在 4 个 V 原子形成的四面体中; 32 个 c 位坐落在 3 个 V 原子和 1 个 Hf 原子形成的四面体中; 96 个 g 位则位处 2 个 V 原子和 2 个 Hf 原子形成的四面体中 (见图 2). 根据中子衍射实验研究结果^[6] H 主要占据合金中富 Hf 的 g 间隙位. 每一个 g 四面体都与另外三个 g 四面体近邻; 它的第四个近邻则是 c 四面体. 所以由某 g 位向邻 g 位扩散行步的可能方式是: 穿过 $2\text{V}-1\text{Hf}$ 三角达到邻 g 位, 根据中子衍射标定的坐标, 步距 l 为 $1.408 \text{ \AA}$; 另外穿过 $1\text{V}-2\text{Hf}$ 三角也可达另两个邻 g 位, 步距则同为 $1.202 \text{ \AA}$.

确定归一化因子的公式分别为

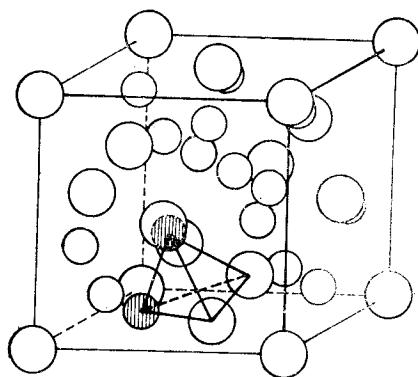
$$k_{HH}^3 = \left(\frac{4}{3}\right) \pi \frac{n_0^g}{l_{\text{H}}^3 b^3} \cdot \left[\sum_{i \neq j} r_{gi}^{-b} g_i \right]^{-1} \quad (8)$$



(a) b 位 由 4 个 V 原子形成的四面体



(b) c 位 由 3 个 V 原子和一个 Hf 原子形成的四面体



(c) g 位 由 2 个 V 原子和 2 个 Hf 原子形成的四面体

图 2 HfV_2 晶格中的间隙位

○ 为 Hf 原子; ● 为 V 原子

和

$$k_{\text{HV}}^3 = \left(\frac{4}{3}\right) \pi \frac{n_0^d}{l_{\text{H}}^3 b^3} \cdot \left[\sum_i r_{g_i d_i}^{-6} \right]^{-1}, \quad (9)$$

式中 b^3 为单位晶胞体积近似于 $(7.78 \text{ \AA})^3$; l_{H} 为 g 位到 g 位的最近距离, 我们取平均值 $1.271 \text{ \AA}$; $n_0^g=96$ 为单位晶胞中 g 位数; n_0^d 为单位晶胞中的 d 位(Wyckoff notation)数亦即 V 原子数 16. (8)式中的求和以某 g_i 为中心, 对整个晶格的其它 g_i 进行; 经计算机对 343 个晶胞作数值运算, 得到关于 ^1H - ^1H 同核作用的归一化因子 $k_{\text{HH}} = 0.75917$. (9)式中的求和以某 g_i 为中心对整个晶格的 d_i 位进行; 数值运算的结果 $k_{\text{HV}} = 1.02446$.

把 k_{HH} 和 k_{HV} 作为参数代入(3)式就可以分别计算出 $G(k, y)$ 来. 这一数值积分运算借 Simpson 法在 IBM-PC 机上进行, 其结果列于表 1. 注意: 对于同核作用 $G_{\text{HH}}(k, y)$ 中的 $y = \omega\tau_{\text{H}}/2$, 与 Torrey 原始公式一致; 而异核作用 $G_{\text{HV}}(k, y)$ 中的 $y = \omega\tau_{\text{H}}$. 原因前面已经说明过.

表 1 $G_{\text{HH}}(k, y)$ 和 $G_{\text{HV}}(k, y)$ 的计算值

y	$G_{\text{HH}}(k, y)$ ($k_{\text{HH}}: 0.75917$)	$G_{\text{HV}}(k, y)$ ($k_{\text{HV}}: 1.02446$)
0.0	0.6301	0.9889
0.025	0.5485	0.7954
0.05	0.5153	0.7183
0.10	0.4680	0.6147
0.15	0.4315	0.5404
0.20	0.4007	0.4820
0.25	0.3736	0.4338
0.30	0.3492	0.3929
0.40	0.3064	0.3270
0.50	0.2697	0.2759
0.60	0.2382	0.2352
0.80	0.1870	0.1750
1.0	0.1483	0.1338
2.0	0.05631	0.04697
2.50	0.03861	0.03175
3.0	0.02791	0.02276
4.0	0.01637	0.01323
5.0	0.01069	0.00861
10.0	0.00275	0.00220
15.0	0.00123	0.00098

四、基于 T_2 实验数据估算 ^1H 的扩散激活能和振动频率

综合同核、异核作用的贡献, ^1H 的 T_2 可表达为^[8]

$$\frac{1}{T_2} = \gamma_{\text{H}}^2 \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \left\{ \frac{15}{4} J_{\text{HH}}^{(0)}(\omega_{\text{H}}) + \frac{3}{8} J_{\text{HH}}^{(2)}(2\omega_{\text{H}}) + \frac{3}{8} J_{\text{HH}}^{(0)}(0) \right\}$$

$$+ \gamma_H^2 \gamma_V^2 \hbar^2 \frac{7}{2} \left(\frac{7}{2} + 1 \right) \left\{ \frac{1}{6} J_{HV}^{(0)}(0) + \frac{1}{24} J_{HV}^{(0)}(\omega_H - \omega_V) \right. \\ \left. + \frac{3}{4} J_{HV}^{(1)}(\omega_H) + \frac{3}{2} J_{HV}^{(1)}(\omega_V) + \frac{3}{8} J_{HV}^{(2)}(\omega_H + \omega_V) \right\}.$$

对于目前的讨论,可把上式近似为

$$\frac{1}{T_2} = \gamma_H^4 \hbar^2 \frac{3}{4} \cdot \frac{3}{8} J_{HH}^{(0)}(0) + \gamma_H^2 \gamma_V^2 \hbar^2 \frac{63}{4} \cdot \frac{1}{6} J_{HV}^{(0)}(0) \\ = \gamma_H^4 \hbar^2 \frac{27}{16} J_{HH}^{(0)}(0) + \gamma_H^2 \gamma_V^2 \hbar^2 \frac{63}{4} J_{HV}^{(0)}(0).$$

根据(6),(7)式可建立 T_2 和 τ_H 的依赖关系

$$\frac{1}{T_2} = \gamma_H^4 \hbar^2 \frac{27}{6} \left[\frac{8\pi c^H n_0^H \tau_H}{15 k_{HH}^3 l_H^3} \right] G(k_{HH}, 0) \\ + \gamma_H^2 \gamma_V^2 \hbar^2 \frac{63}{4} \left[\frac{16\pi c^V n_0^V \tau_H}{15 k_{HV}^3 l_H^3} \right] G(k_{HV}, 0). \quad (10)$$

对于 $\text{HfV}_2 \cdot \text{H}_x$ 样品的 ^1H 浓度,

$$\frac{1}{T_2} = \tau_H \times 9.198 \times 10^{10} \text{s}^{-2}. \quad (11)$$

T_2 随温度变化的实验数据引自文献[7]. 根据(11)式计算出对应的 $\tau_H(T)$, 见表 2.

表 2

温度(K)	T_2 实验 ^[7] (s)	$\tau_H(T)$ (s)
200	1.00×10^{-4}	1.09×10^{-7}
220	3.49×10^{-4}	3.11×10^{-8}
240	9.78×10^{-4}	1.11×10^{-8}
250	1.55×10^{-3}	7.02×10^{-9}
260	2.36×10^{-3}	4.61×10^{-9}
270	3.48×10^{-3}	3.12×10^{-9}
280	4.99×10^{-3}	2.18×10^{-9}

按 Arrhenins 公式 $\tau_H(T) = \tau_H^0 e^{E_a/k_B T}$, 可以确定出 ^1H 在基质晶格中的自扩散激活能 $E_a \approx 2738\text{K}$, 振动频率 $\nu_0 = 8.12 \times 10^{12}\text{s}^{-1}$. 这些结果与原文献[7]中的 $E_{a1} = 2900 (\pm 200)\text{K}$, $\nu_{01} = 1.6 \times 10^{13}\text{s}^{-1} (\pm 50\%)$ 在误差范围内符合.

五、讨 论

Sholl^[9] 曾更精确处理固体中扩散导致的核磁弛豫. 他的方法可推广用于单晶或更复杂的扩散方式的研究上. Sholl 对 bcc 和 fcc 多晶的计算与 Torrey 早先结果所差无几. 后来 Sholl^[10] 发现对简单立方情况, 他的计算与 Torrey 理论的结果差别就大一些^[8]. Sholl 认为是配位数低所致. $\text{HfV}_2 \cdot \text{H}_x$ 中 g - g 近邻为 3, 估计 Torrey 各向同性近似带来的误差会更大一些.

然而 $\text{HfV}_2 \cdot \text{H}_x$ 也有 Torrey 理论成功应用的基础, 即 H 在 g 位上扩散, 行步单纯:

晶格中所有 g 位以近邻方式连通. 而有的合金, 氢倾向占据的间隙位被其它类型间隙位阻断或包围, 于是出现多种可能的组合行步扩散路径, 对它们之中哪些是真实过程难于抉择评断.

- [1] A. Abragam, *The Principle of Nuclear Magnetism*, (1961).
- [2] R. Kubo, *Fluctuation Relaxation and Resonance in Magnetic System*, Edited by D. ter Haar, (1961), 23.
- [3] H. Torrey, *Phys. Rev.*, **92**(1953), 962.
- [4] H. Torrey, *Phys. Rev.*, **96**(1954), 690.
- [5] H. Resing & H. Torrey, *Phys. Rev.*, **131**(1963), 1102.
- [6] A. Irodova, V. Glazkov, V. Somenkov & S. Shitstein, *J. Less-Common Metals*, **77**(1981), 89.
- [7] J. Shinar, D. Davidov & R. Hogg, *Solid State Commun.*, **37**(1981), 175.
- [8] D. Zamir & R. Cotts, *Phys. Rev.*, **134**(1964), A666.
- [9] C. Sholl, *J. Phys. C*, **7**(1974), 3378.
- [10] C. Sholl, *J. Phys. C*, **8**(1975), 1737.

^1H NUCLEAR SPIN RELAXATION CAUSED BY DIFFUSION IN $\text{HfV}_2 \cdot \text{H}_x$

THE MODEL OF RANDOM WALK TO NEAREST NEIGHBOR SITES

DING DA-TONG CHEN HUAN-JIN GUO ZHEN-YA

JIN QING-HUA ZHOU DA-MING

(Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

The dominant factors affecting the nuclear spin relaxation of ^1H in $\text{HfV}_2 \cdot \text{H}_x$ hydrides are dipolar couplings. The important theoretical problem is the calculation of spectral density functions for the fluctuation of the dipolar couplings caused by the diffusive motion of ^1H in the host lattice. We extended Torrey's theory, based on the model of random walk to nearest neighbor sites for homonuclear dipolar interaction, to the case that both homo- and heteronuclear interactions are existent. Then we calculated the $G_{\text{HH}}(k, \gamma)$ and $G_{\text{HV}}(k, \gamma)$ for determining the spectral densities $J_q^{\text{HH}}(\omega)$ and $J_q^{\text{HV}}(\omega)$ ($q = 0, 1, 2$) according to the structure constants and H occupations of $\text{HfV}_2 \cdot \text{H}_x$ obtained from neutron diffractions. Using our theory and data derived from previous work of others, we analyzed the activation energy and the attempt frequency of ^1H on interstitial sites and found that our results are satisfactory as compared with the conclusion derived from the phenomenological theory.