

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева  
Уральского отделения Российской академии наук

*На правах рукописи*

**Солонинин Алексей Викторович**

**АТОМНОЕ ДВИЖЕНИЕ В КОМПЛЕКСНЫХ  
БОРОГИДРИДАХ МЕТАЛЛОВ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Научный консультант:  
доктор физико-математических наук  
Скрипов Александр Владимирович

Екатеринбург – 2022

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>1 Исследованные образцы и экспериментальные методы .....</b>	<b>14</b>
1.1 Классификация исследованных образцов .....	14
1.2 Спектрометр ядерного магнитного резонанса .....	19
1.3 Измерение времени спин-решеточной релаксации и запись спектров ЯМР..	23
1.4 Исследование атомного движения с помощью измерения времени релаксации ядерных спинов и спектров ЯМР .....	26
<b>2 Атомное движение в борогидридах лития, магния и иттрия.....</b>	<b>46</b>
2.1 Реориентационное движение анионов и фазовый переход в $\text{LiBH}_4$ .....	46
2.2 Диффузия лития и водорода в высокотемпературной твердой фазе $\text{LiBH}_4$ ...	58
2.3 Особенности реориентационного движения анионов в $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ фазах и в аморфном $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ .....	69
2.4 Исследование динамики водорода в $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ .....	87
2.5 Выводы .....	94
<b>3 Подвижность анионов и диффузия катионов в борогидридах со смешанными ионами.....</b>	<b>97</b>
3.1 Исследование реориентационного движения аниона и диффузии лития в твердых растворах $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ .....	97
3.2 Реориентация аниона и диффузия лития в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) .....	114
3.2.1 Особенности динамики ионов в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ .....	115
3.2.2 Исследование динамических свойств в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$ и $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$ .....	131
3.3 Исследование динамики анионов в борогидридах $\text{M}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) .....	141
3.4 Атомное движение в борогидрид амиде $\text{M}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ ) .....	157

3.4.1 Исследование атомного движения в борогидрид амиде $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ ...	157
3.4.2 Динамика катионов и анионов в борогидрид амиде $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ .....	174
3.5 Выводы .....	187
<b>4 Реориентация анионов и диффузия катионов в <i>κ</i>-боратах щелочных металлов <math>\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}</math>.....</b>	<b>191</b>
4.1 Реориентации аниона и диффузия натрия в <i>κ</i> -боратах $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ).....	191
4.1.1 Кубические <i>κ</i> -бораты $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , $\text{Rb}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ .....	193
4.1.2 Соединение $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ с моноклинной структурой и эффекты фазового перехода.....	200
4.2 Высокотемпературный фазовый переход в $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ .....	207
4.3 Исследование реориентационного движения аниона в $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ .....	211
4.4 Реориентационный беспорядок в $\text{K}_3\text{VB}_4\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и его влияние на подвижность катиона.....	219
4.5 Динамические свойства додекагидромонокарба- <i>κ</i> -додекабората калия $\text{KCB}_{11}\text{H}_{12}$ .....	229
4.6 Выводы .....	236
<b>5 Реориентация анионов и диффузия катионов в системах на основе <i>κ</i>-боратов <math>\text{M}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}</math>.....</b>	<b>239</b>
5.1 Реориентации аниона и диффузия лития, натрия в <i>κ</i> -боратах $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}$ ).....	239
5.2 Исследование реориентационного движения и диффузии натрия в твердых растворах со смешанными анионами $\text{M}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ).....	253
5.2.1 Стабилизация суперионных проводящих структур твердых растворов со смешанными анионами.....	253
5.2.2 Сравнение динамики анионов и катионов в твердом растворе со смешанными анионами $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ .....	257

5.3 Сравнение динамики анионов и катионов в системах на основе <i>клозо</i> -боратов $M_2B_{10}H_{10}$ .....	272
5.4 Выводы .....	275
<b>Заключение.....</b>	<b>277</b>
<b>Благодарности.....</b>	<b>279</b>
<b>Список работ автора.....</b>	<b>280</b>
<b>Список сокращений и условных обозначений.....</b>	<b>283</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>284</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Борогидриды металлов относятся к комплексным гидридам, которые состоят из комплексных анионов  $[A_mH_n]$  и металлических катионов  $M$  и описываются формулой  $M_x[A_mH_n]_y$ . Наиболее распространены тетрагидробораты  $M[BH_4]_y$ , где  $M$  – ион металла с валентностью  $y$ . Интерес к борогидридам металлов объясняется тем, что эти материалы рассматриваются как контейнеры для хранения водорода [1], так как борогидриды щелочных и щелочноземельных металлов характеризуются высокими весовыми и объемными плотностями водорода. Например, борогидрид лития,  $LiBH_4$ , содержит более чем 18 весовых процентов водорода. Однако, как многие комплексные гидриды, борогидриды щелочных металлов являются слишком стабильными по отношению к температурному разложению и характеризуются медленной кинетикой десорбции и абсорбции водорода [1, 2]. Для улучшения свойств борогидридов металлов в качестве материалов для хранения водорода необходимо получить информацию о динамике водорода на микроуровне и её связи с кристаллической структурой. Понимание связи между реориентационной динамикой групп  $BH_4$  и структурой поможет объяснить стабильность борогидридов в зависимости от степени ионизации, координационной геометрии  $M - BH_4$  и размера катиона [3]. Таким образом, ожидается, что изучение динамики водорода в борогидридах внесет вклад в понимание термодинамической стабильности этих соединений.

В настоящее время интерес к борогидридам металлов возрос из-за возможности их использования в качестве твердых электролитов для электрохимических источников тока, так как некоторые из них обладают высокой ионной проводимостью [4-6]. Высокая ионная проводимость наблюдается выше температуры фазовых переходов, в высокотемпературных неупорядоченных фазах. Чтобы сделать эти материалы более актуальными для разработки устройства, работающего при температурах близких к температуре окружающей среды, необходимы стратегии

для снижения температуры фазового перехода (желательно ниже комнатной температуры), т.е., переводя комплексные борогидриды в структурно разупорядоченные фазы, ответственные за суперионную проводимость. Это может быть выполнено различными способами. Один очевидный подход состоит в том, чтобы химически модифицировать анионы, например, частичным замещением анионов ионами галогенов, амидами; путем замещения, например в комплексном анионе  $B_{10}H_{10}$ , одной вершины (B – H) группой (C – H) [7]. Совсем недавно продемонстрирован второй подход – это разупорядочение структуры. Суперионная проводимость для множества *клозо*-полиборатных солей действительно может быть стабилизирована при комнатной температуре и ниже путем перехода кристаллического блока в наноразмерное состояние и разупорядочение через механическое измельчение [8]. Третий способ стабилизации разупорядоченных суперионных структур ниже комнатной температуры без необходимости механического размельчения – это синтез соединений со смешанными анионами *клозо*-полиборатов из растворов. Поскольку разупорядоченные суперионные фазы *клозо*-гидроборатных солей характеризуются как высокой реориентационной подвижностью аниона, так и высокой диффузионной подвижностью катиона, разумно предположить, что эти два типа движения могут быть взаимосвязаны и реориентации больших *клозо*-гидроборатных анионов могут способствовать подвижности катиона.

Исследование динамики анионов и катионов в борогидридах металлов может способствовать улучшению их свойств в качестве материалов для хранения водорода и в качестве твердых электролитов. Для выяснения механизмов движения атомов в борогидридах металлов необходима информация об атомных перескоках на микроуровне. Такая информация может быть получена с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР), который выбран в настоящей работе в качестве основного метода исследования динамики атомов. Для интерпретации экспериментальных данных, полученных этим методом, требуется привлечение данных о кристаллической структуре, позициях, занимаемых атомами, фазовом состоянии, типе реориентаций анионов, ионной проводимости катионов. Поэтому в работе данные ЯМР анализируются совместно с данными полученными методами квазиупругого

рассеяния нейтронов, дифракцией рентгеновских лучей и нейтронов, электрического импеданса.

### **Цель диссертационной работы**

Установление механизмов движения комплексных анионов и катионов в борогидридах металлов и выявление закономерностей изменения параметров движения атомов в зависимости от структурных особенностей, фазовых переходов и химического состава исследуемых соединений.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих задач.

### **Задачи исследования:**

1. Определить частоты реориентационных перескоков групп  $\text{BH}_4$  и соответствующие энергии активации в борогидриде лития. Выяснить влияние фазового перехода на изменение параметров диффузии катиона и комплексного аниона в борогидриде лития. Исследовать и сравнить динамику водорода в борогидридах магния и в борогидриде иттрия в зависимости от кристаллической структуры и фазовых переходов.

2. Выяснить влияние частичного замещения аниона галоидами и амидами на подвижность анионов и диффузию катионов в борогидридах металлов. Исследовать динамику анионов в биметаллических борогидридах.

3. Определить параметры реориентации анионов и диффузии катионов в борогидридах щелочных металлов с анионом  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ .

4. Исследовать реориентацию анионов и диффузию катионов в борогидридах с анионом  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ . Определить параметры движения анионов и катионов в борогидридах щелочных металлов со смешанными анионами  $(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ .

В качестве **объектов исследования** были выбраны следующие борогидриды металлов:

1. Борогидрид лития  $\text{LiBH}_4$ , борогидриды щелочноземельных металлов  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  и борогидрид иттрия. Эти борогидриды исследованы в разных фазах  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , в аморфном состоянии  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  и  $\alpha$ - $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ .

2. Борогидриды со смешанными ионами  $h\text{-Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$   $y=0.33, 0.5, 0.67$ ,  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  ( $M=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ),  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ ,  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ .

3. Борогидриды щелочных металлов с анионом  $B_{12}H_{12}$  - додекагидро-*клозо*-додекабораты  $M_2B_{12}H_{12}$  со щелочным металлом ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ), додекагидромонокарба-*клозо*-додекаборат калия  $KCB_{11}H_{12}$ , борогидриды  $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$  и  $K_3BH_4B_{12}H_{12}$ .

4. Борогидриды щелочных металлов с анионом  $B_{10}H_{10}$  - декагидро-*клозо*-декабораты  $M_2B_{10}H_{10}$  со щелочным металлом ( $M = Li, Na, Rb$ ). Твердые растворы со смешанными анионами  $M_2(CB_9H_{10})(CB_{11}H_{12})$  ( $M = Li, Na$ ).

**Научная новизна работы** заключается в следующем: в диссертационной работе развито направление экспериментальных исследований параметров движения комплексных анионов и катионов в борогидридах металлов с использованием метода ЯМР. В работе получены новые экспериментальные данные о реориентации анионов и диффузии катионов в комплексных борогидридах металлов, и продемонстрировано влияние динамики комплексных анионов на ионную проводимость борогидридов металлов.

**Основные результаты и положения, выносимые на защиту:**

1. Установлено, что для борогидрида лития в орторомбической фазе существует два типа реориентационного движения комплексного аниона и энергии активации реориентаций аниона определяются взаимодействиями металл-водород. В гексагональной фазе  $LiBH_4$  обнаружена быстрая диффузия лития и диффузия всего комплекса  $BH_4$ .

2. Для борогидрида магния и борогидрида иттрия наблюдается сосуществование нескольких прыжковых процессов с сильно отличающимися энергиями активации. Приблизительно линейная координация групп  $BH_4$  двумя атомами металла ( $M$ ) дает возможность предположить, что самый быстрый прыжковый процесс соответствует вращению вокруг оси симметрии второго порядка, соединяющей атомы  $B$  и  $M$ , в то время как самый медленный процесс связан с вращениями вокруг двух других осей второго порядка, перпендикулярных линии  $B - M$ . Реориентационное движение в различных фазах этих борогидридов характеризуется распределением энергий активации реориентаций  $BH_4$ .

3. Обнаружено, что частичное замещение галогеном или амидом аниона в  $\text{NaBH}_4$  и в  $\text{LiBH}_4$  способствует подавлению фазовых переходов в этих соединениях и изменению частоты реориентационного движения в зависимости от размера иона галогена. Для борогидридов с частичным замещением анионов наблюдается трансляционная диффузия ионов  $\text{Li}$  и  $\text{Na}$ . Для соединения  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  обнаружено, что диффузия ионов лития и один из типов реориентаций группы  $\text{BH}_4$  происходят на одной частотной шкале. Такой результат предполагает, что эти два типа движения могут быть скоррелированы таким образом, что некоторые реориентации  $\text{BH}_4$  способствуют перескокам иона  $\text{Li}$ .

4. Установлено, что для кубических *клозо*-додекаборатов энергии активации реориентационного движения анионов уменьшаются с увеличением радиуса катиона. Фазовый переход первого рода из моноклинной в кубическую фазу  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  сопровождается увеличением частоты реориентационных перескоков анионов на два порядка величины и резким ускорением трансляционной диффузии ионов  $\text{Na}^+$ .

5. Установлено, что переходы из упорядоченной в неупорядоченную фазу для декагидро-*клозо*-декаборатов щелочных металлов  $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) сопровождаются увеличением частоты реориентационных перескоков анионов примерно на два порядка величины и ускорением диффузионной подвижности катионов. В твердом растворе со смешанными анионами  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  фазовый переход порядок-беспорядок подавляется и диффузионное движение ионов натрия может быть описано на основе двух прыжковых процессов: быстрого локального движения внутри пар тетраэдрических междуузлий гексагональной плотноупакованной решетки, образованной большими анионами, и более медленного прыжкового процесса через октаэдрические позиции, приводящего к диффузии на большие расстояния.

### **Научная и практическая значимость работы**

Обнаруженные в работе закономерности изменения параметров динамики атомов, их связь со структурой, фазовыми переходами, влиянием замещения анионов и катионов в борогидридах металлов могут быть использованы при создании супери-

онных твердотельных электролитов в электрохимических источниках тока. Полученные в диссертации сведения о подвижности катионов и анионов, о фазовых переходах в комплексных борогидридах металлов используются в физических работах в ряде лабораторий.

### **Методология и методы исследования**

В настоящей диссертации для решения поставленных задач использован метод ядерного магнитного резонанса. Сигналы ЯМР детектировали методом спинового эха. При измерении времени спин-решеточной релаксации применяли методику насыщения и последующего восстановления ядерной намагниченности. Запись спектров и измерение времени спин-решеточной релаксации проведены в широком частотном и температурном диапазонах на ядрах водорода, бора, лития, натрия. Моделирование температурных зависимостей времени спин-решеточной релаксации выполнено для определения параметров реориентационного и диффузионного движений атомов.

### **Степень достоверности результатов**

Представленные в работе экспериментальные исследования проведены с использованием хорошо апробированного метода ЯМР, на тщательно аттестованных образцах и часть полученных результатов подтверждены экспериментальными и теоретическими результатами других авторов.

### **Личный вклад автора**

Основные результаты, изложенные в диссертации, получены автором в кооперации с сотрудниками лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН (Скрипов А.В., Скорюнов Р.В., Бабанова О.А.) и с сотрудниками зарубежных центров (Национальный институт стандартов и технологий, Гейтерсбург, США, университет Тохоку, Япония, университет Орхуса, Дания). Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследований совместно с консультантом, г.н.с. А.В. Скриповым. Автор лично выполнил измерения времен релаксации и запись спектров ЯМР в новых комплексных борогидридах металлов в широком частотном и температурном диапазонах на разных ядрах. Автором лично проведены системати-

ческие исследования динамических свойств борогидридов с комплексными анионами  $\text{BH}_4$ ,  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ,  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ,  $\text{CB}_9\text{H}_{10}$  и с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Обнаруженная автором высокая диффузионная подвижность ионов Na в высокотемпературной фазе  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  инициировала измерения электропроводности в этой фазе и дала толчок к изучению нового класса суперионных проводников на основе клзоборатов. Автором выполнена математическая обработка экспериментальных данных с использованием существующих теоретических моделей и определены параметры атомного движения (частоты перескоков атомов и энергии активации), проведено обобщение полученных результатов и сформулированы основные выводы работы. Автором в соавторстве с коллегами подготовлены статьи и тезисы докладов.

### **Апробация результатов**

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на международных и российских конференциях: International Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and applications (Москва, Россия 2010), (Kyoto, Japan 2012), (Interlaken, Switzerland, 2016); Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal Systems, (Lucca, Italy 2009), (Easton, USA 2011), (Lucca, Italy 2013); International Symposium «Magnetic resonance: from fundamental research to practical application» (Казань, Россия 2016); International Conference «Materials for Hydrogen Storage-Future Perspectives» (Hurtigruten, Norway 2012); International Conference on Diffusion in Materials (Haifa, Israel 2017); International Youth School-Conference Magnetic Resonance and its Applications (Санкт-Петербург, Россия 2017, 2018, 2019); VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (Ekaterinburg, Russia 2019); Восьмой Международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Ростов-на-Дону, Россия 2018); IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (HTMC-XVI) (Екатеринбург, Россия 2018); Научная сессия ИФМ УрО РАН 2012, 2014, 2015, 2017; Международная молодежная научная школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений», (Казань, Россия 2009, 2010, 2012, 2013).

Исследования были выполнены в рамках государственного задания ФАНО России по теме “Спин” № 01201463330 в Институте физики металлов УрО РАН. Исследования были поддержаны проектами РФФИ № 12-03-00078-а “Динамика водорода в борогидридах и родственных материалах для хранения водорода”, № 15-03-01114 “Механизмы реориентационного движения анионов и диффузии катионов в комплексных гидридах”, № 19-03-00133 “Исследование механизмов атомного движения в *клозо*-боратах и *нидо*-боратах щелочных металлов”; проектом № 12-П-2-1050 “Синтез, структура и физико-химические свойства материалов для хранения водорода” по программам фундаментальных исследований Президиума РАН; проектом CRDF (USA)-УрО РАН № RUP1-7076-EK-12 “Mechanisms of hydrogen motion in borohydrides and related hydrogen-storage materials: nuclear magnetic resonance and neutron scattering studies”; проектом РФ № 19-12-00009 “Динамические свойства борогидридов металлов и родственных соединений: исследование методами ядерного магнитного резонанса и квазиупругого рассеяния нейтронов”.

#### **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Содержание диссертации соответствует пункту 1 Паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния “Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом (кристаллы, поликристаллы), так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления”.

#### **Публикации по результатам работы**

Основные результаты работы изложены в 20 статьях в журналах, включенных ВАК в Перечень ведущих рецензируемых журналов. Список работ автора представлен в конце диссертации.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка работ автора, списка использованной литературы. Общий

объём диссертации составляет 310 страниц, включая 12 таблиц и 118 рисунков. Список литературы включает 231 наименование на 28 страницах.

Во введении обоснована актуальность темы, представлены цели и задачи исследования, изложена новизна и практическая значимость работы, отмечен личный вклад автора. Описаны основные положения, выносимые на защиту, и представлена структура диссертации. В первой главе приведен список исследованных образцов, описаны кристаллические структуры, фазовые переходы, ионная проводимость катионов в борогидридах металлов. Дано описание спектрометра ядерного магнитного резонанса и методов измерения времен релаксации и регистрации спектров. Обсуждается связь параметров, измеряемых методом ЯМР с характеристиками атомного движения в борогидридах металлов. Во второй главе представлены результаты исследования атомного движения в борогидридах лития, магния и иттрия. Продемонстрировано диффузионное движение комплексного аниона и катиона в высокотемпературной фазе борогидрида лития. Исследована динамика анионов в борогидридах щелочноземельных металлов (Mg), находящихся в различных фазах, и в борогидриде иттрия. В третьей главе исследовано влияние замещения анионов галоидами и амидами на фазовые переходы, на реориентационное движение анионов и диффузию катионов в борогидридах металлов. Исследована динамика анионов в биметаллических борогидридах. В четвертой главе приведены результаты исследования реориентации анионов и диффузии катионов в додекагидро-клязо-додекаборатах  $M_2B_{12}H_{12}$  со щелочными металлами. Также обсуждается влияние замещения атома бора на атом углерода в анионе  $B_{12}H_{12}$  монокарба-клязо-додекабората калия на динамику аниона и катиона. В пятой главе представлены результаты исследования реориентационного движения анионов и диффузии катионов в декагидро-клязо-декаборатах  $M_2B_{10}H_{10}$  со щелочным металлом ( $M = Li, Na, Rb$ ), в твердых растворах со смешанными анионами  $M_2(CB_9H_{10})(CB_{11}H_{12})$  ( $M = Li, Na$ ). Продемонстрирована стабилизация суперионных проводящих структур твердых растворов со смешанными анионами солей монокарба-клязо-боратов и повышение проводимости катионов в этих солях. В заключении суммированы основные выводы диссертационной работы.

## 1 Исследованные образцы и экспериментальные методы

### 1.1 Классификация исследованных образцов

В качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны комплексные борогидриды металлов: борогидриды щелочных металлов; борогидриды щелочноземельных металлов, находящиеся в различных фазах; борогидрид иттрия; борогидриды щелочных металлов со смешанными ионами; додекагидро-*клозо*-додекабораты  $M_2B_{12}H_{12}$  со щелочными металлами; декагидро-*клозо*-декабораты  $M_2B_{10}H_{10}$  со щелочными металлами и монокарба-*клозо*-декаборатные соли. Для исследования методом ЯМР все образцы были запаяны в стеклянные ампулы в атмосфере инертных газов или под вакуумом.

Борогидрид  $LiBH_4$  99% чистоты был закуплен в Sigma-Aldrich. Образец  $\alpha$ - $Mg(BH_4)_2$  приготовлен в Женевском университете, а высокотемпературная  $\beta$ -фаза приготовлена отжигом  $\alpha$ - $Mg(BH_4)_2$  при температуре 240° C. Образец  $\gamma$ - $Mg(BH_4)_2$  синтезирован в католическом университете Лёвена, Бельгия, и аморфный образец получен из этой фазы под давлением 0.8 ГПа. Борогидрид иттрия  $Y(BH_4)_3$  был приготовлен путем реакции газ-твердое тело  $YN_3$  со смесью  $B_2H_6/H_2$  в Empa, в отделении водорода и энергии, Швейцария. Твердые растворы  $Li(BH_4)_{1-y}I_y$ , состоящие из смеси борогидрида лития  $LiBH_4$  (95%, Aldrich) и йодида лития  $LiI$  (99.99%, Aldrich) с соответствующими молярными соотношениями 2:1, 1:1 и 1:2, приготовлены в университете Орхуса, Дания. Образцы  $LiLa(BH_4)_3X$  ( $X=Cl, Br, I$ ) и  $LiCe(BH_4)_3Cl$  также были приготовлены в университете Орхуса, Дания. Твердые растворы амид-борогидридов  $M_2(BH_4)(NH_2)$  ( $M=Li, Na$ ) приготовлены в университете Тохоку, Япония. Образцы  $M[Al(BH_4)_4]$  ( $M=Na, K, Rb, Cs$ ) синтезированы в католическом университете Лёвена, Бельгия. Додекагидро-*клозо*-додекабораты  $M_2B_{12}H_{12}$  со щелочным металлом ( $M=Li, Na, K, Rb, Cs$ ) и  $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$  синтезированы в Национальном институте стандартов и технологий (Гейтерсбург, США). Монокарба-*клозо*-додекабораты  $MCB_{11}H_{12}$   $M=Li, Na, K$  получены путем замещения группы

ВН на группу СН в Национальном институте стандартов и технологий (Гейтерсбург, США). Образец  $K_3BH_4V_{12}H_{12}$  приготовлен в Женевском университете. Декагидро-клизо-декабораты  $M_2B_{10}H_{10}$  со щелочным металлом ( $M = Li, Na, Rb$ ), монокарба-клизо-декабораты  $MSB_9H_{10}$  ( $M = Li, Na$ ) и монокарба-клизо-декаборатные соли  $M_2(SB_9H_{10})(SB_{11}H_{12})$  ( $M = Li, Na$ ) также синтезированы в Национальном институте стандартов и технологий (Гейтерсбург, США).

Состав, структура и параметры решетки исследованных образцов приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Структура, параметры решетки и температура фазового перехода исследованных образцов.

Образец	Температура фазового перехода, К	Пространственная группа, симметрия	Параметры решетки, Å
LiBH <sub>4</sub>	381	$T > 381$ К, $P6_3mc$ , гексагональная	$a = 4.323, c = 7.037$
		$Pnma$ , Орторомбическая	$a = 7.141, b = 4.431, c = 6.748$
$\alpha$ -Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	$P6_122$ , гексагональная	$a = 10.354, c = 37.055$
$\beta$ -Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	$Fddd$ , орторомбическая	$a = 37.072, b = 18.648, c = 10.912$
$\gamma$ -Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	$Id\bar{3}a$ , кубическая	$a = 15.786$
аморфный Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-
$\alpha$ -Y(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	$Pa\bar{3}$ , кубическая	$a = 10.863$
Li(BH <sub>4</sub> ) <sub>0.67</sub> I <sub>0.33</sub>	-	$P6_3mc$ , гексагональная	$a = 4.360, c = 7.012$
Li(BH <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> I <sub>0.5</sub>	-	$P6_3mc$ , гексагональная	$a = 4.402, c = 7.081$
Li(BH <sub>4</sub> ) <sub>0.33</sub> I <sub>0.67</sub>	-	$P6_3mc$ , гексагональная	$a = 4.429, c = 7.138$
LiLa(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	-	$I\bar{4}3m$ , кубическая	$a = 11.7955$
LiLa(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Br	-	$I\bar{4}3m$ , кубическая	$a = 11.8637$
LiLa(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> I	-	$I\bar{4}3m$ , кубическая	$a = 12.126$
LiCe(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	-	$I\bar{4}3m$ , кубическая	$a = 11.720$
Li <sub>2</sub> (BH <sub>4</sub> )(NH <sub>2</sub> )	-	$R\bar{3}$ , тригональная	$a = 14.492, c = 9.236$

$\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$	-	$Pm\bar{3}m$ , кубическая	$a = 4.6909$
$\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$		$C2/c$ , моноклинная	$a = 9.3375, b = 11.2499,$ $c = 8.411, \beta = 104.706^\circ$
$\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$		$Fddd$ , орторомбическая	$a = 9.7405, b = 12.4500,$ $c = 14.6975$
$\text{Rb}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$		$Fddd$ , орторомбическая	$a = 9.8889, b = 13.3009,$ $c = 14.3252$
$\text{Cs}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$	358	$T < 358 \text{ K}$ , не определена	
		$T > 358 \text{ K}$ , $I4_1/amd$ , тетрагональная	$a = 7.8594, c = 16.3173$
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	628	$T > 628 \text{ K}$ , $Pa\bar{3}$ , кубическая разупорядоченная	$a = 10.0172$ Нестабильная фаза, разложение
		$Pa\bar{3}$ , кубическая	$a = 9.577$
$\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	520	$T > 520 \text{ K}$ , $Im\bar{3}m$ , разупорядоченная	$a = 10.403$
		$P2_1/n$ , моноклинная	$a = 7.031, b = 10.654,$ $c = 7.009 \beta = 94.676^\circ$
$\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	811	$T > 811 \text{ K}$ , не определена	-
		$Fm\bar{3}$ , кубическая	$a = 10.629$
$\text{Rb}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	742	$T > 742 \text{ K}$ , не определена	-
		$Fm\bar{3}$ , кубическая	$a = 10.867$
$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$		$Fm\bar{3}$ , кубическая	$a = 10.8781$
$\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	529	$T > 529 \text{ K}$ , $Fm\bar{3}m$	$a = 11.4197$
		$Fm\bar{3}$ , кубическая	$a = 11.281$
$\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$	400	$T > 400 \text{ K}$ , $Fm\bar{3}m$ , кубическая разупорядоченная	$a = 9.936$
		$Pca2_1$ , орторомбическая	$a = 9.667, b = 9.489,$ $c = 9.7273$
$\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$	380	$T > 380 \text{ K}$ , $Fm\bar{3}m$ , кубическая разупорядоченная	$a = 10.066$
		$Pca2_1$ , орторомбическая	$a = 9.782, b = 9.625,$ $c = 10.093$
$\text{KCB}_{11}\text{H}_{12}$	348	$T > 348 \text{ K}$ , $Fm\bar{3}m$ , кубическая	$a = 10.1502$
		$P2_1/c$ , моноклинная	$a = 9.8966, b = 19.4811,$ $c = 9.8964, \beta = 93.545(2)^\circ$
$\text{K}_3\text{BH}_4\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	565, 680	$T > 680 \text{ K}$ , $P2_3$ , кубическая	$a = 7.1692$

		$T > 565$ К, $R-3m$ , ромбоэдрическая	$a = 10.2464, c = 11.8147$
		$P2_1/c$ , моноклинная	$a = 7.0497, b = 6.9917, c = 13.4192, \beta = 94.508^\circ$
$\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	640	$T > 640$ К, неизвестная разупорядоченная	Нестабильная фаза, разложение
		$P6_422$ , гексагональная	$a = 7.037, c = 14.922$
$\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	360	$T > 360$ К, $Fm\bar{3}m$ , кубическая	$a = 9.843$
		$P2_1/c$ , моноклинная	$a = 6.733, b = 13.164, c = 11.976, \beta = 120.524^\circ$
$\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	762 К	$T > 762$ К, неизвестная разупорядоченная	–
		$P2_1/n$ , моноклинная	$a = 13.252, b = 11.413, c = 7.060, \beta = 94.676^\circ$
$\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$	332	$T > 332$ К, $P3_1c$ , гексагональная	$a = 6.829, c = 10.754$
		$Cmc2_1$ , орторомбическая	$a = 6.807, b = 11.819, c = 10.604$
$\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$	290	$T > 290$ К, $P3_1c$ , гексагональная разупорядоченная	$a = 6.844, c = 10.908$
		$Pna2_1$ , орторомбическая	$a = 9.9830, b = 10.6367, c = 7.8266$
$\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$	-	$P3_1c$ , гексагональная разупорядоченная, 50%	$a = 6.829, c = 10.754$
		$Fm\bar{3}m$ , кубическая разупорядоченная, 50%	$a = 9.936$
$\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$	-	$P3_1c$ , гексагональная разупорядоченная	$a = 6.991, c = 11.339$

Борогидриды щелочных металлов рассматриваются как перспективные твердотельные электролиты. Эти соединения характеризуются фазовыми переходами порядок-беспорядок, которые сопровождаются резким ускорением как реориентационного движения анионов, так и диффузией катионов. Замещение анионов галогенами или амидами в борогидридах способствует подавлению фазовых переходов и сохранению разупорядоченного состояния с высокой диффузионной подвижно-

стью катионов вплоть до низких температур. В таблице 1.2 представлены исследованные в этой работе борогидриды щелочных металлов лития и натрия, имеющие высокие коэффициенты ионной проводимости. Значения ионной проводимости,  $\sigma$ , получены методом электрического импеданса и представлены в единицах измерения Сименс/сантиметр (См/см).

Таблица 1.2. Коэффициенты ионной проводимости исследованных образцов при температуре 300 К и выше температуры фазового перехода.

Образец	Ионная проводимость, $\sigma$ , $T=300$ К (См/см)	Ионная проводимость, $\sigma$ , выше температуры фазового перехода (См/см)
LiBH <sub>4</sub>	$10^{-8}$ [9]	$10^{-3}$ [9] $T>381$ К
NaBH <sub>4</sub>	$5 \times 10^{-10}$ [10]	-
Na(BH <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> I <sub>0.5</sub>	$10^{-9}$ [11]	-
Li(BH <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> I <sub>0.5</sub>	$10^{-4}$ [12]	-
LiLa(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	$2.3 \times 10^{-4}$ [13]	-
LiCe(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	$1 \times 10^{-4}$ [14]	-
Na <sub>2</sub> (BH <sub>4</sub> )(NH <sub>2</sub> )	$2 \times 10^{-6}$ [11]	-
Li <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	$1 \times 10^{-4}$ [15]	$1 \times 10^{-1}$ [15] $T>628$ К
Na <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	$1 \times 10^{-7}$ [6]	$1 \times 10^{-1}$ [6] $T>520$ К
LiCB <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	$1 \times 10^{-4}$ [16]	$1.5 \times 10^{-1}$ [16] $T>400$ К
NaCB <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	$1 \times 10^{-5}$ [16]	$1.2 \times 10^{-1}$ [16] $T>380$ К
Na <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	$1 \times 10^{-7}$ [10]	$1 \times 10^{-2}$ [10] $T>360$ К
LiCB <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	$1 \times 10^{-6}$ [17]	$1 \times 10^{-1}$ [17] $T>383$ К
NaCB <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	$1 \times 10^{-4}$ [17]	$1.5 \times 10^{-1}$ [17] $T>373$ К
Li <sub>2</sub> (CB <sub>9</sub> H <sub>10</sub> )(CB <sub>11</sub> H <sub>12</sub> )	$6 \times 10^{-3}$ [18]	-
Na <sub>2</sub> (CB <sub>9</sub> H <sub>10</sub> )(CB <sub>11</sub> H <sub>12</sub> )	$7 \times 10^{-2}$ [18]	-

Из таблицы видно, что многие исследованные соединения характеризуются высоким коэффициентом ионной проводимости, который превосходит  $10^{-3}$  См/см, что позволяет использовать эти соединения в качестве твердотельных электролитов в батареях нового поколения. Твердые растворы, приготовленные растворением в

водной среде эквимольярных *клатро*-полиборатов с разными анионами, в настоящее время рассматривают как суперионные проводники.

Исследованные комплексные борогидриды металлов можно рассматривать как материалы для хранения водорода в твердом состоянии. В настоящее время такие материалы должны удовлетворять следующим требованиям: высокие весовые и объемные плотности водорода, низкие температуры абсорбции и десорбции, хорошее сопротивление к окислению, быстрая кинетика, умеренная термодинамическая стабильность, хорошая обратимость, безопасность и низкая стоимость. Однако, гидриды, которые удовлетворяли бы всем этим требованиям, пока не созданы. Среди исследованных комплексных гидридов можно выделить борогидриды лития, магния и иттрия которые характеризуются высоким весовым содержанием водорода, соответственно 18.4%, 14.9% и 9.1%, но высокими температурами десорбции водорода. Десорбция водорода в этих соединениях имеет многоступенчатый характер с появлением новых фаз, которые затем препятствуют обратимости борогидридов [1, 7]. Термическая стабильность и кинетические параметры этих материалов могут быть улучшены с помощью каталитических добавок, внедрением борогидридов в наноструктуры и частичным замещением катионов [7].

## 1.2 Спектрометр ядерного магнитного резонанса

Для измерений времен спин-решеточной релаксации и записи спектров ЯМР использовался модернизированный импульсный ЯМР-спектрометр SXP 4-100 фирмы “Bruker”, позволяющий проводить исследования в диапазоне частот от 4 до 100 МГц. Функциональная блок-схема спектрометра представлена на рисунке 1.1. Общее управление спектрометром осуществляется через персональный компьютер (ПК). Программируемый генератор импульсных последовательностей (программатор) вырабатывает серии видеоимпульсов с заданной длительностью импульсов и интервалами между ними. Длительность импульсов можно изменять от  $5 \times 10^{-7}$  с до  $10^{-5}$  с, а задержки между импульсами изменять в пределах  $10^{-6} - 10^3$  с. Параметры импульсной последовательности задают в меню оболочки программы-диспетчера “WinPulse” на ПК.

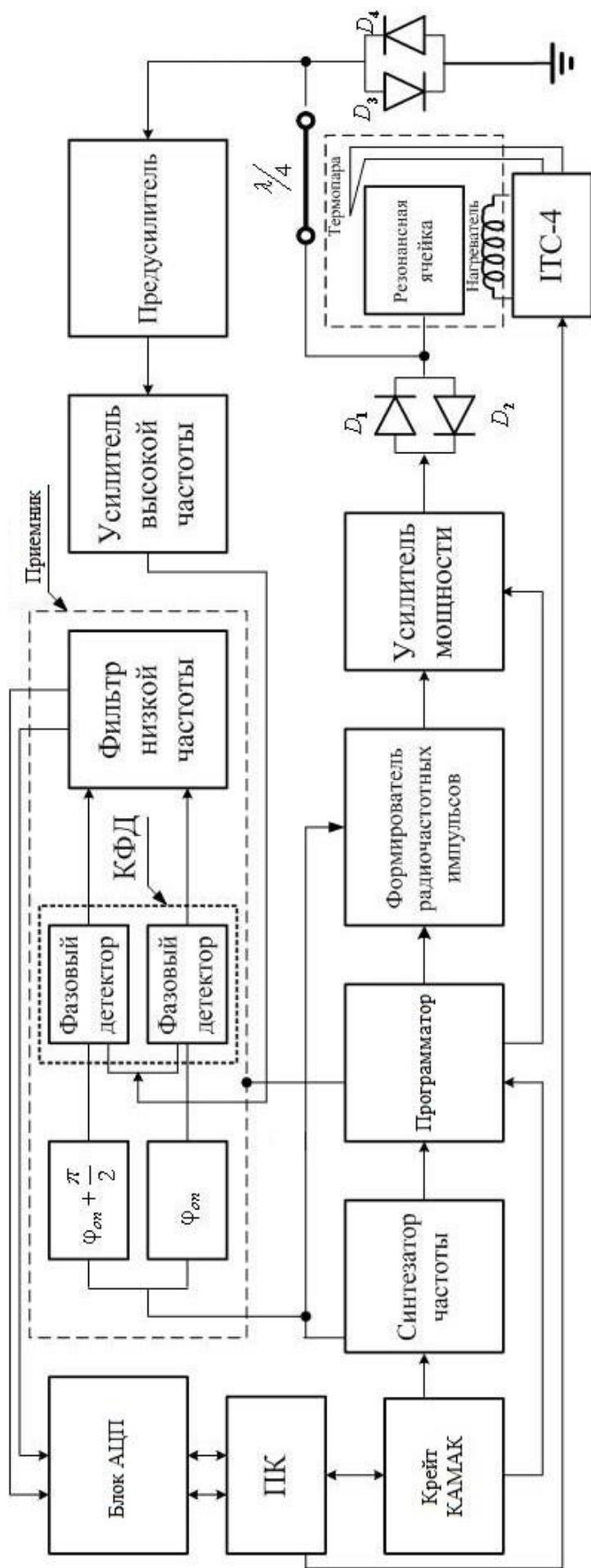


Рисунок 1.1 – Блок-схема приемно-передающей части спектрометра ЯМР.

ПК – персональный компьютер, КФД – квадратурный фазовый детектор,

ИТС-4 – регулятор температуры, АЦП – аналого-цифровой преобразователь

Полученные видеоимпульсы поступают на импульсный модулятор (формирователь радиочастотных импульсов), в котором выполняется перемножение непрерывного синусоидального сигнала, поступающего с одного из двух выходов синтезатора частоты, и импульсного видеосигнала. Это позволяет создавать фазокогерентные последовательности радиочастотных (РЧ) импульсов не только с заданными длительностями импульсов и задержками между ними, но и с нужной разностью фаз радиочастотного заполнения. Сформированные на выходе модулятора импульсные последовательности поступают на широкополосный усилитель мощности. Высокочастотные импульсы с выхода усилителя мощности подаются на блок согласования приемо-передающего тракта (резонансную ячейку). В качестве схемы согласования используются две четвертьволновые линии, разделенные встречно-параллельными диодами, которые защищают схему регистрации в момент воздействия мощного РЧ импульса и пропускают слабый сигнал отклика системы ядерных спинов на вход детектора [19, 20].

Резонансная ячейка представляет собой последовательный колебательный контур, который состоит из катушки индуктивности, внутри которой расположен исследуемый образец, и переменного подстроечного конденсатора. Сигнал от датчика ЯМР (резонансной ячейки) через малошумящий предварительный усилитель поступает на вход двухканального приемника с квадратурным фазовым детектированием, на опорные каналы которого от синтезатора частоты подается два высокочастотных синусоидальных сигнала со сдвигом фазы равным  $\pi/2$ . В результате перемножения сигнала ядерной намагниченности и синусоид формируется наблюдаемый низкочастотный сигнал, который после усиления и фильтрации поступает на входы двенадцатиразрядных аналогово-цифровых преобразователей (Блок АЦП). Блок АЦП и генератор импульсных последовательностей встроены в виде отдельных станций в кейт КАМАК, связанный в свою очередь с ПК, который помимо управления работой спектрометра производит накопление и дальнейшую математическую обработку экспериментальных данных. Спектрометр ЯМР был существенно модернизирован сотрудниками лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН, что позволило значительно повысить точность измерений и ускорить

процесс обработки экспериментальных данных. В частности, разработано программное обеспечение “WinPulse”, которое позволяет управлять всеми режимами работы ЯМР спектрометра – это установка частоты, амплитуды и фазы, установку параметров импульсных последовательностей, считывание и установку требуемой температуры, установку коэффициента ослабления приемника. Кроме этого реализован набор ЯМР функций – это Фурье-преобразование, аподизация, фазовая коррекция, спектр мощности и другие функции. Существует возможность создания собственных импульсных последовательностей и расчета времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций.

В качестве источника постоянного магнитного поля  $H_0$  использовался электромагнит, позволяющий проводить ЯМР-исследования в полях до 22 кГс. Стабилизация магнитного поля проводилась с помощью схем токовой и потоковой стабилизации. Для задания и последующей стабилизации значений  $H_0$  использовался ядерный магнитометр, работающий на сигнале ЯМР от ядер  $^1H$  и  $^7Li$  в зависимости от диапазона (как и спектрометр, магнитометр управляется ПК через крейт КА-МАК). Данный прибор был разработан и создан в лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН. Все это позволяет обеспечить долговременную стабильность поля порядка  $10^{-7}$ . Использование электромагнита в качестве источника магнитного поля актуально для исследований, представленных в этой работе, так как для определения точных значений параметров движения (энергии активации, частот перескоков атомов) необходимо оперативно проводить измерения времен релаксации и записи спектров на различных частотах ЯМР и на разных ядрах образца, что и обеспечивает электромагнит. Для исследования образца  $Na_2(BH_4)(NH_2)$  на ядре  $^{23}Na$  из-за слабого отношения сигнал-шум в высокотемпературной области нами проведены исследования в поле соленоида 11.7 Тесла на частоте  $\omega/2\pi = 132.3$  МГц. Для измерений параметров ЯМР в области низких температур в поле электромагнита образец помещался в криостат проточного типа фирмы “Oxford Instruments”. Изменение и стабилизация температуры криостата осуществлялись с помощью прибора ИТС-4 (“Oxford Instruments”), позволяющего регулировать мощность нагревателя и поток жидкого азота или гелия. Измерение температуры образца в диапазоне от 5

до 450 К проводились с помощью термопары хромель – (Au-Fe). При измерениях в диапазоне температур 450 – 650 К использовалась высокотемпературная резонансная ячейка. В этом случае стабилизация температуры осуществлялась с помощью прибора “Bruker B-ST 100/700”, а измерение температуры с помощью медь-константановой термопары. Во всем интервале исследований температура оставалась стабильной в пределах  $\pm 0.1$  К.

### 1.3 Измерение времени спин-решеточной релаксации и запись спектров ЯМР

Для измерения времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  систему ядерных спинов возбуждают радиочастотным импульсом (или группой импульсов), который переводит ее в неравновесное состояние. После некоторого времени ожидания  $t$ , в течение которого система ядерных спинов приближается к своему равновесному состоянию, ядерная намагниченность зондируется с помощью второго импульса. Восстановление ядерной намагниченности измеряется в зависимости от времени ожидания  $t$ . В наших измерениях использовался метод насыщение-восстановление, т.е. применялась двухимпульсная последовательность  $90^0 - t - 90^0$ , и значение  $T_1$  определялось по восстановлению начальной амплитуды сигнала спада свободной прецессии в зависимости от интервала  $t$  между  $90^0$ -ными импульсами [19, 21]. Схема измерения  $T_1$  с помощью последовательности  $90^0 - t - 90^0$  представлена на рисунке 1.2. Следовательно, изменяя  $t$ , мы можем построить кривую восстановления ядерной намагниченности и определить  $T_1$  из соотношения

$$A(t) = A_{\infty} (1 - \exp(-t/T_1)) \quad (1.1)$$

При одноэкспоненциальном характере релаксации спиновой системы экспериментальные кривые восстановления строили по 14 – 16 точкам. Массив экспериментальных данных обрабатывали методом наименьших квадратов по формуле

$$A(t) = A_{\infty} - (A_{\infty} - A_0) \exp(-t/T_1) \quad (1.2)$$

При неэкспоненциальном характере восстановления ядерной намагниченности количество точек, формирующих экспериментальную кривую восстановления, увеличивали до 18 и более.

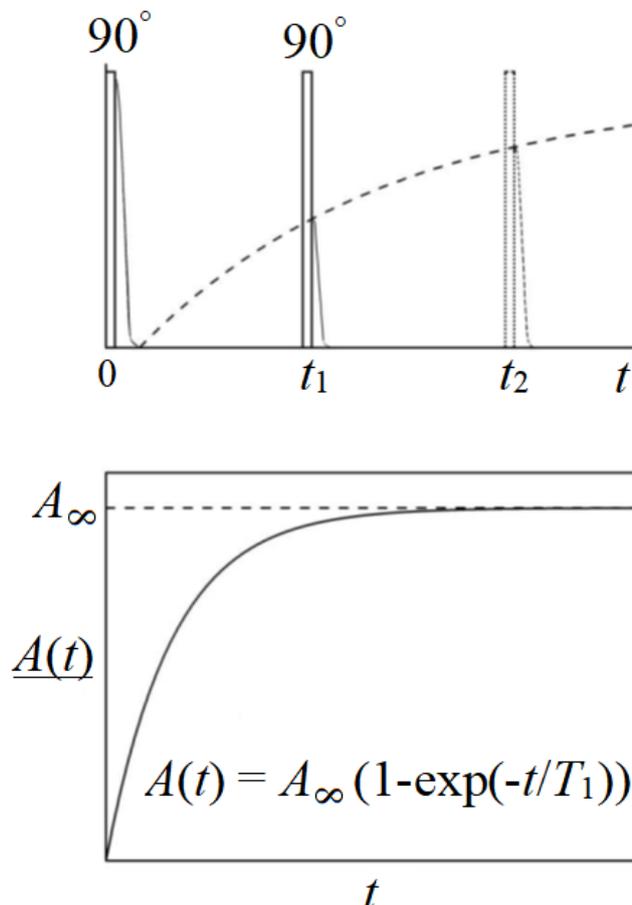


Рисунок 1.2 – Восстановление сигнала спада свободной прецессии.  $A(t)$  – амплитуда сигнала спада свободной прецессии.

В этом случае значения быстрой (“короткой”),  $T_{1S}$ , и медленной (“длинной”),  $T_{1L}$ , релаксационных компонент находили из аппроксимации экспериментальных данных двухэкспоненциальной зависимостью

$$A(t) = A_\infty - (A_\infty - A_0) [C \exp(-t/T_{1L}) + (1 - C) \exp(-t/T_{1S})] \quad (1.3)$$

В выражениях (1.2) и (1.3) величины  $A_0$  и  $A_\infty$  имеют смысл интегральных интенсивностей индуцированного сигнала при  $t=0$  и  $t \rightarrow \infty$ , соответственно.  $C$  – относительная интенсивность медленно релаксирующей компоненты.

Для измерения  $T_1$  в образцах, имеющих более широкий спектр ЯМР, например, на ядрах  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{11}\text{B}$  использована насыщающая импульсная последовательность, состоящая из нескольких одинаковых импульсов. При большой ширине спектра наблюдение сигнала спада свободной прецессии может быть затруднено из-за проблем, связанных с «мертвым» временем приемника [21]. В этом случае зондирование ядерной намагниченности проводилось с помощью двух импульсов, формирующих сигнал эха. Насыщающая импульсная последовательность состоит из  $n$  одинаковых импульсов, которые подаются через одинаковые интервалы времени  $\tau'$ . Расстояние между импульсами  $\tau'$  устанавливается так, что  $T_2^* < \tau' \ll T_1$ , где  $T_2^*$  - это время затухания сигнала спада свободной прецессии. Достоинство данной последовательности состоит в том, что неточная установка угла поворота ядерной намагниченности  $\theta \neq \pi/2$  не влияет на условие полного насыщения, когда количество импульсов достаточно велико. Кроме этого, общая длительность последовательности должна быть меньше, чем  $T_1$ . Величину  $T_1$  определяли по восстановлению амплитуды сигнала эха при увеличении интервала между насыщающей последовательностью и парой импульсов, формирующих эхо. Значение угла поворота ядерной намагниченности, т.е. 90-градусного импульса, составляло от 3 мкс до 6 мкс в зависимости от исследуемого ядра. Характерное значение  $\theta = \pi/2$  для ядер водорода равнялось 3 мкс. В исследованных нами соединениях суммарная относительная погрешность измерения  $T_1$  не превышала 5%.

Для записи спектров ЯМР использовали метод преобразования Фурье сигналов солид эха (импульсная последовательность  $\pi/2_x - t - \pi/2_y$ ). Известно, что преобразование Фурье связывает спектр ЯМР в частотном пространстве с сигналом спада свободной прецессии, полученным во временном пространстве. Такую взаимосвязь впервые продемонстрировали в 1957 году [22]. В настоящей работе вместо сигнала спада свободной прецессии использовали сигнал солид эха, поскольку с его помощью можно преодолеть проблему "мертвого времени" и полностью восстановить спад свободной прецессии [21]. В типичном эксперименте солид эха интервал между импульсами имеет значение от 10 мкс до 100 мкс в зависимости от времени спин-спиновой релаксации и "мертвого времени".

## 1.4 Исследование атомного движения с помощью измерения времени релаксации ядерных спинов и спектров ЯМР

Метод ядерного магнитного резонанса позволяет получить важную информацию различной физической природы на микроскопическом уровне. Данные ЯМР характеризуются высокой локальностью, что позволяет детектировать малые изменения в структуре ближайшего окружения исследуемых ядер, наличие неэквивалентных позиций атомов, фазовые переходы. Чувствительность параметров ЯМР (времена спин-решеточной релаксации, ширина линии спектров ЯМР) к флуктуациям локальных магнитных полей с характерными частотами  $10^4$ - $10^{12}$  с<sup>-1</sup> делает этот метод одним из самых информативных для исследования характеристик атомного движения в широком классе соединений, в том числе и в борогидридах металлов.

Прежде всего рассмотрим влияние атомного движения и изменения структуры соединений на спектры ЯМР. В качестве локальных зондов структуры выступают ядра, обладающие ненулевым спином  $I$  и для ядер с  $I > 1/2$  ненулевым электрическим квадрупольным моментом. Ядерные спины взаимодействуют с микроскопическими магнитными полями, а ядерные квадрупольные моменты - с локальными градиентами электрического поля (ГЭП), что приводит к изменению формы спектра ЯМР по сравнению с ожидаемой формой для изолированных атомов. Поскольку параметры этих взаимодействий зависят от структуры ближайшего окружения резонансных ядер, форма спектра ЯМР содержит локальную структурную информацию.

Для систем металл-водород магнитное взаимодействие между ядерными спинами чаще всего определяется диполь-дипольным взаимодействием. Это взаимодействие водород-водород и водород-металл. Гамильтониан данного взаимодействия можно записать следующим образом [23]:

$$\hat{H}_d = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left( \frac{\mu_j \mu_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\mu_j \vec{r}_{jk})(\mu_k \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right), \quad (1.4)$$

индексы  $j$  и  $k$  здесь нумеруют ядерные спины,  $\vec{r}_{jk}$  – вектор, соединяющий спины  $j$  и  $k$ ,  $\mu_j$  – оператор магнитного спинового момента ядра,  $\mu_j = \gamma_j \hbar I_j$ ,  $\gamma_j$  – гиромагнитное (магнитомеханическое) отношение ядра,  $I_j$  – безразмерный оператор спинового момента ядра. Диполь-дипольное взаимодействие в "жесткой" решетке приводит к уширению спектра ЯМР, так как в случае больших концентраций ядер и малых расстояний между ядерными спинами каждый спин подвергается воздействию, кроме внешнего поля, еще и малого локального поля, созданного соседними ядрами и различного для разных спинов. Для многоспиновой системы не удастся аналитически рассчитать результирующую форму линии  $f(\omega)$  ЯМР. Однако можно связать  $f(\omega)$  со свойствами спиновой системы, используя метод моментов Ван-Флека [24]. Момент  $n$ -го порядка  $M_n$  линии  $f(\omega)$  определяется как

$$M_n = \frac{\int_0^{\infty} (\omega - \omega_0)^n f(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega}, \quad (1.5)$$

где,  $\omega_0$  является центром резонансной линии и определяется из условия равенства нулю первого момента. Ван-Флек показал [24], как эти моменты могут быть связаны со свойствами спиновой системы. Второй момент  $M_2$  напрямую связан с геометрическим расположением спинов в кристалле и очень важен на практике. В монокристалле второй момент, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием между одинаковыми спинами, может быть вычислен как

$$M_2'' = \frac{3}{4} \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{i,j} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2}{r_{ij}^6}, \quad (1.6)$$

где  $I$  – спиновое квантовое число исследуемого ядра,  $\theta_{ij}$  – полярный угол между приложенным магнитным полем и радиус-вектором  $r_{ij}$ , проведенным между взаимодействующими спинами. Для каждого из  $N$  спинов суммирование по  $i$  должно быть проведено по всем соседним спинам  $j$  в пределах кристалла. В твердых телах, содержащих два типа ядер  $I$  и  $S$ , связанных диполь-дипольным взаимодействием, второй момент резонансной линии будет иметь вклады от взаимодействий  $I - I$  и  $I - S$ , и будет записан как:

$$M_2^I = M_2^{II} + M_2^{IS}, \quad (1.7)$$

где

$$M_2^{IS} = \frac{1}{3} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{N} \sum_{i,j} \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2}{r_{ij}^6}. \quad (1.8)$$

$M_2^{II}$  и  $M_2^{IS}$  могут быть селективно измерены при помощи методик спинового эха [25]. Дальнейшее рассмотрение проведем на примере ядра водорода ( $^1\text{H}$ ) в борогидриде металла. Для выделенного ядра  $^1\text{H}$  необходимо учитывать его взаимодействия с ядрами водорода, находящимися в других позициях (H – H), и с ядрами металлической матрицы (H – M). Для протонов, занимающих эквивалентные позиции в кристаллической решетке, выражение для второго момента имеет вид [26]:

$$M_2 = M_{2HH} + M_{2HM}, \quad (1.9)$$

$$M_{2HH} = \frac{3}{4} \gamma_H^4 \hbar^2 I_H (I_H + 1) \sum_j \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})^2}{r_{ij}^6}, \quad (1.10)$$

$$M_{2HM} = \frac{1}{3} \gamma_H^2 \gamma_M^2 \hbar^2 I_M (I_M + 1) \sum_k \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{ik})^2}{r_{ik}^6}, \quad (1.11)$$

где суммирование по  $j$  ведется по всем спинам  $^1\text{H}$ , взаимодействующим с выделенным спином протона  $i$ , а суммирование по  $k$  – по всем спинам  $M$  металлической матрицы,  $I_H = 1/2$ ,  $I_M$  – спин ядер металлической матрицы,  $\theta_{ij}$  – полярный угол

между приложенным магнитным полем и радиус-вектором, проведенным между взаимодействующими спинами. В случае с порошкообразным образцом фактор  $(1-3\cos^2\theta_{ij})^2$  можно усреднить по всем направлениям, что приводит к выражениям [27]:

$$M_{2HH} = \frac{3}{5}\gamma_H^4\hbar^2 I_H(I_H+1)\sum_j r_{ij}^{-6}, \quad (1.12)$$

$$M_{2HM} = \frac{4}{15}\gamma_H^2\gamma_M^2\hbar^2 I_M(I_M+1)\sum_k r_{ik}^{-6}, \quad (1.13)$$

Соотношения (1.9) – (1.13) легко обобщить на случай нескольких неэквивалентных позиций протонов в решетке и нескольких типов ядер матрицы. Сравнение экспериментальных значений  $M_2$  с рассчитанными значениями для различных моделей структуры позволяет в ряде случаев сделать выбор структурной модели.

До сих пор мы предполагали, что положения ядерных спинов не меняются со временем (случай "жесткой решетки"). Если атомы участвуют в диффузионном или реориентационном движении, то происходит частичное усреднение диполь-дипольных взаимодействий в системе, что приводит к сужению наблюдаемой линии ЯМР (и, соответственно, к уменьшению второго момента). Характерный частотный масштаб атомных перескоков, приводящих к существенному сужению линии, определяется силой диполь-дипольных взаимодействий (величина  $M_2^{1/2}$  в "жесткой решетке"). Когда характерная частота атомных перескоков  $\tau^{-1}$  становится сравнимой с величиной  $M_2^{1/2}$  ( $M_2^{1/2}\tau \approx 1$ ), наблюдается существенное сужение линии; при дальнейшем росте частоты перескоков ширина линии выходит на высокотемпературное плато, определяемое условием  $M_2^{1/2}\tau \ll 1$  [26]. Типичная температурная зависимость наблюдаемой величины второго момента,  $M_2^{obs}$ , в системе с термически активированным атомным движением представлена на рисунке 1.3. Поскольку второй момент является мерой ширины линии ЯМР, качественно аналогичный вид должна иметь и температурная зависимость ширины линии  $\Delta\omega$ . Типичные значения второго момента в "жесткой решетке" для ядер  $^1\text{H}$  в борогидридах металлов

составляют  $\sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$ , и поэтому характерные частоты  $\tau^{-1}$  атомных перескоков, при которых происходит существенное сужение линии ЯМР, составляют  $\sim 10^5 \text{ с}^{-1}$ .



Рисунок 1.3 – Второй момент как функция температуры в твердом теле с термически активированным атомным движением.

Следует отметить разницу в поведении ширины линии ЯМР на высокотемпературном плато для случаев атомной диффузии на далекие расстояния и локального атомного движения (такого как реориентационное или вращательное движение отдельных молекулярных групп). При диффузии на далекие расстояния диполь-дипольное взаимодействие для диффундирующих ядер усредняется до нуля, и соответствующая линия ЯМР сужается до очень малых значений, определяемых величиной неоднородности магнитного поля в объеме образца. При реориентационном (вращательном) движении диполь-дипольное взаимодействие усредняется лишь частично, поскольку при таком движении практически не усредняются взаимодействия между спинами, принадлежащими различным молекулярным группам, т.е. происходит усреднение внутримолекулярного взаимодействия в борогидридах

металлов, а межмолекулярное взаимодействие сохраняется. В этом случае ширина линии на высокотемпературном плато может составлять значительную долю от ширины линии в "жесткой решетке". Таким образом, поведение ширины линии ЯМР на высокотемпературном плато позволяет различить случаи диффузии на далекие расстояния и локального атомного движения. Кроме этого, как будет показано в главах 2-5, ширина линии ЯМР на ядрах водорода может резко или плавно измениться в связи с фазовым переходом или диффузией катионов в борогидридах металлов. Фазовый переход приводит к изменению кристаллической структуры и соответственно вызывает изменение второго момента, а диффузия катионов приводит к усреднению части диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий.

Ядра с  $I > 1/2$  обладают электрическим квадрупольным моментом  $eQ$  (где  $e$  - заряд электрона), который взаимодействует с градиентом локального электрического поля (ГЭП). Компоненты ГЭП определяются как

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (1.14)$$

где  $V$  - потенциал электрического поля вблизи ядра,  $x_i$  - декартовы координаты ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). Поскольку тензор  $V_{ij}$  симметричен, всегда можно выбрать такую систему координат (систему главных осей), в которой только диагональные элементы  $V_{ii}$  отличны от нуля. Потенциал  $V$  должен удовлетворять уравнению Лапласа,  $\nabla^2 V = 0$ , если он создается системой зарядов, расположенных вне ядра. Следовательно, только два из трех элементов  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$  независимы, и тензор ГЭП может быть полностью охарактеризован двумя параметрами:

$$eq \equiv V_{zz}, \quad (1.15)$$

$$\eta \equiv \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (1.16)$$

Оси удобно выбрать таким образом, чтобы  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ ; тогда параметр асимметрии  $\eta$  принимает значения от 0 до 1. Для случая аксиально симметричного окру-

жения исследуемого ядра  $\eta=0$ . Если же ядро занимает позицию с кубической симметрией окружения, то  $V_{xx}=V_{yy}=V_{zz}=0$  (последнее равенство записано с учетом уравнения Лапласа).

Гамильтониан квадрупольного взаимодействия в системе главных осей имеет вид [26]:

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)] . \quad (1.17)$$

Для случая сильных магнитных полей  $H_0$  ( $e^2 q Q / \gamma \hbar H_0 \ll 1$ ) влияние квадрупольного взаимодействия на спектр ЯМР можно учесть по теории возмущений. При этом зеемановский спектр уровней ядерного спина,  $E_m = m \gamma \hbar H_0$  ( $m = -I, -I+1, \dots, I$ ), становится неэквидистантным, что приводит к расщеплению линии ЯМР на  $2I$  линий. При записи спектра ЯМР на фиксированной частоте  $\omega/2\pi$  с разверткой  $H_0$  резонансные значения магнитных полей  $H_m$  (соответствующие переходам  $m \leftrightarrow m-1$ ) с точностью до первого порядка теории возмущений определяются выражением [26]

$$H_m = H_{00} - \frac{1}{2} H_Q (m - \frac{1}{2}) (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi) , \quad (1.18)$$

$$H_Q = \frac{3e^2 q Q}{2\gamma \hbar I(2I-1)} , \quad (1.19)$$

$$H_{00} = \frac{\omega}{\gamma} , \quad (1.20)$$

где  $\theta$  и  $\varphi$  - полярный и азимутальный углы направления магнитного поля  $\mathbf{H}_0$  в системе главных осей тензора ГЭП. В порошковых образцах  $\theta$  и  $\varphi$  могут принимать все значения от 0 до  $\pi$  и от 0 до  $2\pi$ , соответственно. Поэтому интенсивность резонансных линий для каждого перехода  $m \leftrightarrow m-1$  в порошках распределена по достаточно широкому интервалу магнитных полей. Следует отметить, что, несмотря на трудности количественного описания, ГЭП на ядрах является очень чувствительным индикатором изменений локальной структуры. Даже очень малые смещения атомов, окружающих исследуемое ядро, могут привести к изменениям в спектре ЯМР (смотрите, например, главу 3). Изменения ширины линии, наблюдаемые на

ядрах лития и натрия со спинами  $I > 1/2$ , также демонстрируют эффекты, связанные с локальным и диффузионным движениями, фазовыми переходами и особенностями кристаллической структуры. Отметим, что измерения ширины линии ЯМР позволяют получить информацию о параметрах атомного движения в сравнительно небольшом интервале изменений частот атомных перескоков  $\tau^{-1}$ , не превышающем, как правило, двух порядков величины. Проследить за изменением  $\tau^{-1}$  в более широком диапазоне изменений можно при измерении времени спин-решеточной релаксации.

Таким образом, далее рассмотрим связь параметров атомного движения в системах металл-водород с характеристикой, измеряемой методом ЯМР – временем спин-решеточной релаксации,  $T_1$ . Эта величина характеризует время восстановления равновесной разности заселенностей зеемановских уровней системы ядерных спинов,  $n_0$ , после отклонения системы от равновесия:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{T_1}(n - n_0), \quad (1.21)$$

Процесс восстановления обусловлен взаимодействием ядерных спинов с “решеткой”, то есть со всеми степенями свободы, не связанными со спинами. В зависимости от физической природы вещества роль “решетки” могут играть фононы, электроны проводимости, тепловые флуктуации. Время ядерной спин-решеточной релаксации  $T_1$  характеризует процесс восстановления продольной намагниченности системы ядерных спинов  $M_z$  в поле  $\mathbf{H}_0 \parallel Z$  после ее отклонения от равновесного значения. Макроскопическое уравнение, описывающее спин-решеточную релаксацию, имеет вид:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_0), \quad (1.22)$$

где  $M_0$  – равновесная ядерная намагниченность. Согласно (1.22), процесс восстановления продольной намагниченности системы ядерных спинов описывается экс-

понижением зависимости с постоянной времени,  $T_1$  [26, 28]. Величина, обратная  $T_1$ , называется скоростью спин-решеточной релаксации,  $R_1$ . Исследуя температурную зависимость  $R_1(T)$ , можно получить информацию об атомном движении. Подвижность на атомном уровне (например, реориентационное движение групп  $\text{BH}_4$  или диффузия атомов) приводит к зависимости координат спинов от времени в дипольном гамильтониане (1.4) и вызывает флуктуации локальных магнитных полей на ядрах. Если в спектре флуктуирующих полей имеются частоты, близкие к резонансной частоте, то появятся переходы между зеемановскими ядерными уровнями, то есть будет наблюдаться спин-решеточная релаксация макроскопического вектора ядерной намагниченности  $\mathbf{M}$ . Скорость спин-решеточной релаксации ядер водорода (протонов)  $R_1$  в комплексных гидридах в большинстве случаев определяется флуктуациями диполь-дипольного взаимодействия, возникающими при перескоках или диффузии атомов. Кроме вкладов, связанных с движением атомов, в ряде случаев в комплексных гидридах существенную роль могут сыграть другие механизмы релаксации, например, за счет взаимодействия ядерных спинов с парамагнитными центрами  $R_{1p}$  [29]. Наиболее отчетливо вклад этих дополнительных механизмов проявляется в области низких температур, где атомное движение, как правило, “заморожено”. При проведении измерений  $R_1$  в широкой области температур и резонансных частот различные механизмы релаксации в большинстве случаев можно идентифицировать и учесть их вклады.

Для диполь-дипольного взаимодействия скорость спин-решеточной релаксации выражается через спектральные плотности случайно изменяющихся дипольных полей  $J^{(q)}(\omega)$ . Для магнитных дипольных взаимодействий водород-водород Н–Н и водород-металл Н–М скорость спин-решеточной релаксации ядер  $^1\text{H}$  определяется выражением [26, 27]

$$T_{1d}^{-1} = (T_{1d}^{-1})_{HH} + (T_{1d}^{-1})_{HM} = \frac{3}{2} \gamma_H^4 \hbar^2 I_H (I_H + 1) [J_{HH}^{(1)}(\omega_H) + J_{HH}^{(2)}(2\omega_H)] + \gamma_H^2 \gamma_M^2 \hbar^2 I_M (I_M + 1) \left[ \frac{1}{12} J_{HM}^{(0)}(\omega_H - \omega_M) + \frac{3}{2} J_{HM}^{(1)}(\omega_H) + \frac{3}{4} J_{HM}^{(2)}(\omega_H + \omega_M) \right]. \quad (1.23)$$

Здесь  $I_H$  и  $I_M$  – спины,  $\gamma_H$  и  $\gamma_M$  – гиромагнитные отношения,  $\omega_H$  и  $\omega_M$  – резонансные частоты ядер Н и М, соответственно. Спектральные плотности  $J^{(q)}(\omega)$  представляют

собой преобразования Фурье от парных корреляционных функций  $G^{(q)}(t)$  и определяются следующими соотношениями:

$$J^{(q)}(\omega) = 2 \operatorname{Re} \int_0^{\infty} G^{(q)}(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (1.24)$$

$$G^{(q)}(t) = \sum_i \langle F_{ij}^{(q)}(0) F_{ij}^{(q)*}(t) \rangle, \quad (1.25)$$

$$F_{ij}^{(q)}(t) = \frac{d_q Y_{2q}(\Omega_{ij})}{r_{ij}^3}, \quad (1.26)$$

$$d_0^2 = \frac{16\pi}{5}, \quad d_1^2 = \frac{8\pi}{15}, \quad d_2^2 = \frac{32\pi}{15}. \quad (1.27)$$

Угловые скобки в (1.25) обозначают ансамблевое усреднение по всем парам спинов  $i$  и  $j$  (типа НН или НМ для функций  $J_{\text{НН}}^{(q)}(\omega)$  и  $J_{\text{НМ}}^{(q)}(\omega)$ , соответственно);  $\mathbf{r}_{ij}$  – зависящий от времени вектор, соединяющий спины  $i$  и  $j$ ;  $r_{ij}$  и  $\Omega_{ij}$  определяют его модуль и ориентацию относительно постоянного магнитного поля;  $Y_{2q}$  – нормированные сферические функции. Соотношения (1.24) – (1.27) справедливы при  $\Delta\omega_R \tau_d \ll 1$ , где  $\Delta\omega_R$  – ширина линии ЯМР в “жесткой” решетке.

Проблема вычисления скоростей релаксации сводится к определению корреляционных функций  $G^{(q)}(t)$  для конкретного вида атомного движения. Для диффузии водорода в металлах не удастся вычислить  $G^{(q)}(t)$  в аналитическом виде, за исключением ряда предельных случаев. Поэтому приходится использовать результаты численных расчетов или приближенные модели. Простейшая (и широко используемая) модель  $G^{(q)}(t)$  была предложена Бломбергом, Парселлом и Паундом (БПП) [30]. В этой модели предполагается, что  $G^{(q)}(t)$  затухает по экспоненциальному закону,

$$G^{(q)}(t) = G^{(q)}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right), \quad (1.28)$$

где  $\tau_c$  – время корреляции, имеющее смысл среднего времени, за которое диполь-дипольное взаимодействие между двумя спинами существенно изменяется. В этом случае функция спектральной плотности запишется в виде

$$J^{(q)}(\omega) = G^{(q)}(0) \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}. \quad (1.29)$$

Для взаимодействий Н–Н  $\tau_c = \tau_d/2$ , а для взаимодействий Н–М  $\tau_c = \tau_d$ , где  $\tau_d$  – среднее время между последовательными перескоками атома Н. Модель БПП позволяет получить простые аналитические выражения для скоростей релаксации. В частности, для спин-решеточной релаксации в порошковом образце имеем

$$T_{1d}^{-1} = \frac{2}{5} \gamma_H^4 \hbar^2 I_H(I_H + 1) \left[ \frac{\tau_d}{4 + \omega_H^2 \tau_d^2} + \frac{\tau_d}{1 + \omega_H^2 \tau_d^2} \right] \sum_j r_{ij}^{-6} + \frac{2}{15} \gamma_H^2 \gamma_M^2 \hbar^2 I_M(I_M + 1) \left[ \frac{\tau_d}{1 + (1 - \alpha)^2 \omega_H^2 \tau_d^2} + \frac{3\tau_d}{1 + \omega_H^2 \tau_d^2} + \frac{6\tau_d}{1 + (1 + \alpha)^2 \omega_H^2 \tau_d^2} \right] \sum_k r_{ik}^{-6}, \quad (1.30)$$

где  $\alpha = \gamma_M/\gamma_H$ , суммирование по  $j(k)$  ведется по всем спином Н(М), взаимодействующим с выделенным спином  $i$  протона. Для ядра  $^1\text{H}$  (протона) в системе металл-водород необходимо учитывать его взаимодействия с ядрами водорода, локализованными в других междоузлиях (Н–Н), и с ядрами металлической матрицы (Н–М). Для протонов, занимающих эквивалентные позиции в кристаллической решетке, выражение для второго момента в порошковом образце имеет вид [26], представленный формулами (1.9)-(1.11). Соотношения (1.10) и (1.11) легко обобщить на случаи нескольких неэквивалентных позиций протонов в решетке и нескольких типов ядер матрицы. Сравнивая значение  $M_2$ , полученное экспериментально, с рассчитанным вторым моментом для различных моделей локализации протонов в решетке, можно выбрать ту или иную структуру водородной подрешетки, достаточно убедительно описывающую набор экспериментальных фактов. Этот метод особенно важен для определения типа упорядочения водорода, когда тип упорядочения не выявляется в обычных экспериментах по дифракции рентгеновских лучей. Если ввести безразмерный параметр  $y = \omega_H \tau_d$  и учесть выражения для второго момента линии ЯМР  $^1\text{H}$

в “жесткой” решетке за счет диполь-дипольных взаимодействий Н–Н (1.10) и Н–М (1.11), то соотношение (1.30) можно переписать как

$$T_{1d}^{-1} = (T_{1d}^{-1})_{HH} + (T_{1d}^{-1})_{HM} = \frac{4M_{2HH}}{3\omega_H} \left[ \frac{y}{4+y^2} + \frac{y}{1+y^2} \right] + \frac{M_{2HM}}{2\omega_H} \left[ \frac{y}{1+(1-\alpha)^2 y^2} + \frac{3y}{1+y^2} + \frac{6y}{1+(1+\alpha)^2 y^2} \right]. \quad (1.31)$$

Оба вклада в скорость спин-решеточной релаксации,  $(T_{1d}^{-1})_{HH}$  и  $(T_{1d}^{-1})_{HM}$ , имеют максимум вблизи  $y \approx 1$ . Скорость релаксации в максимуме пропорциональна вкладу соответствующих взаимодействий во второй момент и обратно пропорциональна резонансной частоте  $\omega_H$ . Для обоих вкладов асимптотическое поведение скорости релаксации в пределах быстрой ( $y \ll 1$ ) и медленной ( $y \gg 1$ ) диффузии имеет вид:

$$T_{1d}^{-1} \propto \tau_d, \quad y \ll 1, \quad (1.32)$$

$$T_{1d}^{-1} \propto \omega_H^{-2} \tau_d^{-1}, \quad y \gg 1. \quad (1.33)$$

Если  $\tau_d$  изменяется с температурой по закону Аррениуса,

$$\tau_d = \tau_{d0} \exp(E_a/k_B T), \quad (1.34)$$

то зависимость  $\ln T_{1d}^{-1}$  от  $T^{-1}$  должна быть линейной в пределах быстрой и медленной диффузии с наклоном, равным  $E_a/k_B$  и  $-E_a/k_B$ , соответственно. Таким образом, энергия активации диффузионного движения  $E_a$  может быть определена по температурной зависимости  $T_{1d}^{-1}$  в пределах быстрой и медленной диффузии. Температурная зависимость  $T_{1d}^{-1}$  в модели БПП при изменении  $\tau_d$  по закону (1.34) схематически показана на рисунке 1.4.

Модель БПП, первоначально предложенная для описания релаксации ядерных спинов в жидкостях, не учитывает наличия кристаллической решетки. Поэтому можно ожидать, что использование данной модели для диффузии водорода в металлах приводит к потере части микроскопической информации. В работе

Торри [31] была предложена методика расчета корреляционных функций  $G^{(q)}(t)$  для различных типов решеток в приближении изотропной диффузии.

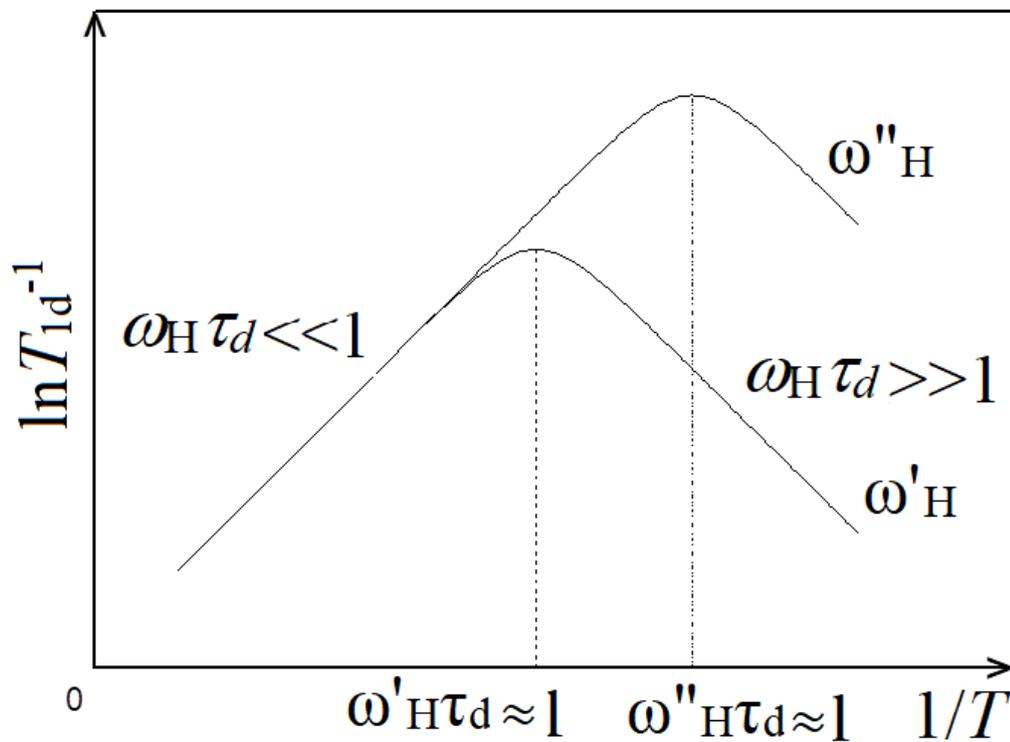


Рисунок 1.4 – Зависимость логарифма скорости спин-решеточной релаксации протонов от обратной температуры в модели БПП для двух резонансных частот, причем  $\omega'_H > \omega''_H$ .

Дальнейшее развитие теории релаксации ядерных спинов за счет трансляционной диффузии [32-35] связано с отказом от приближения изотропной диффузии, учетом корреляций в расположении диффундирующих атомов и совершенствованием вычислительных методов. Результаты расчета  $G^{(q)}(t)$  и  $J^{(q)}(\omega)$  в этих работах получены в численном виде; аналитические выражения удастся получить лишь в пределах быстрой и медленной диффузии. Если рассматривать поведение  $T_{1d}^{-1}$  в поликристаллических образцах с кубической решеткой, то результаты [32-35] не слишком сильно отличаются от предсказаний модели БПП. Асимптотическое поведение  $T_{1d}^{-1}$  в пределах быстрой и медленной диффузии имеет тот же функциональный вид

(1.32), (1.33), но максимум  $T_{1d}^{-1}$  оказывается более пологим, и выход на асимптотику происходит медленнее, чем в модели БПП. Величина  $T_{1d}^{-1}$  в максимуме практически совпадает с результатом БПП, хотя значения  $u$ , при которых реализуется максимум, могут отличаться от предсказаний БПП в 1.5–2 раза. Таким образом, обработка экспериментальных данных по модели БПП, в принципе, позволяет получить правильные значения энергии активации  $E_a$ , но не может претендовать на точное определение абсолютных значений  $\tau_d$ .

Для ядер, обладающих квадрупольным моментом, существенный вклад в скорость спин-решеточной релаксации может давать электрическое квадрупольное взаимодействие, модулированное атомным движением. В общем случае релаксация за счет квадрупольного взаимодействия не описывается одной экспонентой. Одноэкспоненциальная релаксация ожидается для  $I=1$ , а также для системы ядерных спинов с  $I>1$ , характеризуемой спиновой температурой. В этих случаях квадрупольный вклад в скорость спин-решеточной релаксации может быть записан в виде [36]

$$T_{1Q}^{-1} = \frac{(2I+3)(eQ)^2}{40I^2(2I-1)\hbar^2} [J_Q^{(1)}(\omega_0) + 4J_Q^{(2)}(2\omega_0)], \quad (1.35)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $eQ$  – квадрупольный момент исследуемых ядер,  $\omega_0$  – их резонансная частота,  $J_Q^{(q)}(\omega)$  – функции спектральной плотности для флуктуирующих градиентов электрического поля.

Информацию о подвижности атомов водорода можно получить также из измерений времени спин-решеточной релаксации ядер матрицы. В этом случае релаксация связана с флуктуирующими дипольными полями и градиентами электрического поля, создаваемыми диффундирующими атомами H на ядрах матрицы. Флуктуации квадрупольного взаимодействия связаны с изменением ориентации главной оси тензора ГЭП при перескоках атомов из одного междоузлия в другое. Соответствующее время корреляции совпадает с  $\tau_d$ , и поведение  $T_{1Q}^{-1}$  аналогично

поведению  $(T_{1d}^{-1})_{\text{нм}}$ . В этом случае квадрупольный вклад в скорость спин-решеточной релаксации может быть записан в виде [26]

$$T_{1Q}^{-1} = \frac{2\pi^2 \langle v_Q^2 \rangle}{15\omega_0} \left[ \frac{y}{1+y^2} + \frac{4y}{1+4y^2} \right], \quad (1.36)$$

где  $y = \omega_0 \tau_d$ , а параметр квадрупольного взаимодействия  $v_Q$  определяется как

$$v_Q = \frac{3e^2 q Q}{2hI(2I-1)} \quad (1.37)$$

где  $eq$  – максимальная компонента тензора ГЭП в месте расположения ядра. В уравнении (1.36)  $\langle v_Q^2 \rangle$  – это среднеквадратичное значение флуктуирующей части  $v_Q$ .

Для ядер с  $I_M > 1/2$  доминирующим механизмом релаксации, как правило, является квадрупольный механизм. Однако, в некоторых системах значения ГЭП в центрах междоузлий для атомов металла равняются нулю из-за высокой локальной симметрии междоузлий. Примерами могут служить октаэдрические и тетраэдрические междоузлия в ГЦК решетке. Как и для диполь-дипольного взаимодействия, изучение температурной зависимости  $T_{1Q}^{-1}$  для квадрупольных ядер матрицы позволяет определить  $E_a$ ; точные же оценки абсолютной величины  $\tau_d$  требуют сопоставления с результатами детальных расчетов корреляционных функций. Однако частотная зависимость функций спектральной плотности  $J_Q^{(q)}(\omega)$  должна быть такой же, как для соответствующих дипольных функций. Таким образом, можно ожидать, что частотные и температурные зависимости  $T_{1Q}^{-1}$  аналогичны соответствующим зависимостям для дипольных вкладов в скорость релаксации.

Для многих исследованных комплексных гидридов (включая гидриды сплавов и интерметаллических соединений) были обнаружены значительные отклонения от предсказаний моделей БПП или Торри с аррениусовской зависимостью  $\tau_d$ . Эти отклонения проявляются в асимметрии экспериментальной зависимости  $\ln T_{1d}^{-1}$  от  $T^{-1}$ , причем наклон низкотемпературной ветви этой зависимости оказывается существенно меньше наклона высокотемпературной ветви. Кроме того, частотная

зависимость  $T_{1d}^{-1}$  в низкотемпературном пределе оказывается значительно слабее, чем  $\omega_H^{-2}$ . Выяснение причин подобного поведения имеет большое значение для интерпретации экспериментальных данных. В системах с набором неэквивалентных междоузлий для атомов водорода можно ожидать распределения частот перескоков ( $\tau^1$ ). Распределение  $\tau_d$  часто удобнее представить через распределение энергий активации  $g(E_a)$  с использованием соотношения Аррениуса (1.34) [37]. В этом случае измеряемое значение  $T_{1d}^{-1}$  запишется в виде

$$T_{1d}^{-1} = \int T_{1d}^{-1}(E_a) g(E_a) dE_a, \quad (1.38)$$

где величина  $T_{1d}^{-1}(E_a)$  при заданной температуре определяется из уравнений (1.31) и (1.34). Влияние распределения  $E_a$  на вид температурной зависимости  $T_{1d}^{-1}$  иллюстрирует рисунок 1.5. Для модельных расчетов на основе уравнений (1.38), (1.31) и (1.34) использована гауссова форма распределения  $g(E_a)$ ; все параметры, за исключением ширины распределения  $\Delta E_a$ , одинаковы для трех кривых. Видно, что при увеличении  $\Delta E_a$  растет асимметрия зависимости  $\ln T_{1d}^{-1}$  от  $T^{-1}$ . Кроме того, при наличии распределения  $g(E_a)$  частотная зависимость  $T_{1d}^{-1}$  в пределе медленного движения оказывается слабее, чем  $\omega_H^{-2}$ , а частотная зависимость максимального значения  $T_{1d}^{-1}$  - слабее, чем  $\omega_H^{-1}$ . Сдвиг максимума  $T_{1d}^{-1}$  по температуре при увеличении  $\Delta E_a$  практически отсутствует, однако величина  $T_{1d}^{-1}$  в максимуме уменьшается.

Для ряда комплексных гидридов отклонения от “классического” поведения  $T_{1d}^{-1}$  не удастся объяснить даже при введении распределения  $g(E_a)$ , центрированного на некотором значении  $\bar{E}_a$ . Кроме того, подобные отклонения наблюдали и для некоторых гидридов с упорядоченной водородной подрешеткой и составом, близким к стехиометрическому составу [38]; в этом случае трудно обосновать возможность существования непрерывного распределения  $E_a$ . Альтернативная модель

предполагает сосуществование двух типов движения атомов водорода с сильно различающимися частотными масштабами  $\tau_d^{-1}$  и  $\tau_l^{-1}$ .

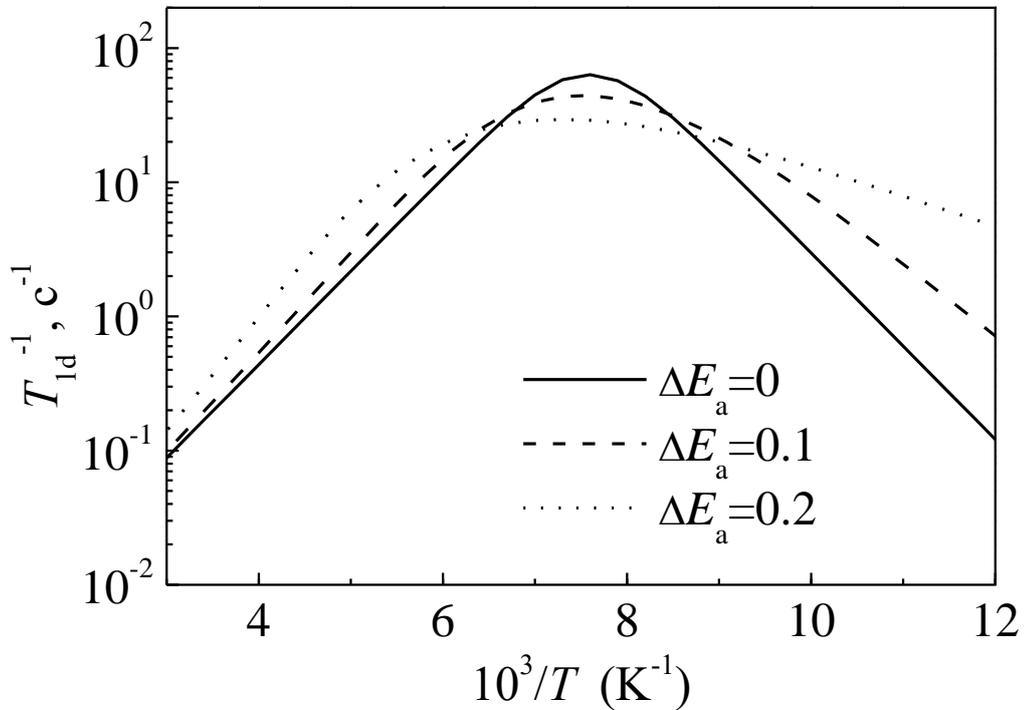


Рисунок 1.5 – Поведение дипольного вклада в скорость спин-решёточной релаксации протонов,  $T_{1d}^{-1}$ , в модели БПП с гауссовым распределением энергий активации. За исключением ширины распределения,  $\Delta E_a$ , параметры для трёх представленных кривых одинаковы.

На языке функций распределения это соответствует двухпиковому распределению частот перескоков. Два частотных масштаба перескока атомов водорода могут приводить к появлению двух максимумов скорости спин-решеточной релаксации в зависимости от температуры [39, 40]. Если  $\tau_l^{-1} \gg \tau_d^{-1}$ , то высокотемпературный максимум соответствует условию  $\omega_H \tau_d \approx 1$ , а низкотемпературный максимум – условию  $\omega_H \tau_l \approx 1$ . На рисунке 1.6 представлена характерная зависимость  $\tau_d^{-1}$  и  $\tau_l^{-1}$  от обратной температуры и условия наблюдения максимумов  $T_{1d}^{-1}$ .

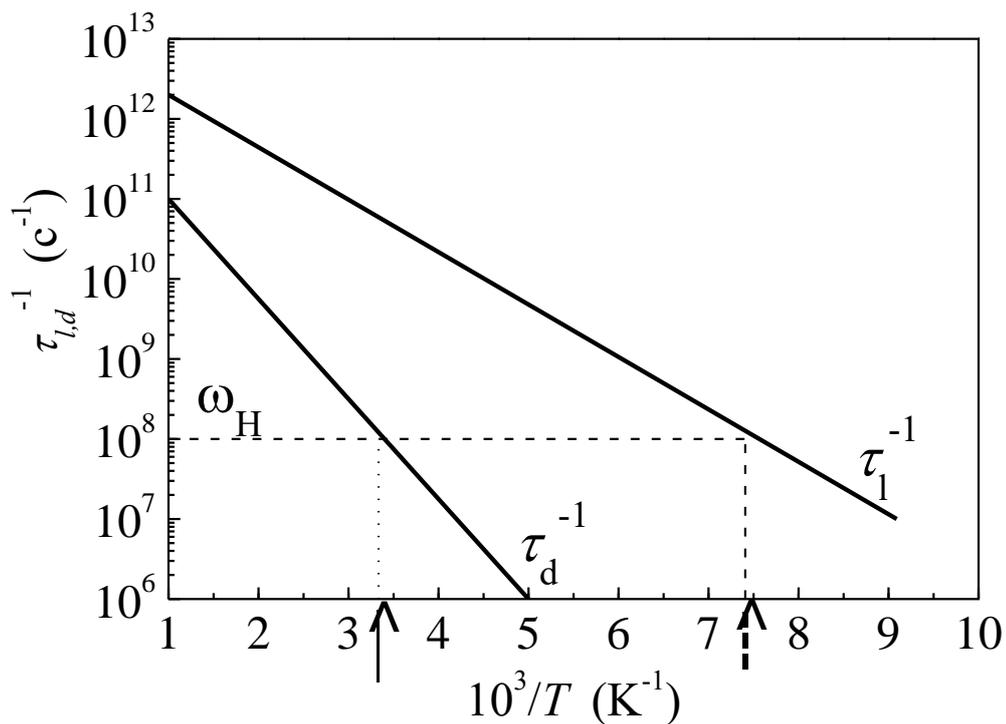


Рисунок 1.6 – Схематичное представление двух частотных масштабов перескоков атомов водорода. Сплошная стрелка – температура, соответствующая высокотемпературному максимуму скорости спин-решеточной релаксации, штриховая стрелка – температура, соответствующая низкотемпературному максимуму скорости спин-решеточной релаксации.

Высокотемпературный максимум обычно связан с диффузией водорода на большие расстояния, а низкотемпературный пик – с локальным движением атомов водорода. В этом случае вклады в скорость релаксации от двух типов движения можно считать аддитивными и провести независимый анализ высокотемпературного и низкотемпературного максимумов скорости спин-решеточной релаксации. Как видно из рисунка 1.6, методом ЯМР на ларморовской частоте  $\omega_H$  можно зондировать два типа движения атомов водорода при разных температурах. Для того чтобы зарегистрировать два частотных масштаба перескоков атомов H при одной температуре, необходимо провести исследования разными методами, например, ЯМР и методом квазиупругого рассеяния нейтронов (КУРН) [41].

Для случая локального движения атомов водорода (реализуется, например, при реориентациях тетраэдрических групп  $\text{BH}_4$  в борогидридах) корреляционные функции  $G(q)(t)$  для диполь-дипольного взаимодействия, как правило, удается вычислить аналитически [26]. Результирующие выражения для  $R_{1d}$  совпадают по форме с (1.31); однако вместо полных значений вторых моментов  $M_{2\text{HH}}$  и  $M_{2\text{HH}}$  следует использовать величины  $\Delta M_{2\text{HH}}$  и  $\Delta M_{2\text{HH}}$  – части соответствующих вторых моментов, которые модулируются при данном локальном типе движения. Эта особенность обусловлена тем, что, как отмечалось выше, локальное движение атомов водорода приводит лишь к частичному усреднению диполь-дипольного взаимодействия. Для ряда комплексных гидридов наблюдаются реориентационные движения групп  $\text{BH}_4$ , принимающие участие в нескольких типах движения со слабо различающимися масштабами частоты. В этом случае измеренные температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации необходимо аппроксимировать с учетом различных типов движения. Мы будем использовать подстрочный индекс  $i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), чтобы обозначить типы движения. Для движения, характеризуемого прыжковой частотой  $\tau_i^{-1}$ , скорость спин-решеточной релаксации на протонах определяется суммой вкладов, обусловленных диполь-дипольными взаимодействиями  $\text{H} - \text{B}$  и  $\text{H} - \text{H}$

$$R_{i1} = \frac{\Delta M_{\text{HB}i}\tau_i}{2} \left[ \frac{1}{1 + (\omega_{\text{H}} - \omega_{\text{B}})^2 \tau_i^2} + \frac{3}{1 + \omega_{\text{H}}^2 \tau_i^2} + \frac{6}{1 + (\omega_{\text{H}} + \omega_{\text{B}})^2 \tau_i^2} \right] + \frac{4\Delta M_{\text{HH}i}\tau_i}{3} \left[ \frac{1}{4 + \omega_{\text{H}}^2 \tau_i^2} + \frac{1}{1 + \omega_{\text{H}}^2 \tau_i^2} \right], \quad (1.39)$$

где  $\omega_{\text{H}}$  и  $\omega_{\text{B}}$  – резонансные частоты  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$ , соответственно,  $\Delta M_{\text{HB}i}$  и  $\Delta M_{\text{HH}i}$  – части дипольного второго момента, обусловленного  $\text{H} - \text{B}$  и  $\text{H} - \text{H}$  взаимодействиями, при флуктуации  $i$ -того типа движения. Предполагается, что для каждого типа движения температурная зависимость  $\tau_i^{-1}$  подчиняется закону Аррениуса (1.34) и

$$R_1^{\text{H}} = \sum_i R_{i1}^{\text{H}}. \quad (1.40)$$

Необходимо отметить, что общие особенности поведения скоростей релаксации на квадрупольных ядрах, например, на ядре  $^{11}\text{B}$ , похожи на поведение скоростей релаксации протонов. В частности, модель с несколькими сосуществующими

типами вращательного движения тетраэдров  $\text{ВН}_4$  может быть применима к данным на  $^{11}\text{В}$ . Поскольку ядра  $^{11}\text{В}$  в отличие от протонов обладают ненулевыми квадрупольными моментами, можно ожидать, что взаимодействие между ядерными квадрупольными моментами и флуктуирующими локальными градиентами электрического поля [26] вносят вклад в скорость релаксации на ядре  $^{11}\text{В}$  (дополнительно к диполь-дипольному взаимодействию  $\text{В} - \text{Н}$ ). Таким образом, для движения, характеризуемого частотой прыжка  $\tau_i^{-1}$ , скорость спин-решеточной релаксации  $^{11}\text{В}$  может быть выражена как сумма квадрупольных и дипольных членов,

$$R_{1i} = \Delta M_{Qi} \tau_i \left[ \frac{1}{1 + \omega_B^2 \tau_i^2} + \frac{4}{1 + 4\omega_B^2 \tau_i^2} \right] + \frac{\Delta M_{\text{ВН}i} \tau_i}{2} \left[ \frac{1}{1 + (\omega_B - \omega_H)^2 \tau_i^2} + \frac{3}{1 + \omega_B^2 \tau_i^2} + \frac{6}{1 + (\omega_B + \omega_H)^2 \tau_i^2} \right], \quad (1.41)$$

где параметр амплитуды  $\Delta M_{Qi}$  пропорционален квадрату квадрупольного момента  $^{11}\text{В}$  и квадрату флуктуирующей части градиента электрического поля на позициях  $^{11}\text{В}$ , обусловленной движением  $i$ -го типа.

## 2 Атомное движение в борогидридах лития, магния и иттрия

### 2.1 Реориентационное движение анионов и фазовый переход в $\text{LiBH}_4$

Структура  $\text{LiBH}_4$  была исследована рентгеновской дифракцией на синхротроне [42, 43, 44] а также нейтронной дифракцией [45]. В результате этих исследований было выяснено, что при низкой температуре  $\text{LiBH}_4$  имеет орторомбическую структуру и претерпевает фазовый переход первого рода в гексагональную структуру при  $T_0 \approx 381$  К. Этот фазовый переход был также зарегистрирован методами Рамановского рассеяния [46, 47] и калориметрией [48]. Было обнаружено, что переход сопровождается увеличением электрической проводимости на три порядка величины [4], и поэтому высокотемпературная фаза  $\text{LiBH}_4$  может рассматриваться как суперионный проводник Li. Это заключение подкрепляется результатами ЯМР исследований на ядре  ${}^7\text{Li}$  для гексагональной фазы  $\text{LiBH}_4$  [4]. Согласно дифракционным данным [43] фазовый переход при  $T_0$  сопровождается высокоанизотропным расширением решетки и отрицательным изменением объема. В работе [43] подтверждается, что высокотемпературная фаза стабилизируется изотропным беспорядком тетраэдра  $\text{BH}_4$ .

В проведенной нами исследовательской работе [49], образец  $\text{LiBH}_4$  99% чистоты был закуплен в Sigma-Aldrich и использован без дополнительной очистки. Рентгенодифракционный анализ, проведенный при комнатной температуре, показал наличие одной фазы  $\text{LiBH}_4$ , и дифракционные пики от примеси не были детектированы. Для ЯМР измерений порошкообразный образец был запаян в стеклянную ампулу в атмосфере аргона. ЯМР измерения были выполнены на модернизированном импульсном спектрометре на частотах  $\omega/2\pi = 14, 23.8$  и  $90$  МГц (для  ${}^1\text{H}$ ) и  $14, 28$  МГц (для  ${}^{11}\text{B}$ ). Резонансная ячейка с образцом была помещена в Оксфордский криостат с непрерывной продувкой азотом, используемый для охлаждения об-

разца. Предыдущие ЯМР исследования динамики  $\text{BH}_4$  в  $\text{LiBH}_4$  включают измерения спин-решеточной релаксации на протонах ( $^1\text{H}$ ) [50] и измерения спин-решеточной релаксации  $^2\text{D}$  и  $^{11}\text{B}$  для  $\text{LiBH}_4(\text{D}_4)$  [51]. В работе [50] ЯМР исследования были выполнены на одной частоте (19 МГц) и в температурном диапазоне 107-375 К, т.е. только для низкотемпературной фазы. Экспериментальные результаты для  $\text{LiBH}_4$  [50] были объяснены на основе двух неэквивалентных типов тетраэдров  $\text{BH}_4$ , но это заключение не поддерживается структурными данными [42-45] и данными Рамановского рассеяния [46, 52].

Температурные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации (ССРР),  $R_1$ , измеренные на трех резонансных частотах для  $\text{LiBH}_4$  в низкотемпературной фазе [49], показаны на рисунке 2.1. Общие особенности наблюдаемого поведения  $R_1$  характерны для механизма ядерного диполь-дипольного взаимодействия, модулированного термически активированным атомным движением [26]. Наблюдаемое поведение  $R_1$  от  $T^{-1}$  (рисунок 2.1) может быть описано линейными функциями в широком диапазоне  $R_1$  (примерно два порядка), однако высокотемпературный склон оказывается круче, чем низкотемпературный склон. Эта особенность данных  $R_1$  для  $\text{LiBH}_4$  была также отмечена Tsang и Farrar [50]. В некоторых случаях асимметрия графика логарифма  $R_1$  от  $T^{-1}$  может быть объяснена моделью с непрерывным распределением частот перескоков  $\tau^{-1}$  [37, 38]. Однако такая модель должна привести к изменениям в частотной зависимости  $R_1$ , которая становится слабее, чем  $\omega^2$  в пределе медленного движения [37, 38, 53]. Так как в нашем случае частотная зависимость  $R_1$  на низкотемпературном склоне пика ССРР хорошо описывается зависимостью  $\omega^2$ , то мы можем не использовать модель с непрерывным распределением частот перескоков. Более того, на рисунке 2.1 можно заметить точку перегиба вблизи температуры 180 К, что дает основание использовать суперпозицию двух пиков с различными наклонами для аппроксимации температурной зависимости  $R_1$ . В работе [50] выдвинуто предположение, что в  $\text{LiBH}_4$  существует два неэквивалентных типа тетраэдров  $\text{BH}_4$ , которые вращаются с разными частотами.

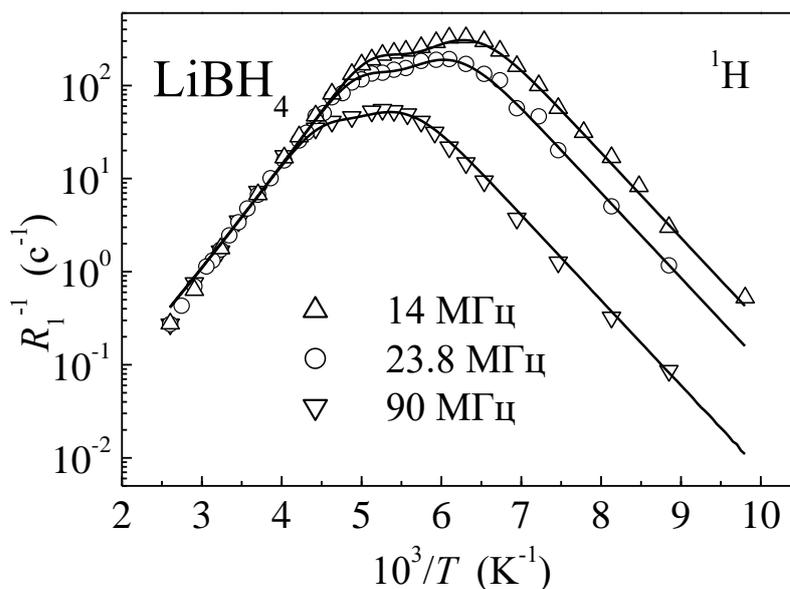


Рисунок 2.1 – ССРР, измеренные на частотах 14, 23.8 и 90 МГц, в зависимости от обратной температуры для орторомбической фазы  $\text{LiBH}_4$ . Сплошные кривые – это одновременные аппроксимации моделью на основе уравнений (1.39), (1.40), (1.34).

Наше объяснение данных по ССРР для низкотемпературной фазы  $\text{LiBH}_4$  основано на предположении, что каждый тетраэдр  $\text{BH}_4$  принимает участие в двух типах вращательного движения, которые имеют различные частоты (более вероятно, что это прыжковые вращения вокруг оси второго и третьего порядка). Мы будем использовать подстрочный индекс  $i$  ( $i = 1, 2$ ), чтобы обозначить два типа движения, предполагая, что  $i = 1$  относится к более быстрому движению, т.е. дает подъем пика ССРР при низкой температуре. Для того чтобы оценить величину диполь-дипольных взаимодействий  $^1\text{H} - ^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  и  $^1\text{H} - ^7\text{Li}$ , мы вычислили соответствующие вклады во второй момент жесткой решетки линии ЯМР на протонах, основываясь на рентгенодифракционных данных [43] для низкотемпературной фазы, учитывая межъядерные расстояния до 4 Å. Нами получены следующие вклады во второй момент «жесткой решетки»  $M_{\text{HB}}^R = 1.36 \times 10^{10} \text{ c}^{-2}$ ,  $M_{\text{HH}}^R = 1.59 \times 10^{10} \text{ c}^{-2}$  и  $M_{\text{HLi}}^R = 2.01 \times 10^9 \text{ c}^{-2}$ . Таким образом, взаимодействия Н – В и Н – Н имеют примерно одинаковые значения, тогда как взаимодействия Н – Li на порядок величины слабее. Для движения,

характеризуемого прыжковой частотой  $\tau_i^{-1}$ , ССРР на протонах определяется суммой вкладов, обусловленных диполь-дипольными взаимодействиями Н – В и Н – Н (1.39), (1.40), (1.34). Параметрами этой модели являются  $\Delta M_{HBi}$ ,  $\Delta M_{HHi}$ ,  $\tau_{0i}$  и  $E_{ai}$ . Эти параметры изменяются, чтобы найти наилучшую аппроксимацию данных  $R_1(T)$  на трех резонансных частотах одновременно. Так как члены Н – В и Н – Н в уравнении (1.39) показывают приблизительно такую же температурную и частотную зависимости, то практически невозможно определить параметры амплитуды  $\Delta M_{HBi}$  и  $\Delta M_{HHi}$  независимо из аппроксимаций. Следовательно, мы предполагаем, что отношение  $\Delta M_{HBi} / \Delta M_{HHi}$  приблизительно такое же, как для соответствующих вкладов в дипольный второй момент «жесткой решетки».

Результаты одновременной аппроксимации на основе уравнений (1.39), (1.40), (1.34) показаны сплошными линиями на рисунке 2.1. Как видно из рисунка, эта модель дает хорошее описание экспериментальных данных на трех резонансных частотах. В результате аппроксимации получены следующие параметры амплитуды:  $\Delta M_{HB1} = 8.2 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$ ,  $\Delta M_{HH1} = 9.6 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$ ,  $\Delta M_{HB2} = 4.0 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$  и  $\Delta M_{HH2} = 4.6 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$ ; и параметры, соответствующие движению:  $\tau_{01} = (1.9 \pm 0.1) \times 10^{-14} \text{ с}$ ,  $E_{a1} = 0.182 \pm 0.003 \text{ эВ}$ ,  $\tau_{02} = (3.1 \pm 0.2) \times 10^{-15} \text{ с}$ ,  $E_{a2} = 0.251 \pm 0.004 \text{ эВ}$ . Энергии активации, представленные в работе [50], в наших обозначениях равны  $E_{a1} = 0.17 \pm 0.01 \text{ эВ}$  и  $E_{a2} = 0.21 \pm 0.01 \text{ эВ}$ . В то время как для  $E_{a1}$  наблюдается удовлетворительное согласие, однако наше значение  $E_{a2}$  превосходит значение, полученное в работе [50]. Нужно отметить, что в отличие от работы [50], наш анализ основан на данных для трех резонансных частот и включает более широкий диапазон значений  $R_1$ , чем в работе [50]. Более того, как будет показано ниже, значения  $E_{a1}$  и  $E_{a2}$ , полученные из нашего анализа ССРР протонов, очень близки к значениям, которые описывают поведение спин-решеточной релаксации (СРР) на ядрах  $^{11}\text{В}$  для низкотемпературной фазы  $\text{LiBH}_4$ . Для изолированных тетраэдров  $\text{ВН}_4$  можно оценить части дипольного второго момента, обусловленные взаимодействиями Н – В и Н – Н, которые вызваны реориентациями вокруг осей второго и третьего порядков. Используя выражения, выведенные в работе [54], мы получим  $\Delta M_{HB}^{2f} = 8.4 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$  и  $\Delta M_{HH}^{2f} = 5.6 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$  для

реориентаций вокруг оси второго порядка. Аналогичный подход для реориентаций вокруг оси третьего порядка дает  $\Delta M_{HB}^{3f} = 8.3 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$  и  $\Delta M_{HH}^{3f} = 8.5 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$ . Эти значения имеют такой же порядок величины, как значения, полученные из аппроксимации  $R_1$  на протонах. Однако такие оценки трудно использовать для идентификации типа реориентаций, соответствующие каждому пику  $R_1$ . Чтобы решить эту проблему, требуются прямые методы исследований, например, квазиупругое рассеяние нейтронов.

Температурные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации  $^{11}\text{B}$ , измеренные на двух резонансных частотах для низкотемпературной фазы  $\text{LiBH}_4$ , показаны на рисунке 2.2.

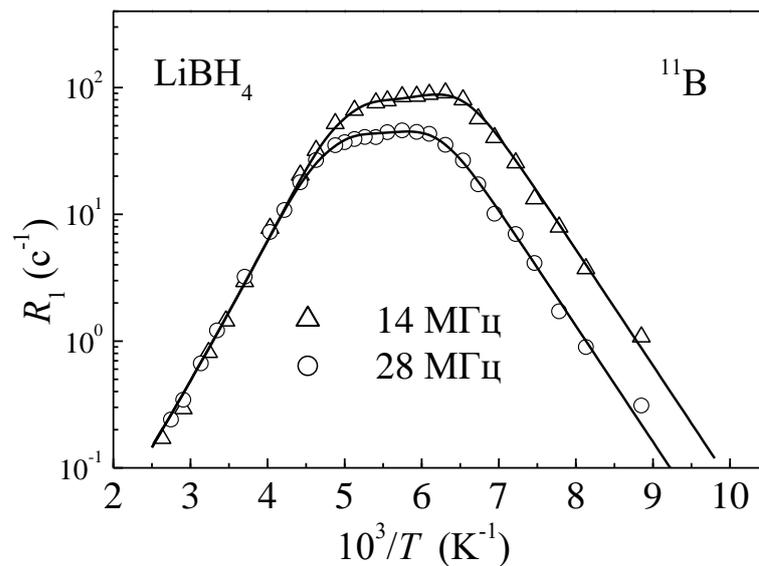


Рисунок 2.2 – ССРР  $^{11}\text{B}$ , измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для орторомбической фазы  $\text{LiBH}_4$  в зависимости от обратной температуры. Сплошные линии показывают одновременную аппроксимацию экспериментальных данных моделью на основе уравнений (1.41), (1.34), (1.40).

Сравнение рисунков 2.1 и 2.2 показывает, что общие особенности поведения скоростей релаксации  $^{11}\text{B}$  похожи на поведение скоростей релаксации протонов. В частности, модель с двумя сосуществующими типами вращательного движения

тетраэдров  $\text{BH}_4$  может быть применима к данным на  $^{11}\text{B}$ . Так как в отличие от протонов ядра  $^{11}\text{B}$  обладают ненулевыми квадрупольными моментами, то можно ожидать, что взаимодействие между ядерными квадрупольными моментами и флуктуирующими локальными градиентами электрического поля [26] вносят вклад в скорость релаксации на ядре  $^{11}\text{B}$  (дополнительно к диполь-дипольному взаимодействию В – Н). Таким образом, для движения, характеризуемого частотой прыжка  $\tau_i^{-1}$ , скорость спин-решеточной релаксации  $^{11}\text{B}$  может быть выражена как сумма квадрупольных и дипольных членов (1.41). Так же как для уравнения (1.39), два члена в уравнении (1.41) имеют такие же температурные и частотные зависимости, и поэтому практически невозможно независимо определить амплитудные параметры  $\Delta M_{Qi}$  и  $\Delta M_{BHi}$  при аппроксимации. Сравнение данных скорости СРР  $^{11}\text{B}$  для  $\text{LiBH}_4$  и  $\text{LiBD}_4$  [51] показывает, что квадрупольный вклад в амплитуду пика  $R_1$  для  $\text{LiBH}_4$  не превосходит 10%. Действительно, квадрупольный вклад в скорость спин-решеточной релаксации  $^{11}\text{B}$  должен быть такой же, как для  $\text{LiBH}_4$ , так и для  $\text{LiBD}_4$  (поскольку только флуктуации заряда важны для квадрупольного механизма релаксации), тогда как максимальное значение  $R_1$  для  $^{11}\text{B}$  в  $\text{LiBH}_4$  превосходит это же значение в  $\text{LiBD}_4$  [51] приблизительно в десять раз. На основании этих рассуждений мы зафиксировали параметры  $\Delta M_{Qi}$  к значениям, дающим приблизительно 10% соответствующих амплитуд пиков  $R_{1i}$ . Такая процедура не влияет на значения энергии активации  $E_{ai}$ , полученной из аппроксимации. Снова мы находим параметры, дающие самую лучшую аппроксимацию данных  $R_1(T)$  на двух резонансных частотах одновременно. Результаты одновременной аппроксимации на основе уравнений (1.41), (1.34), (1.40) показаны сплошными линиями на рисунке 2.2. В результате аппроксимации получены параметры амплитуды:  $\Delta M_{Q1} = 1.0 \times 10^9 \text{ c}^{-2}$ ,  $\Delta M_{BH1} = 5.8 \times 10^9 \text{ c}^{-2}$ ,  $\Delta M_{Q2} = 5.1 \times 10^8 \text{ c}^{-2}$  и  $\Delta M_{BH2} = 3.0 \times 10^9 \text{ c}^{-2}$  и параметры подвижности:  $\tau_{01} = (1.5 \pm 0.1) \times 10^{-14} \text{ c}$ ,  $E_{a1} = 0.182 \pm 0.003 \text{ эВ}$ ,  $\tau_{02} = (1.6 \pm 0.1) \times 10^{-15} \text{ c}$  и  $E_{a2} = 0.256 \pm 0.003 \text{ эВ}$ . Отметим, что эти значения  $E_{a1}$  и  $E_{a2}$  очень близки к соответствующим значениям, выведенным из анализа скоростей релаксации на протонах. Для сравнения, значение единственной энергии активации, полученной из данных спин-решеточной ре-

лаксации  $^{11}\text{B}$  в работе [51], составляет 0.21 эВ. Однако эта оценка основана на данных в ограниченном температурном интервале 220 – 330 К. Наш анализ основан на экспериментальных данных на двух резонансных частотах и включает более широкие интервалы температур и  $R_1$ .

Отметим, что ССРР  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$  для орторомбической фазы  $\text{LiBH}_4$ , как ожидали, имеют два типа независимых термически активированных перескоков. Мы не обнаружили какой-либо корреляции между  $R_1(T)$  и аномальным расширением решетки, наблюдаемым с помощью дифракции [43]; ни выше 300 К, где параметр решетки  $b$  имеет сильное отрицательное температурное расширение, ни ниже 150 К, где параметр решетки  $a$  увеличивается при охлаждении. Следовательно, аномалии в температурном расширении не связаны с вращательным движением тетраэдров  $\text{BH}_4$ .

Поведение ССРР  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$  ниже и выше температуры структурного фазового перехода для  $\text{LiBH}_4$  показано на рисунках 2.3 и 2.4. Как можно увидеть из рисунков, переход из низкотемпературной орторомбической фазы в высокотемпературную гексагональную фазу приводит к резкому увеличению скоростей релаксации как на  $^1\text{H}$ , так и на  $^{11}\text{B}$ . Согласно нашим данным, переход происходит в диапазоне 381 – 384 К. Скорость релаксации на ядре  $^{11}\text{B}$ , по данным работы [51], показывает намного более широкий диапазон перехода (порядка 20 К). Это предполагает существование большого температурного градиента в объеме образца в ранних экспериментах [51]. Самой интересной особенностью наших данных по скорости релаксации для высокотемпературной фазы  $\text{LiBH}_4$  является появление четкой частотной зависимости  $R_1$  как для  $^1\text{H}$ , так и для  $^{11}\text{B}$  (рисунки 2.3 и 2.4). Отметим, что для низкотемпературной фазы в температурном интервале 230 – 380 К скорость СРР становится частотно независимой, так как частоты прыжков  $\tau_i^{-1}$  в этом диапазоне становятся много выше, чем резонансные частоты ( $\omega\tau_i \ll 1$ ). Повторное появление частотной зависимости  $R_1$  для высокотемпературной фазы означает, что выше  $T_0$  спин-решеточная релаксация подчиняется намного более медленным флуктуациям, чем ниже  $T_0$ .

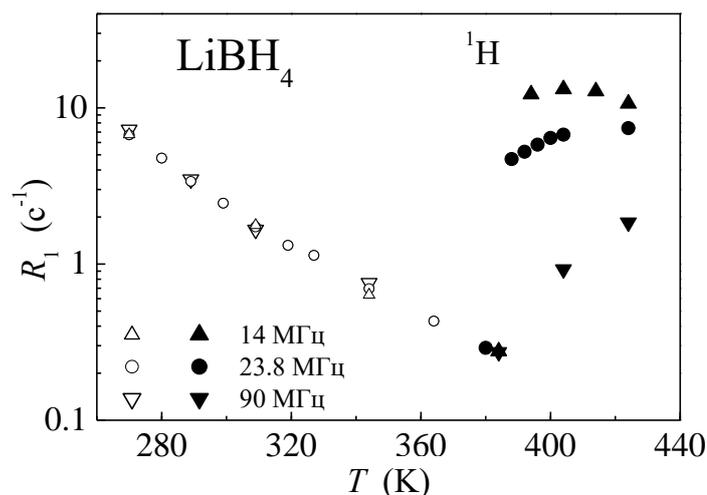


Рисунок 2.3 – Поведение ССРР протонов, измеренное на частотах 14, 23.8 и 90 МГц ниже и выше температуры структурного фазового перехода, для  $\text{LiBH}_4$ . Открытые символы относятся к орторомбической фазе, сплошные символы – к гексагональной фазе.

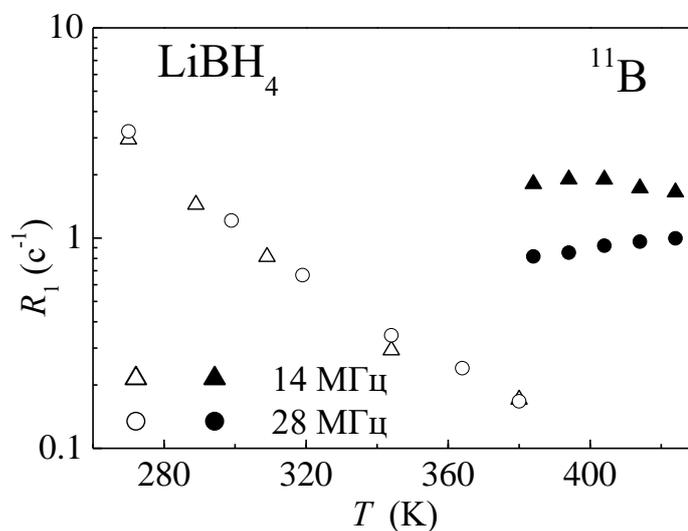


Рисунок 2.4 – Поведение ССРР ядер  $^{11}\text{B}$ , измеренное на частотах 14 и 28 МГц ниже и выше температуры структурного фазового перехода, для  $\text{LiBH}_4$ . Открытые символы относятся к орторомбической фазе, сплошные символы – к гексагональной фазе.

Действительно, из аппроксимации данных для низкотемпературной фазы, используя соотношение Аррениуса, мы получаем  $\tau_1^{-1}(380 \text{ K}) = 2.1 \times 10^{11} \text{ c}^{-1}$  и  $\tau_2^{-1}(380 \text{ K}) = 1.5 \times 10^{11} \text{ c}^{-1}$ . С другой стороны, частотные и температурные зависимости  $R_1$  в диапазоне 384 – 424 К (рисунки 2.3 и 2.4) показывают, что как раз выше точки фазового перехода частота прыжка  $\tau_d^{-1}$  становится ниже, чем самые низкие наши значения  $\omega$ , т.е.  $\tau_d^{-1}(384 \text{ K}) < 8.8 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ . Поскольку невероятно, чтобы частоты реориентаций  $\text{BH}_4$  уменьшались на три порядка величины при повышении температуры, мы можем ожидать, что существует некоторый дополнительный низкочастотный флуктуационный процесс выше  $T_0$ . Учитывая данные по  $R_1$  на ядре  ${}^7\text{Li}$  [4], разумно предположить, что трансляционная диффузия ионов  $\text{Li}$  играет роль такого процесса в высокотемпературной фазе. Хотя дипольное взаимодействие  $\text{H} - \text{Li}$  значительно слабее, чем дипольное взаимодействие  $\text{H} - \text{H}(\text{B})$ , но дипольное взаимодействие  $\text{H} - \text{Li}$  может дать основной вклад в  $R_1$  на протонах при условии, если вращательные частоты перескоков  $\tau_1^{-1}$  и  $\tau_2^{-1}$  намного выше, чем резонансная частота  $\omega$ , в то время как частота прыжков  $\tau_d^{-1}$   $\text{Li}$  примерно равна  $\omega$ . Для того чтобы оценить максимальные вклады в ССРР на  ${}^1\text{H}$  и  ${}^{11}\text{B}$ , обусловленные диффузией  $\text{Li}$ , мы вычислили вклады  $\text{H} - \text{Li}$  и  $\text{B} - \text{Li}$  во вторые моменты «жесткой решетки» линий ЯМР  ${}^1\text{H}$  и  ${}^{11}\text{B}$ , соответственно, опираясь на структурные данные для высокотемпературной фазы [43]. Получены следующие значения  $M_{\text{HLi}}^R = 1.32 \times 10^9 \text{ c}^{-2}$  и  $M_{\text{BLi}}^R = 1.18 \times 10^8 \text{ c}^{-2}$ . Если эти вклады полностью модулированы диффузией  $\text{Li}$ , то ожидаемые максимумы скоростей СРР на частоте  $\omega/2\pi = 14 \text{ МГц}$  равны  $32.2 \text{ c}^{-1}$  для  ${}^1\text{H}$  и  $2.34 \text{ c}^{-1}$  для  ${}^{11}\text{B}$ . Наши экспериментальные значения  $R_1$  как для  ${}^1\text{H}$ , так и для  ${}^{11}\text{B}$  в высокотемпературной фазе (смотрите рисунки 2.3 и 2.4) несколько ниже, чем эти вычисленные значения; это позволяет заключить, что дипольное взаимодействие  $\text{H} - \text{Li}$  и  $\text{B} - \text{Li}$  достаточно сильное, чтобы достичь наблюдаемых скоростей релаксации в гексагональной фазе. Используя аппроксимацию соотношением Аррениуса данных по  $R_1$  на ядре  ${}^7\text{Li}$  из работы [4], мы находим, что частота перескока  $\text{Li}$  как раз выше точки фазового перехода равна  $\tau_d^{-1}(384 \text{ K}) \approx 4.2 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ . Это значение согласуется с оцен-

кой, полученной выше, ( $\tau_d^{-1}(384 \text{ K}) < 8.8 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ ), основанной на наших данных релаксации  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$ . Таким образом, частотный диапазон прыжкового движения Li также согласуется с нашими результатами для высокотемпературной фазы  $\text{LiBH}_4$ . Однако мы не можем сделать какие-либо заключения о вращательном движении тетраэдров  $\text{BH}_4$  в высокотемпературной фазе на основе наших данных спин-решеточной релаксации  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$ .

Дополнительная информация о движении тетраэдров  $\text{BH}_4$  может быть получена из поведения спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$ . На рисунке 2.5 показана температурная зависимость ширины линии  $^1\text{H}$  (полная ширина на половине высоты) в температурном диапазоне 92 – 424 К. Резкое сужение линии наблюдается вблизи 100 К.

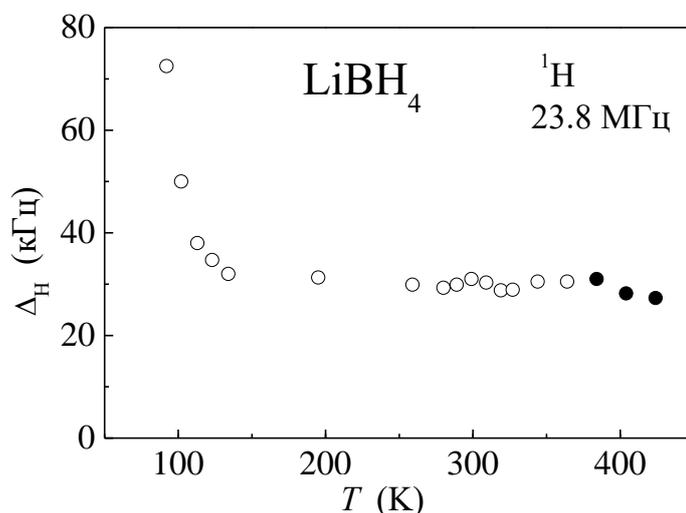


Рисунок 2.5 – Температурная зависимость ширины (полная ширина на половине высоты) спектров ЯМР протонов, измеренных на частоте 23.8 МГц, для  $\text{LiBH}_4$ . Открытые символы относятся к орторомбической фазе, а сплошные символы - к гексагональной фазе.

Обычно, сужение становится заметным выше температуры, при которой частота прыжка превосходит (низкотемпературную) ширину линии в «жесткой решетке» [26]. Так как дипольная ширина линии «жесткой решетки» намного меньше, чем резонансная частота, то сужение линии должно происходить при значительно бо-

лее низких температурах, чем наблюдается максимум  $R_1$ , в согласии с нашими экспериментальными результатами (рисунки 2.1 и 2.5). По мере повышения температуры ширина линии прекращает уменьшаться и становится равной 30 кГц в температурном диапазоне 130 – 424 К (рисунок 2.5). Такой высокий уровень этого плато означает, что движение, ответственное за сужение линии, действительно локализовано, так как такое движение приводит только к частичному усреднению диполь-дипольных взаимодействий. Переход из орторомбической фазы в гексагональную фазу не сопровождается значительным изменением ширины линии на протонах. Это подтверждает, что тетраэдры  $\text{ВН}_4$  не принимают участие в диффузии на большие расстояния, по крайней мере, выше  $T_0$ , т.е. ионы  $\text{Li}$  – это единственные диффундирующие частицы, в согласии с выводами работы [4]. С другой стороны, дипольное взаимодействие не является достаточно сильным, чтобы вызвать значительное сужение линии ЯМР  $^1\text{H}$ , обусловленное диффузией  $\text{Li}$ .

Эволюция спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  с температурой показана на рисунке 2.6. Как видно из рисунка, в низкотемпературной фазе спектры состоят из двух компонент: узкой центральной линии и более широких «крыльев», которые могут быть отнесены к неразрешенным квадрупольным сателлитам. Нужно отметить, что эти «крылья» наблюдаются вплоть до точки перехода. Это означает, что окружение ядер  $^{11}\text{B}$  не является кубическим и квадрупольное взаимодействие  $^{11}\text{B}$  не усредняется быстрым вращательным движением в низкотемпературной фазе  $\text{LiВН}_4$ . Это возможно при условии, если каждый элементарный вращательный скачок тетраэдра не изменяет локальный градиент электрического поля на позиции бора. Ожидается, что это должно происходить при реориентации тетраэдров  $\text{ВН}_4$  вокруг осей второго и третьего порядков. Отсутствие квадрупольного взаимодействия  $^{11}\text{B}$ , при наличии движения в низкотемпературной фазе  $\text{LiВН}_4$ , также согласуется с малым верхним пределом квадрупольного вклада в скорость спин-решеточной релаксации  $^{11}\text{B}$  (смотрите обсуждение выше). В высокотемпературной фазе  $\text{LiВН}_4$  «крылья» спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  полностью исчезают (рисунок 2.6), что свидетельствует о кубическом окружении ядер  $^{11}\text{B}$ .

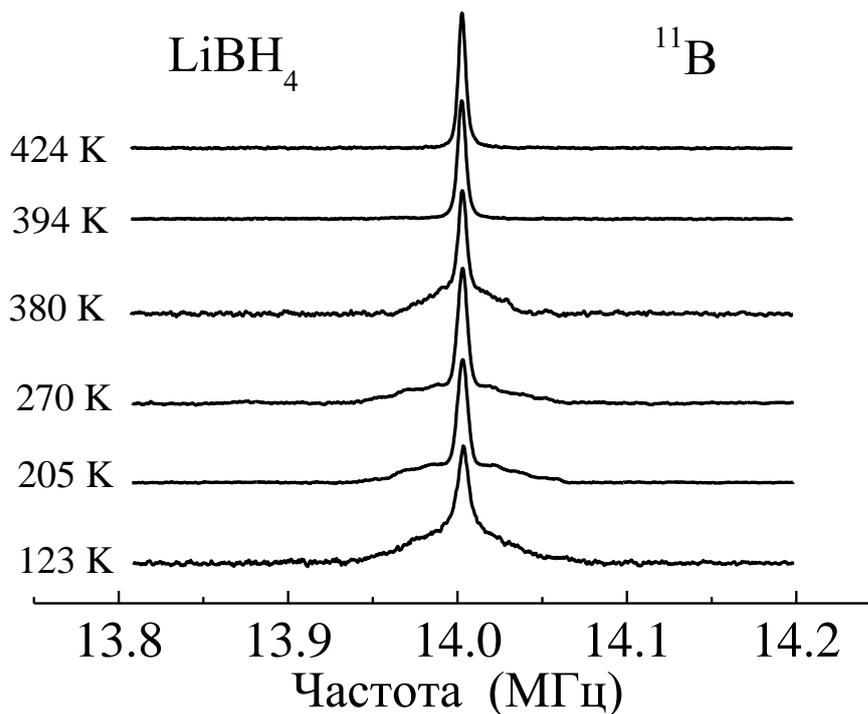


Рисунок 2.6 – Изменение спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  с температурой, измеренных на частоте 14 МГц.

Действительно, согласно структурным данным [43, 45], группы  $\text{BH}_4$  в высокотемпературной фазе очень близки к идеальному тетраэдру. Другим возможным объяснением исчезновения «крыльев» в гексагональной фазе может быть отклонение от идеальных углов вращения. Если вращательный прыжок не приводит к точно такой же конфигурации групп  $\text{BH}_4$ , то квадрупольное взаимодействие ядер  $^{11}\text{B}$  может быть динамически усреднено к нулю. Ожидается, что такое поведение приведет к увеличению параметров среднеквадратичного атомного смещения, что наблюдалось с помощью дифракционных измерений. Действительно, синхротронные и нейтронные дифракционные эксперименты [43, 45] показали резкое увеличение среднеквадратичного атомного смещения групп  $\text{BH}_4$  при переходе из орторомбической фазы в гексагональную.

## 2.2 Диффузия лития и водорода в высокотемпературной твердой фазе $\text{LiBH}_4$

Соединение  $\text{LiBH}_4$  при низких температурах имеет орторомбическую структуру и претерпевает фазовый переход первого рода в гексагональную структуру при  $T_0 \approx 381$  К. Переход из орторомбической в гексагональную фазу сопровождается увеличением электрической проводимости на 3 порядка величины [4], так что высокотемпературную фазу  $\text{LiBH}_4$  можно рассматривать как суперионный проводник. Считается, что повышение проводимости при  $T_0$  возникает из-за структурного перехода, так как структура подрешетки Li в гексагональной фазе становится благоприятной для миграции ионов Li на большие расстояния [4]. Точка плавления  $\text{LiBH}_4$  равна 541 К [55]. При температуре  $T > 440$  К трансляционная диффузия водорода становится видимой, приводя к сужению линий ЯМР [56]. На основе термogravиметрического исследования и Рамановской спектроскопии изотопического замещения H – D [57] оценен коэффициент диффузии дейтерия в  $\text{LiBH}_4$ , который равен приблизительно  $7 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с при 523 К. Однако существуют разногласия, касающиеся механизма диффузии водорода в высокотемпературной твердой фазе  $\text{LiBH}_4$ . В то время как измерения по изотопическому замещению H – D [57] были объяснены на основе отдельных атомов водорода,двигающихся от одного тетраэдра  $\text{BH}_4$  к другому, ЯМР исследования [56, 58] свидетельствуют о диффузии всех групп  $\text{BH}_4$ . Для исследования атомных прыжковых процессов в высокотемпературной твердой фазе  $\text{LiBH}_4$  измерены спектры ЯМР и ССРР,  $R_1$ , на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  и  $^{11}\text{B}$  [59]. Для того чтобы охарактеризовать сложные атомные движения, важно исследовать частотные зависимости  $R_1$ . Такой подход может быть использован для поиска распределения частот атомных прыжков [37] или сосуществования нескольких типов прыжкового движения с разными частотами [53]. Предыдущие измерения  $R_1$  в высокотемпературной фазе  $\text{LiBH}_4$  были выполнены на одной резонансной частоте (116 МГц для  $^7\text{Li}$  [4] и 85 МГц для  $^1\text{H}$  [56]). В настоящей работе представлены результаты измерений  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  и  $^{11}\text{B}$  спектров ЯМР и ССРР для  $\text{LiBH}_4$  в температурном диапазоне 309 – 500 К и в диапазоне резонансных частот 14 – 34.4 МГц.

Температурные зависимости ССРР протонов,  $R_1^H$ , измеренные на трех резонансных частотах, [59] показаны на рисунке 2.7. Как видно из рисунка, переход из низкотемпературной (НТ) орторомбической фазы в высокотемпературную (ВТ) гексагональную фазу приводит к резкому увеличению и появлению частотной зависимости скорости релаксации. Такие изменения могут быть объяснены резким увеличением подвижности ионов Li выше  $T_0$  [4]. В то время как в НТ фазе скорость релаксации протона определяется реориентационным движением тетраэдров  $\text{BH}_4$  [49, 50], поведение  $R_1^H$  выше  $T_0$  определяется трансляционной диффузией ионов Li [49, 56]. Скорости СРР протонов в ВТ фазе демонстрируют характерный частотно-зависимый пик (рисунок 2.7) и ожидается, что этот пик возникает при температуре, при которой собственные частоты атомных прыжков становятся примерно равны резонансной частоте.

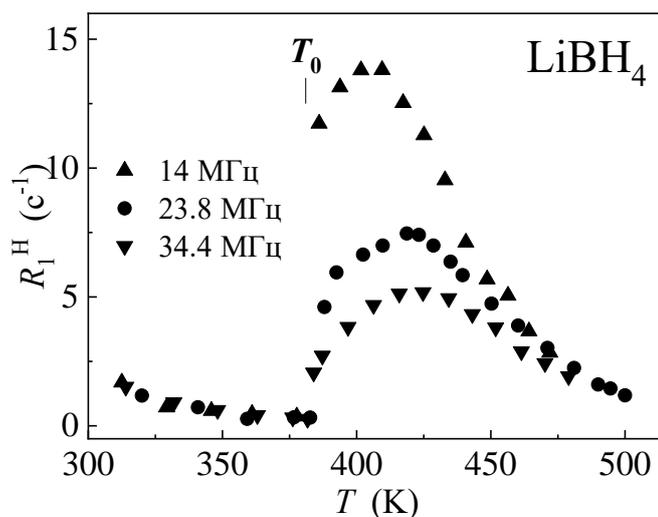


Рисунок 2.7 – Температурные зависимости ССРР  $^1\text{H}$ , измеренные на частотах 14, 23.8 и 34.4 МГц, для  $\text{LiBH}_4$ . Вертикальный штрих отмечает температуру структурного фазового перехода.

Поведение скоростей СРР как для  $^7\text{Li}$  (рисунок 2.8), так и для  $^{11}\text{B}$  (рисунок 2.9) в ВТ фазе, похоже на поведение, обнаруженное для ядер  $^1\text{H}$ . Результаты, показанные на рисунке 2.8, также согласуются со скоростями СРР  $^7\text{Li}$ , измеренными на высокой резонансной частоте (116 МГц) [4].

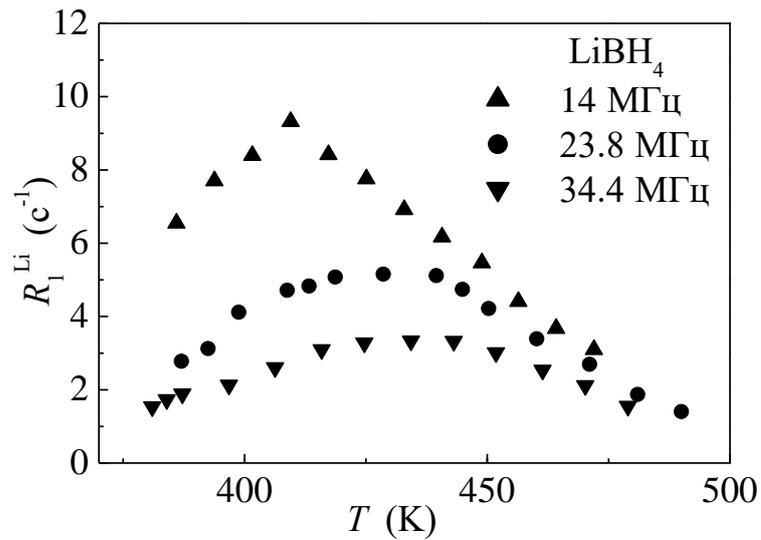


Рисунок 2.8 – Температурные зависимости ССРР  ${}^7\text{Li}$ , измеренные на частотах 14, 23.8 и 34.4 МГц, для высокотемпературной фазы  $\text{LiBH}_4$ .

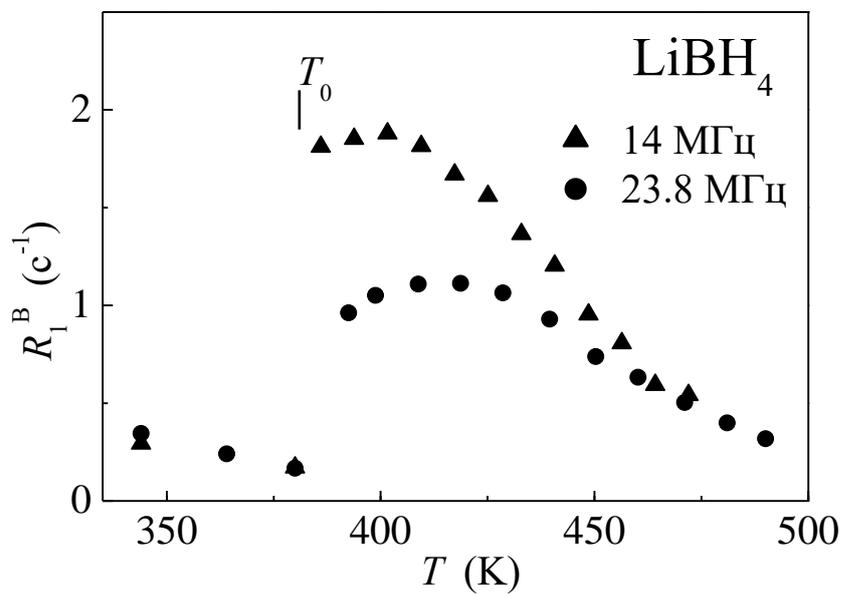


Рисунок 2.9 – Температурные зависимости ССРР  ${}^{11}\text{B}$ , измеренные на частотах 14 и 23.8 МГц, для  $\text{LiBH}_4$ . Вертикальный штрих отмечает температуру структурного фазового перехода.

Если ионы Li являются единственными атомами, двигающимися с прыжковыми частотами, достаточно близкими к резонансной частоте, то основной вклад в ССРР  $^1\text{H}$  в ВТ фазе должен происходить от диполь-дипольного взаимодействия, модулированного диффузией Li. Тогда на основе модели Бломбергера-Парселла-Паунда (БПП) [30] соответствующее выражение для ССРР  $^1\text{H}$  выражается уравнением (2.1)

$$R_1^H = \frac{\Delta M_{HLi}}{2\omega} \left[ \frac{y}{1+(1-b)^2 y^2} + \frac{3y}{1+y^2} + \frac{6y}{1+(1+b)^2 y^2} \right]. \quad (2.1)$$

Здесь  $y = \omega\tau_{Li}$ ,  $\tau_{Li}$  – средний временной интервал между двумя успешными прыжками ионов Li,  $b = \gamma_{Li}/\gamma_H$ ,  $\gamma_{Li}$  и  $\gamma_H$  – гиромагнитные отношения для  $^7\text{Li}$  и  $^1\text{H}$ , соответственно,  $\Delta M_{HLi}$  – это флуктуирующая часть второго момента линии ЯМР  $^1\text{H}$ , обусловленная дипольными взаимодействиями H – Li. Температурная зависимость  $R_1^H$  определяется температурной зависимостью  $\tau_{Li}$ , которая обычно подчиняется соотношению Аррениуса (1.34). Значения предэкспоненциального множителя и энергии активации, обнаруженные из предыдущих измерений ЯМР  $^7\text{Li}$  [4], равны  $\tau_0 = 1.1 \times 10^{-15}$  с и  $E_a = 0.56$  эВ. В качестве первого шага для нашего анализа мы выясним, могут ли эти параметры движения Li описать наши данные спин-решеточной релаксации на протонах на всех исследованных резонансных частотах. Это означает, что параметры движения ( $\tau_0$  и  $E_a$ ) будут фиксированы и только параметр амплитуды  $\Delta M_{HLi}$  в уравнении (2.1) изменяется, чтобы аппроксимировать экспериментальные данные  $R_1^H$  на трех резонансных частотах одновременно. Результаты такой одновременной аппроксимации, на основе уравнений (2.1) и (1.34) с фиксированными параметрами движения, показаны сплошными линиями на рисунке 2.10(а); соответствующее значение  $\Delta M_{HLi}$  равно  $5.5 \times 10^8$  с<sup>-2</sup>. Как видно из рисунка 2.10(а), экспериментальные результаты спин-решеточной релаксации протонов в ВТ фазе  $\text{LiBH}_4$  хорошо описаны в рамках выбранной модели. Дипольный вклад H – Li во второй момент «жесткой решетки» линии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $M_{HLi}^R$ , вычисленный на основе структурных данных [43] для ВТ фазы  $\text{LiBH}_4$ , равен  $1.32 \times 10^9$  с<sup>-2</sup>.

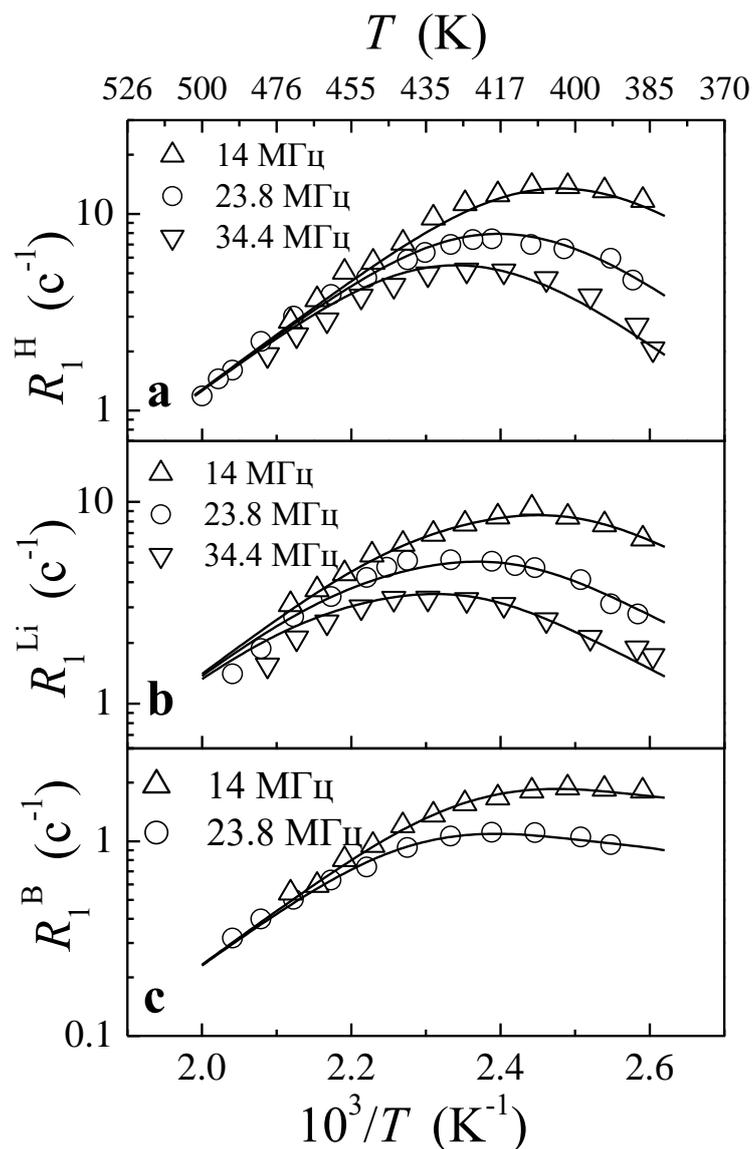


Рисунок 2.10 – ССРР  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  и  $^{11}\text{B}$  в зависимости от обратной температуры для VT фазы  $\text{LiBH}_4$ . Сплошными линиями показаны одновременные аппроксимации данных моделью БПП с фиксированными параметрами движения Li: (а) данные релаксации  $^1\text{H}$ ; аппроксимация на основе уравнений (2.1) и (1.34); (b) данные релаксации  $^7\text{Li}$ ; аппроксимация на основе уравнений (2.2) и (1.34); (c) данные релаксации  $^{11}\text{B}$ ; аппроксимация на основе уравнений (2.3) и (1.34).

Значение  $\Delta M_{\text{HLi}}$  в 2.4 раза ниже, чем  $M_{\text{HLi}}^R$ , что обусловлено тем, что некоторая часть соответствующего второго момента уже усреднена быстрым реориентационным

движением тетраэдров  $\text{ВН}_4$ . Грубая оценка второго момента  $\text{Н} - \text{Li}$  на основе модели «свободных» вращений групп  $\text{ВН}_4$  дает  $M_{\text{НLi}}^F = 5.9 \times 10^8 \text{ с}^{-2}$ .

Для релаксации  ${}^7\text{Li}$ , вызванной диффузией  $\text{Li}$ , мы должны рассмотреть диполь-дипольные взаимодействия  $\text{Li} - \text{Н}$ ,  $\text{Li} - \text{В}$  и  $\text{Li} - \text{Li}$ . Так как ядра  ${}^7\text{Li}$  обладают ненулевыми электрическими квадрупольными моментами, то можно также ожидать вклад,  $R_1^{\text{Li}}$ , обусловленный взаимодействием между ядерными квадрупольными моментами и флуктуирующими локальными градиентами электрического поля (ГЭП). Однако, хорошо разрешенные спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в ВТ фазе  $\text{LiВН}_4$ , состоящие из узкой центральной линии и двух четких квадрупольных сателлитов [4, 56], подтверждают, что ядра  $\text{Li}$  совершают прыжки между позициями с одинаковым ГЭП. Таким образом, квадрупольный вклад в  $R_1^{\text{Li}}$  должен быть незначителен. Для того чтобы сравнить силу диполь-дипольных взаимодействий  $\text{Li} - \text{Н}$ ,  $\text{Li} - \text{В}$  и  $\text{Li} - \text{Li}$ , мы можем оценить соответствующие вклады во второй момент «жесткой решетки» линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$ . Такие оценки на основе структурных данных [43] для ВТ фазы  $\text{LiВН}_4$  дают:  $M_{\text{LiH}}^R = 1.1 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$ ,  $M_{\text{LiB}}^R = 1.0 \times 10^8 \text{ с}^{-2}$  и  $M_{\text{LiLi}}^R = 5.4 \times 10^7 \text{ с}^{-2}$ . Хотя диполь-дипольные взаимодействия  $\text{Li} - \text{Н}$  очевидно являются доминирующими, но взаимодействиями  $\text{Li} - \text{В}$  и  $\text{Li} - \text{Li}$  нельзя пренебречь. Следовательно, выражение БПП для ССРР  ${}^7\text{Li}$  может быть записано как

$$R_1^{\text{Li}} = \frac{\Delta M_{\text{LiH}}}{2\omega} \left[ \frac{y}{1+(1-c)^2 y^2} + \frac{3y}{1+y^2} + \frac{6y}{1+(1+c)^2 y^2} \right] + \frac{\Delta M_{\text{LiB}}}{2\omega} \left[ \frac{y}{1+(1-d)^2 y^2} + \frac{3y}{1+y^2} + \frac{6y}{1+(1+d)^2 y^2} \right] + \frac{4\Delta M_{\text{LiLi}}}{3\omega} \left[ \frac{y}{4+y^2} + \frac{y}{1+y^2} \right] \quad (2.2)$$

где  $\Delta M_{\text{LiH}}$ ,  $\Delta M_{\text{LiB}}$  и  $\Delta M_{\text{LiLi}}$  – флуктуирующие части вторых моментов линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$ , обусловленные дипольными взаимодействиями  $\text{Li} - \text{Н}$ ,  $\text{Li} - \text{В}$  и  $\text{Li} - \text{Li}$ , соответственно,  $c = \gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{Li}}$ ,  $d = \gamma_{\text{B}}/\gamma_{\text{Li}}$  и  $\gamma_{\text{B}}$  – гиромангнитное отношение  ${}^{11}\text{В}$ . Нужно отметить, что описание данных спин-решеточной релаксации  ${}^7\text{Li}$  в работе [4] было основано на упрощенной формуле типа БПП (не принимая во внимание, что основной вклад в  $R_1^{\text{Li}}$  возникает от взаимодействий между неодинаковыми ядерными спинами). Как и в случае релаксации  ${}^1\text{H}$ , мы зафиксируем параметры движения  $\text{Li}$  ( $\tau_0 = 1.1 \times$

$10^{-15}$  с,  $E_a = 0.56$  эВ), изменяя только параметры амплитуды ( $\Delta M_{LiH}$ ,  $\Delta M_{LiB}$  и  $\Delta M_{LiLi}$ ), чтобы описать наблюдаемое поведение  $R_1^{Li}$  на трех резонансных частотах одновременно. Так как члены Li – H, Li – B и Li – Li в уравнении (2.2) демонстрируют примерно одинаковые температурные и частотные зависимости, то из аппроксимации трудно определить независимо каждый из параметров амплитуды. Следовательно, мы предполагаем, что отношения между  $\Delta M_{LiH}$ ,  $\Delta M_{LiB}$  и  $\Delta M_{LiLi}$  приблизительно такие же, как для соответствующих вкладов во второй момент «жесткой решетки»  $M_{LiH}^R$ ,  $M_{LiB}^R$  и  $M_{LiLi}^R$ . Результаты такой одновременной аппроксимации, на основе уравнений (2.2) и (1.34) с фиксированными параметрами движения, показаны сплошными линиями на рисунке 2.10(b); соответствующие значения параметров амплитуды равны  $\Delta M_{LiH} = 5.5 \times 10^8$  с<sup>-2</sup>,  $\Delta M_{LiB} = 5.3 \times 10^7$  с<sup>-2</sup> и  $\Delta M_{LiLi} = 2.7 \times 10^7$  с<sup>-2</sup>. Грубая оценка второго момента Li–H, на основе модели «свободных вращений» групп  $BH_4$ , дает  $M_{LiH}^F = 6.0 \times 10^8$  с<sup>-2</sup>.

Для спин-решеточной релаксации  $^{11}B$ , вызванной диффузией Li, мы должны рассмотреть диполь-дипольное взаимодействие B – Li и взаимодействие между электрическим квадрупольным моментом  $^{11}B$  и флуктуирующими ГЭП на позициях  $^{11}B$ . Соответствующее выражение для скорости релаксации  $^{11}B$  может быть записано следующим образом

$$R_1^B = \frac{\Delta M_{BLi}}{2\omega} \left[ \frac{y}{1+(1-f)^2 y^2} + \frac{3y}{1+y^2} + \frac{6y}{1+(1+f)^2 y^2} \right] + \frac{\Delta M_Q}{\omega} \left[ \frac{y}{1+y^2} + \frac{4y}{1+4y^2} \right], \quad (2.3)$$

где  $\Delta M_{BLi}$  – флуктуирующая часть второго момента линии ЯМР  $^{11}B$ , обусловленная дипольным взаимодействием B – Li,  $f = \gamma_{Li}/\gamma_B$ , амплитудный множитель  $\Delta M_Q$  пропорционален квадрату электрического квадрупольного момента  $^{11}B$  и квадрату флуктуирующей части ГЭП на позициях  $^{11}B$ , обусловленной движением Li. Снова мы описываем ССРР  $^{11}B$  на двух резонансных частотах, сохраняя такие же фиксированные параметры движения Li и изменяя только параметры амплитуды. Результаты такой одновременной аппроксимации, на основе уравнений (2.3) и (1.34), показаны сплошными линиями на рисунке 2.10(c), и соответствующие значения параметров амплитуды равны  $\Delta M_{BLi} = 7.1 \times 10^7$  с<sup>-2</sup> и  $\Delta M_Q = 3.0 \times 10^7$  с<sup>-2</sup>.

Как можно увидеть из рисунка 2.10, все данные по спин-решеточной релаксации для ядер ( $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  и  $^{11}\text{B}$ ) и на разных резонансных частотах удовлетворительно описываются на основе единственного термически активированного процесса диффузии Li с  $\tau_0 = 1.1 \times 10^{-15}$  с и  $E_a = 0.56$  эВ. Нужно отметить, что, ССРР  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  и  $^{11}\text{B}$  подчиняются одному подвижному процессу, однако их максимумы для данной резонансной частоты наблюдаются при несколько различных температурах. Это может быть связано с тем, что скорости релаксации для разных ядер зависят от различных вкладов в выражениях типа БПП. Действительно, максимум скорости релаксации, предсказанный уравнениями (2.1), (2.2) и (2.3), появляется при  $y = 0.92$ ,  $0.72$  и  $1.33$ , соответственно. Мы не обнаружили других вкладов в ССРР, связанных с движением, например, таких как диффузия водорода, по крайней мере, вплоть до 500 К. Присутствие любого значительного распределения частот перескоков  $\tau_{Li}^{-1}$  может быть также исключено. Действительно, такое распределение сделало бы частотную зависимость скорости релаксации существенно слабее, чем частотная зависимость, предсказанная уравнениями (2.1), (2.2) и (2.3) [37]. Оценка частоты прыжка Li при 500 К,  $\tau_{Li}^{-1}(500 \text{ К})$ , на основе соотношения Аррениуса дает  $2.1 \times 10^9$  с $^{-1}$ . Пренебрегая любыми корреляциями в прыжковом движении, коэффициент трансляционной диффузии ионов Li может быть записан как

$$D = L^2/6\tau_{Li}, \quad (2.4)$$

где  $L$  - длина прыжка. Согласно структурным данным [43], каждый атом Li в ВТ фазе координируется шестью самыми ближайшими соседними атомами Li на расстоянии 4.25 Å и шестью атомами Li на расстоянии 4.27 Å. Предполагая, что прыжки происходят между самыми ближайшими соседними позициями Li, мы оцениваем коэффициент диффузии Li при 500 К,  $D(500 \text{ К}) \approx 6.3 \times 10^{-7}$  см $^2$ /с. Это значение намного выше, чем оцененный коэффициент диффузии водорода ( $7 \times 10^{-10}$  см $^2$ /с при 523 К [57]). Таким образом, трансляционное движение атомов H остается намного медленнее, чем трансляция атомов Li в ВТ фазе LiBH $_4$ .

На рисунке 2.11(a) показана температурная зависимость ширины линии ЯМР  $^1\text{H}$  (полная ширина на половине высоты) для  $\text{LiBH}_4$ , измеренная на частоте 23.8 МГц.

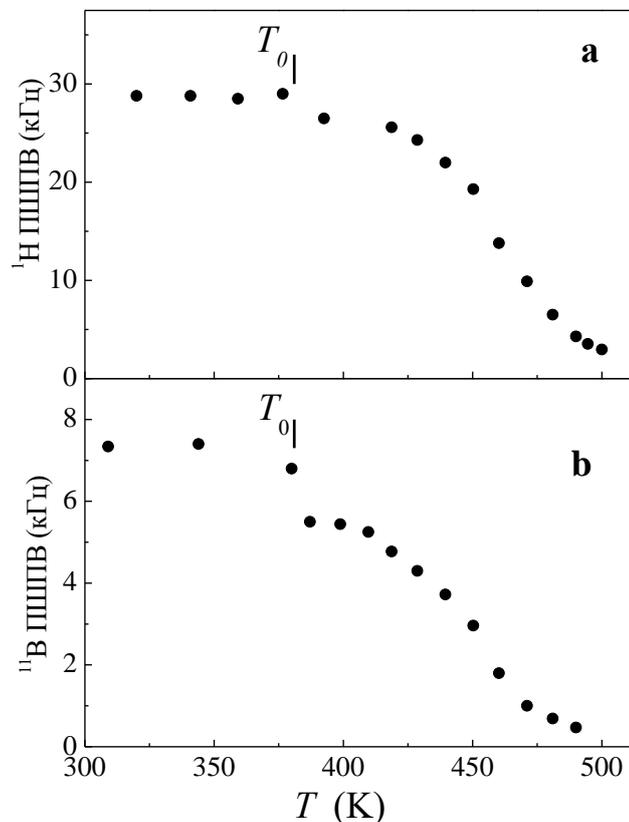


Рисунок 2.11 – Температурные зависимости ширины линии ЯМР  $^1\text{H}$  (a) и линии ЯМР  $^{11}\text{B}$  (b), измеренные на частоте 23.8 МГц для  $\text{LiBH}_4$ . Вертикальный штрих отмечает температуру структурного фазового перехода,  $T_0$ .

Эта температурная зависимость имеет примерно такой же вид как зависимость, измеренная ранее [56] на частоте 85 МГц. Наблюдаемая ширина линии протона на низкотемпературном плато ( $T < T_0$ ) значительно меньше, чем ширина линии «жесткой решетки» [49]. Это можно отнести к тому, что диполь-дипольные взаимодействия в НТ диапазоне частично усредняются быстрым реориентационным движением тетраэдров  $\text{BH}_4$ . Малый спад в ширине линии как раз ниже  $T_0$  (рисунок 2.11(a)) может быть отнесен к началу трансляционного движения ионов  $\text{Li}$ . Как отмечено ранее [49], дипольное взаимодействие  $\text{H} - \text{Li}$  недостаточно сильное, чтобы

вызвать значительное сужение линии ЯМР  $^1\text{H}$ , обусловленное диффузией Li. Однако сильное сужение линии, наблюдаемое выше  $\sim 440$  К (рисунок 2.11(a)), может быть объяснено только на основе трансляционного движения атомов водорода, в согласии с выводами работы [56]. Характерная частота прыжка для трансляционного движения H, оцененная из сужения линии [56], примерно равна  $1.5 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$  при 500 К.

Температурная зависимость ширины линии ЯМР  $^{11}\text{B}$  (полная ширина на половине высоты), измеренная на частоте 23.8 МГц, показана на рисунке 2.11(b). Из этого рисунка видно, что сильное сужение линии ЯМР  $^{11}\text{B}$  происходит в том же температурном интервале, что и линии ЯМР  $^1\text{H}$ . Это означает, что общий подвижный процесс ответственен за наблюдаемое сужение как линии  $^1\text{H}$ , так и линии  $^{11}\text{B}$  в ВТ фазе  $\text{LiBH}_4$ . Как предположил Corey *et al.* [56], такой процесс может быть связан с трансляционным движением всех единиц  $\text{BH}_4$ . Идея, что атомы бора вовлечены в трансляционное движение на временной шкале ЯМР, поддерживается тем, что ширина линии ЯМР  $^{11}\text{B}$  имеет значение ниже, чем ожидаемое для вклада В – В во второй момент «жесткой решетки» [56]. Наши ЯМР результаты  $^{11}\text{B}$  подтверждают это заключение. Вероятно, что начало трансляционного движения групп  $\text{BH}_4$  сопровождается переходом от быстрых реориентаций к «свободному» (подобному жидкости) вращению тетраэдров  $\text{BH}_4$ . В дифракционных экспериментах такое изменение должно быть видно, как ориентационный беспорядок тетраэдров  $\text{BH}_4$ , с соответствующим увеличением параметров атомного смещения для атомов H. Действительно, результаты как синхротронного, так и нейтронного дифракционных экспериментов [43, 45, 60] продемонстрировали, что тетраэдры  $\text{BH}_4$  экстремально разупорядочены в ВТ фазе  $\text{LiBH}_4$ .

Как отмечалось выше, методом ЯМР сложно определить тип реориентационного движения в борогидридах металлов. Однако на основе экспериментальных данных по времени спин-решеточной релаксации и расчетов вторых моментов [61] показано, что низкотемпературный максимум скорости релаксации в орторомбической фазе  $\text{LiBH}_4$  относится к вращению группы  $\text{BH}_4$  вокруг оси  $C_3$ , а второй тип

движения может быть связан с вращением группы  $\text{ВН}_4$  вокруг оси  $C_3$  или  $C_2$ . Однако такие оценки не могут быть использованы для однозначной идентификации типа реориентаций, соответствующего каждому максимуму скорости релаксации в борогидриде лития. Для решения этой проблемы должен быть использован более прямой метод, такой как квазиупругое рассеяние нейтронов [62, 63, 64, 65]. В работах [64, 65] показано, что для орторомбической низкотемпературной фазы  $\text{LiВН}_4$  ось вращения  $C_2$  группы  $\text{ВН}_4$  не совпадает с симметрией решетки и энергия активации для этой упорядоченной структуры больше вдоль  $C_2$  осей, чем вдоль  $C_3$  осей. В кубических фазах борогидридов натрия и калия при вращении  $\text{ВН}_4$  вдоль оси второго порядка сохраняется бидентатная конфигурация, тогда как вращение вокруг  $C_3$  осей предполагает неблагоприятное монодентатное промежуточное состояние и, таким образом, в кубических борогидридах наблюдаются большие барьеры для  $C_3$  осей и меньшие для  $C_2$  осей [64]. Поскольку правильный тетраэдр  $\text{ВН}_4$  можно представить кубом, в вершинах которого расположены атомы водорода, то реориентационный механизм для кубических борогидридов можно интерпретировать как прыжки вокруг любой из трех осей  $C_4$  [62, 63]. Для тетрагональной фазы  $\text{NaВН}_4$  исследование методом КУРН продемонстрировало, что реориентации вокруг осей второго и третьего порядков имеют равные энергии [62]. В высокотемпературной гексагональной фазе  $\text{LiВН}_4$ , вследствие сильного разупорядочения тетраэдров [43], вращение происходит вокруг осей второго порядка [64].

В наших работах [66, 67] продемонстрированы возможности метода ЯМР в исследовании реориентации анионов и диффузии катионов в борогидридах щелочных металлов, и также обсуждается взаимосвязь между подвижностью анионов, диффузией катионов и кристаллической структурой. Для высокотемпературной фазы  $\text{LiВН}_4$  на основе расчетов коэффициента диффузии и измерения электрической проводимости методом импеданса [4] высказано предположение о существовании двухразмерной диффузии. Измерения скорости СРР, выполненные на ядрах  $^7\text{Li}$  и  $^6\text{Li}$  на двух резонансных частотах [68] наглядно продемонстрировали наличие частотной зависимости высокотемпературного склона  $R_1^{\text{Li}}(T)$ , и эта особенность может быть объяснена только диффузионным процессом с низкой размерностью.

Характерной особенностью высокотемпературной фазы  $\text{LiBH}_4$  является то, что ионы лития и группы  $\text{BH}_4$  располагаются вдоль осей  $a$  и  $b$  таким образом, что они не находятся в одной плоскости и такая конфигурация может способствовать диффузии  $\text{Li}^+$  вдоль этих осей [4, 43]. Другой механизм, который рассматривают при высокой ионной проводимости, механизм «гребного колеса» - это взаимодействие между быстрой диффузией катионов и вращательным движением анионов [69]. Отмечается, что диффузия и реориентационное движение ионов происходит на одной частоте и реориентация анионов может инициировать перескоки катионов. Для борогидрида  $\text{LiBH}_4$  частота реориентаций групп  $\text{BH}_4$  намного превышает частоты перескоков катионов лития, но, тем не менее, механизм «гребного колеса» может и в этом соединении вносить вклад в движение ионов лития. Высокой диффузионной подвижности лития может способствовать динамический вращательный беспорядок анионов в гексагональной фазе борогидрида лития [43], а также генерирование метастабильного состояния  $\text{Li}^+$ , расположенного в междоузлии, окруженного тремя ионами лития и тремя ионами  $\text{BH}_4^-$  в плоскости  $a-b$  [70].

### 2.3 Особенности реориентационного движения анионов в $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ фазах и в аморфном $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$

Борогидрид магния  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , содержащий 14.9 весовых процентов водорода, рассматривается как один из самых многообещающих материалов для хранения водорода [1, 2, 71, 72, 73]. Кроме этого, оказывается, что стабильность  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  по отношению к температурному разложению более низкая, чем других борогидридов. Действительно, чистый борогидрид магния начинает десорбировать водород при температуре приблизительно  $270^\circ\text{C}$ , т.е. при значительно более низкой температуре, чем борогидриды  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  и  $\text{Ca}$  [2, 74]. Другое достоинство  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  состоит в том, что при полном дегидрировании этот борогидрид образует однофазное соединение  $\text{MgB}_2$  [75, 76]. Недавно было показано, что реакция дегидрирование – гидрирование для  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  является частично реверсивной [72, 73] и добав-

ление 5 молярных процентов  $\text{TiF}_3$  и  $\text{ScCl}_3$  к  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  значительно ускоряет десорбцию водорода [73]. Выяснение кристаллической структуры и динамики водорода в  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  может дать толчок к улучшению свойств этого соединения для хранения водорода. Исследования кристаллической структуры  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  методом рентгеновской [77, 78, 79] и нейтронной [77] дифракции обнаружили неожиданную структурную сложность этого соединения. Низкотемпературная фаза  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  имеет гексагональную симметрию. Первоначально представленная структура этой фазы [77, 78] (пространственная группа  $P6_1$ ) была позднее определена как  $P6_122$ , на основе данных дифракции на монокристалле [79]. Элементарная ячейка  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  содержит 330 атомов, а выше 463 К  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  необратимо переходит в орторомбическую высокотемпературную ( $\beta$ ) фазу (пространственная группа  $Fddd$ ) [78, 79], и элементарная ячейка  $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  состоит из 704 атомов.

Образец  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  был приготовлен, используя слегка модифицированную процедуру, представленную Chłopek *et al.* [71]: 60 мл триэтиламин-борана было добавлено в атмосфере сухого азота к 5 граммам размолотого в шаровой мельнице  $\text{MgH}_2$  (размалывание в течение 2 часов). Смесь была нагрета в течение 1 часа до  $100^\circ\text{C}$ , затем охлаждена и мгновенно взболтана (или взболтана в течение ночи), снова нагрета в течение 6 часов до  $145^\circ\text{C}$ . После охлаждения было добавлено 180 мл циклогексана, и смесь взбалтывали в течение 2 дней. Твердый раствор был отфильтрован и высушен мгновенно в вакууме при комнатной температуре. Таким образом, был получен светло-серый (почти белый) порошок. Сольватированный триэтиламин, что наблюдали с помощью инфракрасных спектров, был удален продолжительным нагревом в течение нескольких дней в вакууме вплоть до  $170^\circ\text{C}$ . В результате было получено 6.85 граммов  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  чистотой более 95%. Рентгеновская дифракция на порошке подтвердила, что доминирующая фаза –  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  и обнаружила малое количество Mg и  $\text{MgH}_2$  (~2 вес. % каждый). Для ЯМР экспериментов порошкообразные образцы были запаяны в стеклянные трубки в атмосфере азота.

Недавно были обнаружены две новые фазы этого соединения [80]: кубическая  $\gamma$ -фаза (пространственная группа  $Id3a$ ) и тетрагональная  $\delta$ -фаза с пространственной группой  $P4_2nm$ . Характерной особенностью  $\gamma$ -фазы является наличие трехразмерной системы взаимопроникающих каналов. Пустоты в структуре  $\gamma$ -фазы  $Mg(BH_4)_2$  составляют 33% от всего объема, и из-за такой высокой пористости эта фаза может адсорбировать молекулы  $CH_2Cl_2$ ,  $N_2$  и  $H_2$  [80]. Таким образом,  $\gamma$ - $Mg(BH_4)_2$  может хранить водород как в форме  $[BH_4]^-$  групп, так и в адсорбированной молекулярной форме. Тетрагональная  $\delta$ -фаза  $Mg(BH_4)_2$  может быть получена из  $\alpha$ - $Mg(BH_4)_2$  при давлениях 1.1 – 1.6 ГПа. Эта фаза имеет самую высокую плотность среди всех известных фаз соединения  $Mg(BH_4)_2$  и остается стабильной при нормальных условиях [80].

Образец  $\beta$ - $Mg(BH_4)_2$  был приготовлен отжигом при температуре 240°C образца  $\alpha$ - $Mg(BH_4)_2$ , исследованного в работе [81]. Приготовление нанопористой кубической  $\gamma$ -фазы соединения  $Mg(BH_4)_2$  описано в ссылке [80]. Согласно рентгеновскому дифракционному анализу образец  $\gamma$ - $Mg(BH_4)_2$  имеет однофазную структуру с параметром решетки,  $a = 15.7575(16)$  Å.

Аморфный образец  $Mg(BH_4)_2$  может быть получен разными способами. Например, интенсивное высокоэнергетическое шаровое измельчение кристаллической формы приводит к частичной или даже общей аморфизации  $Mg(BH_4)_2$  [80, 82]. Другой способ – это гидрирование  $MgB_2$ , ведущее к образованию  $Mg(BH_4)_2$ , но в аморфной форме [83]. Также сжатие пористого  $\gamma$ - $Mg(BH_4)_2$  в ячейке алмазной наковальни приводит к высокоплотной  $\gamma$ - $Mg(BH_4)_2$  фазе, возникающей через промежуточное образование полностью аморфного образца [80]. Оказывается, что аморфный борогидрид магния, разрушенный давлением, имеет одну из самых высоких объемных плотностей водорода и может использоваться как компонент в эффективных химических композициях гидрида и как перспективный материал для хранения водорода. В нашей работе чистый аморфный борогидрид магния был приготовлен путем сжатия кристаллического пористого  $\gamma$ - $Mg(BH_4)_2$ . Свежий  $\gamma$ - $Mg(BH_4)_2$  был загружен в шаровую матрицу диаметром 4 мм внутри аргонового бокса и слегка сжат. Вся установка была обернута парафиновой пленкой, чтобы избежать

контакта с воздухом во время переноса между боксом и прессом. Затем вне бокса шарик был приготовлен путем двойного сжатия  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> давлением 0.8 ГПа и матрица с образцом была помещена внутрь бокса для извлечения шарика.

Размер и масса компактной гранулы аморфного Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> была тщательно измерена и определена плотность  $0.976 \pm 0.02$  г/см<sup>3</sup>, которая очень близка к плотности  $0.987$  г/см<sup>3</sup>, определенной для кристаллической  $\delta$ -фазы [80], полученной при высоком давлении. Эта гранула не увеличивает вес на воздухе, что означает намного меньшую чувствительность к влажности, чем рыхлый порошок кристаллических  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> фаз, с которыми нужно работать в инертной атмосфере. Объемная плотность водорода этой аморфной формы равняется 145 г/л и является одной из самых высоких среди гидридов.

При нагревании аморфная фаза переходит в пористую  $\gamma$  - фазу в интервале температур от 90 °С до 135 °С. Это удивительное наблюдение, так как плотность Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в этом интервале температур уменьшается почти в два раза от 0.98 до 0.55 г/см<sup>3</sup> без прохождения более плотной  $\alpha$ -фазы ( $0.78$  г/см<sup>3</sup>).  $\beta'$ -фаза появляется выше 155 °С с  $\varepsilon$ -фазой, о которых упоминали в работах [84-86], когда дифракционные пики пористой фазы исчезают. На участке температур от 210 до 260 °С остается только  $\beta'$  - фаза. При температурах выше 270 °С происходит разложение в согласии с опубликованными данными [84].

Температурные зависимости скоростей спин-решеточной релаксации (ССРР),  $R_1^H$ , измеренные на трех резонансных частотах [81, 87] для  $\alpha$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, представлены на рисунке 2.12. Во всех случаях восстановление ядерной намагниченности удовлетворительно описывается одноэкспоненциальной функцией.

В качестве первого шага мы можем использовать два значения энергий активации, полученные из склонов двух пиков. Описание данных на основе «двухпиковой» модели с фиксированными значениями  $E_{a1}$  и  $E_{a2}$  показаны прерывистыми линиями на рисунке 2.12. Соответствующие амплитудные параметры и параметры движения равны:  $\Delta M_1 = 1.3 \times 10^9$  с<sup>-2</sup>,  $\tau_{01} = 7.1 \times 10^{-12}$  с,  $E_{a1} = 100$  мэВ (фиксированное) и  $\Delta M_2 = 2.6 \times 10^9$  с<sup>-2</sup>,  $\tau_{02} = 2.9 \times 10^{-14}$  с,  $E_{a2} = 310$  мэВ (фиксированное). Мы принимаем, что

подстрочный индекс  $i=1$  относится к более быстрому типу движения, т.е. дает подъем в пике  $R_1^H$  при низкой температуре.

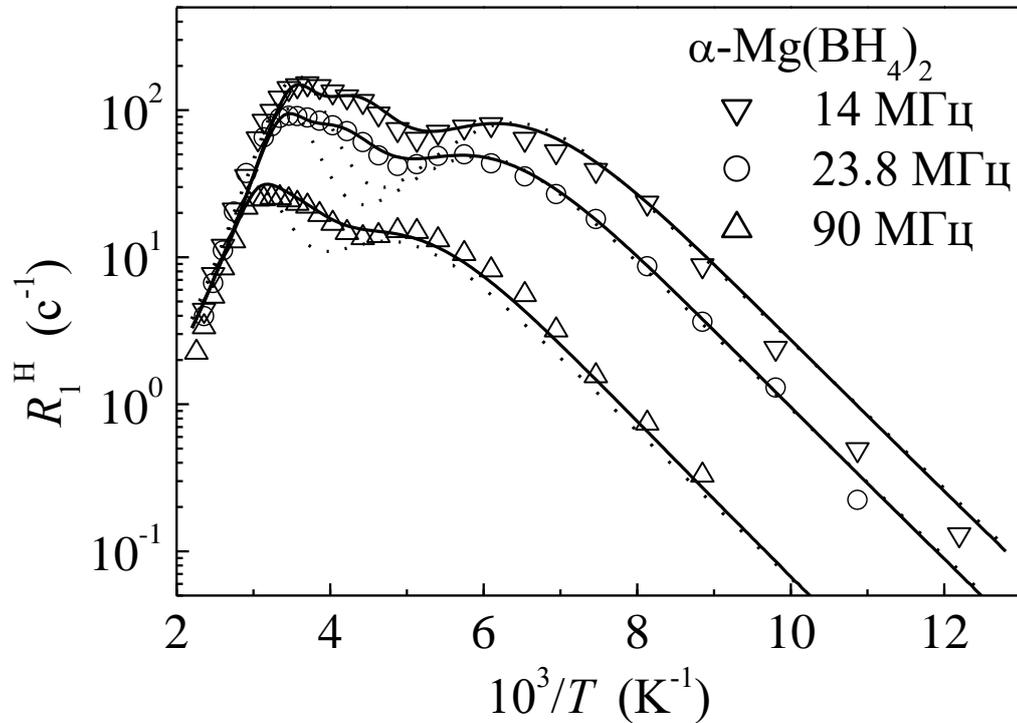


Рисунок 2.12 – ССРР протонов, измеренные на частотах 14, 23.8 и 90 МГц, для  $\alpha$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  в зависимости от обратной температуры. Прерывистые линии – одновременные аппроксимации данных двухпиковой моделью. Сплошные линии – одновременные аппроксимации данных трехпиковой моделью.

Как видно из рисунка 2.12, «двухпиковая» модель захватывает главные особенности данных. Однако падение  $R_1^H$  между этими пиками, наблюдаемое при расчете этой моделью, оказывается очень сильным. Это подтверждает наличие дополнительного прыжкового процесса, дающего подъем в дополнительном пике скорости релаксации при промежуточных температурах. Нужно также отметить, что экспериментальная частотная особенность  $R_1^H$  на низкотемпературном склоне (рисунок

2.12) отчасти слабее, чем частотная зависимость, описываемая моделью. Этот эффект может выглядеть слишком малым, однако он оказывается систематическим. Мы проверили, что аппроксимация, выполненная на частотах 14 и 23.8 МГц, хорошо описывает экспериментальные данные, однако аппроксимация на частоте 90 МГц находится ниже экспериментальных данных во всем диапазоне низкотемпературного склона. Отметим, что такого эффекта не наблюдалось для щелочных борогидридов [49, 88]. Эффект, что наблюдаемая частотная зависимость  $R_1^H$  становится слабее, чем ожидаемое соотношение  $\omega^{-2}$  часто означает наличие определенного распределения частот перескоков (или энергий активаций) [37] для соответствующих прыжковых процессов.

Следовательно, в качестве следующего шага для параметризации нами использована «трехпиковая» модель, включающая три типа прыжкового движения и гауссово распределение энергий активации для самого быстрого прыжкового процесса. Параметрами этой модели являются:  $\Delta M_i$ ,  $\tau_{0i}$ ,  $E_{ai}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) и ширина (дисперсия) распределений энергии активации  $\Delta E_{a1}$ . Снова мы определяем параметры, дающие наилучшую аппроксимацию данных  $R_1^H(T)$  на трех резонансных частотах одновременно. Результаты этой аппроксимации показаны сплошными линиями на рисунке 2.12. Амплитудные параметры в результате этой аппроксимации составляют:  $\Delta M_1 = 1.5 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$ ,  $\Delta M_2 = 1.6 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$  и  $\Delta M_3 = 1.7 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$ ; соответствующие параметры движения равны:  $\tau_{01} = (2.3 \pm 0.1) \times 10^{-12} \text{ с}$ ,  $E_{a1} = 116 \pm 6 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta E_{a1} = 10 \pm 4 \text{ мэВ}$ ;  $\tau_{02} = (5.7 \pm 0.5) \times 10^{-13} \text{ с}$ ,  $E_{a2} = 198 \pm 12 \text{ мэВ}$ ;  $\tau_{03} = (4.0 \pm 0.1) \times 10^{-15} \text{ с}$  и  $E_{a3} = 362 \pm 5 \text{ мэВ}$ . Неопределенность параметров аппроксимации соответствует стандартному отклонению, полученному процедурой нелинейной аппроксимации. Высокая точность параметров движения для самых быстрых и самых медленных процессов движения определяется широким динамическим диапазоном данных на низкотемпературном и высокотемпературном склонах, соответственно. Для промежуточного прыжкового процесса точность параметров аппроксимации несколько хуже. Нужно отметить, что результирующее значение средней энергии активации для са-

мого быстрого прыжкового процесса,  $E_{a1}$ , оказывается отчасти выше, чем эта величина, оцененная из низкотемпературного склона данных  $R_1^H(T)$ . Эта особенность возникает из-за распределения энергии активации, используемого в нашей модели. Действительно, известно [37], что такое распределение делает низкотемпературный склон  $R_1^H(T)$  менее крутым, чем склон, описываемый средней энергией активации. Результирующая величина энергии активации для самого медленного прыжкового процесса,  $E_{a3}$ , также выше, чем величина, оцененная из высокотемпературного склона данных  $R_1^H(T)$ . Это относится к эффекту противовеса промежуточного прыжкового процесса ( $i = 2$ ) на высокотемпературном склоне  $R_1^H(T)$ . Разница в частотах перескоков различных реориентационных процессов оказывается достаточно большая, особенно при низких температурах. Например, при  $T = 170$  К оценки на основе параметров «трехпиковой» модели дают:  $\tau_1^{-1} = 1.5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$  (самую вероятную величину),  $\tau_2^{-1} = 2.3 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$  и  $\tau_3^{-1} = 4.7 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ . Хотя дисперсия  $\Delta E_{a1}$  распределения энергии активации для самого быстрого прыжкового процесса составляет только  $\sim 9\%$  от среднего значения  $E_{a1}$ , однако ширина соответствующего распределения частот перескоков значительна и особенно при низких температурах. При 170 К значения  $\tau_1^{-1}$  изменяются в пределах интервала  $\pm 2\sigma$  от  $3.8 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$  до  $6.3 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ .

Теперь попытаемся ответить на вопрос о причине сосуществования различных энергий активаций для реориентаций групп  $\text{ВН}_4$  в  $\alpha\text{-Mg}(\text{ВН}_4)_2$ . Принимая во внимание структурную сложность этого соединения, можно предположить, что 6 неэквивалентных кристаллографических групп  $\text{ВН}_4$  [79] могут иметь разные энергетические барьеры для реориентаций. Однако все группы  $\text{ВН}_4$  имеют похожее локальное окружение [79] и поэтому едва ли возможно отнести сильно отличающиеся значения энергий активации к разным группам  $\text{ВН}_4$ . Особенностью локального окружения групп  $\text{ВН}_4$  является их приблизительно линейная координация двумя атомами Mg, как схематически показано на рисунке 2.13. Такая необычная координация групп  $\text{ВН}_4$  непосредственно подтверждает, что различные значения  $E_{ai}$  могут

быть отнесены к разным типам реориентации группы  $\text{ВН}_4$ . Действительно, вращение вокруг оси второго порядка, которая соединяет атомы В и Mg (горизонтальная ось  $C_2$  на рисунке 2.13) не разрывает ни одной связи Mg – Н и поэтому этот тип движения должен соответствовать самому низшему значению  $E_a$ . Вращение вокруг двух других осей второго порядка тетраэдра  $\text{ВН}_4$  (одна из которых показана как вертикальная ось  $C_2$  на рисунке 2.13) разрывает все связи Mg – Н и относится к самому высокому значению  $E_a$ .

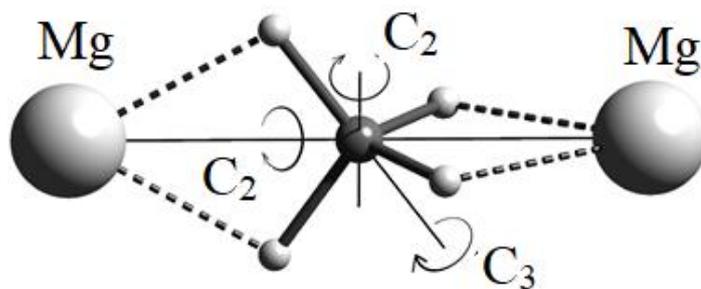


Рисунок 2.13 – Схематический вид координационного окружения групп  $\text{ВН}_4$  в  $\alpha\text{-Mg}(\text{ВН}_4)_2$ . Большие сферы – атомы Mg, средние сферы – В и малые сферы – Н. Связи Mg – Н показаны жирными прерывистыми линиями.  $C_2$  и  $C_3$  – реориентационные оси второго и третьего порядков групп  $\text{ВН}_4$ , соответственно.

Промежуточное значение  $E_a$  может быть отнесено к вращению вокруг оси третьего порядка (одна из которых,  $C_3$ , показана на рисунке 2.13), так как такое вращение разрывает половину связей Mg – Н. Нужно отметить, что на рисунке 2.13 показано идеальное окружение групп  $\text{ВН}_4$  в  $\alpha\text{-Mg}(\text{ВН}_4)_2$ . В реальной структуре углы Mg – В – Mg изменяются в диапазоне  $148^\circ$  -  $177^\circ$  для разных групп  $\text{ВН}_4$  [79]. Ожидается, что эти вариации могут привести к появлению некоторого распределения энергетических барьеров, что хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными. Таким образом, главные особенности сосуществующих энергетических барьеров в  $\alpha\text{-Mg}(\text{ВН}_4)_2$  могут быть качественно объяснены на основе анизотропной

координации групп  $\text{BH}_4$ . Эти результаты согласуются с идеей [88, 89], что энергетические барьеры для реориентаций  $\text{BH}_4$  в борогидридах первоначально определяются взаимодействиями металл – водород.

Температурные зависимости скоростей СРР протонов  $R_1^{\text{H}}$  для  $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ , измеренные на трех резонансных частотах [90, 87] и представленные на рисунке 2.14, демонстрируют частотно-зависимый максимум. Наши результаты  $R_1^{\text{H}}$  на частоте 90 МГц совпадают с результатами, представленными для  $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  [91] на частоте 85 МГц. Однако нужно отметить, что измерения скорости спин-решеточной релаксации в работе [91] были выполнены только до температуры 120 К, т.е. низкотемпературный склон  $R_1^{\text{H}}(T)$  не наблюдали. Как видно из рисунка 2.14, для  $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  высокотемпературный склон экспериментальной зависимости  $R_1^{\text{H}}(T)$  является более крутым, чем низкотемпературный.

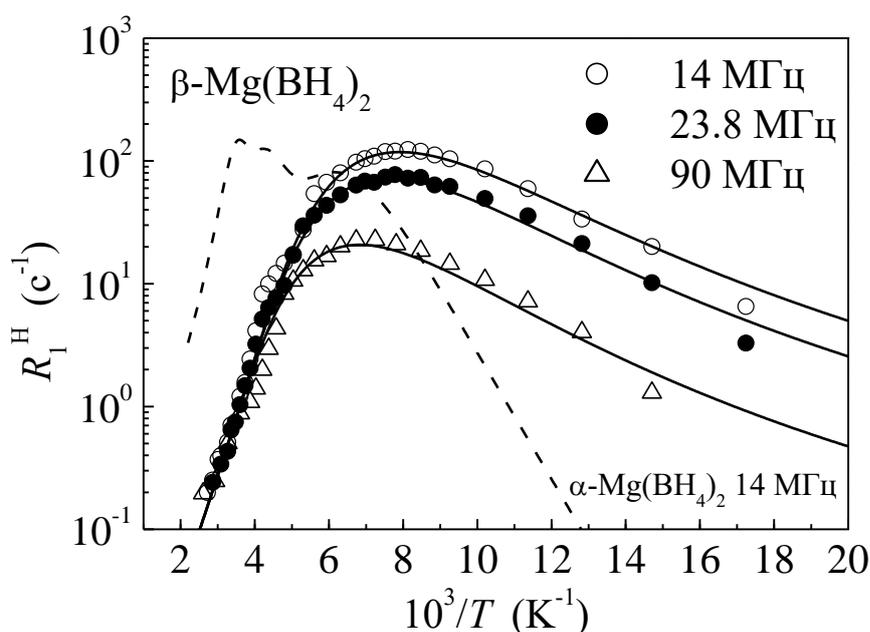


Рисунок 2.14 – ССРР  $^1\text{H}$ , измеренные на частотах 14, 23.8 и 90 МГц, для  $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация данных моделью с гауссовым распределением энергии активации. Прерывистая линия показывает результат аппроксимации данных трехпиковой моделью для  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  на частоте 14 МГц [81].

Кроме этого, экспериментальная частотная зависимость  $R_1^H$  на низкотемпературном склоне значительно слабее, чем ожидаемая зависимость  $\omega^{-2}$ . Эти особенности согласуются с присутствием широкого распределения частот перескоков водорода [88]. Результаты одновременной аппроксимации экспериментальных данных моделью с гауссовым распределением энергий активации (уравнения (1.31), (1.34), (1.38)) показаны сплошными линиями на рисунке 2.14. Видно, что такая простая модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные в широком диапазоне частот и температур. Получены следующие значения:  $\Delta M = (9.6 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ с}^{-2}$ ,  $\tau_0 = (1.6 \pm 0.4) \times 10^{-14} \text{ с}$ ,  $\bar{E}_a = 138 \pm 5 \text{ мэВ}$  и  $\Delta E_a = 36 \pm 3 \text{ мэВ}$ . Отметим, что энергия активации, полученная в результате этой аппроксимации, соизмерима со значением 123 мэВ, полученным в работе Shane *et al.* [91] из высокотемпературного склона пика  $R_1^H(T)$  для  $\beta\text{-Mg}(\text{ВН}_4)_2$ . Результаты измерений методом квазиупругого рассеяния нейтронов для  $\beta\text{-Mg}(\text{ВН}_4)_2$  были объяснены на основе трех реориентационных процессов с разными значениями энергии активации, хотя авторы [92] не могли исключить и более сложное распределение энергий активации. Более быстрые прыжковые процессы с энергиями активации 39 и 76 мэВ были отнесены к реориентациям неэквивалентных  $\text{ВН}_4$  групп вокруг оси второго порядка, почти параллельной линии, соединяющей два самых ближних соседних атома Mg; было обнаружено, что процесс с  $E_a=39$  мэВ имеет малую долю ( $\sim 0.15$ ) [92]. Более медленный процесс с энергией активации 214 мэВ можно отнести к реориентациям вокруг оси третьего порядка. Взвешенная средняя энергия активации для ориентаций вокруг этих двух осей составляет 142 мэВ и это значение совпадает с нашей средней величиной  $E_a$  для  $\beta\text{-Mg}(\text{ВН}_4)_2$ . Для того чтобы сравнить поведение скоростей СРР в  $\alpha$  и  $\beta$  - фазах  $\text{Mg}(\text{ВН}_4)_2$ , мы также включили на рисунке 2.14 результаты нашей аппроксимации данных  $R_1^H(T)$  для  $\alpha\text{-Mg}(\text{ВН}_4)_2$  при  $\omega/2\pi = 14 \text{ МГц}$  [81]. Как можно видеть, пик  $R_1^H(T)$  для  $\beta\text{-Mg}(\text{ВН}_4)_2$  сдвинут к значительно более низким температурам по отношению к обоим пикам  $R_1^H(T)$  для  $\alpha\text{-Mg}(\text{ВН}_4)_2$ . Это означает, что реориентационное движение групп  $\text{ВН}_4$  в  $\beta$ -фазе значительно быстрее, чем в  $\alpha$ -фазе. Более точно, распределение частот перескоков Н в  $\beta$ -фазе сдвинуто к более высоким

значениям по отношению к частотам в  $\alpha$ -фазе. Значительная величина  $\Delta E_a$  для  $\beta$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  может возникать из-за структурного разупорядочения этой фазы [78] и значительного распределения расстояний В-Мг. Действительно, расстояния В-Мг в  $\beta$ -фазе имеют широкие распределения (2.34 – 2.49 Å из эксперимента [78] и 2.36 – 2.44 Å из вычислений методом теории функционала плотности [93]), чем в  $\alpha$ -фазе (2.400 – 2.437 Å из данных для монокристалла [79] и 2.382 – 2.416 Å из вычислений методом теории функционала плотности [93]) и в  $\gamma$ -фазе (единственное расстояние 2.413(3) Å [80]).

Для образца  $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , нами проведены ЯМР измерения только до 320 К, так как известно, что при более высоких температурах эта фаза теряет свою стабильность [80]. На рисунке 2.15 представлены результаты измерений  $R_1^H(T)$  для  $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  на трех резонансных частотах. Как видно из рисунка, скорость СРР проявляет частотно-зависимый пик вблизи комнатной температуры. Высокотемпературный склон этого пика не наблюдается в наших измерениях и эта особенность не позволила нам выполнить полный анализ данных  $R_1^H(T)$ . Низкотемпературный склон пика  $R_1^H(T)$  сильно отклоняется от линейного поведения в координатах  $\log R_1^H - T^{-1}$  (рисунок 2.15). Кроме этого, частотная зависимость скорости релаксации протона на низкотемпературном склоне значительно слабее, чем ожидаемая зависимость  $\omega^{-2}$ . Эти особенности предполагают наличие широкого (двухпикового) распределения частот перескоков атомов водорода.

Для аппроксимации данных спин-решеточной релаксации в окрестности пика  $R_1^H(T)$  образца  $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  нами была использована такая же модель с гауссовым распределением энергии активации, как для  $\beta$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ . Результаты такой одновременной аппроксимации данных в диапазоне 230 – 320 К показаны сплошными кривыми на рисунке 2.15, и получены следующие параметры:  $\Delta M = (8.8 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ c}^{-2}$ ,  $\tau_0 = (1.4 \pm 0.4) \times 10^{-13} \text{ c}$ ,  $\bar{E}_a = 276 \pm 5 \text{ мэВ}$  и  $\Delta E_a = 19 \pm 4 \text{ мэВ}$ . Сравнивая параметры аппроксимации для  $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  с параметрами для  $\beta$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , можно отметить, что среднее значение энергии активации  $\bar{E}_a$  для  $\gamma$ -фазы значительно

больше, а ширина распределения,  $\Delta E_a$ , меньше, чем для  $\beta$ -фазы. Частота перескоков,  $\tau^{-1}$ , атомов водорода при 250 К, полученная из параметров аппроксимации для  $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , составляет  $2 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ . Для  $\beta$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  соответствующее значение  $\tau^{-1}$  при этой температуре составляет приблизительно  $10^{11} \text{ c}^{-1}$ .

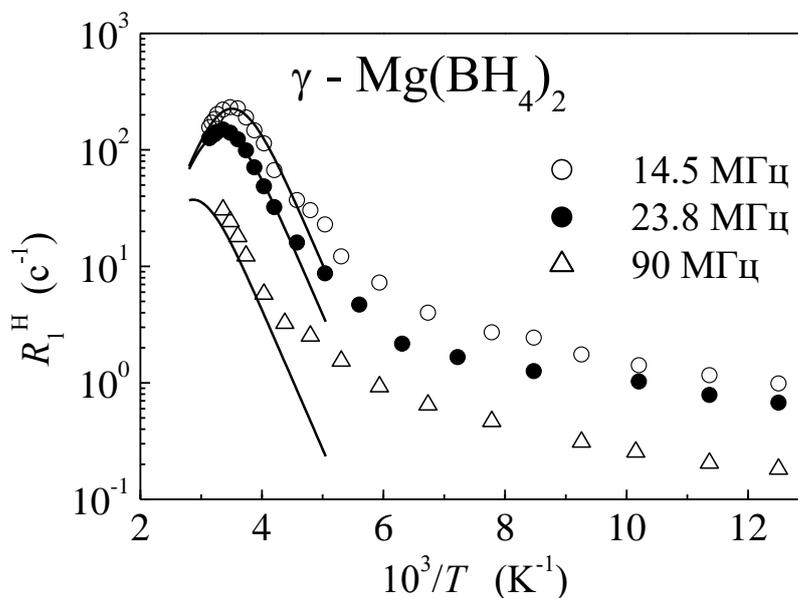


Рисунок 2.15 – ССРР  $^1\text{H}$ , измеренные на частотах 14.5, 23.8 и 90 МГц, для  $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показаны одновременные аппроксимации данных моделью с гауссовым распределением энергии активации в температурном диапазоне 230 – 320 К.

Нужно подчеркнуть, что для  $\beta$ -фазы эта модель с гауссовым распределением энергии активации описывает поведение  $R_1^H(T)$  на всём исследованном температурном диапазоне, в то время как для  $\gamma$ -фазы данная модель описывает данные в окрестности пика  $R_1^H(T)$ . Экспериментальные данные для  $\gamma$ -фазы подтверждают присутствие дополнительного подвижного процесса, который дает малый частотно-зависимый вклад в скорость релаксации при низких температурах. Такой процесс с низкой энергией активации может соответствовать реориентации вокруг легкой оси второго порядка, примерно совпадающей с линией  $\text{Mg} - \text{B} - \text{Mg}$  [81]. Для высоко-

пористой  $\gamma$ -фазы ожидается, что барьер для данного типа реориентаций будет довольно малым. Так как  $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  был запаян при  $\sim 500$  мбар в атмосфере  $\text{N}_2$  и, как отмечается в [80], он может адсорбировать молекулы азота, то мы не можем исключать присутствие небольшого количества азота в порах этой фазы. Однако количество газа при низком давлении в запаянной трубке незначительно в сравнении с количеством борогидрида и, таким образом, мы не ожидаем каких-либо значительных эффектов, вызванных возможным поглощением азота, на параметры реориентационного движения.

В то время как в кубических щелочных борогидридах каждая группа  $\text{BH}_4$  имеет идеальное октаэдрическое окружение шестью ионами металла, во всех фазах  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  каждая группа  $\text{BH}_4$  координирована приблизительно линейно двумя ионами Mg. Как обсуждалось в работе [81], такая линейная конфигурация должна привести к неэквивалентности барьеров для  $\text{BH}_4$  при их реориентации вокруг различных осей второго и третьего порядка. Ожидается, что дополнительное усложнение возникнет из-за отклонений от идеальной линейной конфигурации  $180^\circ$ , созданной углом  $\text{Mg} - \text{B} - \text{Mg}$ . Для  $\beta$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  существует 5 кристаллографически неэквивалентных групп  $\text{BH}_4$  с углами между  $\text{Mg} - \text{B} - \text{Mg}$ , простирающимися от  $149.5^\circ$  до  $166.0^\circ$  в исследованной структуре [78] и от  $140.9^\circ$  до  $169.8^\circ$  согласно вычислениям с помощью теории функционала плотности [93]. Нужно отметить, что методом теории функционала плотности [92] вычислены энергетические барьеры реориентаций  $\text{BH}_4$  в  $\beta$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  и обнаружено, что барьеры для вращения вокруг «легкой» оси второго порядка очень чувствительны к углу между  $\text{Mg}-\text{B}-\text{Mg}$ . Следовательно, эти вычисления поддерживают объяснение, основанное на широком распределении энергий активации. Для  $\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  все группы  $\text{BH}_4$  эквивалентны и угол между  $\text{Mg} - \text{B} - \text{Mg}$  составляет  $177.1^\circ$  [80]. Однако наблюдаемые сильные отклонения в параметрах движения водорода для разных фаз  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  подтверждают важность тонких деталей локального окружения для реориентационного движения групп  $\text{BH}_4$ . Нужно отметить, что основные особенности зависимостей  $R_1^H(T)$  для  $\alpha$  [81] и  $\gamma$ -фаз  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  похожи (обе имеют главный максимум вблизи

комнатной температуры), в то время как для  $\beta$ -фазы поведение  $R_1^H(T)$  сильно отличается (максимум находится в окрестности 120 К). Кроме расстояний Mg – Н мы рассматриваем расстояния Н – Н между группами  $\text{ВН}_4$ . Эти расстояния зависят от формы многогранника  $\text{MgH}_8$  [80] в  $\text{Mg}(\text{ВН}_4)_2$ . Было обнаружено [80], что для  $\alpha$  и  $\gamma$ -фаз координация многогранника  $\text{MgH}_8$  идентична и имеет форму плосконосого двуклиноида ( $J_{84}$ ) в обозначениях Johnson [94] и расстояния Н – Н относительно короткие ( $\sim 2.2 - 2.3 \text{ \AA}$ ) [95]. Для  $\beta$ - $\text{Mg}(\text{ВН}_4)_2$  многогранник  $\text{MgH}_8$  имеет другие формы: атом Mg образует расширенную треугольную призму ( $J_{50}$ ), другой атом Mg образует гиробифастигиум, или двускатный повёрнутый бикупол ( $J_{26}$ ) [80], что приводит к слегка более длинным расстояниям Н – Н. Различие в структуре Н-Н может дать ключ к пониманию разницы между реориентационным поведением в  $\alpha$  и  $\gamma$ -фазах  $\text{Mg}(\text{ВН}_4)$  с одной стороны и в  $\beta$ -фазе с другой.

ЯМР измерения аморфного  $\text{Mg}(\text{ВН}_4)_2$  были выполнены ниже комнатной температуры, чтобы предотвратить какие-либо фазовые изменения. На рисунке 2.16 показано поведение скорости СРР,  $R_1^H$ , измеренной на трех резонансных частотах [96], в зависимости от обратной температуры. Можно заметить, что  $R_1^H(T)$  демонстрирует частотно-зависимый максимум, что характерно для механизма ядерного диполь-дипольного взаимодействия, модулированного атомным движением [26]. Для этого механизма ожидается, что максимум  $R_1^H(T)$  возникает при температуре, при которой частота перескоков водорода  $\tau^{-1}$  равняется резонансной частоте  $\omega$ . Таким образом, положение пика  $R_1^H(T)$  может служить индикатором подвижности Н в разных системах. Для систем с более высокой частотой перескоков Н пик  $R_1^H(T)$  должен появляться при более низких температурах. Как и для кристаллических фаз  $\text{Mg}(\text{ВН}_4)_2$ , [81, 86, 90, 91], максимум  $R_1^H(T)$  для аморфного соединения  $\text{Mg}(\text{ВН}_4)_2$  возникает из-за реориентаций групп  $\text{ВН}_4$ . Это поддерживается поведением ширины линии ЯМР  $^1\text{H}$ , что будет обсуждаться ниже. Нужно отметить, что положение пика  $R_1^H(T)$  для аморфного  $\text{Mg}(\text{ВН}_4)_2$  значительно отличается от соответствующих поло-

жений для всех кристаллических фаз  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , исследованных до настоящего времени. Действительно, для аморфного  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  максимум  $R_1^H(T)$  при  $\omega/2\pi = 14$  МГц наблюдается вблизи 190 К, в то время как максимумы  $R_1^H(T)$  для кристаллических  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз на такой же частоте происходят вблизи температур 290 К [81], 120 К [90] и 270 К [90], соответственно. Это означает, что аморфная фаза  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  демонстрирует свою собственную особую динамику реориентаций  $\text{BH}_4$ .

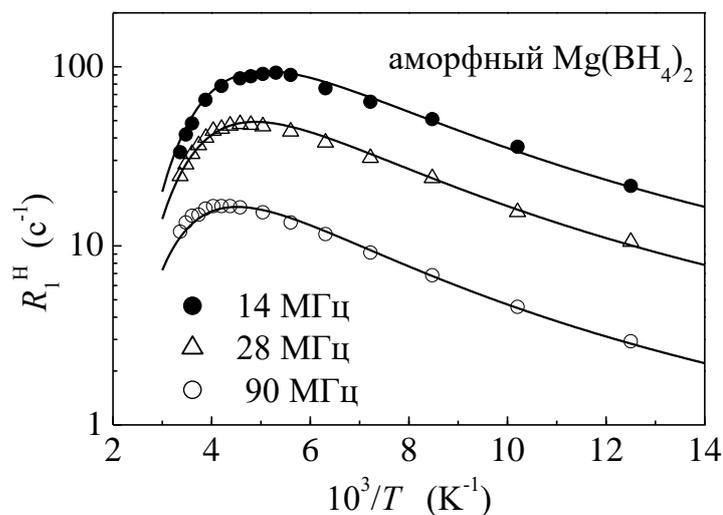


Рисунок 2.16 – Скорости СРР  $^1\text{H}$ , измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для аморфного  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показаны одновременные аппроксимации экспериментальных данных моделью с гауссовым распределением энергий активации.

Во-первых, оказывается, что ВТ склон пика  $R_1^H(T)$  более крутой, чем НТ склон. Во-вторых, частотная зависимость  $R_1^H$  на НТ склоне намного слабее, чем ожидаемая зависимость  $\omega^{-2}$ . Эти особенности согласуются с наличием широкого распределения частот перескоков Н [37], что может быть ожидаемо для аморфной системы. Самая простая модель для параметризации распределения частот перескока основана на гауссовом распределении энергии активации,  $E_a$ . [37]. Параметрами этой модели являются предэкспоненциальный множитель  $\tau_0$ , средняя энергия активации

$\bar{E}_a$  и ширина распределения (дисперсия)  $\Delta E_a$ . Эти параметры движения (и параметр амплитуды, характеризующий силу диполь-дипольных взаимодействий) изменяли, чтобы найти самую лучшую аппроксимацию данных  $R_1^H(T)$  на трех резонансных частотах одновременно. Результаты одновременной аппроксимации данных моделью на основе гауссова распределения энергий активации показаны сплошными линиями на рисунке 2.16. Соответствующие параметры аппроксимации, связанные с движением, являются:  $\tau_0 = (1.1 \pm 0.4) \times 10^{-15}$  с,  $\bar{E}_a = 234 \pm 9$  мэВ и  $\Delta E_a = 100 \pm 10$  мэВ. Энергии активации для реориентаций  $\text{BH}_4$ , полученные из наших ЯМР измерений на протонах в аморфной и кристаллических фазах  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , приведены в таблице 2.1. Три значения энергии активации для  $\alpha$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  относятся к трем сосуществующим реориентационным процессам в этой фазе [81]. Из таблицы 2.1 видно, что средняя энергия активации для аморфного борогидрида  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  значительно отличается от энергий активации для кристаллических фаз  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ . Ширина распределения  $\Delta E_a$  для аморфного  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  является самой большой среди всех исследованных фаз  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ .

Таблица 2.1. Энергии активации реориентаций  $\text{BH}_4$  в различных фазах  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , полученных из экспериментов  $^1\text{H}$  ЯМР<sup>a</sup>

Соединение	Энергия Активации $E_a$ или $\bar{E}_a$ (мэВ)	Дисперсия $E_a$ , (мэВ)	Ссылка
$\alpha$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	116 (6), 298 (12), 362 (5)	10 (4)	[81]
$\beta$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	138 (5)	36 (3)	[90]
$\gamma$ - $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	276 (5)	19 (4)	[90]
аморфный $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	234 (9)	100 (10)	[96]

<sup>a</sup> Неопределенность в последней цифре дается в скобках.

На рисунке 2.17 представлена температурная зависимость ширины (полная ширина на половине высоты,  $\Delta\nu$ ) спектра ЯМР  $^1\text{H}$ , измеренной на частоте 28 МГц, для аморфной фазы  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ . Наблюдаемое значительное сужение линии вблизи 70 К означает возбуждение прыжкового движения водорода на частотной шкале порядка  $10^5 \text{ c}^{-1}$ . Выше температуры  $\sim 120 \text{ K}$  ширина линии протона прекращает уменьшаться и остается постоянной вплоть до самых высоких температур наших измерений.

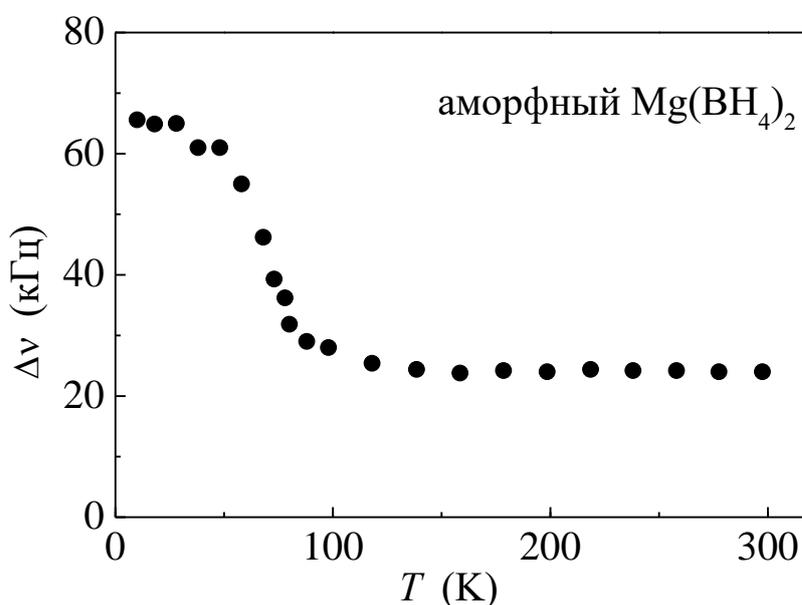


Рисунок 2.17 – Температурная зависимость ширины спектра ЯМР протона (ПШПВ), измеренного на частоте 28 МГц, для аморфного борогидрида  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ .

Похожее поведение ширины линии ЯМР протона наблюдалось для кристаллических фаз  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  [81, 90].

Обнаружено, что восстановление ядерной намагниченности  $^1\text{H}$  для аморфного  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  отклоняется от одноэкспоненциального поведения. В исследованном температурном диапазоне кривые восстановления  $^1\text{H}$  могут быть разумно аппроксимированы суммой двух экспоненциальных функций. Двухэкспоненциаль-

ная релаксация  $^{11}\text{B}$  также наблюдалась для некоторых других кристаллических борогидридов [91]; такое поведение может быть отнесено [26] к ненулевому электрическому квадрупольному моменту этого ядра. В нашем случае двухэкспоненциальное восстановление определяется быстрой компонентой  $R_{1F}^B$ . Температурные зависимости быстрой компоненты скорости СРР  $^{11}\text{B}$  на двух резонансных частотах показаны на рисунке 2.18. Значительный разброс экспериментальных точек на этом рисунке можно отнести к некоторой нестабильности двухэкспоненциального описания кривых восстановления. Однако максимум  $R_{1F}^B(T)$  наблюдается приблизительно при такой же температуре как соответствующий максимум  $R_1^H(T)$ , и общие особенности поведения  $R_{1F}^B$  похожи на поведение  $R_1^H$  (смотрите рисунок 2.16).

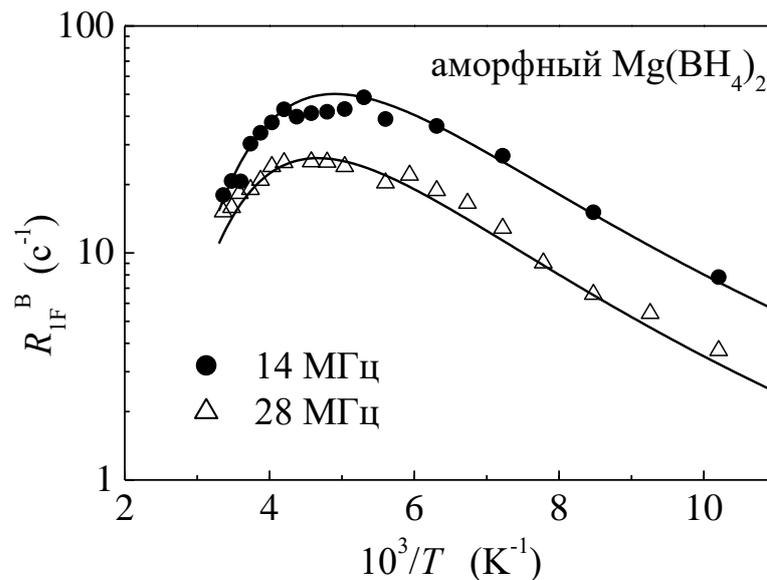


Рисунок 2.18 – Быстрые компоненты скоростей СРР  $^{11}\text{B}$ , измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для аморфного  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация экспериментальных данных моделью с гауссовым распределением энергий активаций.

Следовательно, для параметризации  $R_{1F}^B(T)$  мы использовали такую же модель с гауссовым распределением энергии активации. Сплошными линиями на рисунке

2.18 показана одновременная аппроксимация данных  $R_{1F}^B(T)$  на двух резонансных частотах этой моделью. Получены следующие параметры аппроксимации, связанные с движением:  $\tau_0 = (4 \pm 1) \times 10^{-15}$  с,  $\bar{E}_a = 233 \pm 12$  мэВ и  $\Delta E_a = 70 \pm 10$  мэВ. Средняя энергия активации, полученная из данных релаксации  $^{11}\text{B}$ , оказывается очень близка к значению, выведенному из данных релаксации на протонах. Нужно отметить, что наши настоящие результаты ЯМР для аморфного  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  подкрепляют идею [90], что параметры реориентационного движения очень чувствительны к тонким деталям локального окружения групп  $\text{BH}_4$ .

## 2.4 Исследование динамики водорода в $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$

Борогидрид иттрия  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$  можно рассматривать как перспективное соединение для хранения водорода из-за высокого весового содержания водорода (9.1 вес.%), Недавние исследования кристаллической структуры  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$  [97, 98, 99, 100] продемонстрировали, что НТ  $\alpha$ -фаза этого материала имеет кубическую структуру (пространственная группа  $Pa\bar{3}$ ). Выше  $\sim 453$  К  $\alpha$ -фаза переходит в ВТ кубическую  $\beta$ -фазу (представлены различные пространственные группы  $Pm\bar{3}m$  [98] и  $Fm\bar{3}c$  [99]). Этот переход происходит вблизи температуры начала выхода водорода ( $\sim 460$  К) [98].

Борогидрид иттрия  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$  был приготовлен путем реакции газ-твердое тело  $\text{YH}_3$  со смесью  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ , как описано ранее [100]. Достоинство этого синтеза, свободного от растворителя – большая доля в конечном продукте обогащенного водородом  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$  и только слабые примесные фазы  $\text{YH}_3$  и  $\text{YH}_2$  наблюдали методом рентгеновской дифракции [100]. Параметр решетки кубической фазы  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$  при комнатной температуре составляет  $10.863 \text{ \AA}$ , в разумном согласии с предыдущими результатами [97, 98, 99] для  $\alpha$ - $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ . Для ЯМР измерений образец был запаян в стеклянную ампулу под вакуумом. Для того чтобы избежать десорбции водорода, измерения методом ЯМР не выполняли выше 400 К.

Температурные зависимости скоростей СРР протона  $R_1^H$ , измеренные на двух резонансных частотах [101] для  $\alpha\text{-Y}(\text{BH}_4)_3$ , показаны на рисунке 2.19. Как видно из рисунка,  $R_1^H(T)$  демонстрирует пик, зависящий от частоты, вблизи 365 К. Как и для других борогидридов [49, 56, 61, 81, 86, 88, 90, 91, 102], прыжковое движение Н, дающее основной вклад в  $R_1^H$  в исследованном температурном диапазоне, относится к реориентациям групп тетраэдров  $\text{BH}_4$ , модулированных диполь-дипольными взаимодействиями  $^1\text{H} - ^{11}\text{B}$  и  $^1\text{H} - ^1\text{H}$ .

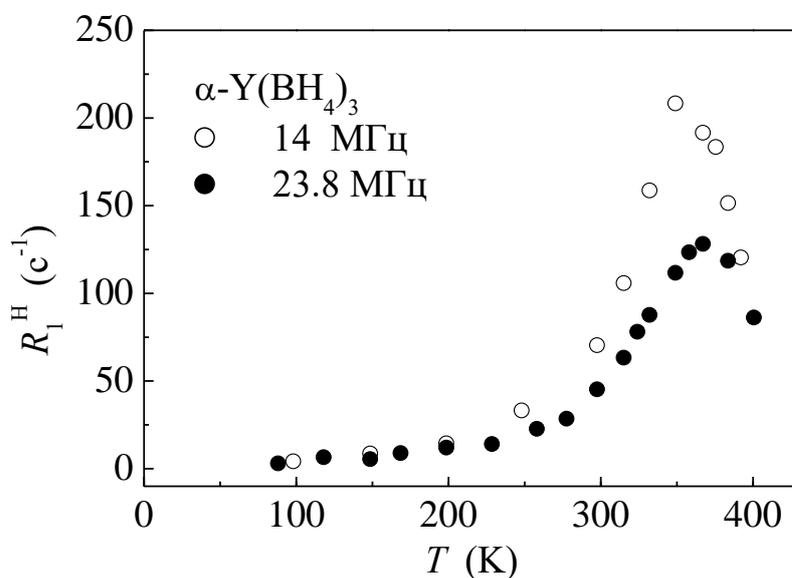


Рисунок 2.19 – Температурные зависимости скоростей СРР протонов, измеренные на частотах 14 и 23.8 МГц, для  $\alpha\text{-Y}(\text{BH}_4)_3$ .

Скорости СРР протона (в логарифмической шкале) в зависимости от обратной температуры показаны на рисунке 2.20. Из рисунка видно, что наблюдаемое поведение  $R_1^H$  для  $\alpha\text{-Y}(\text{BH}_4)$  отклоняется от предсказаний стандартной теории с одним типом движения, активированного температурой. Действительно, НТ склон зависимости  $\log R_1^H$  от  $T^{-1}$  демонстрирует скачкообразное изменение вблизи 250 К (рисунок 2.20). Эта особенность свидетельствует о сосуществовании, по крайней мере, двух реориентационных процессов с разными частотами прыжка и разными энергиями

активации. Нужно отметить, что значение температуры максимума  $R_1^H(T)$  для  $\alpha$ - $Y(BH_4)_3$  выше, чем для других исследованных борогидридов [49, 56, 61, 81, 86, 88, 90, 91, 102,]. Это означает, что реориентационный процесс, характеризующийся максимумом  $R_1^H(T)$  в  $\alpha$ - $Y(BH_4)_3$ , более медленный, чем для других борогидридов. Однако второй реориентационный процесс, ответственный за «хвост» при  $T < 250$  К, оказывается значительно более быстрым, и поэтому прыжковое движение Н сохраняется на шкале частот ЯМР вплоть до низких температур. Это поддерживается измерениями формы линии ЯМР протона, что будет обсуждаться ниже. Более того, частотная зависимость  $R_1^H$  при  $T < 200$  К оказывается слабее, чем ожидаемая зависимость  $\omega^{-2}$ . Эта особенность может означать присутствие некоторого распределения частот перескоков (или энергий активации) [37] для соответствующего прыжкового процесса.

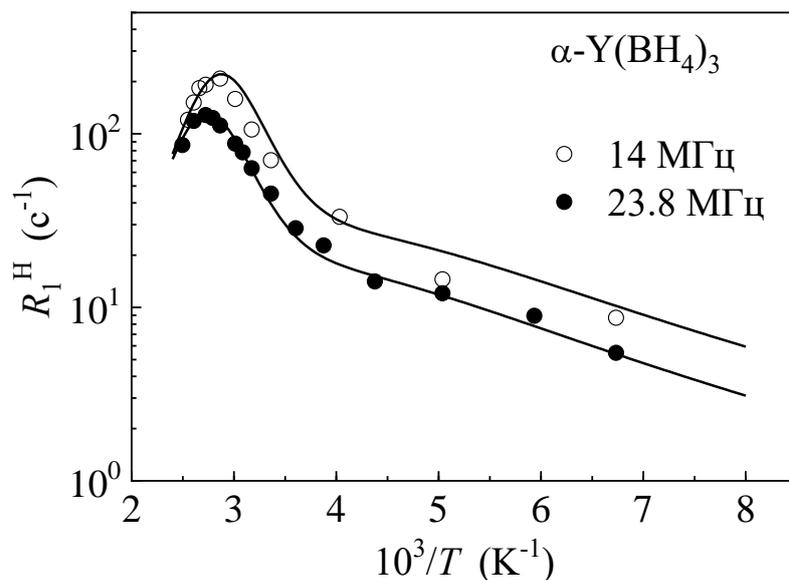


Рисунок 2.20 – ССРР протона, измеренные на частотах 14 и 23.8 МГц, для  $\alpha$ - $Y(BH_4)_3$  в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация экспериментальных данных «двухпиковой» моделью для реориентаций  $BH_4$ .

Как и для борогидрида  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  [81, 90] сосуществование, по крайней мере, двух реориентационных прыжковых процессов в  $\alpha\text{-Y}(\text{BH}_4)_3$  может быть отнесено к линейной координации каждой группы  $\text{BH}_4$  двумя атомами  $\text{Y}$  [97, 98, 99]. Ожидается, что такая координация приведет к неэквивалентности реориентаций  $\text{BH}_4$  вокруг осей второго порядка, параллельных и перпендикулярных линии  $\text{Y} - \text{B} - \text{Y}$  (смотрите рисунок 2.21). Действительно, вращение вокруг оси второго порядка, соединяющей атомы  $\text{B}$  и  $\text{Y}$ , не разрывает какие-либо связи  $\text{Y}-\text{H}$  и, следовательно, этот тип движения должен соответствовать самым низким энергетическим барьерам и самым высшим частотам перескоков. Вращение вокруг двух других осей второго порядка, перпендикулярных линии  $\text{Y} - \text{B} - \text{Y}$ , разрывает все связи  $\text{Y}-\text{H}$  и должно быть объединено с самыми высшими энергетическими барьерами и более медленными частотами перескоков. Интересно отметить, что поведение  $R_1^H(T)$  в  $\alpha\text{-Y}(\text{BH}_4)_3$  напоминает поведение в  $\gamma\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  [90] с похожей координацией групп  $\text{BH}_4$ . Наше описание данных  $R_1^H(T)$  для  $\alpha\text{-Y}(\text{BH}_4)_3$  будет основано на модели с двумя сосуществующими типами реориентационного движения с различными характерными частотами перескоков. Мы будем использовать индекс  $i$  ( $i = 1, 2$ ), чтобы отметить два прыжковых процесса, предполагая, что  $i = 1$  относится к более быстрому процессу.

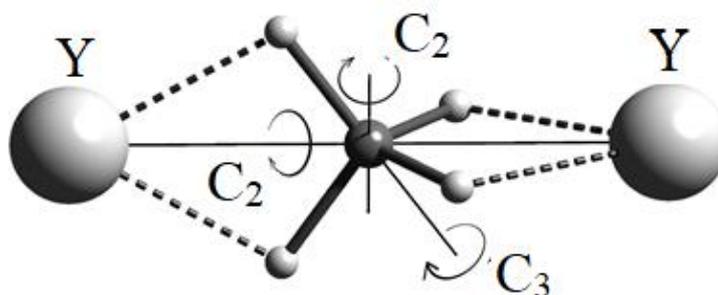


Рисунок 2.21 – Схематический обзор координационного окружения групп  $\text{BH}_4$  в  $\alpha\text{-Y}(\text{BH}_4)_3$ : большие сферы – атомы иттрия, средняя сфера – атом бора и малые сферы – атомы  $\text{H}$ . Связи  $\text{Y} - \text{H}$  показаны толстыми штриховыми линиями.  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$  – оси реориентаций второго и третьего порядков групп  $\text{BH}_4$ , соответственно.

Результаты одновременной аппроксимации экспериментальных данных двухпиковой моделью (уравнения (1.31), (1.34), (1.38) и (1.40)) показаны сплошными линиями на рисунке 2.20. Максимум скорости релаксации выше комнатной температуры обусловлен более медленным прыжковым процессом ( $i = 2$ ), тогда как более быстрый прыжковый процесс ( $i = 1$ ) ответственен за «хвост»  $R_1^H$  при низких температурах. В результате аппроксимации получены следующие параметры амплитуды:  $\Delta M_1 = 1.2 \times 10^9 \text{ c}^{-2}$  и  $\Delta M_2 = 3.5 \times 10^9 \text{ c}^{-2}$ , а также параметры, соответствующие движению:  $\tau_{01} = (4.1 \pm 0.9) \times 10^{-13} \text{ c}$ ,  $\bar{E}_{a1} = 200 \pm 10 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta E_{a1} = 70 \pm 6 \text{ мэВ}$  и  $\tau_{02} = (1.5 \pm 0.5) \times 10^{-13} \text{ c}$ ,  $\bar{E}_{a2} = 337 \pm 8 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta E_{a2} = 9 \pm 4 \text{ мэВ}$ . Эти результаты демонстрируют, что для более медленного прыжкового процесса ширина распределения мала ( $\Delta E_{a2} \ll \bar{E}_{a2}$ ), так что этот процесс может быть разумно описан без какого-либо распределения. С другой стороны, для более быстрого прыжкового процесса ширина распределения  $\Delta E_{a1}$  превосходит одну треть среднего значения энергии активации  $\bar{E}_{a1}$ ; это свидетельствует о наличии существенного распределения для описания более быстрого процесса.

Нужно отметить, что на рисунке 2.21 представлено «идеализированное» окружение групп  $\text{BH}_4$  в  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ . В реальной структуре  $\alpha\text{-Y}(\text{BH}_4)_3$ , угол между атомами  $\text{Y} - \text{B} - \text{Y}$  равен  $168.82^\circ$ , и существуют два различных ближайших соседа  $\text{Y} - \text{B}$  с расстояниями  $2.714 \text{ \AA}$  и  $2.732 \text{ \AA}$  при комнатной температуре [98]. Эти особенности могут быть отнесены к появлению некоторого распределения частот реориентации вокруг «легкой» оси. Для высокотемпературной  $\beta$ -фазы  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$  угол  $\text{Y} - \text{B} - \text{Y}$  становится идеальным ( $180^\circ$ ) [98]. Другой фактор, который может вносить вклад в ширину распределения, является дополнительный прыжковый процесс с характерной промежуточной частотой. Такой процесс может быть представлен вращениями  $\text{BH}_4$  вокруг оси третьего порядка (смотрите рисунок 2.21), так как эти вращения разламывают половину связей  $\text{Y} - \text{H}$ . Наличие такого промежуточного прыжкового процесса было подтверждено для  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  [81]. Хотя для случая  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$  существование промежуточного прыжкового процесса неочевидно, но его

наличие может привести к увеличению ширины распределения для более быстрого процесса.

Эволюция спектров ЯМР протона с температурой показана на рисунке 2.22. При 6 К ширина линии ЯМР  $^1\text{H}$  (полная ширина на половине высоты) составляет 70 кГц и соответствует предельному значению ширины линии для «жесткой решетки». Однако при более высоких температурах спектр ЯМР  $^1\text{H}$  выглядит как суперпозиция двух компонент с разными ширинами. Появление узкой компоненты в спектрах означает, что для части протонов диполь-дипольное взаимодействие частично усреднено из-за реориентационного движения. Ожидается, что существенное сужение наблюдается, когда соответствующая частота прыжка достигает  $\sim 10^5 \text{ c}^{-1}$ . Существование широкого распределения частот перескоков Н для более быстрого процесса подразумевает, что различные группы  $\text{BH}_4$  становятся динамически неэквивалентными, т.е. при данной температуре только часть тетраэдров  $\text{BH}_4$  принимает участие в реориентациях с частотами, превышающие значения  $10^5 \text{ c}^{-1}$ .

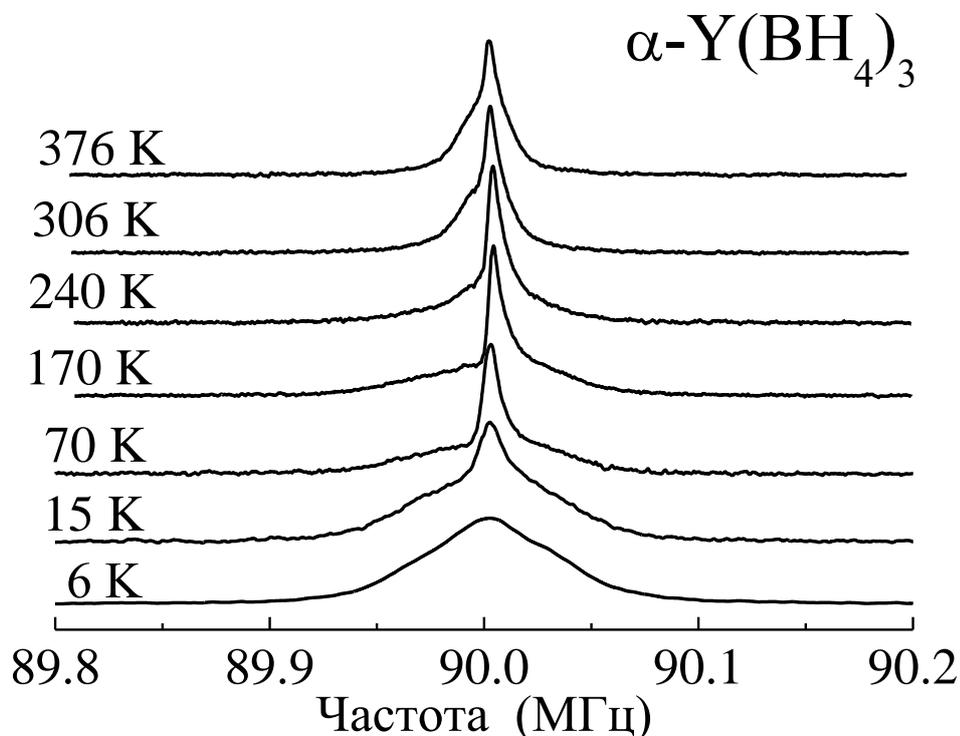


Рисунок 2.22 – Эволюция спектров ЯМР протона с температурой для  $\alpha\text{-Y}(\text{BH}_4)_3$ .

Нужно отметить, что ширина узкой компоненты прекращает уменьшаться при более высоких температурах; такое поведение характерно для локального движения, которое усредняет диполь-дипольное взаимодействие только частично. В свою очередь, более широкая компонента становится более узкой выше 250 К, и эта ширина достигает постоянного значения выше 300 К. Можно сделать вывод, что эволюция спектров ЯМР протонов для  $\alpha\text{-Y}(\text{BH}_4)_3$  согласуется с сосуществованием двух типов реориентационного движения, демонстрируя различные характерные частоты.

Температурная зависимость скорости СРР  $^{11}\text{B}$ , измеренная на частоте 28 МГц, представлена на рисунке 2.23. Сравнение рисунка 2.23 с рисунком 2.20 демонстрирует, что главные особенности скорости релаксации  $^{11}\text{B}$  похожи на особенности скорости релаксации  $^1\text{H}$ . В частности, пик скорости релаксации  $^{11}\text{B}$  наблюдается вблизи 370 К и существует четкий разлом НТ склона в районе 250 К.

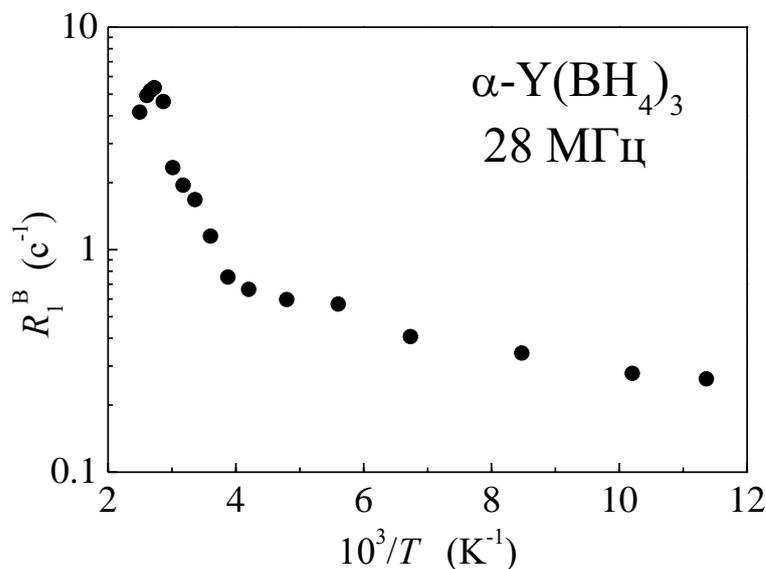


Рисунок 2.23 – Скорость СРР  $^{11}\text{B}$ , измеренная на частоте 28 МГц, для  $\alpha\text{-Y}(\text{BH}_4)_3$  в зависимости от обратной температуры.

Похожая картина данных по спин-решеточной релаксации  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$  типична для ряда борогидридов [49, 61, 81, 88, 90, 102]. Это можно отнести к тому, что основной вклад в скорость СРР  $^{11}\text{B}$  возникает от диполь-дипольного взаимодействия  $^{11}\text{B} - ^1\text{H}$ ,

модулированного реориентациями  $\text{ВН}_4$ , и такое же взаимодействие вносит основной вклад в скорость релаксации  $^1\text{Н}$ . Данные релаксации  $^{11}\text{В}$ , показанные на рисунке 2.23, можно рассматривать как независимое доказательство сосуществования двух реориентационных прыжковых процессов с различными частотами в  $\alpha\text{-Y}(\text{ВН}_4)_3$ .

## 2.5 Выводы

Анализ температурной и частотной зависимостей данных по спин-решеточной релаксации  $^1\text{Н}$  и  $^{11}\text{В}$  показал, что в низкотемпературной (орторомбической) фазе  $\text{LiВН}_4$  сосуществуют два типа вращательного движения тетраэдров  $\text{ВН}_4$ . Эти типы движения (более вероятно, реориентации вокруг оси второго и третьего порядков) характеризуются энергиями активации  $0.182 \pm 0.003$  эВ и  $0.251 \pm 0.004$  эВ. Для обоих типов движения частоты перескоков реориентаций достигают значений порядка  $10^{11} \text{ с}^{-1}$  в окрестности верхнего предела температурного диапазона орторомбической фазы ( $T_0 \approx 381 \text{ К}$ ). Обнаружено, что структурный переход из орторомбической в высокотемпературную гексагональную фазу  $\text{LiВН}_4$  приводит к резкому увеличению ССРР как на  $^1\text{Н}$ , так и на  $^{11}\text{В}$ , и повторному появлению частотной зависимости. Эти результаты показывают, что в ВТ фазе, ССРР  $^1\text{Н}$  и  $^{11}\text{В}$  подчиняются дополнительному низкочастотному флуктуационному процессу (с характерной частотой порядка  $10^7 \text{ с}^{-1}$  как раз выше  $T_0$ ), обусловленному трансляционной диффузией ионов  $\text{Li}$ . Для гексагональной фазы  $\text{LiВН}_4$  в температурном диапазоне 384 – 500 К все данные по ССРР могут быть описаны на основе термически-активированного прыжкового движения ионов  $\text{Li}$  с предэкспоненциальным множителем  $\tau_0 = 1.1 \times 10^{-15} \text{ с}$  и энергией активации  $E_a = 0.56$  эВ. Более медленный процесс диффузии водорода с характерной частотой перескоков примерно  $1.5 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$  при 500 К приводит к сильному сужению линий ЯМР  $^1\text{Н}$  и  $^{11}\text{В}$  при  $T > 440 \text{ К}$ . Наши результаты демонстрируют, что главный механизм диффузии водорода в ВТ твердой фазе  $\text{LiВН}_4$  относится к движению всего комплекса  $\text{ВН}_4$ .

Исследование температурных и частотных зависимостей скоростей СРР  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$  для  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  показало, что реориентационное движение в  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  демонстрирует сосуществование, по крайней мере, трех прыжковых процессов с сильно отличающимися энергиями активации. Частотная зависимость ССРР  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$  также подтверждает, что самый быстрый прыжковый процесс характеризуется некоторым распределением энергий активации. Определены энергии активации для этих реориентаций:  $116 \pm 6$  мэВ – среднее значение для самого быстрого прыжкового процесса,  $198 \pm 12$  мэВ – для промежуточного процесса и  $362 \pm 5$  мэВ – для самого медленного процесса. Приблизительно линейная конфигурация групп  $\text{BH}_4$  двумя атомами  $\text{Mg}$  дает возможность предположить, что самый быстрый прыжковый процесс соотносится с вращением вокруг оси второго порядка, соединяющей атомы  $\text{B}$  и  $\text{Mg}$ , а самый медленный процесс объединен с вращениями вокруг двух других осей второго порядка, перпендикулярных линии  $\text{B} - \text{Mg}$ . Промежуточный прыжковый процесс может быть отнесен к вращениям вокруг осей 3 порядка.

Параметры реориентационного движения в  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -фазах  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , полученные методом ЯМР, сильно отличаются друг от друга. Реориентационное движение в различных фазах  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  не может быть описано только одной энергией активации. Каждая из этих фаз характеризуется их собственным определенным распределением энергий активации для реориентаций  $\text{BH}_4$ . Самое быстрое реориентационное движение наблюдается для  $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ . Так как во всех фазах  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  группы  $\text{BH}_4$  скоординированы с помощью двух ионов  $\text{Mg}$  в приблизительно линейную конфигурацию, то наши результаты отмечают важность тонких деталей локального окружения для параметров прыжкового движения атомов водорода. Такие детали, вероятно, включают распределение в расстояниях  $\text{B} - \text{Mg}$  и углах  $\text{Mg} - \text{B} - \text{Mg}$  так же, как и расстояния между разными группами  $\text{BH}_4$ .

Динамика реориентационного движения групп  $\text{BH}_4$  в аморфном борогидриде  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  значительно отличается от динамики в кристаллических формах. Температурные и частотные зависимости измеренных скоростей СРР  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$  для аморфного  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  удовлетворительно описываются моделью с широким распределением энергий активации, центрированных на  $\bar{E}_a = 234$  мэВ.

Температурные и частотные зависимости скоростей СРР  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$  для  $\alpha\text{-Y}(\text{BH}_4)_3$  свидетельствуют о сосуществовании, по крайней мере, двух реориентационных процессов с различными характерными частотами перескоков и энергиями активации. Более медленный прыжковый процесс охарактеризован энергией активации  $337\pm 8$  мэВ, а более быстрый процесс можно описать на основе гауссова распределения энергий активации со средним значением  $E_a$   $200\pm 10$  мэВ и дисперсией  $70\pm 6$  мэВ. Считается, что приблизительно линейная координация каждой группы  $\text{BH}_4$  в  $\alpha\text{-Y}(\text{BH}_4)_3$  двумя атомами  $\text{Y}$  является ключевым фактором, определяющим существование, по крайней мере, двух частотных масштабов реориентационного движения.

Основные результаты, приведенные в Главе 2, опубликованы в работах [49, 59, 67, 96, 101].

### 3 Подвижность анионов и диффузия катионов в борогидридах со смешанными ионами

#### 3.1 Исследование реориентационного движения аниона и диффузии лития в твердых растворах $\text{LiBH}_4\text{--LiI}$

Недавно было обнаружено [9, 103, 104, 105], что ВТ фаза  $\text{LiBH}_4$  может быть стабилизирована при низких температурах частичным замещением анионов  $[\text{BH}_4]^-$  ионами галогена. Такое замещение приводит к образованию твердых растворов  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{X}_y$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$  или  $\text{I}$ ) с гексагональной структурой. Эффект стабилизации возрастает при увеличении размера иона галогена; таким образом, самый сильный эффект наблюдается при замещении йодом. Обнаружено, что температура фазового перехода из гексагональной фазы в орторомбическую фазу для твердых растворов  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$  понижается при увеличении содержания йода от 351 К для  $y = 0.067$  до 213 К для  $y = 0.25$  [106]. Для  $y = 0.33$  не было обнаружено признаков фазового перехода до 173 К [106]. Таким образом, оказывается, что гексагональные твердые растворы  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$  с  $y \geq 0.33$  остаются стабильными при низких температурах. На практике такие твердые растворы готовят путем шарового измельчения смесей  $\text{LiBH}_4\text{--LiI}$  с последующим отжигом. Интересно отметить, что йодид лития,  $\alpha\text{-LiI}$ , при комнатной температуре имеет кубическую структуру типа  $\text{NaCl}$ , но низкотемпературная модификация ( $\beta$ )- $\text{LiI}$  становится гексагональной (пространственная группа  $R\bar{6}3mc$ ). Таким образом, ВТ фаза  $\text{LiBH}_4$  и  $\beta\text{-LiI}$  имеют похожие структуры. Используя эффект стабилизации замещением  $\Gamma$ , возможно получить соединения с довольно высокой ионной подвижностью  $\text{Li}$  при комнатной температуре.

Ожидается, что экспериментальные исследования взаимосвязи между кристаллической структурой, вращательной динамикой  $\text{BH}_4$  и ионной подвижностью  $\text{Li}$  внесут вклад в поиски новых материалов с высокой ионной проводимостью. Информация об атомном движении в борогидридах на микроуровне может быть получена из измерений методами ЯМР [4, 49-51, 56, 59, 61, 68, 81, 88, 90, 91, 102] и

КУРН [62, 63, 64, 92, 107, 108]. Результаты первых измерений методом ЯМР скорости СРР на ядре  ${}^7\text{Li}$  в твердых растворах  $\text{LiBH}_4\text{--LiI}$  с молярными отношениями 7:1 и 3:1 [9] подтвердили увеличение подвижности иона  $\text{Li}$  при допировании йодом. Исследования реориентаций  $\text{BH}_4$  в системах  $\text{LiBH}_4\text{--LiI}$  с молярными отношениями 4:1, 2:1 и 1:1 [109] методом КУРН показали, что частота реориентационного прыжка  $\tau^{-1}$  увеличивается и соответствующая энергия активации уменьшается при увеличении содержания йода.

Приготовление образцов было описано в работе [105]. Смеси борогидрида лития  $\text{LiBH}_4$  (95%, Aldrich) и йодида лития  $\text{LiI}$  (99.99%, Aldrich), с молярными отношениями 2:1, 1:1 и 1:2, были размолоты в шаровой мельнице Fritch Pulverisette 4 в атмосфере аргона, используя шары и ступу из карбида вольфрама (WC) с массовым отношением образца к шарам 1:40. Для минимизации нагрева образца использовали следующую процедуру: за двухминутным периодом размалывания следовала двухминутная пауза, и этот процесс повторяли 60 раз. Измельченные шарами образцы были перенесены в корундовые тигели, помещены в кварцевые трубки, заполненные аргоном, запаяны и отожжены при  $280\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 – 17 часов. Как показано в работе [105], такая процедура позволяет получить гексагональные однофазные твердые растворы  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$ . Для ЯМР экспериментов все образцы были запаяны в стеклянные трубки в атмосфере азота при давлении  $\sim 500$  мбар. Образец с молярным отношением 2:1 был дополнительно проверен рентгеновской дифракцией внутри трубки, запаянной для ЯМР, используя дифрактометр MAR345 с вращающимся анодом с излучением  $\text{K}_\alpha$  Mo. Было подтверждено, что образец является однофазным.

Для того чтобы подтвердить стабильность гексагональной фазы твердого раствора при низких температурах, были проведены дополнительные рентгеновские дифракционные измерения при комнатной температуре и при  $T = 80\text{ K}$  для всех исследованных образцов приблизительно через 9 месяцев после ЯМР экспериментов. Эти дифракционные измерения подтвердили стабильность гексагональной фазы в наших образцах 2:1, 1:1 и 1:2  $\text{LiBH}_4\text{--LiI}$  вплоть до  $80\text{ K}$ , т.е. не наблюдали

каких-либо признаков фазового перехода из гексагональной фазы в орторомбическую. Для образца 2:1 наблюдали единственную гексагональную фазу как при комнатной температуре, так и при 80 К. Для образцов 1:1 и 1:2 сосуществовали гексагональная фаза с малым количеством кубической фазы LiI как при комнатной температуре, так и при 80 К. Нужно отметить, что содержание  $\text{BH}_4/\text{I}$  в гексагональной фазе не изменяется с температурой, а параметры решетки изменяются только из-за температурного расширения [43] (смотрите таблицу 3.1), и, таким образом, мы можем заключить, что не существует фазовой сегрегации при охлаждении.

Таблица 3.1. Параметры единичной ячейки для  $h\text{-Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$  и объем на формульную единицу при комнатной температуре и при 80 К в зависимости от степени замещения йодом [110].

Номинальные значения $y$ в $h\text{-Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$	$a$ , Å	$c$ , Å	$V/Z$ , Å <sup>3</sup>
0	4.240	6.873	53.5
0.33, комн. $T$	4.359929(5)	7.011918(2)	57.166(4)
0.33, 80 К	4.328770(9)	6.953384(4)	56.419(8)
0.5, комн. $T$	4.402310(5)	7.080589(3)	59.420(6)
0.5, 80 К	4.370499(9)	7.022956(4)	58.088(9)
0.67, комн. $T$	4.428953(3)	7.1380510(16)	60.630(3)
0.67, 80 К	4.400809(5)	7.092987(3)	59.484(5)
1	4.514	7.311	64.5

Содержание йода,  $y$ , оцененное из объема единичной ячейки при комнатной температуре, равняется 0.40 (для 2:1), 0.57 (1:1) и 0.67 (1:2).

Более вероятно, что появление слабой фазы LiI в образцах с высоким содержанием йода является результатом очень медленного сегрегационного процесса (на временной шкале месяцы). Медленная похожая сегрегация LiCl была представлена для твердых растворов LiBH<sub>4</sub>-LiCl [103].

Для всех исследованных твердых растворов LiBH<sub>4</sub>-LiI, измеренные температурные зависимости ССРР протона  $R_1^H$  демонстрируют два пика [110]. В качестве примера, на рисунке 3.1 показано поведение ССРР протона, измеренное на трех резонансных частотах для образца 2:1.

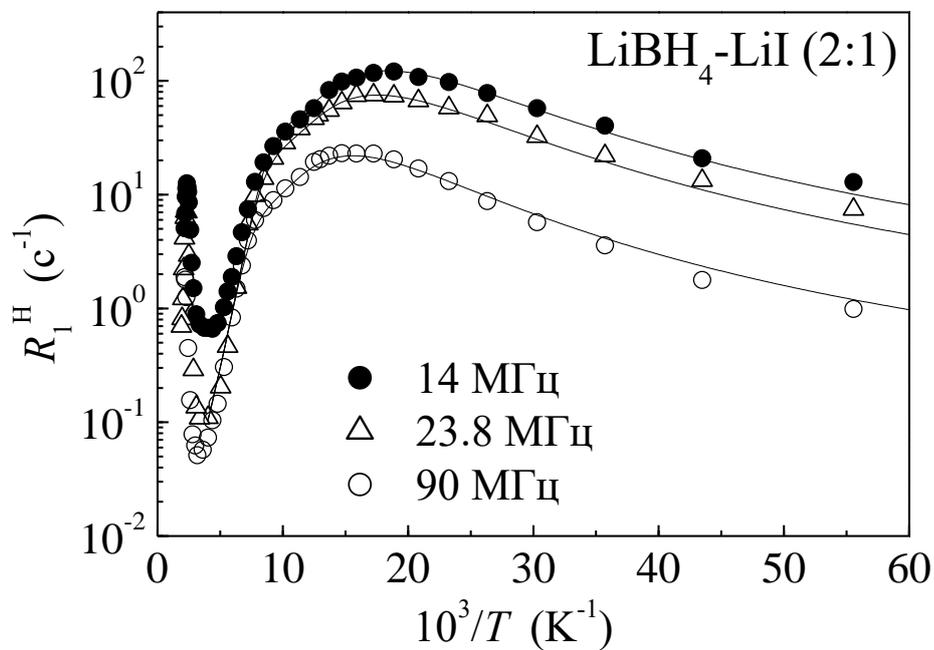


Рисунок 3.1 – ССРР протона, измеренные на частотах 14, 23.8 и 90 МГц, для LiBH<sub>4</sub>-LiI (2:1) в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация данных моделью с двухпиковым распределением энергий активации в области низкотемпературного пика  $R_1^H(T)$ .

Как видно из рисунка, оба пика скорости релаксации являются частотно-зависимыми. Амплитуда максимума определяется силой флуктуирующей части диполь-дипольного взаимодействия. Сравнивая данные  $R_1^H(T)$  для LiBH<sub>4</sub>-LiI с данными для

чистого соединения  $\text{LiBH}_4$  [49, 56, 59], мы можем сделать вывод, что основной низкотемпературный максимум возникает из-за реориентационного движения групп  $\text{BH}_4$ , в то время как слабый высокотемпературный максимум скорости релаксации вызван диффузией ионов  $\text{Li}$  на большие расстояния. Нужно отметить, что для ВТ фазы  $\text{LiBH}_4$  реориентационное движение не может быть зондировано с помощью ЯМР, так как при  $T > T_0$  частота прыжка реориентаций  $\text{BH}_4$  становится слишком высокой, чтобы существенно вносить вклад в  $R_1^H$ . Поведение  $R_1^H(T)$  в этом температурном диапазоне определяется более медленным процессом диффузии  $\text{Li}$  [49, 56, 59]. Стабилизация ВТ фазы  $\text{LiBH}_4$  путем замещения йодом группы  $\text{BH}_4$  позволяет нам зондировать реориентационное движение в гексагональной фазе в широком температурном диапазоне. Наши результаты демонстрируют, что при низких температурах группы  $\text{BH}_4$  в твердых растворах  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  реориентируются достаточно быстро. Действительно, для образца 2:1 максимум  $R_1^H(T)$  на частоте  $\omega/2\pi = 14$  МГц наблюдается вблизи 55 К, т.е. частота реориентационного прыжка  $\tau^{-1}$  достигает значения  $\omega \sim 10^8 \text{ c}^{-1}$  уже при этой температуре. Для образцов 1:1 и 1:2 максимумы  $R_1^H(T)$  наблюдаются при более низких температурах (40 К и 33 К, соответственно, при  $\omega/2\pi = 14$  МГц); следовательно, реориентационное движение в этих образцах более быстрое, чем в образце 2:1. Поведение скоростей СРР протона для разных твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  в области низкотемпературного максимума сравнивается на рисунке 3.2, демонстрируя экспериментальные результаты на частоте  $\omega/2\pi = 23.8$  МГц. Для сравнения, максимум  $R_1^H(T)$  низкотемпературной фазы  $\text{LiBH}_4$ , обусловленный реориентационным движением, наблюдается при температуре примерно 158 К на резонансной частоте 14 МГц и примерно при 164 К на частоте 23.8 МГц [49]. На рисунке 3.2 видно, что увеличение содержания йода приводит к сдвигу пика к более низким температурам: это означает, что самые вероятные значения частот перескоков  $\tau^{-1}$  увеличиваются при повышении концентрации йода. Качественно этот результат согласуется с результатом, полученным методом КУРН [109] для твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  с молярными отношениями 4:1, 2:1 и

1:1. Такое поведение может быть отнесено к увеличению параметров решетки с повышением содержания йода [105].

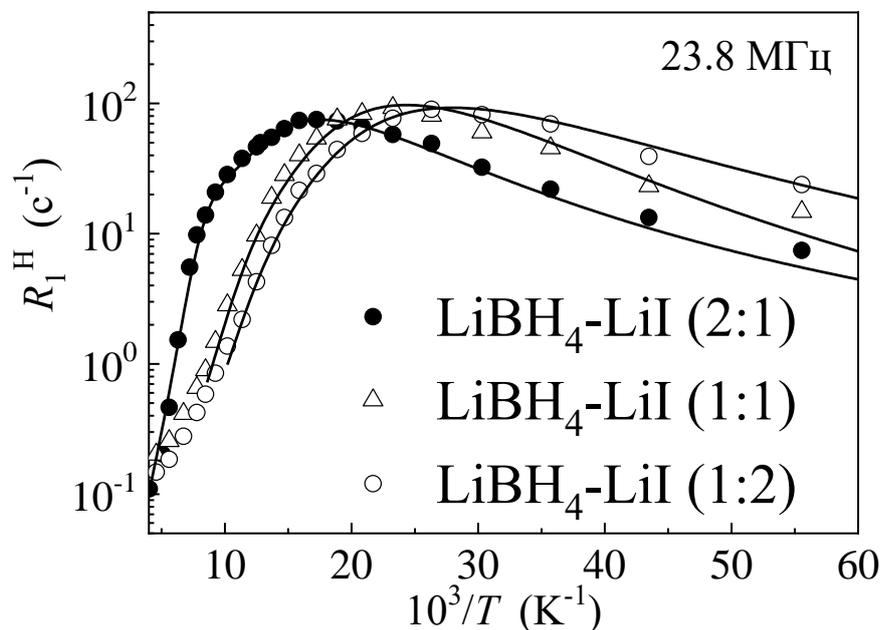


Рисунок 3.2 – ССРР протона, измеренные на частоте 23.8 МГц, для твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  (2:1, 1:1 и 1:2) в зависимости от обратной температуры в области НТ максимума  $R_1^H(T)$ . Для каждого из образцов сплошными линиями показаны одновременные аппроксимации данных моделью с двухпиковым распределением энергий активации.

Температурные зависимости ССРР протона, измеренные на трех резонансных частотах в области ВТ пика для образца 2:1, показаны на рисунке 3.3. Поведение ССРР протона для разных твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  в области высокотемпературного максимума сравнивается на рисунке 3.4, демонстрируя экспериментальные результаты на частоте  $\omega/2\pi = 23.8$  МГц. Нужно отметить, что для всех исследованных образцов амплитуда ВТ максимума  $R_1^H$  намного меньше, чем амплитуда НТ пика (смотрите рисунки 3.2 и 3.4). Эта особенность позволяет соотнести ВТ пик  $R_1^H$  с диффузией лития на большие расстояния.

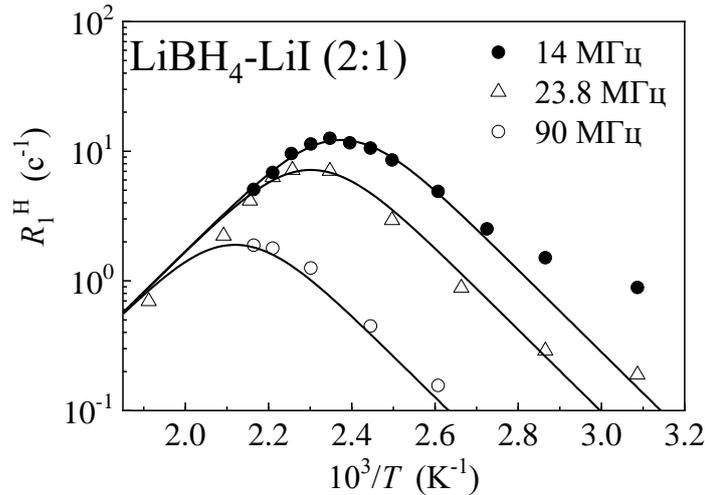


Рисунок 3.3 – ССРР  $^1\text{H}$ , измеренные на частотах 14, 23.8 и 90 МГц, для  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  (2:1) в зависимости от обратной температуры в области ВТ максимума  $R_1^H(T)$ . Сплошными линиями показаны одновременные аппроксимации экспериментальных данных моделью БПП.

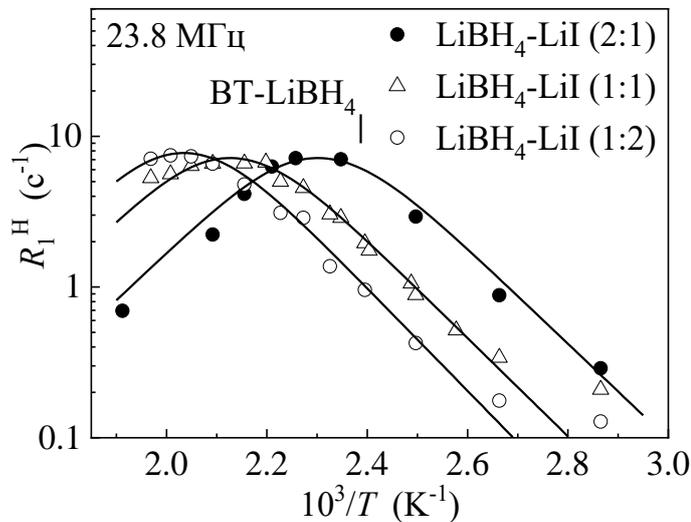


Рисунок 3.4 – Скорости СРР протона, измеренные на частоте 23.8 МГц, для твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  (2:1, 1:1 и 1:2) в зависимости от обратной температуры в области ВТ максимума  $R_1^H(T)$ . Для каждого образца сплошными линиями показана одновременная аппроксимация экспериментальных данных моделью БПП. Вертикальный штрих отмечает положение максимума  $R_1^H(T)$  для ВТ фазы  $\text{LiBH}_4$  на частоте 23.8 МГц [59].

Действительно, диполь-дипольное взаимодействие  $^1\text{H} - ^7\text{Li}$  (модулируется прыжками ионов Li) в  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  на порядок величины слабее, чем диполь-дипольные взаимодействия  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  и  $^1\text{H} - ^{11}\text{B}$  (модулируются реориентациями  $\text{BH}_4$ ) [49, 59]. Это соотношение также поддерживается результатами ЯМР на ядре  $^7\text{Li}$ , что будет обсуждаться ниже. Как видно из рисунка 3.4, ВТ максимум  $R_1^H$  сдвигается к более высоким температурам при повышении содержания йода. Отметим, что положение пика  $R_1^H$ , обусловленное диффузией Li в ВТ фазе чистого  $\text{LiBH}_4$  ( $T=419$  К на частоте  $\omega/2\pi = 23.8$  МГц) [59], также согласуется с этой тенденцией. Эти результаты демонстрируют, что частота диффузионных прыжков ионов лития  $\tau_d^{-1}$  уменьшается при повышении концентрации ионов I.

Температурные зависимости ССРР,  $R_1^B$ , на ядре  $^{11}\text{B}$  для исследованных твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  также показывают два пика. Эти пики  $R_1^B(T)$  наблюдаются приблизительно при таких же температурах, как соответствующие пики ССРР на ядре водорода. В качестве примера, на рисунке 3.5 показано поведение скоростей СРР  $^{11}\text{B}$ , измеренных на частоте  $\omega/2\pi = 28$  МГц, для образцов 2:1 и 1:1. Естественно можно отнести НТ пик  $R_1^B$  к реориентационному движению групп  $\text{BH}_4$ , а ВТ пик к трансляционной диффузии ионов Li. Предыдущие ЯМР исследования атомного движения в борогидридах металлов [4, 49-51, 56, 59, 61, 68, 81, 88, 90, 91 102] показали, что анализ данных  $R_1^B(T)$  дает в основном такую же информацию о параметрах движения, как и анализ данных  $R_1^H(T)$  для этих соединений.

Температурные зависимости ССРР  $^7\text{Li}$ ,  $R_1^{Li}$ , измеренные на частоте 28 МГц, для всех исследованных образцов показаны на рисунке 3.6. Как и для спин-решеточной релаксации на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$ , температурная зависимость  $R_1^{Li}$  демонстрирует два пика. Однако оказывается, что в отличие от релаксации на  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$ , амплитуда НТ пика  $R_1^{Li}$  меньше, чем амплитуда ВТ пика  $R_1^{Li}$ . Эта особенность также позволяет соотнести ВТ пик с диффузией ионов Li на большие расстояния.

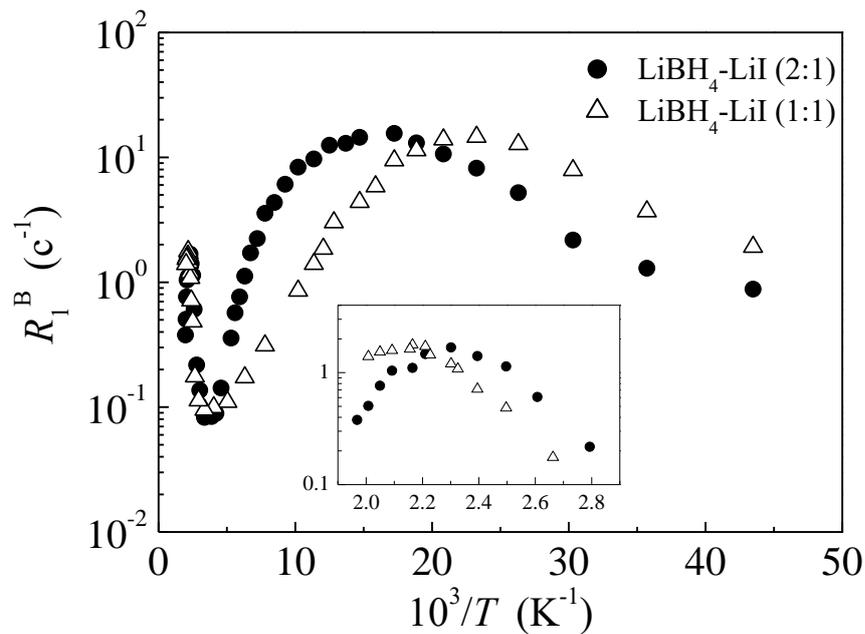


Рисунок 3.5 – Скорости СРР  $^{11}\text{B}$ , измеренные на частоте 28 МГц, для твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  (2:1 и 1:1) в зависимости от обратной температуры. На вставке показан увеличенный вид данных в области ВТ пика.

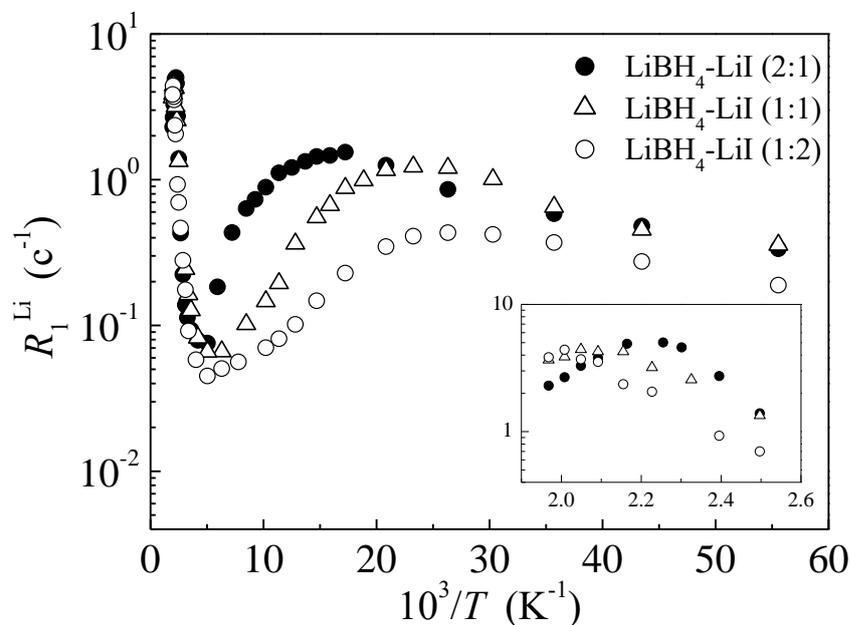


Рисунок 3.6 – ССРР  $^7\text{Li}$ , измеренные на частоте 28 МГц, для твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  (2:1, 1:1 и 1:2) в зависимости от обратной температуры. На вставке показан увеличенный вид данных в области ВТ пика.

Действительно, ожидается, что реориентационное движение групп  $\text{BH}_4$  модулирует только малую часть диполь-дипольного взаимодействия  ${}^7\text{Li} - {}^1\text{H}$ , в то время как диффузия на большие расстояния должна приводить к полной модуляции диполь-дипольных взаимодействий  ${}^7\text{Li} - {}^1\text{H}$ ,  ${}^7\text{Li} - {}^{11}\text{B}$ ,  ${}^7\text{Li} - {}^{129}\text{I}$  и  ${}^7\text{Li} - {}^7\text{Li}$ . Соотнесение ВТ пика с диффузией ионов  $\text{Li}$  также согласуется с наблюдаемым поведением ширины линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$ . На рисунке 3.7 показаны температурные зависимости ширины линий ЯМР  ${}^7\text{Li}$  (полная ширина на половине высоты) для твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ .

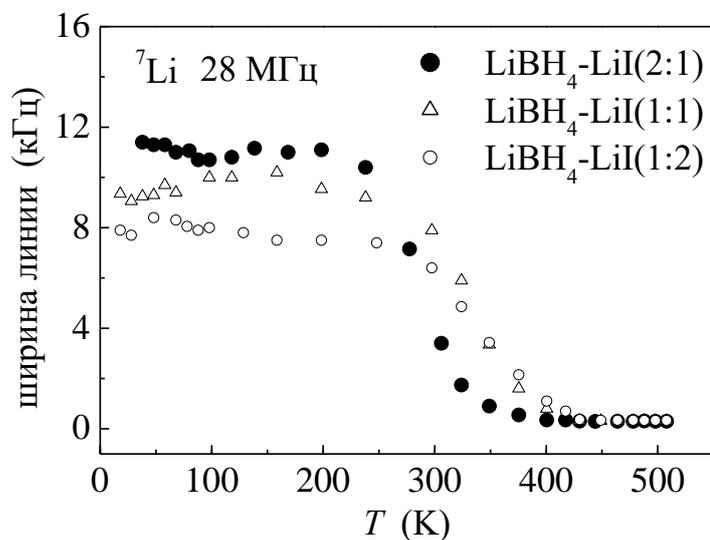


Рисунок 3.7 – Температурные зависимости ширины центральной линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$  (ПШПВ), измеренные на частоте 28 МГц, для твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ .

Наблюдаемое сильное сужение линий ЯМР  ${}^7\text{Li}$  демонстрирует начало диффузионного движения иона  $\text{Li}$ ; ожидается, что существенное сужение происходит при температуре, при которой частота прыжка  $\tau_d^{-1}$  превосходит ширину линии жесткой решетки [26] ( $\sim 10^4 \text{ c}^{-1}$ ). На высокотемпературном плато наблюдаемая ширина линии определяется неоднородностью магнитного поля в объеме образца: это означает, что диполь-дипольные взаимодействия спинов  ${}^7\text{Li}$  полностью усредняются быстрым диффузионным движением ионов  $\text{Li}$ . Однако, как и для ВТ фазы  $\text{LiBH}_4$  [4, 56,

59], электрическое квадрупольное взаимодействие ядер  ${}^7\text{Li}$  не усредняется быстрым диффузионным движением, вследствие чего ВТ спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  состоят из центральной линии и пары хорошо разрешенных квадрупольных сателлитов.

Спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  при  $T = 470$  К для трех твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  и для ВТ фазы [59]  $\text{LiBH}_4$  показаны на рисунке 3.8.

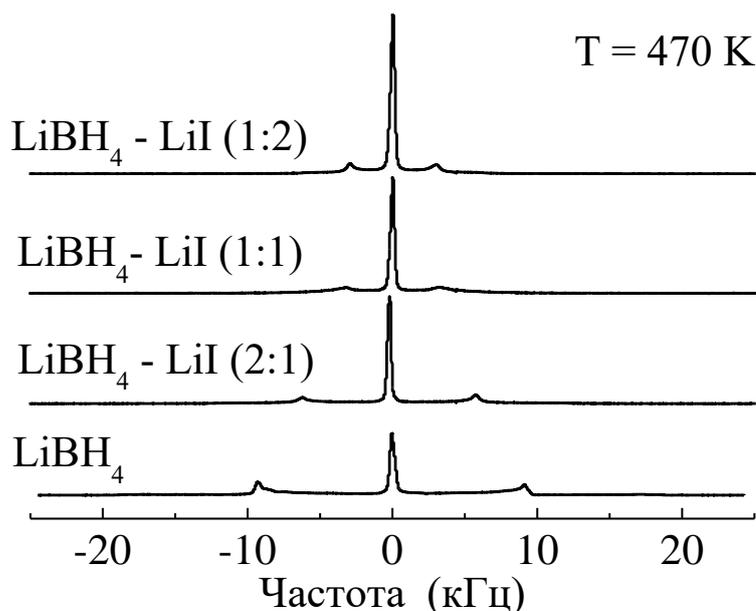


Рисунок 3.8 – Спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  при  $T = 470$  К для  $\text{LiBH}_4$  [59] и для твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  (2:1, 1:1 и 1:2).

Обнаружено, что параметр квадрупольного взаимодействия  $\nu_Q$ , который определяет расщепление линии в спектрах ЯМР  ${}^7\text{Li}$ , уменьшается при увеличении содержания йода, изменяясь от 36.8 кГц (ВТ фаза  $\text{LiBH}_4$ ) до 24.0 кГц (образец 2:1), 12.8 кГц (образец 1:1) и 11.8 кГц (образец 1:2). Для ВТ фазы  $\text{LiBH}_4$  наше значение  $\nu_Q$  близко к значениям, полученным ранее [4, 9, 56]. Значение  $\nu_Q = 31.6$  кГц для твердого раствора  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  (3:1) [9], находится между нашими значениями для ВТ фазы  $\text{LiBH}_4$  и образцом 2:1. Анализируя частоты перескоков  $\text{Li}$  для разных твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ , мы можем сделать следующий вывод. Как сдвиги положения пика  $R_1^{\text{Li}}$  (рисунок 3.6), так и «ступенька» на температурной зависимости ширины

линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$  (рисунок 3.7) подтверждают снижение  $\tau_d^{-1}$  при повышении содержания йода. Это согласуется с нашими результатами по спин-решеточной релаксации протона, что обсуждалось выше. Однако нужно отметить, что данные по спин-решеточной релаксации для твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  с малым содержанием йода (образцы 7:1 и 3:1) [9], продемонстрировали некоторое увеличение подвижности иона лития в сравнении с ВТ фазой  $\text{LiBH}_4$ . Таким образом, зависимость  $\tau_d^{-1}$  от содержания йода может быть немонотонной.

Далее обсудим параметры реориентаций групп  $\text{BH}_4$ , которые определяются из температурной зависимости ССРР в области НТ пика для твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ . Основной вклад в ССРР  ${}^1\text{H}$  в этой области возникает от диполь-дипольных взаимодействий  ${}^1\text{H} - {}^{11}\text{B}$  и  ${}^1\text{H} - {}^1\text{H}$  [49, 88]. Как отмечено выше, частотная зависимость  $R_1^H$  в этой области (смотрите рисунок 3.1) предполагает некоторое распределение частот прыжков групп  $\text{BH}_4$ ,  $\tau^{-1}$ . Присутствие такого распределения в твердых растворах  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  можно ожидать, так как локальное окружение групп  $\text{BH}_4$  изменяется от одной группы к другой. Для разупорядоченных твердых тел самый простой подход для описания распределения частот перескоков основан на модели с гауссовым распределением энергий активации [37]. Однако эта простая модель в нашем случае недостаточна. Действительно, частотная зависимость  $R_1^H$  сохраняется вплоть до температур значительно выше пика: более того, данные скорости релаксации, представленные на рисунке 3.1, демонстрируют «плечо» около 95 К. Наличие этих особенностей позволяет предположить, что температурная зависимость  $R_1^H$  для образца 2:1 может быть описана как суперпозиция двух частично перекрывающихся пиков. Похожее поведение  $R_1^H(T)$  также наблюдается для образцов 1:1 и 1:2, хотя для этих образцов «плечо» выражено слабее. Следовательно, мы предполагаем сосуществование двух прыжковых процессов с разными характерными частотами перескоков. Мы будем использовать нижний индекс  $i$  ( $i = 1, 2$ ), чтобы обозначить два прыжковых процесса, предполагая, что  $i = 1$  соответствует более быстрому движению (т.е. этот индекс относится к пику  $R_1^H$  при более

низких температурах). Результаты одновременной аппроксимации данных для образца 2:1 двухпиковой моделью (уравнения (1.40), (1.39), (1.38) и (1.34)) показаны сплошными линиями на рисунке 3.1. Видно, что эта модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные в широком диапазоне температур и резонансных частот. В результате аппроксимации получены параметры амплитуды:  $\Delta M_1 = 1.2 \times 10^{10} \text{ с}^{-2}$  и  $\Delta M_2 = 1.2 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$ , а соответствующие параметры движения равны:  $\tau_{01} = (4.1 \pm 0.4) \times 10^{-14} \text{ с}$ ,  $\bar{E}_{a1} = 53 \pm 4 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta E_{a1} = 19 \pm 3 \text{ мэВ}$  и  $\tau_{02} = (3.9 \pm 0.6) \times 10^{-14} \text{ с}$ ,  $\bar{E}_{a2} = 104 \pm 7 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta E_{a2} = 14 \pm 5 \text{ мэВ}$ . Нужно отметить, что значение средней энергии активации для основного пика  $\bar{E}_{a1}$ , полученное в результате этой аппроксимации, близко к значению энергии активации (46 мэВ), определенное из экспериментов КУРН [109] для образца 2:1. Похожий подход, основанный на одновременной аппроксимации данных двухпиковой моделью, был использован для образцов 1:1 и 1:2. Результаты этих аппроксимаций на частоте  $\omega/2\pi = 23.8 \text{ МГц}$  показаны сплошными линиями на рисунке 3.2. Для образца 1:1 получены следующие параметры амплитуды:  $\Delta M_1 = 1.3 \times 10^{10} \text{ с}^{-2}$  и  $\Delta M_2 = 1.4 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$ , параметры движения равны:  $\tau_{01} = (4.1 \pm 0.6) \times 10^{-14} \text{ с}$ ,  $\bar{E}_{a1} = 39 \pm 4 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta E_{a1} = 11 \pm 3 \text{ мэВ}$  и  $\tau_{02} = (6.9 \pm 0.8) \times 10^{-14} \text{ с}$ ,  $\bar{E}_{a2} = 57 \pm 8 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta E_{a2} = 13 \pm 5 \text{ мэВ}$ . Снова оказывается, что средняя энергия активации для основного пика,  $\bar{E}_{a1}$ , близка к значению энергии активации (38 мэВ), полученной из экспериментов КУРН [109] для образца 1:1. Для образца 1:2, параметры амплитуды равны:  $\Delta M_1 = 1.4 \times 10^{10} \text{ с}^{-2}$  и  $\Delta M_2 = 1.4 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$ , параметры движения равны:  $\tau_{01} = (4.1 \pm 0.7) \times 10^{-14} \text{ с}$ ,  $\bar{E}_{a1} = 33 \pm 4 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta E_{a1} = 11 \pm 3 \text{ мэВ}$  и  $\tau_{02} = (5.9 \pm 0.9) \times 10^{-14} \text{ с}$ ,  $\bar{E}_{a2} = 49 \pm 7 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta E_{a2} = 13 \pm 5 \text{ мэВ}$ .

Нужно отметить, что присутствие двух частотных масштабов реориентационного движения в твердых растворах  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  не было обнаружено в экспериментах по КУРН [109]. Это может быть связано с ограниченными температурными и динамическими диапазонами измерений данным методом, так как диапазон изменений  $\tau^{-1}$ , наблюдаемый в экспериментах КУРН [109], составляет менее чем порядок величины. Отметим, что методом КУРН регистрируются более быстрые реориен-

тационные процессы, чем в наших ЯМР исследованиях [109]. Можно сравнить результирующие частоты перескока Н при определенной температуре. Для такого сравнения мы выбрали 200 К, так как это самая низкая температура, при которой данные КУРН для твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  остаются доступными [109]. Для образца 2:1 самые вероятные величины  $\tau_1^{-1}(200\text{ К})$  и  $\tau_2^{-1}(200\text{ К})$  в результате этой аппроксимации равны  $1.2 \times 10^{12}\text{ с}^{-1}$  и  $6.0 \times 10^{10}\text{ с}^{-1}$ , соответственно. Значение  $\tau^{-1}(200\text{ К}) \sim 8.3 \times 10^{11}\text{ с}^{-1}$ , полученное из экспериментов КУРН [109] для образца 2:1, находится между этими значениями и соотносится близко с величиной  $\tau_1^{-1}(200\text{ К})$ . Для образца 1:1 самые вероятные значения  $\tau_1^{-1}(200\text{ К})$  и  $\tau_2^{-1}(200\text{ К})$  в результате нашей аппроксимации равны  $2.6 \times 10^{12}\text{ с}^{-1}$  и  $5.3 \times 10^{11}\text{ с}^{-1}$ , соответственно. Вновь отмечаем, что значение  $\tau^{-1}(200\text{ К}) \sim 9.5 \times 10^{11}\text{ с}^{-1}$ , полученное из экспериментов КУРН [109] для образца 1:1, находится между двумя этими значениями. Для образца 2:1 не представлены данные КУРН, а самые вероятные значения  $\tau_1^{-1}(200\text{ К})$  и  $\tau_2^{-1}(200\text{ К})$  из нашей аппроксимации равны  $3.7 \times 10^{12}\text{ с}^{-1}$  и  $9.8 \times 10^{11}\text{ с}^{-1}$ , соответственно.

Локальное окружение группы  $\text{BH}_4$  в гексагональной структуре  $\text{LiBH}_4$  показано на рисунке 3.9. Ось  $c$  ориентирована вертикально.

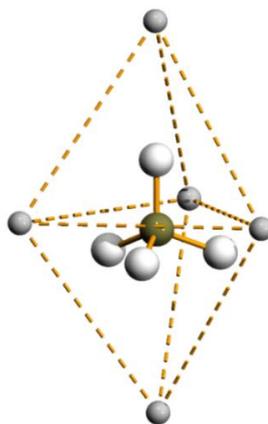


Рисунок 3.9 – Окружение атомами Li группы  $\text{BH}_4$  в гексагональной фазе  $\text{LiBH}_4$ . Ось  $c$  ориентирована вертикально. Соответствующие межатомные расстояния приведены в таблице 3.2.

Результаты исследования природы реориентаций  $\text{BH}_4$  в ВТ фазе  $\text{LiBH}_4$  методом КУРН [108] позволяют предположить наличие определенного реориентационного механизма. Эти реориентации в ВТ фазе  $\text{LiBH}_4$  можно представить, как вращение вокруг оси третьего порядка параллельно гексагональной оси  $c$  и прыжковые обмены между вращающимися атомами Н и оставшимся осевым атомом Н через соответствующие ориентации вокруг оси второго и/или третьего порядков. На основе этих результатов мы можем отнести более быстрый прыжковый процесс, выведенный из ЯМР на протонах в твердых растворах  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ , к вращению вокруг главной оси третьего порядка, в то время как более медленный прыжковый процесс может быть приписан к прыжковым обменам с осевым атомом водорода. Видимо, локальное структурное расположение, показанное на рисунке 3.9, является благоприятным для вращения вокруг главной оси третьего порядка. Такой вывод поддерживается вычислениями поверхностей потенциальной энергии в рамках теории функционала плотности [60], которые показывают, что энергетические барьеры вращений  $\text{BH}_4$  вокруг оси третьего порядка в гексагональной фазе  $\text{LiBH}_4$  значительно ниже, чем барьеры для всех возможных вращений  $\text{BH}_4$  в орторомбической фазе  $\text{LiBH}_4$ . Наблюдаемое уменьшение средних энергий активации при увеличении содержания йода в твердых растворах  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  может быть качественно объяснено увеличением параметров решетки (смотрите таблицу 3.1). Действительно, так как ионный радиус  $\text{I}^-$  больше, чем ионный радиус  $\text{BH}_4^-$ , то повышение содержания йода приводит к увеличению расстояний между атомами Н и близко расположенными атомами Li (смотрите таблицу 3.2). Ожидается, что это приводит к ослаблению взаимодействий Н – Li и к более низким барьерам для реориентаций.

Далее обсудим параметры трансляционной диффузии, которые влияют на поведение скоростей СРР в области высокотемпературного пика для твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ . Нужно отметить, что в области между НТ и ВТ пиками  $R_1^H(T)$  наблюдается дополнительный частотно зависимый вклад в скорость релаксации. Это отражено в том, что минимальное значение  $R_1^H(T)$  на 14 МГц приблизительно на порядок величины выше, чем соответствующее значение при 23.8 МГц (смотрите рисунки 3.1 и 3.3). Из-за наличия такого вклада, не связанного с диполь-дипольным

взаимодействием модулированным движением, невозможно смоделировать данные  $R_1^H(T)$  в наших системах как сумму двух пиков, обусловленных реориентациями  $\text{BH}_4$  и диффузией Li на всем исследованном температурном диапазоне. Дополнительный релаксационный механизм может возникнуть из-за взаимодействия ядерных спинов и парамагнитных центров [29].

Таблица 3.2. Межатомные расстояния при 25°C в  $h\text{-Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$  в зависимости от степени замещения йодом.

$y$ в $h\text{-Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$	0	0.33	0.5	0.67	1
$\text{Li}_{\text{экв}}\dots\text{Li}_{\text{экв}}$ ( $ab$ плоскость)	4.2400	4.353	4.382	4.428	4.514
$\text{Li}_{\text{экв}}\dots\text{Li}_{\text{верх}}$	4.2192	4.305	4.351	4.397	4.489
Li-B/I 3x	2.4988	2.565	2.582	2.609	2.660 / 2.76*
Li-B/I 1x	2.9348	2.985	3.023	3.055	3.122 / 2.74*
Li-B/I 1x	3.9382	4.005	4.056	4.100	4.189 / 4.57*
Li-H2 6x	2.3178	2.373	2.390	2.414	
Li-H1 3x	2.5486	2.609	2.623	2.647	
Li-H1 1x	2.7272	2.794	2.846	2.890	
Li-H2 3x	2.7476	2.797	2.829	2.859	

\* первое расстояние вычислено из атомных координат в  $h\text{-LiBH}_4$  [43], второе расстояние получено из экспериментальных данных для  $\beta\text{-LiI}$  [111].

Действительно, шаровое размалывание может привести к появлению парамагнитных центров, как внешних, так и внутренних (свисающие связи) [112]. Присутствие

дополнительного релаксационного вклада ограничивает температурные диапазоны, в которых данные  $R_1^H(T)$  могут быть описаны на основе диполь-дипольного взаимодействия. Вблизи ВТ пика  $R_1^H(T)$  только ионы Li могут двигаться с частотами перескоков  $\tau_d^{-1}$ , которые достаточно близки к резонансной частоте, а поведение ССРР протона должно зависеть от диполь-дипольного взаимодействия  $^1\text{H} - ^7\text{Li}$ . Самое простое описание дается моделью БПП [30]. Мы обнаружили, что с помощью уравнений (1.31), учитывая только диполь-дипольные взаимодействия  $^1\text{H} - ^7\text{Li}$ , и (1.34) можно удовлетворительно описать данные  $R_1^H(T)$  в окрестности ВТ максимума для различных резонансных частот, и в этом случае нет необходимости вводить какие-либо распределения величин  $\tau_d^{-1}$ . Одновременные аппроксимации экспериментальных данных с помощью уравнений (1.31) и (1.34) дали следующие параметры: для образца 2:1  $\Delta M_{HLi} = 5.0 \times 10^8 \text{ c}^{-2}$ ,  $\tau_{d0} = 3.1 \times 10^{-16} \text{ c}$ ,  $E_a^d = 0.63 \text{ эВ}$ , для образца 1:1  $\Delta M_{HLi} = 5.0 \times 10^8 \text{ c}^{-2}$ ,  $\tau_{d0} = 7.1 \times 10^{-16} \text{ c}$ ,  $E_a^d = 0.65 \text{ эВ}$  и для образца 1:2  $\Delta M_{HLi} = 5.4 \times 10^8 \text{ c}^{-2}$ ,  $\tau_{d0} = 7.1 \times 10^{-16} \text{ c}$ ,  $E_a^d = 0.68 \text{ эВ}$ . Результаты этих одновременных аппроксимаций показаны сплошными линиями на рисунках 3.3 и 3.4. Для ВТ фазы LiBH<sub>4</sub> представленные значения энергии активации диффузии Li равны 0.56 эВ [4, 59] и 0.54 эВ [68]. Таким образом, энергия активации диффузии лития возрастает при увеличении содержания йода. Оценки частот перескоков Li при 500 К,  $\tau_d^{-1}(500 \text{ К})$ , на основе наших аппроксимаций и соотношения Аррениуса (уравнение (1.34)), составляют:  $1.4 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$  (для образца 2:1),  $4.0 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$  (для образца 1:1) и  $2.0 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$  (для образца 1:2). Эти значения коррелируют со значением  $\tau_d^{-1}(500 \text{ К}) = 2.1 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ , выведенным для ВТ фазы LiBH<sub>4</sub> [59].

Выше отмечалось, что при малых концентрациях йода частота перескоков Li возрастает при увеличении содержания I<sup>-</sup> [9]. Таким образом, зависимость  $\tau_d^{-1}$  от содержания йода в Li(BH<sub>4</sub>)<sub>1-y</sub>I<sub>y</sub> не должна быть монотонной. Это согласуется с поведением энергии активации для проводимости иона Li, демонстрируя минимум

вблизи  $y = 0.125$  [106]. Немонотонная зависимость частоты перескоков Li от концентрации йода может возникнуть от конкуренции двух факторов: ослабления связей Li...N и увеличения расстояний между позициями Li. Действительно, повышение содержания йода в LiBH<sub>4</sub>-LiI приводит к увеличению параметров решетки (смотрите таблицу 3.1). Ожидается, что это ослабит взаимодействие Li...N и облегчит прыжки Li. С другой стороны, увеличение расстояний между позициями Li уменьшит вероятность прыжков Li. Вероятно, этот фактор преобладает при высоких концентрациях йода. Действительно, самые ближайшие расстояния между соседними атомами Li – Li в плоскости *ab* изменяются от 4.240 Å для ВТ фазы LiBH<sub>4</sub> до 4.428 Å для образца (1:2) LiBH<sub>4</sub>-LiI. Нужно отметить, что анализ частотных зависимостей ССРР <sup>7</sup>Li и <sup>6</sup>Li в ВТ фазе LiBH<sub>4</sub>, выполненный Epp и Wilkening [68], подтверждает квазидвумерную природу диффузии Li в этом соединении. Таким образом, гексагональная структура ВТ фазы LiBH<sub>4</sub> является благоприятной как для быстрого реориентационного движения групп BH<sub>4</sub>, так и для быстрой диффузии Li. Поиск возможной связи между этими двумя типами движения может стать многообещающим направлением для будущих исследований.

### 3.2 Реориентация аниона и диффузия лития в LiLa(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>X (X=Cl, Br, I)

Семейство биметаллических борогидридов-галлоидов LiR(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>X, где R = La, Ce, Gd, и X = Cl, Br, I [113, 114], характеризуется высокой плотностью водорода и высокой проводимостью ионов лития. Следовательно, эти соединения можно рассматривать как перспективные материалы для хранения водорода, так и ионные проводники. Необычная кубическая структура этих изоморфных соединений (пространственная группа *I4-3m*) состоит из изолированных анионных кластеров [R<sub>4</sub>X<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> с искаженным кубаном R<sub>4</sub>X<sub>4</sub>, сбалансированными по заряду катионами Li<sup>+</sup>. Каждый атом R координирован тремя атомами X и тремя тетраэдрами BH<sub>4</sub> через плоскость H<sub>3</sub>, ионы Li<sup>+</sup> случайно занимают 2/3 доступных 12*d* позиций. Ионные проводимости соединений LiLa(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>X при комнатной температуре находятся в диапазоне от 10<sup>-5</sup> до 10<sup>-4</sup> См/см (1.09 × 10<sup>-5</sup> См/см для X = Cl, 7.74 × 10<sup>-5</sup> См/см для

$X = \text{Br}$  и  $3.54 \times 10^{-5}$  См/см для  $X = \text{I}$ ) [114]. Удивительную тенденцию в проводимости  $\text{Li}^+$ ,  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br} > \text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I} > \text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ , первоначально объясняли на основе статической кристаллографической структуры [114]. Действительно, анализ путей диффузии катиона обнаружил два типа «окон» между позициями катиона, сформированными тремя анионами. Соединение на основе Br демонстрирует оптимальный и однородный размер этих «окон», тогда как аналоги на основе Cl и I имеют одно большое и одно малое «окно» для миграции катиона [114]. Нужно отметить, что в комплексных гидридах диффузионное движение катионов может быть связано с реориентационным (вращательным) движением или более сложной динамикой анионов. Следовательно, для того чтобы прояснить механизмы проводимости иона лития в комплексных гидридах, важно получить информацию на микроуровне о диффузионном движении катионов  $\text{Li}^+$  и реориентационном движении комплексных анионов. Такая информация может быть получена методом ЯМР измерений, который оказывается эффективным для исследований различных типов атомного движения в обычных ионных проводниках [115, 116], в борогидридах и в родственных соединениях [50, 66, 67, 117].

### 3.2.1 Особенности динамики ионов в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$

Объемная плотность  $\text{H}$  при комнатной температуре для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  ( $97.1 \text{ кг/м}^3$ ) сравнима с соответствующими значениями для  $\text{LiBH}_4$  ( $123 \text{ кг/м}^3$ ) и  $\alpha\text{-MgH}_2$  ( $108 \text{ кг/м}^3$ ). Весовая плотность  $\text{H}$  в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  составляет 5.36 вес.%. Эту величину можно сравнить с соответствующими значениями для  $\text{LiBH}_4$  (18.4 вес. %) и  $\text{MgH}_2$  (7.6 вес. %). Обнаружено, что кристаллическая структура  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  является кубической с параметром единичной ячейки  $a = 11.7955 \text{ \AA}$  [13]; эта структура изоморфна структурам  $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [14] и  $\text{LiGd}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [13]. Измеренная при  $20^\circ\text{C}$  проводимость иона  $\text{Li}$  в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  составляет  $2.3 \times 10^{-4}$  См/см [13]. В настоящей работе исследовано как реориентационное движение групп  $\text{BH}_4$ , так и диффузия  $\text{Li}$  в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ , используя измерения ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  и  $^7\text{Li}$  спектров

и скоростей СРР в широком диапазоне температур (23 – 418 К) и резонансных частот (14 – 90 МГц). Мы также обсуждаем возможное соотношение между реориентационным движением и трансляционной диффузией в этом соединении. Интересно отметить, что в ряде систем на основе борогидридов, таких как ВТ (гексагональная) фаза  $\text{LiBH}_4$  и твердые растворы  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ , быстрая диффузия иона  $\text{Li}$  сопровождается очень быстрыми реориентациями  $\text{BH}_4$  [64, 109, 110]. Однако, в системах, исследованных до настоящего времени, эти два типа движения происходят на различных временных шкалах.

Приготовление образца было аналогично тому, что описано в ссылке [13]. Все приготовления и процедуры выполнены в закрытом боксе с циркуляцией чистого аргона менее чем с 1 ppm  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Смесь  $\text{LaCl}_3 - \text{LiBH}_4$  (молярное отношение 1:3) была размолота в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 4 в атмосфере аргона, используя шары и ступку из карбида вольфрама с отношением массы образца к массе шаров 1:35. Для минимизации нагрева образца после двухминутного размалывания следовала двухминутная пауза, и эта процедура повторялась 60 раз. Использованы химические реагенты – хлорид лантана  $\text{LaCl}_3$  (Sigma-Aldrich, 99.9%) и борогидрид лития  $\text{LiBH}_4$  (Sigma-Aldrich, 95%). После измельчения образец был отожжен при  $200^\circ\text{C}$  в течение 30 минут в атмосфере водорода  $\text{H}_2$  (10 бар). Согласно рентгеновскому дифракционному анализу, полученный образец состоял из двух соединений:  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  (пространственная группа  $I\bar{4}3m$ ,  $a = 11.7955(1) \text{ \AA}$ ) с кубической структурой и  $\text{LiCl}$ . Для ЯМР экспериментов образец был запаян в стеклянную трубку в атмосфере азота под давлением  $\sim 500$  мбар.

Поведение скоростей СРР протона, измеренное на трех резонансных частотах [118] для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ , показано на рисунке 3.10. Как видно из рисунка, температурные зависимости скорости СРР  $^1\text{H}$ ,  $R_1^H$ , демонстрируют два пика. На основе предыдущих структурных исследований [13, 14], мы можем сделать вывод, что  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  не имеет полиморфных переходов в исследованном температурном диапазоне. Таким образом, присутствие двух хорошо разделенных пиков  $R_1^H(T)$  означает сосуществование, по крайней мере, двух типов атомного движения с

сильно различающимися характерными частотами перескоков. Амплитуда каждого пика определяется силой соответствующей флуктуирующей части диполь-дипольного взаимодействия. Обнаружено, что для исследованных ранее борогидридов, пики с большой амплитудой  $R_1^H(T)$  возникают от реориентационного движения групп  $\text{BH}_4$  [49, 61, 81, 86, 88, 90, 91, 101, 102, 110]. Тогда как малые ВТ пики  $R_1^H(T)$ , наблюдаемые в некоторых из них [56, 59, 110], были отнесены к более медленному трансляционному движению ионов Li.

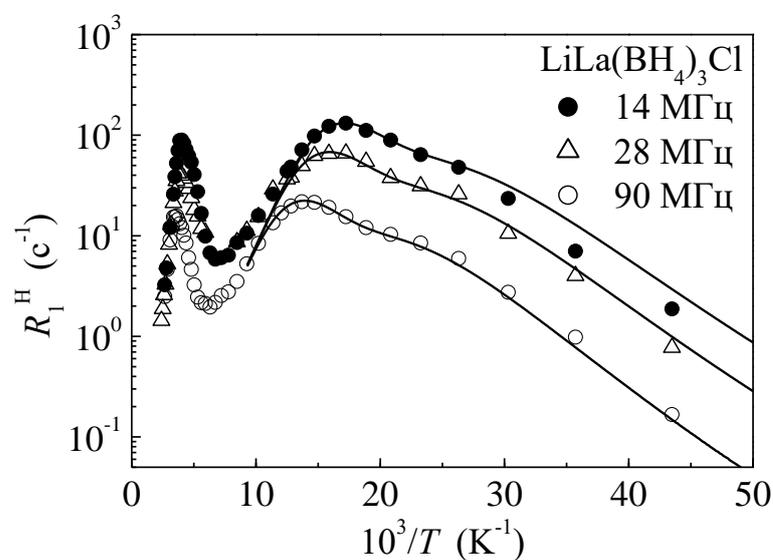


Рисунок 3.10 – Скорости СРР протона, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  в зависимости от обратной температуры. Диапазон температур экспериментальных данных находится в интервале 23 – 418 К. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация данных моделью с двухпиковым распределением энергий активации в диапазоне НТ пика  $R_1^H(T)$ .

Мы начнем наш анализ с обсуждения поведения скоростей СРР протона в области НТ пика. Для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$   $R_1^H(T)$  напоминает поведение, обнаруженное для твердых растворов  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{I}_y$  [110]. В обоих случаях максимум скорости релаксации протона наблюдается ниже 80 К и это означает, что атомное движение, ответственное за максимум  $R_1^H(T)$ , очень быстрое. Действительно, максимум  $R_1^H(T)$

для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  при  $\omega/2\pi = 14$  МГц наблюдается вблизи 58 К, т.е. частота пере-  
скоков  $\tau^{-1}$  достигает значения  $\omega \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$  уже при этой температуре. Сравнивая дан-  
ные  $R_1^H(T)$  для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  с данными для других систем на основе борогидрида,  
мы можем сделать вывод, что НТ пик скорости релаксации протона возникает от  
реориентационного движения групп  $\text{BH}_4$ . Как будет обсуждаться ниже, этот вывод  
подтверждается поведением температурной зависимости ширины линии спектров  
ЯМР  $^1\text{H}$ . Чтобы оценить относительную силу диполь-дипольных взаимодействий  
 $^1\text{H} - ^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H} - ^1\text{H}$ ,  $^1\text{H} - ^7\text{Li}$ ,  $^1\text{H} - ^{139}\text{La}$  и  $^1\text{H} - ^{35}\text{Cl}$  мы вычислили соответствующие  
вклады во второй момент «жесткой решетки» линии ЯМР  $^1\text{H}$  на основе структур-  
ных данных [13, 14] для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ , учитывая межъядерные расстояния вплоть  
до 4 Å. Результирующие вклады во второй момент «жесткой решетки» равны:  $M_{\text{HB}}^R$   
 $= 1.66 \times 10^{10} \text{ с}^{-2}$ ,  $M_{\text{HH}}^R = 1.77 \times 10^{10} \text{ с}^{-2}$ ,  $M_{\text{HLi}}^R = 5.7 \times 10^8 \text{ с}^{-2}$ ,  $M_{\text{HLa}}^R = 1.5 \times 10^8 \text{ с}^{-2}$  и  $M_{\text{HCl}}^R =$   
 $3.4 \times 10^6 \text{ с}^{-2}$ . Таким образом, основные вклады обусловлены взаимодействиями Н –  
В и Н – Н, тогда как вкладами от других диполь-дипольных взаимодействий можно  
пренебречь. Как видно на рисунке 3.10, поведение скорости СРР протона в районе  
НТ пика характеризуется некоторыми особенностями. Прежде всего, наблюдаемый  
ВТ склон графика  $\log R_1^H$  от  $T^{-1}$  значительно круче, чем НТ склон. Во-вторых, экс-  
периментальная частотная зависимость  $R_1^H$  на НТ склоне намного слабее, чем ожи-  
даемая зависимость  $\omega^{-2}$ . Эти особенности указывают на наличие широкого распре-  
деления частот перескоков Н [37]. Такое распределение для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  можно  
ожидать, так как ионы лития в соединении случайным образом занимают  $2/3$  пози-  
ций  $12d$ , так что локальное окружение групп  $\text{BH}_4$  изменяется от одной группы к  
другой. Для разупорядоченных твердых тел самый простой подход к описанию рас-  
пределения частот перескоков основан на модели с гауссовым распределением  
энергий активации. Более того, релаксационные данные, представленные на ри-  
сунке 3.10, демонстрируют «плечо» вблизи 45 К, что предполагает сосуществова-  
ние, по крайней мере, двух НТ процессов с разными средними частотами переско-  
ков. Следовательно, для описания НТ данных  $R_1^H$  мы будем использовать двухпи-  
ковую модель, где индекс  $i$  ( $i = 1, 2$ ) обозначает два прыжковых процесса и  $i = 1$

относится к более быстрому процессу. Для этой модели используем формулы (1.34), (1.38), (1.39), (1.40). Параметрами модели являются  $\Delta M_{HBi}$ ,  $\Delta M_{HHi}$ ,  $\tau_{0i}$ ,  $\bar{E}_{ai}$  и  $\Delta E_{ai}$ . Эти параметры изменяются, чтобы найти наилучшую аппроксимацию к экспериментальным данным  $R_1^H(T)$  на трех резонансных частотах одновременно. Так как слагаемые Н – В и Н – Н в уравнении (1.39) демонстрируют примерно такую же температурную и частотную зависимости, то параметры  $\Delta M_{HBi}$  и  $\Delta M_{HHi}$  практически невозможно определить независимо друг от друга из аппроксимации данных по  $R_1^H(T)$ . Выше представленные оценки, соответствующих вкладов Н – В и Н – Н в «жесткую решетку», подтверждают, что  $\Delta M_{HBi}$  и  $\Delta M_{HHi}$  близки друг к другу. Следовательно, для параметризации данных  $R_1^H$  мы будем считать  $\Delta M_{HBi} = \Delta M_{HHi} \equiv \Delta M_i$ . Результаты одновременной аппроксимации экспериментальных данных в интервале температур 23 – 110 К двухпиковой моделью показаны сплошными линиями на рисунке 3.10. Как видно из рисунка, экспериментальные данные на трех резонансных частотах удовлетворительно описываются с помощью одного набора параметров. Параметры амплитуды в результате этой аппроксимации равны:  $\Delta M_1 = 2.3 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$  и  $\Delta M_2 = 5.1 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$ , соответствующие параметры движения:  $\tau_{01} = (5.1 \pm 0.9) \times 10^{-14} \text{ с}$ ,  $\bar{E}_{a1} = 41 \pm 5 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta E_{a1} = 7 \pm 2 \text{ мэВ}$ ,  $\tau_{02} = (5.5 \pm 0.8) \times 10^{-13} \text{ с}$ ,  $\bar{E}_{a2} = 50 \pm 3 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta E_{a2} = 6 \pm 2 \text{ мэВ}$ . Нужно отметить, что значения  $\bar{E}_{a1}$  и  $\bar{E}_{a2}$  для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  близки к энергиям активации для более быстрого реориентационного процесса в твердых растворах  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  [110].

Локальное окружение группы  $\text{BH}_4$  в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  схематически показано на рисунке 3.11. Тетраэдр  $\text{BH}_4$  скоординирован одним атомом La через плоскость и тремя позициями Li через ребра. Однако только 2/3 пригодных позиций Li случайно занимают ионы лития. На рисунке 3.11 представлена наиболее вероятная конфигурация с двумя самыми близкими соседями ионов Li, но нужно помнить, что действительное число самых ближайших соседей ионов Li может изменяться от одной группы  $\text{BH}_4$  к другой. При таком локальном окружении предполагается, что самая вероятная «легкая» ось реориентации – ось третьего порядка, направленная вдоль линии La – В.

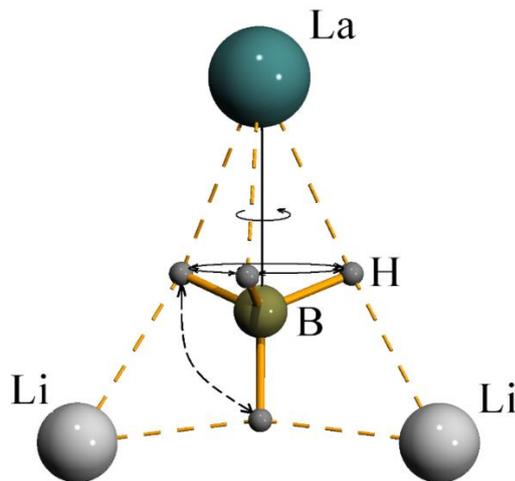


Рисунок 3.11 – Схематичный обзор координационного окружения групп  $\text{BH}_4$  в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ . Связи  $\text{B-H}$  показаны сплошными столбиками, связи  $\text{La-H}$  и  $\text{Li-H}$  показаны прерывистыми линиями. Только две из трех самых ближайших позиций  $\text{Li}$  показаны; так как две трети возможных позиций  $\text{Li}$  случайно занимаются ионами  $\text{Li}$ , это соответствует самой вероятной конфигурации. Локальная ось третьего порядка группы  $\text{BH}_4$  ориентирована вертикально. Сплошной линией со стрелкой показан предполагаемый реориентационный процесс, штриховая линия со стрелками относится к более медленному процессу.

Действительно, вращение группы  $\text{BH}_4$  вокруг этой оси третьего порядка не разрывает какие-либо связи  $\text{La-H}$  и, так как верхушечный атом  $\text{H}$  не двигается, то происходит разрыв только половины связей  $\text{Li-H}$ . Низкие значения  $\bar{E}_{a1}$  и  $\bar{E}_{a2}$  означают, что связи  $\text{Li-H}$  слабые, однако движение групп  $\text{BH}_4$  в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  вокруг оси 3 порядка не может рассматриваться как «свободное» вращение. Действительно, исследования методом нейтронной дифракции [14] родственного соединения  $\text{LiCe}(\text{BD}_4)_3\text{Cl}$  не обнаружили каких-либо аномально больших смещений атомов  $\text{D}$  от их кристаллографических позиций. Разумно предположить, что два прыжковых процесса, вносящих вклад в НТ пик  $R_1^H(T)$ , относятся к реориентациям вокруг оси третьего порядка групп  $\text{BH}_4$ , имеющих двух или одного самого ближайшего

соседа атома Li. Первый случай нужно отнести к более медленному процессу, второй - к более быстрому.

На рисунке 3.12 показана температурная зависимость ширины линии ЯМР  $^1\text{H}$  (полная ширина на половине высоты), измеренная на частоте 28 МГц. В диапазоне 28 – 100 К ширина линии остается примерно постоянной. Однако оказывается, что значение  $\Delta\nu_{\text{H}}$  в этом диапазоне ( $\sim 36$  кГц) значительно меньше, чем ожидаемая ширина линии для «жесткой решетки» ( $\sim 70$  кГц). Это указывает на то, что частичное сужение линии происходит даже при температурах ниже 28 К. В согласии с данными спин-решеточной релаксации протона такое поведение  $\Delta\nu_{\text{H}}$  означает, что быстрое атомное движение в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  сохраняется вплоть до очень низких температур.

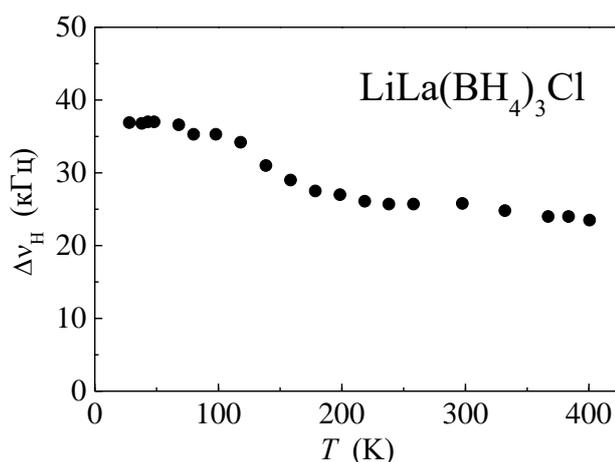


Рисунок 3.12 – Температурная зависимость ширины (ПШПВ) линии ЯМР  $^1\text{H}$ , измеренная на частоте 28 МГц, для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ .

Ожидается, что существенное сужение линии происходит, когда частота атомного перескока  $\tau^{-1}$  становится приблизительно равной ширине линии «жесткой решетки» [26] (в нашем случае это значение равняется порядка  $10^5$  с $^{-1}$ ). Однако локальное движение H (такое, как реориентация  $\text{BH}_4$ ) приводит только к частичному усреднению диполь-дипольных взаимодействий, так что  $\Delta\nu_{\text{H}}$  остается конечной величиной даже при частотах перескока много выше, чем  $10^5$  с $^{-1}$ . Таким образом, плато  $\Delta\nu_{\text{H}}(T)$  в диапазоне 28 – 100 К (рисунок 3.12) согласуется с локальным характером НТ

прыжкового движения Н. Нужно отметить, что для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  значение  $\Delta\nu_{\text{H}}$  на НТ плато больше, чем соответствующие значения для других исследованных борогидридов. Это означает, что НТ реориентационное движение в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  усредняет относительно малую долю диполь-дипольных взаимодействий «жесткой решетки». Наличие такой особенности поддерживает наше предположение, что НТ реориентационное движение в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  соотносится с вращением вокруг одной оси третьего порядка, так как этот тип движения не приводит к полному усреднению диполь-дипольных взаимодействий даже внутри группы  $\text{BH}_4$ . Как видно из рисунка 3.12, при  $T > 130$  К ширина линии протона уменьшается и достигает нового плато. Это поведение будет обсуждаться ниже.

Расширенный вид данных  $R_1^H(T)$  в области ВТ пика показан на рисунке 3.13. Общие особенности наблюдаемого поведения  $R_1^H(T)$  в этом диапазоне являются типичными для пика, возникающего из такого же типа атомного движения. Может ли этот пик возникнуть от трансляционной диффузии ионов Li? Чтобы ответить на этот вопрос, мы, прежде всего, обсудим поведение ширины линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$ ,  $\Delta\nu_{\text{Li}}$ .

На рисунке 3.14 показана температурная зависимость ширины центральной линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$  для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ . Наблюдаемое сильное сужение этой линии выше 200 К согласуется с началом прыжкового движения на частотной шкале  $\sim 10^4$  с<sup>-1</sup>. Значение  $\nu_{\text{Li}}$  в области ВТ плато (0.38 кГц) значительно меньше, чем ожидаемая ширина линии ( $\sim 1.4$  кГц) для диполь-дипольного вклада  ${}^7\text{Li} - {}^7\text{Li}$  во второй момент «жесткой решетки». Следовательно, диполь-дипольное взаимодействие  ${}^7\text{Li} - {}^7\text{Li}$  усредняется в области ВТ плато; это может происходить только в случае диффузии ионов Li на большие расстояния. Для того же подвижного процесса ожидается, что максимум скорости СРР появится при более высоких температурах, чем сужение ширины линии; таким образом, положение ВТ пика  $R_1^H(T)$  ( $\sim 250$  К при 14 МГц) демонстрирует, что этот пик может возникнуть от диффузии Li. Однако, как мы увидим, амплитуда этого пика слишком высокая, чтобы происходить только от диффузии Li.

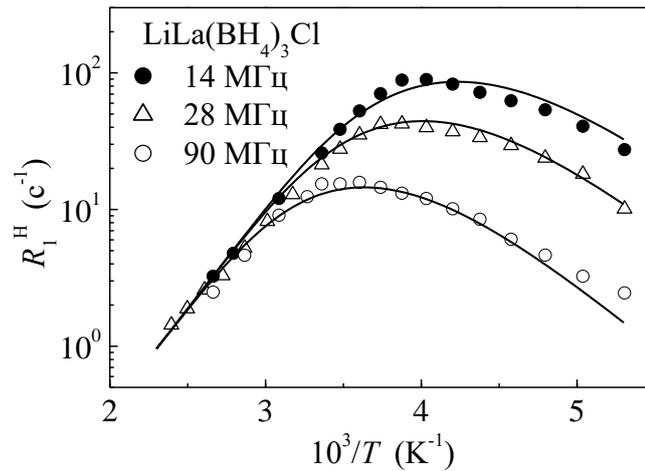


Рисунок 3.13 – ССРР протона, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  в зависимости от обратной температуры в районе ВТ пика,  $R_1^H(T)$ . Данные показаны в температурном диапазоне 189 – 418 К. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация данных моделью с гауссовым распределением энергий активации.

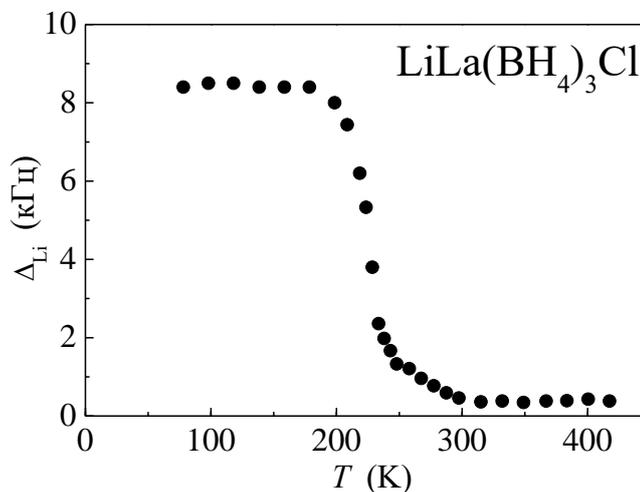


Рисунок 3.14 – Температурная зависимость ширины (ПШПВ) центральной линии ЯМР  $^7\text{Li}$ , измеренной на частоте 28 МГц, для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ .

Действительно, оценка вклада  $^1\text{H} - ^7\text{Li}$  во второй момент «жесткой решетки» линии ЯМР  $^1\text{H}$  дает  $5.7 \times 10^8 \text{ c}^{-2}$  (смотрите выше). Полная модуляция этого взаимодействия

$^1\text{H}$ – $^7\text{Li}$ , обусловленная диффузией  $\text{Li}$ , привела бы к величине максимума  $R_1^H$   $15\text{ с}^{-1}$  на частоте 14 МГц. Измеренное значение максимума  $R_1^H$  для ВТ пика ( $89\text{ с}^{-1}$  на 14 МГц) значительно выше, чем значение, оцененное для диффузии  $\text{Li}$ . Отметим, что для пика релаксации протона, являющегося результатом только диффузии  $\text{Li}$  в ВТ фазе  $\text{LiBH}_4$ , значение максимума  $R_1^H$  составляет  $13.8\text{ с}^{-1}$  на частоте 14 МГц [59]. Таким образом, мы можем сделать вывод, что ВТ пик  $R_1^H(T)$  в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  возникает от объединенного эффекта, по крайней мере, двух подвижных процессов, происходящих на такой же частотной шкале: диффузия иона  $\text{Li}$  и другой процесс, связанный с перескоками водорода. Последний процесс должен дать основной вклад в амплитуду ВТ пика  $R_1^H(T)$ . Так как ширина линии ЯМР протона  $\Delta\nu_{\text{H}}$  остается весьма значительной вплоть до 400 К (смотрите рисунок 3.12), мы можем исключить возможность диффузии на большие расстояния элементов, содержащих водород, в исследованном температурном диапазоне. Следовательно, процесс, вовлекающий прыжки  $\text{H}$ , должен быть отнесен к некоторому типу реориентаций группы  $\text{BH}_4$ . В дальнейшем мы отнесем этот тип движения к более медленному реориентационному процессу; это означает, что его характерные частоты перескока  $\tau_3^{-1}(T)$  на несколько порядков величины ниже, как для  $\tau_1^{-1}(T)$ , так и для  $\tau_2^{-1}(T)$ , в диапазоне ВТ пика  $R_1^H(T)$ . Более вероятно, медленные реориентации – это реориентации, ведущие к обмену между атомами  $\text{H}$ , координированные атомами  $\text{La}$  в плоскости тетраэдра  $\text{BH}_4$ , и оставшегося верхушечного атома  $\text{H}$ . На основе измерений КУРН [108, 119], такой обмен идентифицирован как более медленный реориентационный процесс в ВТ фазе  $\text{LiBH}_4$  и в твердом растворе  $\text{LiBH}_4 - \text{LiI}$ . Этот процесс схематически показан штриховой линией со стрелками на рисунке 3.11. Соответствующая физическая картина [108, 119] подразумевает, что каждая группа  $\text{BH}_4$  совершает много реориентационных прыжков вокруг оси третьего порядка до наступления обмена между одним из движущихся атомов  $\text{H}$  и неподвижным верхушечным атомом водорода.

Как нам известно, этот эффект, обнаруженный в системах на основе  $\text{ВН}_4$ , наблюдается впервые, когда диффузия иона и реориентационное движение происходят на одной и той же частотной шкале. Однако подобные эффекты были представлены для ряда ионных проводников на основе ортофосфатов [120, 121, 122], таких как  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Для этих соединений представлены убедительные доказательства динамического взаимодействия между вращением аниона и диффузией катиона, что обсуждали на основе механизма «гребного колеса» [120]. Вероятно, что для  $\text{LiLa}(\text{ВН}_4)_3\text{Cl}$  более медленные реориентации  $\text{ВН}_4$  и перескоки  $\text{Li}$  могут быть коррелированы. На основе наших данных невозможно однозначно сделать вывод, какой тип движения (реориентации или прыжки  $\text{Li}$ ) являются первичной движущей силой. Однако считается, что в рамках механизма «гребного колеса» [120] реориентационное движение инициирует перескоки катиона. В нашем случае можно также предположить, что определенное опрокидывание тетраэдра  $\text{ВН}_4$  способствует перескокам соседнего иона  $\text{Li}$  в самую ближайшую вакантную позицию.

Для параметризации результатов спин-решеточной релаксации протона в области ВТ пика  $R_1^H(T)$  мы использовали самую простую модель, которая согласуется с общими особенностями данных, т.е. однопиковая модель с гауссовым распределением энергий активации. Так как ВТ пик  $R_1^H(T)$  в основном определяется более медленным реориентационным процессом, то мы вводим частоту перескока  $\text{H}$   $\tau_3^{-1}$  для этого процесса с соответствующим предэкспоненциальным множителем  $\tau_{03}^{-1}$ , средней энергией активации  $\bar{E}_{a3}$  и шириной распределения  $\Delta E_{a3}$ . Модель описывается уравнениями (1.34), (1.38), (1.39). Результаты одновременной аппроксимации данных  $R_1^H(T)$  моделью на трех резонансных частотах в диапазоне 189 – 418 К показаны сплошными линиями на рисунке 3.13. Параметры движения, полученные в результате этой аппроксимации, равны  $\tau_{03} = (2.1 \pm 0.6) \times 10^{-14}$  с,  $\bar{E}_{a3} = 264 \pm 8$  мэВ и  $\Delta E_{a3} = 31 \pm 5$  мэВ. Модель удовлетворительно описывает основные особенности данных в широком диапазоне температур и резонансных частот, однако аппроксимация не является совершенной. Это может быть отнесено к тому, что модель не

точно учитывает диффузионные перескоки Li,  $\tau_d^{-1}$ , средняя частота которых может не совпадать точно с  $\tau_3^{-1}$ .

Измерения спин-решеточной релаксации  $^{11}\text{B}$  и  $^7\text{Li}$  выполнены в ВТ области на частоте 28 МГц. Для обоих ядер восстановление ядерной намагниченности отклоняется от одноэкспоненциального поведения, и кривые восстановления могут быть разумно аппроксимированы суммой двух экспоненциальных функций. Для  $^{11}\text{B}$  двухэкспоненциальная релаксация обнаружена в некоторых борогидридах [91]; такое поведение может быть отнесено [26] к ненулевому электрическому квадрупольному моменту этого ядра. Для  $^7\text{Li}$  дополнительное усложнение может возникнуть из-за наличия LiCl в нашем образце. Однако времена спин-решеточной релаксации  $^7\text{Li}$  для чистого LiCl очень большие, следовательно, не ожидается, что эта дополнительная фаза даст какие-либо значительные вклады на временной шкале наших экспериментов ЯМР  $^7\text{Li}$ . Как для  $^{11}\text{B}$ , так и для  $^7\text{Li}$  наблюдаемое двухэкспоненциальное восстановление определяется в основном более быстрой компонентой релаксации  $R_{1F}$ . Температурные зависимости более быстрых компонент скоростей СРР  $^{11}\text{B}$  и  $^7\text{Li}$  показаны на рисунке 3.15. Поведение  $R_{1F}$  для  $^{11}\text{B}$  напоминает поведение скорости СРР протона в этом диапазоне (рисунок 3.13). Как и для релаксации  $^1\text{H}$ , значение максимума  $R_{1F}$  для  $^{11}\text{B}$  ( $\sim 86 \text{ c}^{-1}$ ) намного больше, чем значение только от диффузии Li. Для сравнения максимум скорости СРР  $^{11}\text{B}$  в результате диффузии Li в ВТ фазе  $\text{LiBH}_4$  равен  $1.1 \text{ c}^{-1}$  на частоте 23.8 МГц [59]. Таким образом, наблюдаемый пик скорости СРР  $^{11}\text{B}$  в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  должен в основном определяться каким-то реориентационным процессом. Для пика скорости релаксации  $^7\text{Li}$  ситуация намного сложнее. Из-за относительной слабости диполь-дипольных взаимодействий  $^7\text{Li} - ^1\text{H}$  влияние реориентаций  $\text{BH}_4$  на скорость релаксации  $^7\text{Li}$  является умеренной, так что значение максимума  $R_{1F}$  для  $^7\text{Li}$  ( $\sim 18.9 \text{ c}^{-1}$ ) только в 3-4 раза больше, чем значение, ожидаемое только для прыжков Li. Действительно, максимум скорости СРР  $^7\text{Li}$ , обусловленный диффузией Li в ВТ фазе  $\text{LiBH}_4$ , равен  $5.2 \text{ c}^{-1}$  на частоте 23.8 МГц [59]. Следовательно, эффекты прыжкового движения Li должны быть более заметными по результатам релаксации  $^7\text{Li}$ , чем по данным релаксации на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$ .

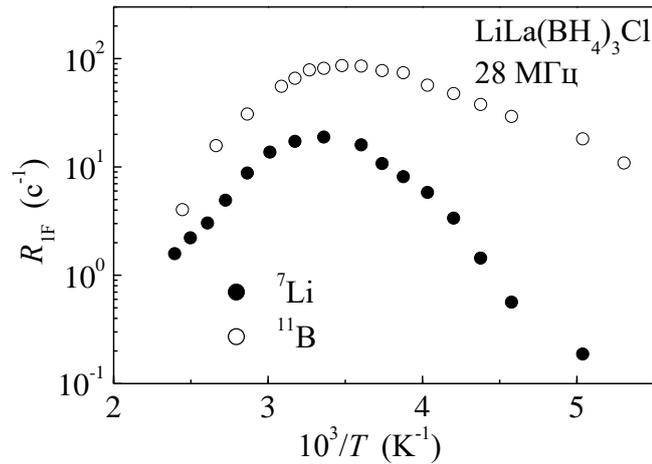


Рисунок 3.15 – Быстрые компоненты скоростей СРР  ${}^7\text{Li}$  и  ${}^{11}\text{B}$ , измеренные на частоте 28 МГц, для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  в зависимости от обратной температуры. Данные показаны в температурном диапазоне 189 – 418 К.

Нужно также отметить, что максимум  $R_{1F}$  для  ${}^7\text{Li}$  несколько смещен в область более высоких температур в отличие от соответствующих максимумов для скоростей релаксации  ${}^1\text{H}$  и  ${}^{11}\text{B}$ . Мы не пытались аппроксимировать данные СРР на ядрах  ${}^{11}\text{B}$  и  ${}^7\text{Li}$  в области этого пика. Однако грубая оценка энергии активации  $E_a^d$  диффузии Li может быть получена, используя ВТ склон пика скорости СРР  ${}^7\text{Li}$ . Такая оценка дает  $E_a^d \approx 0.30$  эВ. Это значение близко к  $\bar{E}_{a3}$  более медленного реориентационного процесса для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  (смотрите выше). Для сравнения энергия активации диффузии Li в ВТ фазе  $\text{LiBH}_4$  значительно выше (0.56 эВ [4, 59] и 0.54 эВ [68]). Наши данные демонстрируют, что диффузионная подвижность ионов Li в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  очень высокая. Это поддерживается тем, что сильное сужение линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$  происходит уже при  $T \approx 220$  К. Для большинства исследованных твердых литиевых проводников (таких как  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ ,  $\text{LiNbO}_3$ , алюмосиликаты Li [123, 124]) сужение линии наблюдается при более высоких температурах. Грубая оценка частоты перескоков Li,  $\tau_d^{-1}$ , для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  может быть получена при температуре максимума  $R_1^{\text{Li}}$  ( $\sim 297$  К на частоте 28 МГц). Такая оценка дает  $\tau_d^{-1}(297 \text{ К}) \approx 1.8 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ . На рисунке 3.16 показана подрешетка  $12d$  позиций, частично занятых ионами

Li в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ . Интересно отметить, что эта подрешетка изоморфна подрешетке позиций тетраэдрических междоузлий в металлах с ОЦК решеткой, где атомы водорода, частично занимающие эти позиции, демонстрируют очень высокую диффузионную подвижность [125].

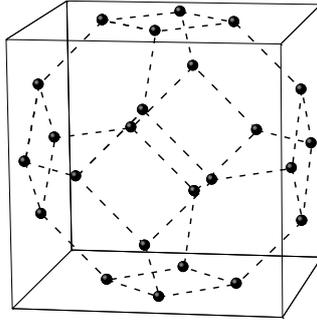


Рисунок 3.16 – Подрешетка  $12d$  позиций, две трети из которых случайно заняты ионами Li в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ . Штриховые линии демонстрируют возможные диффузионные пути внутри элементарной ячейки.

Расстояние  $L$  между самыми ближайшими соседними  $12d$  позициями в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  равняется  $4.17 \text{ \AA}$ . Пренебрегая какими-либо корреляциями в прыжковом движении, коэффициент диффузии ионов Li может быть оценен как  $D(297 \text{ K}) = L^2 \tau_d^{-1} (297 \text{ K})/6 \approx 5.2 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Согласно данным работы [59] для ВТ фазы  $\text{LiBH}_4$  такое же значение  $D$  достигнуто при  $420 \text{ K}$ , т.е. при намного более высоких температурах. Отметим, что в отличие от борогидрида  $\text{LiBH}_4$ , подрешетка позиций Li в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  содержит много вакансий. Ожидается, что этот фактор способствует диффузии иона Li. Следуя ссылке Matsuo *et al.* [4], мы можем оценить ионную проводимость  $\sigma$  из уравнения Эйнштейна - Нернста:

$$\sigma = nD(Ze)^2/k_B T, \quad (3.1)$$

где  $n$  – число носителей заряда на единичный объем, а  $Ze$  – электрический заряд носителя. Используя параметр решетки  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [13] и принимая во внимание,

что ионы Li занимают  $2/3$  доступных  $12d$  позиций, мы находим, что  $n = 4.88 \times 10^{21}$  см<sup>-3</sup> и  $\sigma(297 \text{ K}) \approx 2 \times 10^{-3}$  См/см. Эта оценка демонстрирует, что LiLa(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl имеет высокий потенциал среди самых лучших твердотельных литиевых проводников [126]. Измеренная проводимость при комнатной температуре LiLa(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl равняется  $2.3 \times 10^{-4}$  См/см [13] и на порядок величины ниже. Это можно объяснить тем, что измерения проводимости [13] были выполнены на таблетках, содержащих LiLa(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl и непроводящий LiCl, и поэтому теоретически предсказанную плотность носителей невозможно достичь. В работе [127] для родственной системы LiCe(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl в рамках теории функционала плотности и по дифракционным данным показано, что ионы лития совершают прыжки не только по  $12d$ -позициям, но и проходят по ближайшим  $6b$ -позициям. Расстояние для прыжка иона лития с учетом  $6b$  позиции уменьшается от 4.14 Å до 2.93 Å, и энергия активации диффузии Li<sup>-</sup> равна ~0.3 эВ [127]. Ионы лития, расположенные в этих позициях, находятся в тетраэдрах, которые формируются из четырех групп [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. В работе [127] наглядно продемонстрировано, что диффузия иона лития сопровождается и облегчается реориентационным движением ионов [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, что согласуется с совпадением частот прыжков ионов лития и групп BH<sub>4</sub> [118].

Результаты измерений ЯМР для родственного соединения на основе Ce, LiCe(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl, указывают на высокую диффузионную подвижность ионов Li в этом соединении. В частности, скачкообразное изменение ширины линии спектров ЯМР <sup>7</sup>Li в LiCe(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl (рисунок 3.17) происходит примерно при такой же температуре, как в LiLa(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl. Однако оказалось, что полная характеристика атомных движений в LiCe(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl, используя ЯМР, невозможна из-за наличия локализованного электронного момента на Ce. Скорости СРР <sup>1</sup>H в LiCe(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl (рисунок 3.18) в основном определяются сильным взаимодействием между ядерными спинами и локализованными электронными моментами; это приводит к очень высоким скоростям СРР без каких-либо пиков на  $R_1^H(T)$ .

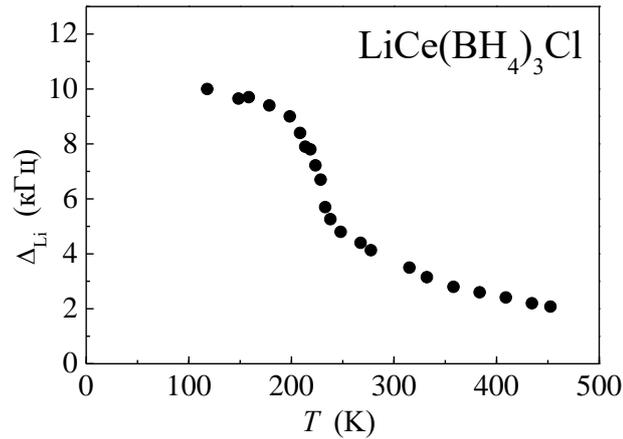


Рисунок 3.17 – Температурная зависимость ширины (полная ширина на половине высоты) центральной линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$ , измеренной на частоте 28 МГц, для  $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ .

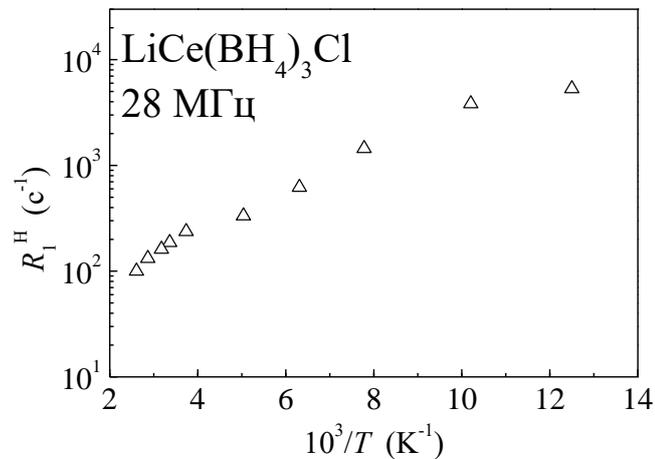


Рисунок 3.18 – Скорость СРР протона, измеренная на частоте 28 МГц, для  $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  в зависимости от обратной температуры. Температурный диапазон экспериментальных данных равен 80 – 384 К. Сравнение с рисунком 3.10 демонстрирует, что скорости СРР протона для  $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  намного выше, чем для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ .

### 3.2.2 Исследование динамических свойств в $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$ и $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$

Образцы  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) синтезированы из  $\text{LaX}_3$  (Alfa Aesar, > 99.9 %) и  $\text{LiBH}_4$  (Sigma-Aldrich, > 95 %) в молярном отношении 1:2.9. Исходные порошковые материалы были загружены в атмосфере аргона в 80 мл ступу из карбида вольфрама со стальными шарами, покрытые карбидом вольфрама (диаметр 10 мм, отношение массы шаров к порошку 35:1). Смеси были размолоты шарами на мельнице Fritsch Pulverisette № 6 при 350 об/мин в течение 2 минут с последующим двухминутным перерывом. Эта последовательность была повторена 60 раз. Затем образцы были отожжены при 150 °C в течение 1 часа при давлении водорода 100 бар. Измерения методом порошковой рентгеновской дифракции выполнены на рентгеновском дифрактометре Rigaku Smart Lab ( $\text{Cu K}\alpha_1$  излучение,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  от 5° до 60°. Образцы, помещенные в стеклянные капилляры, были заполнены в главбоксе и запечатаны смазкой. Согласно рентгеновскому дифракционному анализу, образец с  $\text{X} = \text{Br}$  содержит кубическую фазу  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  (пространственная группа  $I-43m$ ,  $a = 11.8637(4) \text{ \AA}$ ),  $\text{LaBr}_3$  ( $P6_3/m$ ) и твердый раствор  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.06}\text{Br}_{0.94}$  ( $P6_3mc$ ); образец с  $\text{X} = \text{I}$  содержит кубическую фазу  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$  ( $I-43m$ ,  $a = 12.126(1) \text{ \AA}$ ),  $\text{LaI}_3$  ( $Ccmm$ ) и твердый раствор  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.29}\text{I}_{0.71}$  ( $P6_3mc$ ). Оба образца могут также содержать некоторую долю  $\text{LiBH}_4$  в аморфной (или нанокристаллической) форме.

Температурная зависимость ССРР  $^1\text{H}$ ,  $R_1^H$ , как для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$ , так и для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$  демонстрирует два максимума [128]. Похожее поведение  $R_1^H$  наблюдали для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [118]. На рисунке 3.19 показано поведение скоростей СРР протона на двух резонансных частотах в области НТ пика. Как видно из рисунка, пик скорости релаксации зависит от частоты, что характерно для механизма релаксации, обусловленного ядерным диполь-дипольным взаимодействием, модулированным атомным движением [26]. Сравнение с данными соединения  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [118] (рисунок 3.20) свидетельствует, что этот пик возникает из самого быстрого реориентационного процесса, связанного с вращениями  $\text{BH}_4$  вокруг оси 3 порядка, параллельно линии  $\text{La} - \text{B}$ .

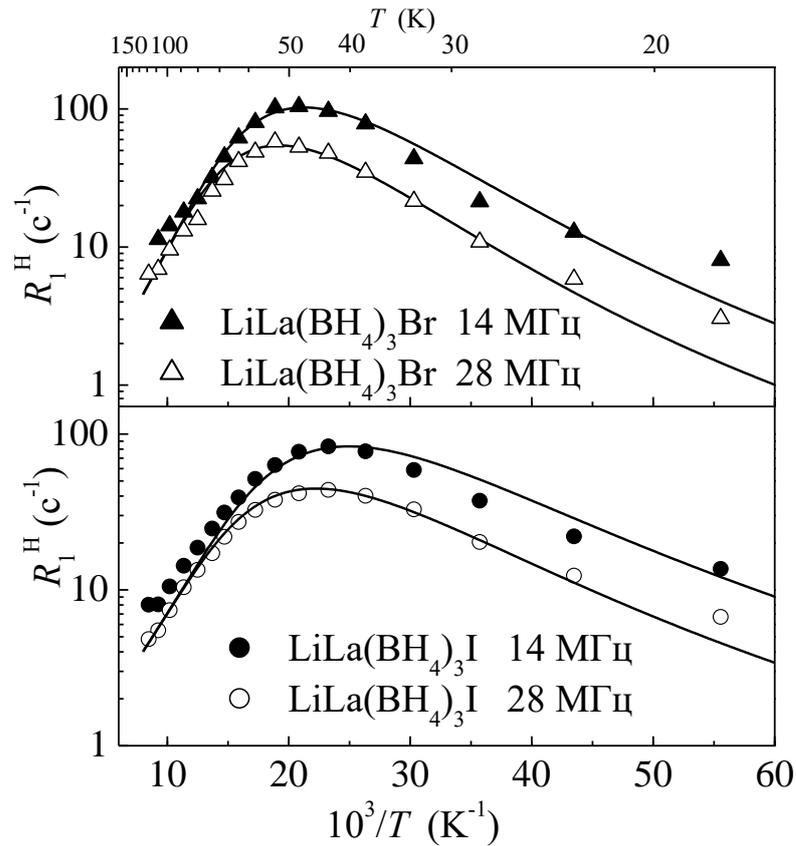


Рисунок 3.19 – Скорости СРР  $^1\text{H}$  на частотах 14 и 28 МГц в зависимости от обратной температуры для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  и  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$  в НТ области. Сплошными линиями показаны аппроксимации экспериментальных данных моделью с гауссовым распределением энергий активации.

Очевидно, что для образцов на основе Br и I результаты релаксации в НТ области в основном определяются вкладами от главных кубических фаз  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$ . Как и для соединения  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [118], эта особенность может быть связана со специфическим координационным окружением групп  $\text{BH}_4$ . Из рисунка 3.20 видно, что при увеличении ионного радиуса галогена положение пика сдвигается к более низким температурам; это означает, что реориентационное движение групп  $\text{BH}_4$  становится быстрее.

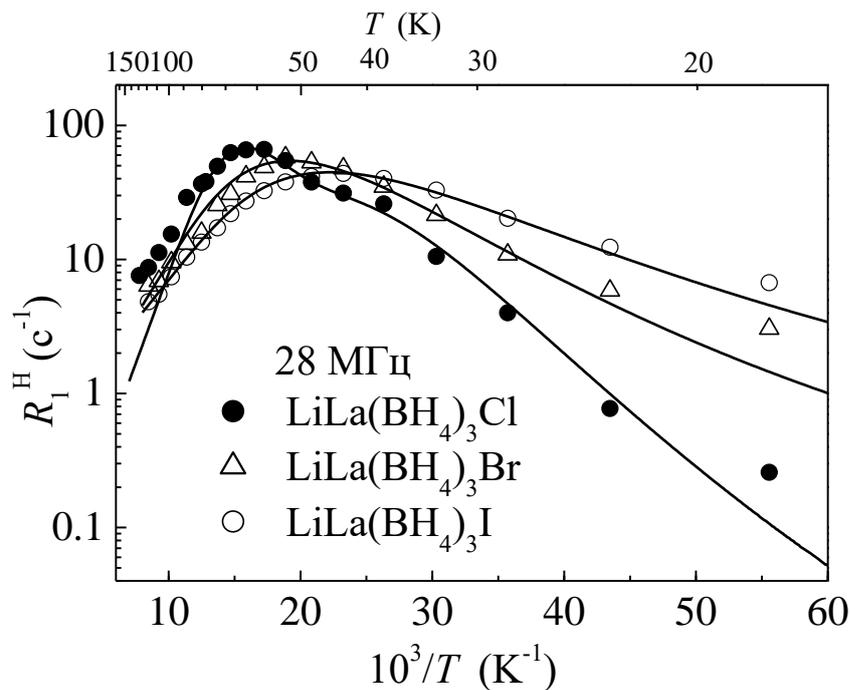


Рисунок 3.20 – Скорости СРР  $^1\text{H}$ , измеренные на частоте 28 МГц, в зависимости от обратной температуры для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  в НТ области. Сплошными линиями показаны аппроксимации экспериментальных данных моделью с распределением энергий активации.

Экспериментальные данные аппроксимированы моделью с распределением энергий активации согласно уравнениям (1.31), (1.34), (1.38) [37]. Нужно отметить, что распределение энергий активации можно ожидать, так как ионы лития в этом соединении случайно занимают часть доступных междоузлий [13, 114], и поэтому локальное окружение  $\text{BH}_4$  изменяется от одной группы к другой. Параметрами нашей модели являются: средняя энергия активации  $\bar{E}_a$ , дисперсия  $\Delta E_a$ , предэкспоненциальный множитель  $\tau_0$  и амплитудный фактор  $\Delta M$ . Эти параметры изменяются, чтобы найти самую лучшую аппроксимацию между моделью  $R_1^H(T)$  и экспериментальными НТ данными на двух резонансных частотах одновременно. Результаты этих одновременных аппроксимаций для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  и  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$  показаны сплошными линиями на рисунке 3.19; соответствующие параметры аппроксимации равны:  $\Delta M = (5.0 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ c}^{-2}$ ,  $\tau_0 = (8.5 \pm 0.6) \times 10^{-12} \text{ c}$ ,  $\bar{E}_a = 28 \pm 5 \text{ мэВ}$  и

$\Delta E_a = 7 \pm 2$  мэВ для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  и  $\Delta M = (4.2 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ c}^{-2}$ ,  $\tau_0 = (1.8 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ c}$ ,  $\bar{E}_a = 21 \pm 5$  мэВ и  $\Delta E_a = 6 \pm 2$  мэВ для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$ . Нужно отметить, что модель предсказывает частотно независимое поведение скорости релаксации в пределе быстрого движения ( $\omega_H \tau \ll 1$ ). Наблюдаемые скорости релаксации на 14 МГц и 28 МГц не полностью совпадают на ВТ склоне НТ пика  $R_1^H(T)$  (рисунок 3.19) и этот факт можно объяснить присутствием дополнительного пика скорости релаксации на промежуточных температурах (смотрите ниже).

Средние энергии активации для самых быстрых реориентационных процессов в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$  приведены в таблице 3.3. Для образца на основе Cl показаны два значения  $\bar{E}_a$ , так как для этого соединения использована двухпиковая модель с гауссовым распределением энергий активации [118] для описания НТ данных СРР протона. Как видно из таблицы 3.3, средние энергии активации для самых быстрых реориентационных процессов уменьшаются с увеличением ионного радиуса галогена (и с увеличением параметра решетки). Эти результаты свидетельствуют, что экстремально быстрый НТ реориентационный процесс связан со специфическим локальным окружением групп  $\text{BH}_4$  в структуре  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$ , как обсуждали в работе [118].

Таблица 3.3. Средние энергии активации  $\bar{E}_a$  НТ реориентаций  $\text{BH}_4$ , дисперсии  $\Delta E_a$  гауссовых распределений энергий активации реориентаций  $\text{BH}_4$  и энергии активации  $E_a^d$  диффузии Li в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$ , X = Cl, Br и I.

Соединение	$\bar{E}_a$ реориентаций $\text{BH}_4$ (мэВ)	$\Delta E_a$ реориентаций $\text{BH}_4$ (мэВ)	$E_a^d$ диффузии Li (мэВ)
$\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ [118]	41(4) и 50(3)	7(2) и 6(2)	300(6)
$\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$	28(5)	7(2)	285(5)
$\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$	21(5)	6(2)	262(4)

На рисунке 3.21 показано поведение скоростей СРР протона, измеренных на частоте 28 МГц для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  и  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$  при температурах выше 120 К; для сравнения на рисунке представлены данные для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [118] и  $\text{LiBH}_4$  (23.8 МГц) [49].

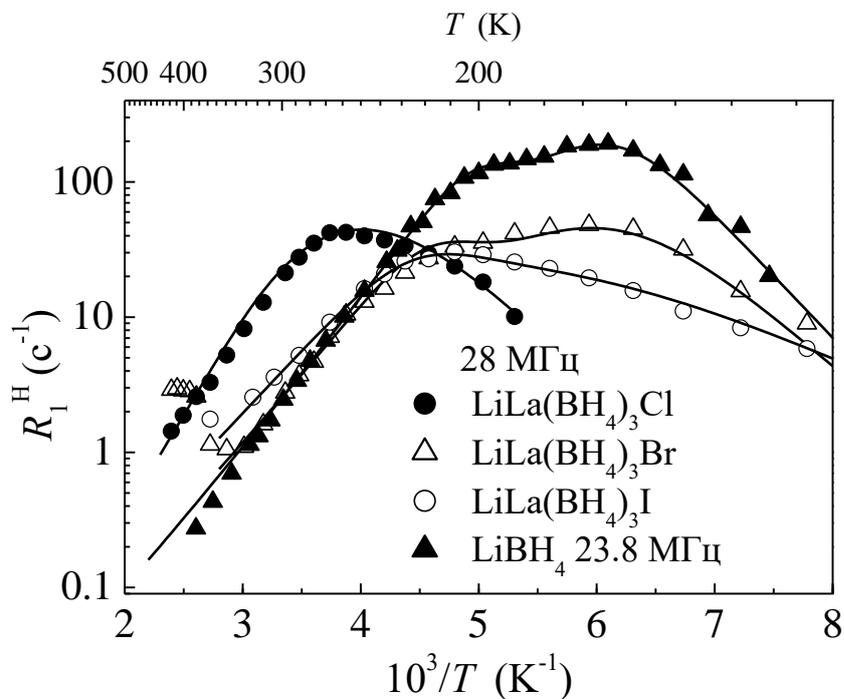


Рисунок 3.21 – Скорости СРР протона, измеренные на частоте 28 МГц, в зависимости от обратной температуры для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$   $\text{X} = \text{Cl}$  [118], Br, I и на частоте 23.8 МГц для  $\text{LiBH}_4$  [49] при температурах выше 120 К. Сплошными линиями показаны аппроксимации данных для  $\text{LiBH}_4$  двухпиковой моделью, данных для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [118] моделью с гауссовым распределением энергий активации и данных для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  и  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$  двухпиковой моделью с гауссовым распределением энергий активации.

Нужно отметить, что в этом температурном интервале восстановление ядерной намагниченности для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  и  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$  отклоняется от одноэкспоненциального поведения; такие отклонения могут быть связаны с вкладами от различных фаз, содержащих водород. Скорости релаксации, показанные на рисунке 3.21, для

этих двух соединений представляют результаты одноэкспоненциального приближения кривых восстановления. Как видно из рисунка 3.21, положение пика релаксации  $^1\text{H}$ , как для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$ , так и для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$  в промежуточном температурном интервале, близко к положению пика для  $\text{LiBH}_4$  (это особенно видно для образца на основе Br). Следовательно, мы можем предположить, что данные скорости релаксации протона в этом диапазоне температур определяются вкладами от дополнительных фаз (твердые растворы  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-y}\text{X}_y$  и/или аморфный  $\text{LiBH}_4$ , смотрите выше). Отметим, что на рисунке 3.21 представлены данные только на частоте 28 МГц, для того чтобы не перегружать рисунок, но экспериментальные данные на 14 МГц также принимаются во внимание во время аппроксимации. Результаты одновременной аппроксимации двухпиковой моделью (уравнения (1.40), (1.39), (1.38) и (1.34)) исследованных образцов показаны сплошными линиями на рисунке 3.21. В результате одновременной аппроксимации на двух частотах получены следующие параметры для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$ :  $\Delta M_1 = (2.8 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ c}^{-2}$ ,  $\Delta M_2 = (1.4 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ c}^{-2}$ ,  $\bar{E}_{a1} = 155 \pm 8 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta E_{a1} = 8 \pm 2 \text{ мэВ}$ ,  $E_{a2} = 224 \pm 5 \text{ мэВ}$ ,  $\tau_{01} = (1.1 \pm 0.2) \times 10^{-13} \text{ с}$  и  $\tau_{02} = (3.1 \pm 0.4) \times 10^{-14} \text{ с}$ . Для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$  получены следующие параметры:  $\Delta M_1 = (1.8 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ c}^{-2}$ ,  $\Delta M_2 = (9.1 \pm 0.3) \times 10^8 \text{ c}^{-2}$ ,  $\bar{E}_{a1} = 154 \pm 8 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta E_{a1} = 26 \pm 4 \text{ мэВ}$ ,  $E_{a2} = 190 \pm 5 \text{ мэВ}$ ,  $\tau_{01} = (2.1 \pm 0.2) \times 10^{-13} \text{ с}$  и  $\tau_{02} = (2.5 \pm 0.3) \times 10^{-13} \text{ с}$ . Для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  данные ССРР протона выше 190 К описаны на основе однопиковой модели с гауссовым распределением энергий активации [118]. Для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  получены следующие параметры аппроксимации:  $\Delta M = (5.7 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ c}^{-2}$ ,  $E_a = 264 \pm 8 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta E_a = 31 \pm 5 \text{ мэВ}$  и  $\tau_0 = (2.1 \pm 0.6) \times 10^{-14} \text{ с}$ . Для  $\text{LiBH}_4$  данные скорости СРР протона описаны на основе двухпиковой модели без распределения [49] и получены параметры аппроксимации:  $\Delta M_1 = (8.9 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ c}^{-2}$ ,  $\Delta M_2 = (4.3 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ c}^{-2}$ ,  $E_{a1} = 182 \pm 3 \text{ мэВ}$ ,  $E_{a2} = 251 \pm 4 \text{ мэВ}$ ,  $\tau_{01} = (1.9 \pm 0.1) \times 10^{-14} \text{ с}$  и  $\tau_{02} = (3.1 \pm 0.2) \times 10^{-15} \text{ с}$ . На основе полученных результатов мы не можем сделать вывод о существовании более медленного реориентационного процесса групп  $\text{BH}_4$  (похожий на процесс в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [118]) в основных кубических фазах

$\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  и  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$ . Таким образом, в отличие от  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [118], присутствие дополнительных фаз, содержащих водород в наших образцах с  $X = \text{Br}$  и  $\text{I}$ , не позволяет нам сделать однозначный вывод, связанный с динамическим взаимодействием между реориентациями  $\text{BH}_4$  и диффузионными прыжками  $\text{Li}^+$ . Однако оказывается, что такое взаимодействие возможно, так как параметры движения  $\text{Li}^+$  в соединениях с различными анионами галогенов близки друг к другу (смотрите ниже).

На рисунке 3.22 показана температурная зависимость ширины центральной линии ЯМР  $^7\text{Li}$  для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3X$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

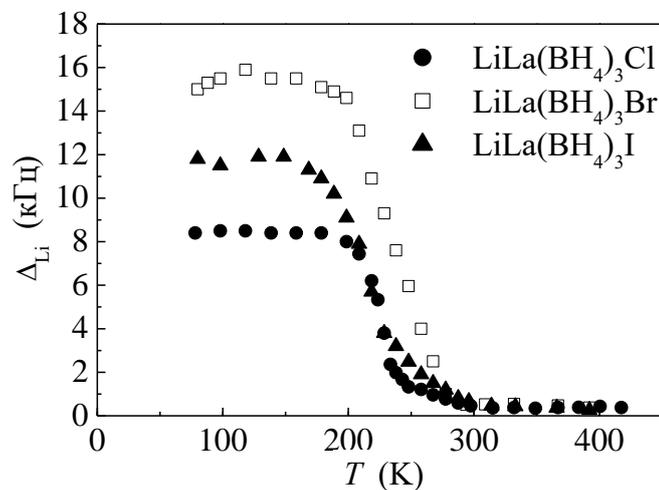


Рисунок 3.22 – Температурная зависимость ширины (ПШПВ) центральной линии ЯМР  $^7\text{Li}$  для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3X$  ( $X = \text{Cl}$  [118],  $\text{Br}, \text{I}$ ), измеренной на частоте 28 МГц.

Ниже 200 К ширина линии ЯМР  $^7\text{Li}$  определяется диполь-дипольными и квадрупольными взаимодействиями в «жесткой» решетке. Разница в НТ значениях  $\Delta_{\text{Li}}$  для образцов с разными галогенами может быть связана с присутствием дополнительных фаз, содержащих литий. Известно, что характерное резкое сужение («ступенька») ширины линии ЯМР  $^7\text{Li}$  происходит при температуре, при которой диффузионная частота прыжка  $\text{Li}^+$ ,  $\tau_d^{-1}$ , превышает  $\sim 10^4 \text{ c}^{-1}$ . Для всех трех образцов значительное сужение линии наблюдается в одном температурном интервале ( $\sim 220 - 230 \text{ K}$ ). Это означает, что начало прыжкового движения  $\text{Li}^+$  в основных фазах

$\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$  на частотной шкале  $\sim 10^4 \text{ с}^{-1}$  происходит в одном температурном диапазоне. Нужно отметить, что довольно низкие температуры наблюдаемой «ступеньки» согласуются с высокой ионной проводимостью иона лития для соединений  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$  [13, 114]. Сопоставимые температуры сильного сужения линии ЯМР  $^7\text{Li}$  наблюдали для  $\text{Li}_7\text{PSe}_6$  [129] и  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  [130], и были обнаружены даже более низкие температуры сужения для  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  [131],  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  и  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  [132]. Выше 300 К ширина линии ЯМР  $^7\text{Li}$  имеет малое значение ( $< 0.4 \text{ кГц}$ ) для всех образцов  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$ ; значения  $\Delta_{\text{Li}}$  в области ВТ плато значительно меньше, чем ожидаемая ширина линии ( $\sim 1.4 \text{ кГц}$ ) для диполь-дипольного вклада во второй момент жесткой решетки для соединений  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$ . Это свидетельствует, что прыжковое движение  $\text{Li}^+$ , ответственное за наблюдаемое сужение линии, представляет диффузию на большие расстояния.

Для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  и  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$  восстановление ядерной намагниченности  $^7\text{Li}$  отклоняется от одноэкспоненциального вида; кривые восстановления намагниченности можно хорошо аппроксимировать суммой двух экспоненциальных функций. Быстрая компонента релаксации,  $R_{1F}^{\text{Li}}$ , относится к фазе, демонстрирующей быструю диффузию  $\text{Li}^+$ . Дополнительные фазы с медленной диффузией  $\text{Li}^+$ , таких как  $\text{Li}(\text{BH}_4)_y\text{X}_{1-y}$ , могут вносить вклад в более медленную компоненту релаксации  $R_{1S}^{\text{Li}}$ . Медленные скорости релаксации  $^7\text{Li}$  характерны для фаз с низкой подвижностью  $\text{Li}^+$  (смотрите, например ссылку [130]).

На рисунке 3.23 показано поведение  $R_{1F}^{\text{Li}}$  в зависимости от обратной температуры; для сравнения включены данные для соединения  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [118]. Сравнение рисунков 3.21 и 3.23 демонстрирует, что максимум  $R_{1F}^{\text{Li}}$  наблюдается при температурах примерно на 80 – 100 К выше, чем «ступенька» ширины линии ЯМР  $^7\text{Li}$ . Эта особенность характерна для ионных проводников лития [129, 130, 132]; это связано с тем, что ССРР чувствительна к более быстрому ионному движению, чем ширина линии ЯМР. Такой температурный сдвиг подтверждает, что и «ступенька» ширины линии, и максимум скорости релаксации происходят от такого же диффузионного процесса.

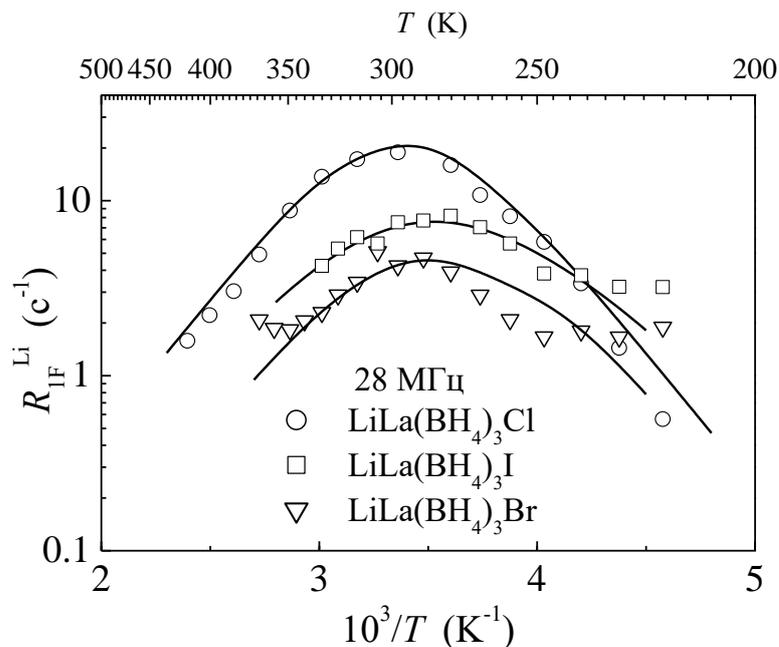


Рисунок 3.23 – Быстрые компоненты скоростей СРР  ${}^7\text{Li}$ , измеренные на частоте 28 МГц для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  [118],  $\text{Br}$  и  $\text{I}$ , в зависимости от обратной температуры. Для каждого из образцов сплошной линией показана аппроксимация экспериментальных данных моделью БПП.

Как видно из рисунка 3.23, положение максимума скорости релаксации сдвигается к более низким температурам при увеличении ионного радиуса галогена; это подтверждает, что частота прыжка  $\text{Li}^+$  слегка возрастает от  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  к  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$ .

Для аппроксимации данных  $R_{1F}^{\text{Li}}$  вблизи пика скорости релаксации мы использовали упрощенный подход [115] на основе модели БПП [30],

$$R_1^{\text{Li}} = \Delta M_{DQ} \left[ \frac{\tau_d}{1 + \omega_{\text{Li}}^2 \tau_d^2} + \frac{4\tau_d}{1 + 4\omega_{\text{Li}}^2 \tau_d^2} \right], \quad (3.2)$$

где  $\omega_{\text{Li}}$  - резонансная частота  ${}^7\text{Li}$ , диффузионная частота прыжка  $\text{Li}$ ,  $\tau_d^{-1}$ , как ожидается, подчиняется закону Аррениуса с энергией активации  $E_a^d$ . Так как для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$  дипольные и квадрупольные взаимодействия  ${}^7\text{Li}$  важны, то амплитудный фактор  $\Delta M_{DQ}$  в уравнении (3.2) учитывает объединенную силу этих флуктуи-

рующих взаимодействий. Сплошные линии на рисунке 3.23 представляют аппроксимации данных моделью БПП. Соответствующие параметры модели для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  равны:  $\Delta M_{DQ} = (2.5 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ с}^{-2}$ ,  $E_a^d = 300 \pm 6 \text{ мэВ}$  и  $\tau_{d0} = (3.1 \pm 0.2) \times 10^{-14} \text{ с}$ . Для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  получены параметры:  $\Delta M_{DQ} = (5.3 \pm 0.1) \times 10^8 \text{ с}^{-2}$ ,  $E_a^d = 285 \pm 5 \text{ мэВ}$  и  $\tau_{d0} = (5.2 \pm 0.2) \times 10^{-14} \text{ с}$ , для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$ :  $\Delta M_{DQ} = (1.0 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ с}^{-2}$ ,  $E_a^d = 262 \pm 4 \text{ мэВ}$  и  $\tau_{d0} = (1.0 \pm 0.3) \times 10^{-13} \text{ с}$ . Для сравнения энергии активации  $E_a^d$  диффузии  $\text{Li}^+$  также включены в таблицу 3.3. Из таблицы видно, что  $E_a^d$  диффузии лития уменьшаются с увеличением ионного радиуса галогена. Нужно отметить, что значения этих энергий активаций близки к значениям, полученным из измерений ионной проводимости [114]: 307 мэВ ( $X = \text{Cl}$ ), 272 мэВ ( $X = \text{Br}$ ) и 269 мэВ ( $X = \text{I}$ ).

Из-за присутствия дополнительных фаз, содержащих Н в наших образцах  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  и  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$ , мы не можем сделать однозначные выводы, касающиеся динамического взаимодействия между реориентациями  $\text{BH}_4$  и диффузионными перескоками  $\text{Li}^+$  в этих соединениях. Однако сходство их динамических свойств со свойствами  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [118] предполагает, что такое взаимодействие вероятно. Взаимосвязь между вращательной динамикой и диффузионным движением недавно обсуждалась для других ионных проводников, таких как  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [133].

Нужно отметить, что исследование механизма диффузии  $\text{Li}^+$  в родственном соединении  $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  на основе первопринципных вычислений [127] продемонстрировало, что ионы лития не прыгают непосредственно в самые ближайшие  $12d$  позиции, а проходят через ближайшие тетраэдрические  $6b$  позиции. Более того, оказалось, что  $6b$  позиции являются стабильными дополнительными позициями иона  $\text{Li}$ , и частичная занятость  $6b$  позиций ионами  $\text{Li}$  в  $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  согласуется с результатами экспериментов по дифракции [127]. Так как  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$  и  $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  имеют такие же структуры, только со слегка отличающимися параметрами решетки, то разумно предположить, что тетраэдрические  $6b$  также частично заняты ионами  $\text{Li}$  в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$ , и пути диффузии  $\text{Li}^+$  в этих соединениях

являются такими же. Для того чтобы проверить пути диффузии  $\text{Li}^+$  желательно выполнить измерения коэффициента диффузии  $\text{Li}^+$  в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$  методом ЯМР с импульсным градиентом поля.

### 3.3 Исследование динамики анионов в борогидридах $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ ( $M=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )

Борогидриды металлов рассматривают как перспективные материалы для хранения водорода из-за его высокого объемного и весового содержания [1]. Однако практическое использование щелочных и щелочноземельных борогидридов затруднено вследствие стабильности борогидридов к термическому разложению, что приводит к высоким температурам выхода водорода. Температура десорбции для биметаллических борогидридов:  $\text{NaZn}_2(\text{BH}_4)_5$ ,  $\text{NaZn}(\text{BH}_4)_3$  [134],  $\text{K}_2\text{Cd}(\text{BH}_4)_3$  и  $\text{K}_2\text{Cd}(\text{BH}_4)_4$  [135] может быть сильно понижена, с учетом корреляции между электроотрицательностью Полинга металлических катионов и температурой десорбции [2]. Биметаллические борогидриды с легкими атомами металла предпочтительны с точки зрения весового содержания H, и в последнее время уделяется все больше внимания исследованию соединений, содержащих Al. Борогидрид алюминия,  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ , с весовой плотностью водорода 16.8 вес. % непригоден для хранения водорода, так как он является пирофорной и взрывоопасной жидкостью при комнатной температуре. Серия соединений  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  (где  $M$  – щелочной металл), приготовленные реакцией твердый  $M\text{BH}_4$  с жидким  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ , уже не являются опасными, но сохраняют высокую весовую плотность H (для легких металлов) [136, 137, 138, 139]. В этих соединениях  $[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]^-$  играет роль комплексного аниона. В соответствии с концепцией [140], этот комплексный анион можно рассматривать как «гипергалоген», который имеет сродство к электрону намного больше, чем ионы галогена. Таким образом, соединения  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  можно рассматривать как гиперсоли. Структуры и свойства соединений  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) исследованы в работах [136, 137, 138, 139]. Все эти соединения содержат искаженный тетраэдрический комплексный анион  $[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]^-$ , где группы  $\text{BH}_4$  координированы

центральным атомом алюминия через ребра. При комнатной температуре  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  имеет моноклинную структуру (пространственная группа  $C2/c$ ); это соединение разлагается примерно при 363 К. Соединения  $\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  и  $\text{Rb}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  имеют орторомбическую структуру (пространственная группа  $Fddd$ ), а температуры разложения составляют примерно 433 К. При нагреве  $\text{Cs}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  переходит из НТ фазы (структура которой еще не определена) в ВТ тетрагональную фазу (пространственная группа  $I4_1/amd$ ) при 358 К, и эта фаза начинает разлагаться примерно при 423 К.

Синтез биметаллических борогидридов  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) был аналогичен тому, что описан в ссылках [137, 139]. Все реакции были выполнены, используя коммерческие материалы:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$  (Sigma-Aldrich),  $\text{RbBH}_4$  и  $\text{CsBH}_4$  (Katchem). На первой стадии  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  был приготовлен в соответствии с реакцией



Так как  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  – пирофорный и взрывоопасный материал при контакте с влагой и воздухом, то все манипуляции проведены в сухом, заполненном азотом главбоксе. На второй стадии синтеза 1 – 4 мл свежеприготовленного  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  было передано путем впрыскивания в колбу, в которой находился измельченный порошок  $M\text{BH}_4$ , с непрерывным помешиванием. Реакция (3.4) длилась в течение 4 – 7 дней.



Избыток летучего  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  удален с помощью масляного насоса за несколько минут. Согласно порошковому рентгеновскому дифракционному анализу первый цикл приготовления соединений  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  привел к смеси  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  и  $M\text{BH}_4$  примерно с весовым соотношением 1:1. После второго цикла приготовления  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  целевой борогидрид составлял примерно 90 вес. %. Структуры и параметры решетки фаз  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ , полученных синхротронной порошковой дифракцией, приведены в таблице 1.1. Для ЯМР экспериментов порошковые образцы запаяны в стеклянные трубки в атмосфере азота под давлением ~0.5 бар.

Поведение скоростей СРР протона  $R_1^H$ , измеренных на трех резонансных частотах для  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  [141], показано на рисунке 3.24.

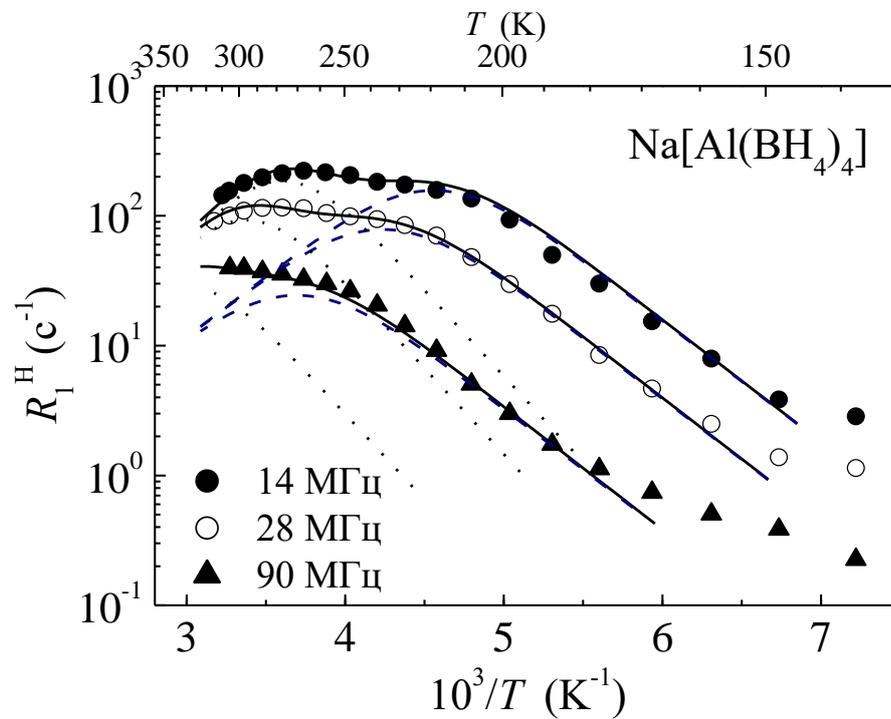


Рисунок 3.24 – Скорости СРР протона, измеренные на резонансных частотах  $\omega/2\pi = 14, 28$  и  $90$  МГц для  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ , в зависимости от обратной температуры. Выше  $190$  К данные представляют одноэкспоненциальное приближение восстановления ядерной намагниченности, а ниже  $190$  К они соответствуют более медленной компоненте двухэкспоненциального восстановления. Сплошными линиями показаны одновременные аппроксимации экспериментальных данных двухпиковой моделью. Штриховые и точечные данные представляют НТ и VT пики, соответственно.

Нужно отметить, что восстановление намагниченности  $^1\text{H}$  выше  $190$  К хорошо описывается функцией с одной экспонентой; однако ниже этой температуры обнаружены значительные отклонения от одноэкспоненциального восстановления. Анализ данных при  $T < 190$  К показал, что восстановление намагниченности  $^1\text{H}$  в этом диапазоне можно удовлетворительно аппроксимировать суммой двух экспонент.

Экспериментальные данные, показанные на рисунке 3.24, при  $T < 190$  К соответствуют более медленной компоненте релаксации, которая имеет доминирующую амплитуду. Поведение более быстрой (слабой) компоненты релаксации,  $R_{1f}^H$ , показано на рисунке 3.25.

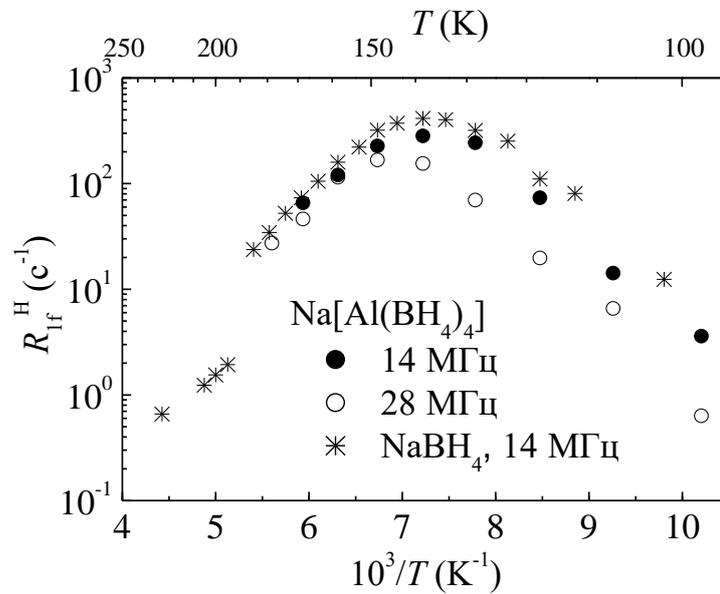


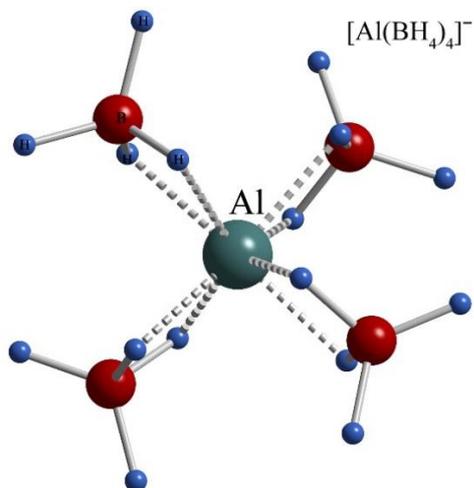
Рисунок 3.25 – Быстрые компоненты двухэкспоненциальной ССРР протона, измеренные на частотах 14 и 28 МГц для Na[Al(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>], в зависимости от обратной температуры. Поведение скорости СРР протона для NaBH<sub>4</sub>, измеренной на частоте 14 МГц [88], показано для сравнения.

Видно, что  $R_{1f}^H$  демонстрирует максимум в окрестности 135 К. На рисунке 3.25 также включены данные ССРР протона для NaBH<sub>4</sub> из нашей предыдущей работы [88]. Сравнение этих данных подтверждает, что более быстрая компонента релаксации для образца Na[Al(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] может быть отнесена к остаточной фазе NaBH<sub>4</sub>. Отметим, что в окрестности 190 К борогидрид натрия претерпевает переход первого рода из упорядоченной тетрагональной фазы в разупорядоченную кубическую фазу, и этот переход сопровождается резким спадом  $R_1^H$  (смотрите рисунок 3.25). Из-за этой особенности влияние остаточной фазы NaBH<sub>4</sub> выше 190 К на скорости

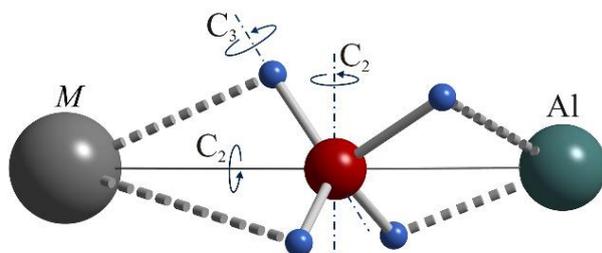
релаксации протона становится незначительным. Таким образом, для чистого соединения  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  поведение скорости релаксации протона должно определяться экспериментальными данными  $R_1^H$  при  $T > 190$  К и медленной компонентой релаксации ниже этой температуры.

Скорость СРР протона в борогидридах металлов обычно демонстрирует пик при температуре, при которой частота перескока групп  $\text{BH}_4$  приблизительно равна частоте ЯМР  $\omega$  [66, 117]. Однако, температурная зависимость  $R_1^H$  для  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  демонстрирует суперпозицию двух перекрывающихся пиков (рисунок 3.24). Это свидетельствует о сосуществовании, по крайней мере, двух реориентационных процессов с различными характеристическими частотами перескока [49, 81]. Такое сосуществование характерно для линейной координации каждой группы  $\text{BH}_4$  двумя самыми ближайшими соседними атомами металла [81]. На рисунке 3.26 показано схематичное изображение комплексного аниона и двух типов координационного окружения групп  $\text{BH}_4$  в соединениях  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ . В соединении  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  все группы  $\text{BH}_4$  координированы примерно линейно (рисунок 3.26 b), хотя углы  $\text{Al} - \text{B} - \text{Na}$  отклоняются от идеальных  $180^\circ$  значений [139]. Как обсуждалось в ссылке [81], ось симметрии второго порядка, параллельная линии  $\text{Al} - \text{B} - \text{M}$ , представляет «легкую» ось, соответствующую самым низшим энергетическим барьерам для реориентаций  $\text{BH}_4$  и самым быстрым движениям. Реориентации вокруг двух других осей второго порядка (перпендикулярных линии  $\text{Al} - \text{B} - \text{M}$ ) и/или осей третьего порядка должны соответствовать более высоким энергетическим барьерам и более медленному движению. Мы предполагаем, что для каждого из двух реориентационных процессов температурная зависимость частоты перескока  $\text{H}$ ,  $\tau_i^{-1}$  ( $i = 1$  или  $2$ ) подчиняется закону Аррениуса (1.34) с энергией активации  $E_{ai}$ , при этом  $i = 1$  относится к более быстрому процессу, связанному с НТ пиком  $R_1^H(T)$ . Для нашей двухпиковой модели результирующая скорость СРР протона выражается уравнением (1.40), где вклады  $R_i^H$  связаны с соответствующими частотами перескока  $\tau_i^{-1}$  стандартной теорией релаксации [26], с учетом диполь-дипольных взаимодействий между ядерными спинами, модулированных движением.

a



b



c

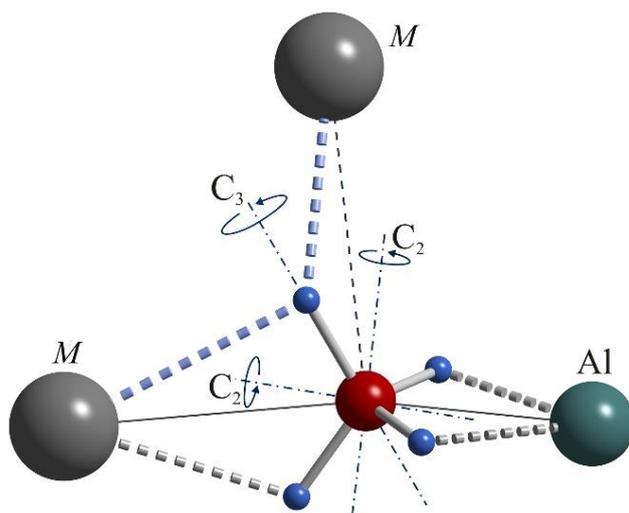


Рисунок 3.26 – Схематичное изображение комплексного аниона  $[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]^-$  (a), линейной (b) и треугольной (c) координации групп  $\text{BH}_4$  в соединениях  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ .

На основе структурных данных для  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  [139] мы вычислили вторые моменты «жесткой решетки» для диполь-дипольных взаимодействий  $^1\text{H} - ^1\text{H}$ ,  $^1\text{H} - ^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H} - ^{27}\text{Al}$  и  $^1\text{H} - ^{23}\text{Na}$ :  $M_{2\text{HH}} = 1.84 \times 10^{10} \text{ c}^{-2}$ ,  $M_{2\text{HB}} = 1.43 \times 10^{10} \text{ c}^{-2}$ ,  $M_{2\text{HAl}} = 9.41 \times 10^9 \text{ c}^{-2}$  и  $M_{2\text{HNa}} = 8.75 \times 10^8 \text{ c}^{-2}$ . Эти результаты показывают, что взаимодействия  $\text{H} - \text{H}$ ,  $\text{H} - \text{B}$  и  $\text{H} - \text{Al}$  сравнимы по величине, а взаимодействия  $\text{H} - \text{Na}$  намного слабее и ими можно пренебречь. Следовательно, выражение для  $R_{1i}^H$  можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 R_{1i}^H = & \frac{2\Delta M_{\text{HH}}\tau_{ci}}{3} \left[ \frac{1}{1 + \omega_{\text{H}}^2\tau_{ci}^2} + \frac{4}{1 + 4\omega_{\text{H}}^2\tau_{ci}^2} \right] \\
 & + \frac{\Delta M_{\text{HB}}\tau_{ci}}{2} \left[ \frac{1}{1 + (\omega_{\text{H}} - \omega_{\text{B}})^2\tau_{ci}^2} + \frac{3}{1 + \omega_{\text{H}}^2\tau_{ci}^2} + \frac{6}{1 + (\omega_{\text{H}} + \omega_{\text{B}})^2\tau_{ci}^2} \right] \\
 & + \frac{\Delta M_{\text{HAl}}\tau_{ci}}{2} \left[ \frac{1}{1 + (\omega_{\text{H}} - \omega_{\text{Al}})^2\tau_{ci}^2} + \frac{3}{1 + \omega_{\text{H}}^2\tau_{ci}^2} + \frac{6}{1 + (\omega_{\text{H}} + \omega_{\text{Al}})^2\tau_{ci}^2} \right]
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

где  $\omega_{\text{H}}$ ,  $\omega_{\text{B}}$  и  $\omega_{\text{Al}}$  – резонансные частоты ядер  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  и  $^{27}\text{Al}$ , соответственно, а  $\Delta M_{\text{HH}i}$ ,  $\Delta M_{\text{HB}i}$  и  $\Delta M_{\text{HAl}i}$  – части дипольных вторых моментов, обусловленных взаимодействиями  $\text{H} - \text{H}$ ,  $\text{H} - \text{B}$  и  $\text{H} - \text{Al}$  для  $i$ -го реориентационного процесса. Дипольные времена корреляции  $\tau_{ci}$  просто связаны с соответствующими средними временами резиденции  $\tau_i$  между последовательными прыжками  $\text{H}$ :  $\tau_{ci} = \tau_i$  для взаимодействий  $\text{H} - \text{B}$ ,  $\text{H} - \text{Al}$  и  $\text{H} - \text{H}$  внутри одной группы  $\text{BH}_4$ ,  $\tau_{ci} = \tau_i/2$  для взаимодействий  $\text{H} - \text{H}$  между различными группами  $\text{BH}_4$ . Так как каждый из членов  $\text{H} - \text{H}$ ,  $\text{H} - \text{B}$  и  $\text{H} - \text{Al}$  в уравнении (3.5) демонстрирует примерно одинаковую температурную и частотную зависимость, то практически невозможно независимо определить амплитудные значения  $\Delta M_{\text{HH}i}$ ,  $\Delta M_{\text{HB}i}$  и  $\Delta M_{\text{HAl}i}$  из аппроксимаций экспериментальных данных скорости релаксации. Следовательно, мы предположили, что отношения  $\Delta M_{\text{HB}i}/\Delta M_{\text{HH}i}$  и  $\Delta M_{\text{HAl}i}/\Delta M_{\text{HH}i}$  имеют такие же значения, как вычисленные отношения второго момента «жесткой решетки»  $M_{2\text{HB}}/M_{2\text{HH}} = 0.78$  и  $M_{2\text{HAl}}/M_{2\text{HH}} = 0.51$  (смотрите выше). Таким образом, параметры нашей двухпиковой модели включают энергии активации  $E_{ai}$ , предэкспоненциальные множители  $\tau_{0i}$  и амплитудные параметры  $\Delta M_{\text{HH}i}$  ( $i = 1, 2$ ). Эти параметры можно изменять, чтобы найти наилучшую

аппроксимацию экспериментальных зависимостей  $R_1^H(T)$  на трех резонансных частотах одновременно на основе уравнений (3.5), (1.34) и (1.40). Результаты этой одновременной аппроксимации данных в интервале температур 148 – 315 К показаны сплошными линиями на рисунке 3.24. Получены параметры движения:  $\tau_{01} = 6.0(5) \times 10^{-13}$  с,  $E_{a1} = 186(7)$  мэВ для быстрого реориентационного процесса и  $\tau_{02} = 1.9(2) \times 10^{-13}$  с,  $E_{a2} = 262(9)$  мэВ для медленного реориентационного процесса; параметры амплитуды равны  $\Delta M_{HH1} = 3.63(8) \times 10^9$  с<sup>-2</sup> и  $\Delta M_{HH2} = 4.32(7) \times 10^9$  с<sup>-2</sup>. Нужно отметить, что для обоих прыжковых процессов энергии активации находятся в диапазоне типичных значений  $E_a$  для реориентаций  $\text{BH}_4$  в борогидридах [66, 117]. Значения  $\Delta M_{HH1}$  и  $\Delta M_{HH2}$  значительно меньше, чем вычисленный второй момент в «жесткой решетке»  $M_{2HH}$ ; эта особенность свидетельствует о том, что локальное движение Н (такое как реориентации  $\text{BH}_4$ ) усредняет только часть диполь-дипольных взаимодействий Н – Н в этой системе.

Атомы бора не принимают участия в реориентационном движении групп  $\text{BH}_4$ , однако измерения ЯМР на ядре  $^{11}\text{B}$  могут зондировать реориентации через флуктуирующие диполь-дипольные  $^{11}\text{B} - ^1\text{H}$  и квадрупольные взаимодействия. Обнаружено, что спин-решеточная релаксация  $^{11}\text{B}$  в  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  имеет неэкспоненциальный вид во всем исследованном диапазоне температур; однако, она надежно аппроксимируется суммой двух экспоненциальных функций. Двухэкспоненциальное восстановление ядерной намагниченности  $^{11}\text{B}$  раньше наблюдалось в ряде борогидридов [91, 96, 118, 142]. Такое поведение может быть объяснено [26] ненулевым электрическим квадрупольным моментом этого ядра. Температурная зависимость быстрой (доминирующей) компоненты скорости СРР  $^{11}\text{B}$ ,  $R_{1f}^B$ , на частоте 28 МГц в температурном интервале 188 – 298 К показано на рисунке 3.27. Сравнение рисунков 3.27 и 3.24 свидетельствует, что общие особенности поведения  $R_{1f}^B$  в  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  похожи на особенности ССРР  $^1\text{H}$ . Это подтверждает, что наблюдаемые пики  $R_{1f}^B$  возникают из такого же типа реориентаций  $\text{BH}_4$ , как соответствующие пики  $R_1^H$ . Сплошными линиями на рисунке 3.27 показана аппроксимация двухпиковой моделью данных  $R_{1f}^B(T)$ ; соответствующие параметры движения равны  $\tau_{01}$

$= 9.3(6) \times 10^{-13}$  с,  $E_{a1} = 182(7)$  мэВ для быстрого процесса и  $\tau_{02} = 1.1(2) \times 10^{-13}$  с,  $E_{a2} = 274(8)$  мэВ для медленного процесса.

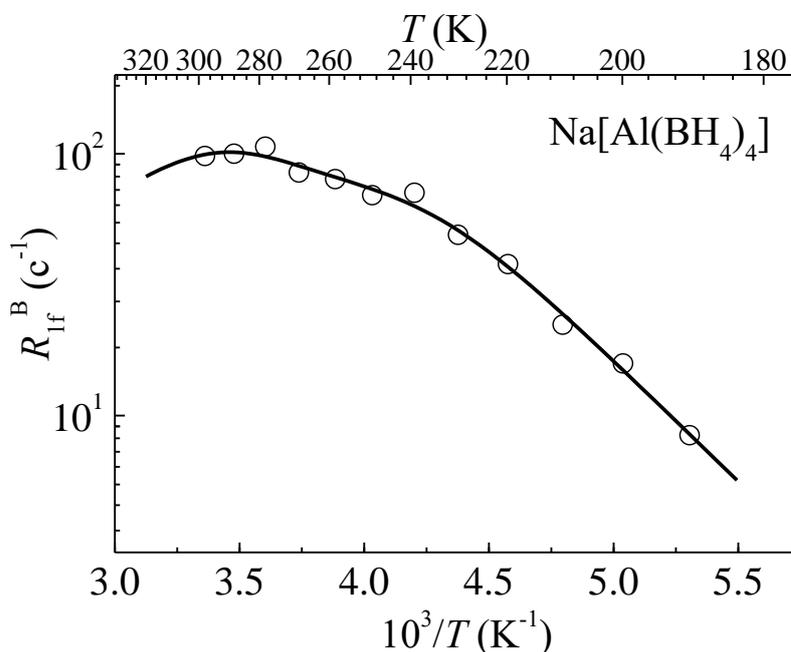
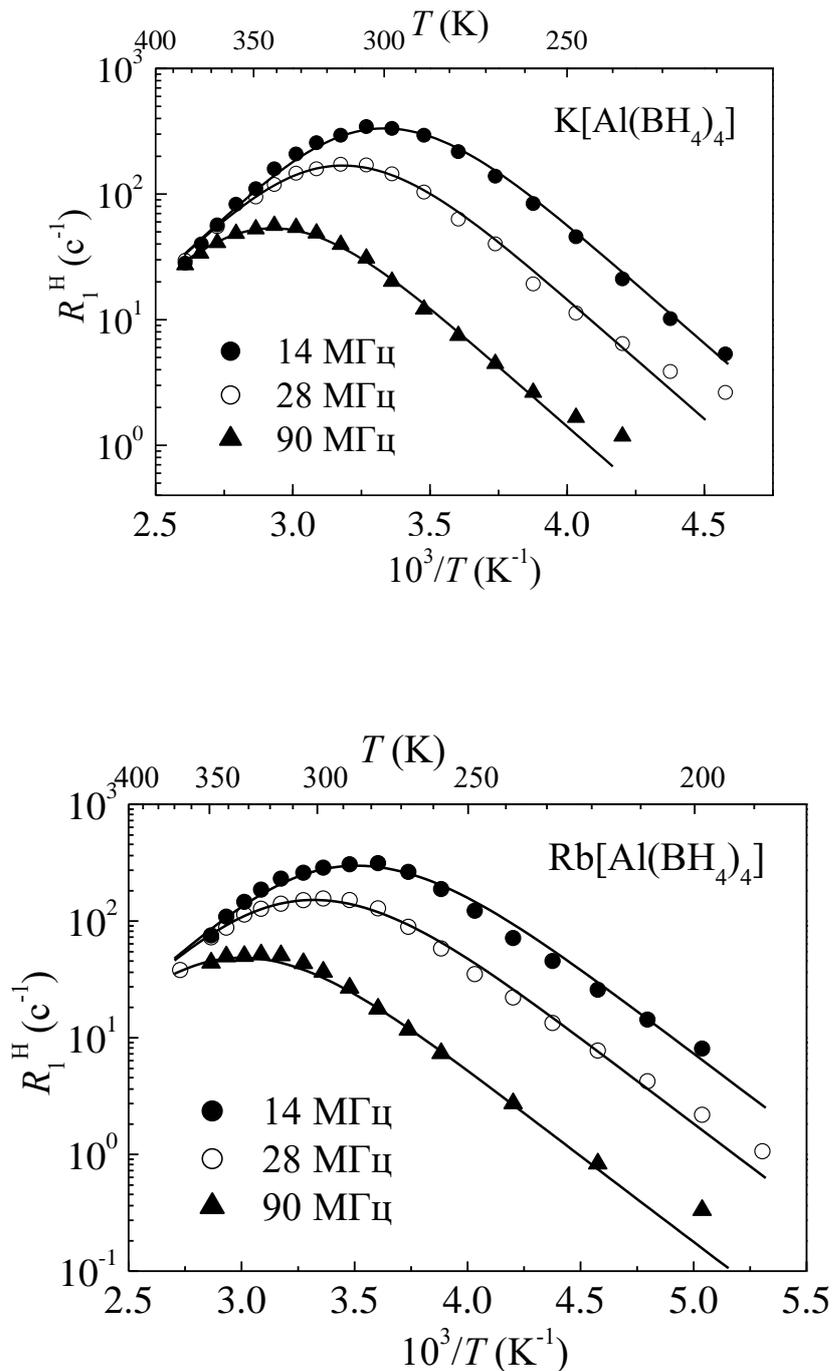


Рисунок 3.27 – Быстрая компонента ССРР  $^{11}\text{B}$ , измеренная на частоте 28 МГц, для  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  в зависимости от обратной температуры. Сплошной линией показана аппроксимация экспериментальных данных двухпиковой моделью.

Таким образом, данные СРР  $^{11}\text{B}$  для  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  можно удовлетворительно описать параметрами движения, которые примерно равны значениям, полученным из данных релаксации на ядре  $^1\text{H}$ .

Общие особенности поведения скоростей СРР протона для  $\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ ,  $\text{Rb}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  и  $\text{Cs}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  похожи и поэтому мы будем проводить параллельное обсуждение результатов релаксации для этих трех соединений. Как и для  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ , обнаружено, что восстановление ядерной намагниченности  $^1\text{H}$  в этих соединениях отклоняется от одноэкспоненциального поведения при низких температурах (ниже примерно 240 К, 208 К и 228 К для  $M = \text{K}$ ,  $\text{Rb}$  и  $\text{Cs}$ , соответственно). В НТ области восстановление удовлетворительно описывается суммой двух экспоненциальных функций. Быстрая (слабая) компонента скорости релаксации может быть отнесена к остаточным фазам  $M\text{BH}_4$ ; эта компонента демонстрирует пик в

окрестности 130 К, 120 К и 100 К для  $M = \text{K}, \text{Rb}$  и  $\text{Cs}$ , соответственно, как в соответствующих соединениях  $M\text{BH}_4$  [88, 102]. Таким образом, фазы  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  должны характеризоваться экспериментальными значениями  $R_1^H$  в ВТ области и медленной (доминирующей) компонентой скорости релаксации в НТ области; скорости релаксации для  $\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ ,  $\text{Rb}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  и  $\text{Cs}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  в зависимости от обратной температуры показаны на рисунке 3.28.



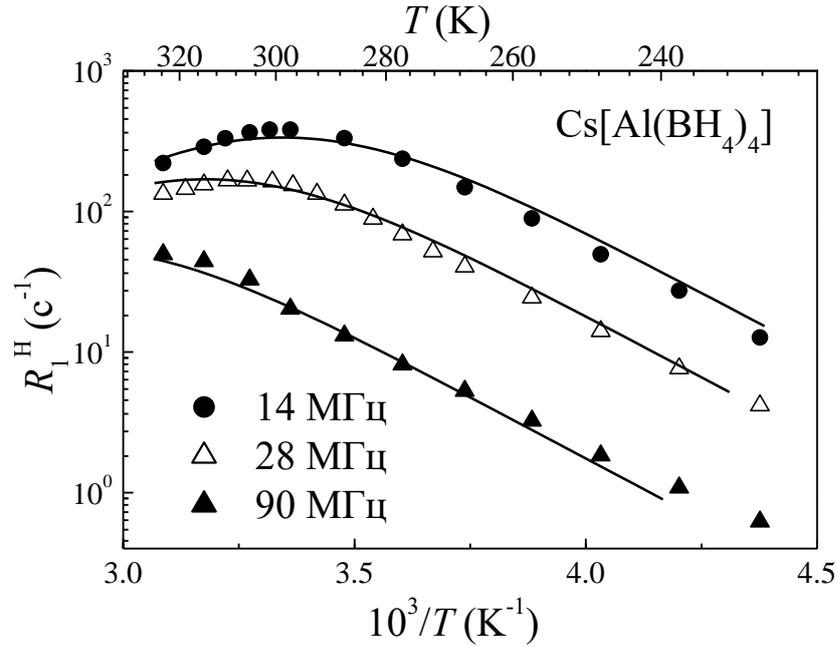


Рисунок 3.28 – Скорости СРР, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для  $\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ ,  $\text{Rb}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  и  $\text{Cs}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показаны одновременные аппроксимации данных моделью с гауссовым распределением энергий активации.

Видно, что для всех соединений  $R_1^H(T)$  демонстрирует частотно-зависимый пик, что характерно для механизма ядерного диполь-дипольного взаимодействия, модулированного атомным движением [26]. В отличие от  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ , для этих соединений не наблюдается двух перекрывающихся пиков скорости релаксации.

Для всех соединений наблюдаемая частотная зависимость  $R_1^H$  на НТ склоне пика слабее, чем зависимость  $\omega^{-2}$ , предсказанная стандартной теорией [26]. Эта особенность указывает на наличие распределения частот перескоков Н [37]. Некоторое распределение частот реориентационных перескоков для  $\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ ,  $\text{Rb}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  и  $\text{Cs}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  можно ожидать из-за треугольной координации (в виде буквы Т) групп  $\text{BH}_4$  в этих соединениях (смотрите рисунок 3.26 с). В этом случае не существует «легкой» реориентационной оси, и можно ожидать появления более

чем двух вращательных процессов с различными частотами. Для описания распределения частот перескоков Н мы использовали модель на основе гауссова распределения энергий активации [37], где наблюдаемая скорость релаксации описывается выражениями (3.5), (1.34) и (1.38). Параметрами этой модели являются: средняя энергия активации  $\bar{E}_a$ , дисперсия  $\Delta E_a$ , предэкспоненциальный множитель  $\tau_0$  и амплитудный множитель, определяющий силу флуктуирующей части диполь-дипольного взаимодействия. Как и для  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ , мы предположили, что отношения флуктуирующих частей различных взаимодействий  $\Delta M_{\text{HB}}/\Delta M_{\text{HH}}$  и  $\Delta M_{\text{HAl}}/\Delta M_{\text{HH}}$  имеют такие же значения, как соответствующие вычисленные значения на основе структурных данных [137, 139] отношения второго момента «жесткой решетки»  $M_{2\text{HB}}/M_{2\text{HH}}$  и  $M_{2\text{HAl}}/M_{2\text{HH}}$ . Так как для  $\text{Cs}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  детальная структура при комнатной температуре еще неизвестна (смотрите выше), то для вычислений второго момента мы использовали структуру ВТ фазы этого соединения [139]. Аппроксимация экспериментальных данных по  $R_1^H(T)$  проведена путем одновременной вариации параметров, связанных с движением и амплитудой, на трех резонансных частотах одновременно. Результаты таких одновременных аппроксимаций для  $\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ ,  $\text{Rb}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  и  $\text{Cs}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  показаны сплошными линиями на рисунке 3.28. Полученные параметры аппроксимации, связанные с движением, приведены в таблице 3.4. Для сравнения параметры движения двух реориентационных процессов в  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  также включены в эту таблицу. Как видно из таблицы 3.4, самые низкие значения энергий активации наблюдаются для  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ , тогда как для  $\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ ,  $\text{Rb}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  и  $\text{Cs}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  средние значения энергий активации больше и примерно равны друг другу. Эти результаты поддерживают идею, что энергетические барьеры реориентационного движения в борогидридах сильно зависят от деталей локального окружения групп  $\text{BH}_4$  [90]. Оказывается, что приблизительно линейная координация групп  $\text{BH}_4$  атомами металла будет благоприятной для быстрого реориентационного движения.

Таблица 3.4. Параметры реориентаций  $\text{BH}_4$ , полученных путем одновременной аппроксимации данных СРР протона для  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ ,  $\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ ,  $\text{Rb}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  и  $\text{Cs}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ .

Соединение	$E_a$ или $\bar{E}_a$ (мэВ)	$\Delta E_a$ (мэВ)	$\tau_0$ (с)	$T$ диапазон (К)
$\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$	186 (7)	–	$6.0 (5) \times 10^{-13}$	148 – 315
	262 (9)	–	$1.9 (2) \times 10^{-13}$	
$\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$	393 (6)	17 (2)	$2.7 (3) \times 10^{-15}$	218 – 384
$\text{Rb}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$	360 (5)	30 (4)	$5.3 (3) \times 10^{-15}$	188 – 367
$\text{Cs}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$	353 (5)	14 (1)	$1.2 (1) \times 10^{-14}$	228 – 324

Другой интересный момент – это немонотонная зависимость энергии активации от радиуса катиона. Отметим, что для кубических борогидридов щелочных металлов  $M\text{BH}_4$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) также было обнаружено, что энергия активации реориентаций  $\text{BH}_4$  изменяется немонотонно в серии щелочных металлов с максимумом для  $M = \text{K}$  [102]. Для кубических соединений  $M\text{BH}_4$  эту зависимость мы объясняем с точки зрения соотношения  $\delta = (R_M + R_{\text{BH}_4})/d_{M-\text{B}}$ , характеризующего отклонение расстояния между ионами металла и группами  $\text{BH}_4$ ,  $d_{M-\text{B}}$ , от суммы соответствующих ионных радиусов,  $R_M + R_{\text{BH}_4}$  [102]. Более высокое значение  $\delta$  свидетельствует о более сильном взаимодействии  $M \cdots \text{H}$  и соответствует более высокому значению энергии активации для реориентаций  $\text{BH}_4$ . Действительно, было обнаружено, что для кубических борогидридов полученные значения  $E_a$  и  $\delta$  коррелируют между собой [102]. Однако для соединений  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  такой простой подход на основе геометрических соображений невозможно использовать из-за более сложных структур этих материалов и разницы в координационных числах для различных катионов.

Нужно отметить, что термическая стабильность соединений  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  также изменяется немонотонно в зависимости от радиуса катиона, и максимальная температура разложения  $T_{\text{dec}}$  наблюдается для  $M = \text{K}$  и  $\text{Rb}$  [139]. Более того, можно заметить некоторую корреляцию между поведением энергии активации и температурой разложения,  $T_{\text{dec}}$ . На рисунке 3.29 показаны как  $E_a$ , так и  $T_{\text{dec}}$  в зависимости от радиуса катиона  $R_M$ .

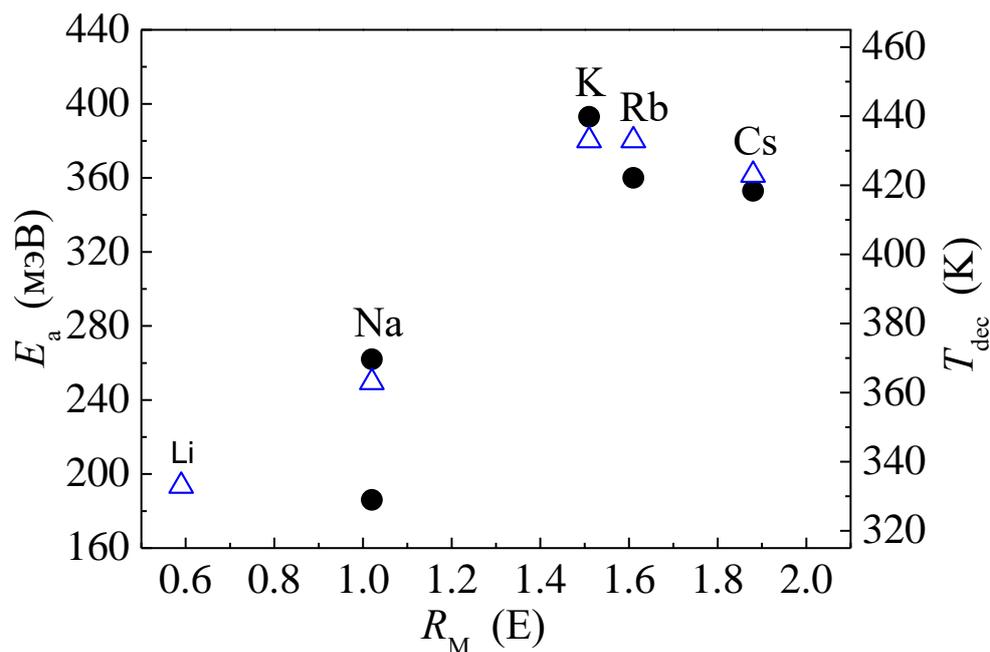


Рисунок 3.29 – Энергии активации реориентаций  $\text{BH}_4$  (сплошные кружки, левая шкала) и температуры разложения (треугольники, правая шкала) для  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  в зависимости от радиуса катиона.

На рисунке 3.29 также включены данные по температуре разложения борогидрида  $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  [139]. Значения  $R_M$  – это «эффективный ионный радиус», для наблюдаемых координационных окружений [139] катионов  $M$  в  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  группами  $\text{BH}_4$  (тетраэдрическая для  $\text{Li}$ , октаэдрическая для  $\text{Na}$ , 4+4 для  $\text{K}$  и  $\text{Rb}$  и 4+8 для  $\text{Cs}$ ). Из рисунка 3.29 видно, что поведение  $E_a$  в зависимости от радиуса катиона имеет сходство с поведением  $T_{\text{dec}}$ . Возможные физические причины этой эмпирической корреляции предстоит еще прояснить.

Спин-решеточная релаксация на ядре  $^{11}\text{B}$  для соединений с  $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  и для борогидрида  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  имеет двухэкспоненциальный вид во всем исследованном температурном диапазоне. Для каждого соединения быстрая (доминирующая) компонента скорости релаксации демонстрирует пик в том же температурном интервале, что и соответствующий пик скорости релаксации  $^1\text{H}$ . Более того, поведение  $R_{1f}^B(T)$  можно удовлетворительно аппроксимировать такими же параметрами, как и данные  $R_1^H(T)$ . Это означает, что поведение скорости СРР  $^{11}\text{B}$  определяется такими же реориентационными процессами, как ССРР протона.

Основные особенности спектров ЯМР  $^1\text{H}$  похожи для всех исследованных соединений  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ . В качестве примера на рисунке 3.30 представлена эволюция спектров ЯМР  $^1\text{H}$  с температурой для  $\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ .

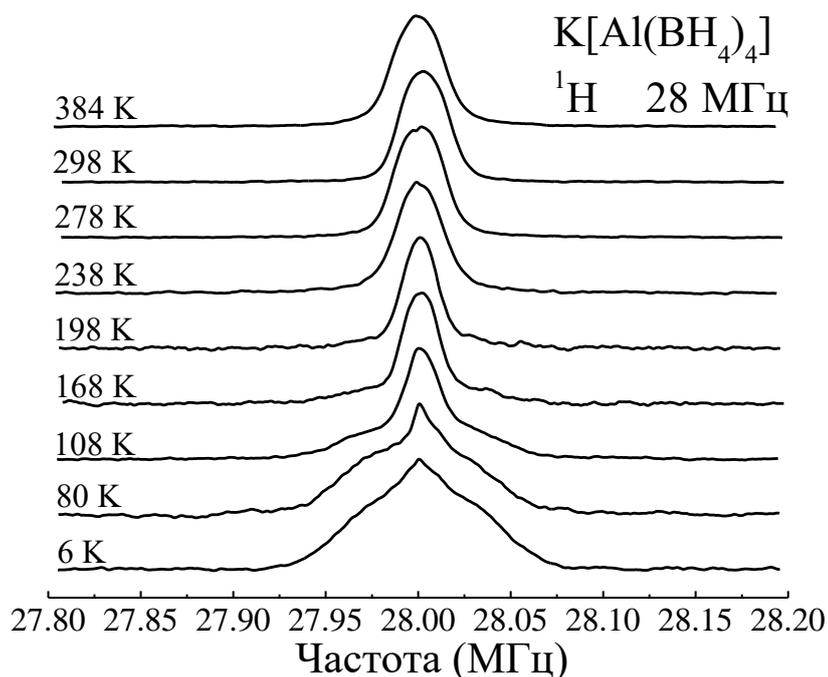


Рисунок 3.30 – Эволюция спектров ЯМР протона с температурой для  $\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ .

При низких температурах ширина  $\Delta\nu$  (полная ширина на половине высоты) спектров ЯМР  $^1\text{H}$  определяется диполь-дипольными взаимодействиями между статическими ядерными спинами, т.е. это ширина линии «жесткой решетки»  $\Delta\nu_R$ . Для

$\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  значение  $\Delta\nu_{\text{R}}$  составляет примерно 75 кГц. При увеличении температуры  $\Delta\nu$  начинает уменьшаться из-за частичного усреднения диполь-дипольных взаимодействий, когда частота прыжка  $\text{H} \tau^{-1}$  примерно становится равной  $2\pi\Delta\nu_{\text{R}}$  [26]. Для наших образцов сужение, связанное с движением, становится значительным при температуре, при которой  $\tau^{-1}$  достигает значений порядка  $5 \times 10^4 \text{ c}^{-1}$ . Нужно отметить, что для реориентаций  $\text{BH}_4$  сужение линии еще не завершено, так как такое локальное движение  $\text{H}$  приводит только к частичному усреднению диполь-дипольных взаимодействий даже в пределе  $\tau^{-1} \gg 2\pi\Delta\nu_{\text{R}}$ . Таким образом, ширина линии ЯМР  $^1\text{H}$  демонстрирует плато при высоких температурах, уровень которого определяется в основном «межмолекулярными» диполь-дипольными взаимодействиями (между ядерными спинами разных групп  $\text{BH}_4$ ). Это поведение представлено на рисунке 3.31 для  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ .

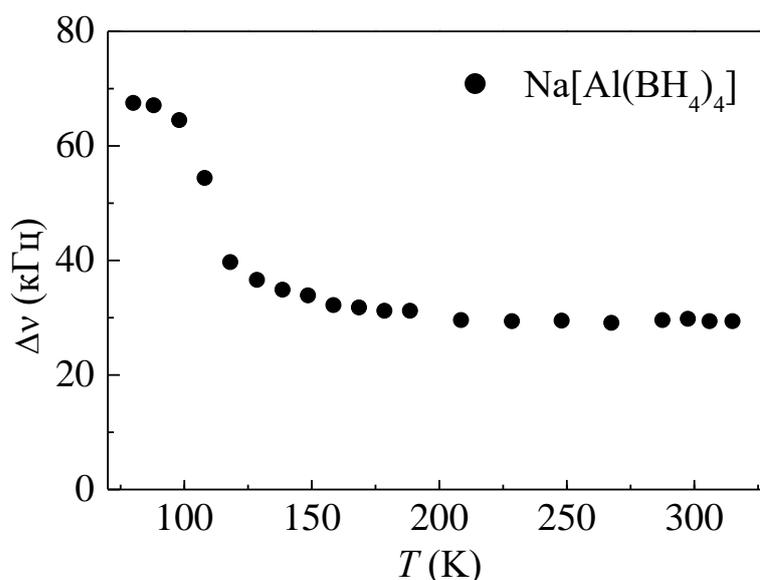


Рисунок 3.31 – Температурная зависимость ширины (полная ширина на половине высоты) спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , измеренных для  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  на частоте 28 МГц.

Для всех исследованных соединений  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ , значение  $\Delta\nu$  на ВТ плато составляет примерно 30 кГц. Из рисунка 3.30 видно, что сужение линии ЯМР  $^1\text{H}$  в наших

системах не является однородным: при промежуточных температурах спектры выглядят как суперпозиции двух компонент различной ширины. Эта особенность характерна для систем с некоторым распределением частот перескоков Н [143], в согласии с результатами СРР для соединений  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ . На ВТ плато спектры  $^1\text{H}$  демонстрируют единственную линию; это означает, что условие  $\tau^{-1} \gg 2\pi\Delta\nu_R$  выполняется для всех типов реориентационного движения.

### 3.4 Атомное движение в борогидрид амиде $M_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ )

#### 3.4.1 Исследование атомного движения в борогидрид амиде $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$

Исследования структурных свойств и проводимости иона натрия в системе  $\text{NaBH}_4 - \text{NaNH}_2 - \text{NaI}$  [11] показали, что борогидрид амид  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ , приготовленный шаровым измельчением смеси  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{NaNH}_2$  в соотношении 1:1, демонстрирует проводимость иона  $\text{Na}$ , равную  $2 \times 10^{-6}$  См/см при 300 К, что на несколько порядков величины выше, чем проводимость исходных материалов ( $\text{NaBH}_4$  и  $\text{NaNH}_2$ ). Более того,  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  демонстрирует высокую электрохимическую стабильность [11]. Кубическая структура  $\alpha\text{-Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  кристаллизуется в структуру типа  $\text{K}_3\text{SO}_4\text{F}$  (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) [144, 145] с занятием  $2/3$  позиций в соответствующей подрешетке  $\text{Na}$ . Считается, что высокая концентрация вакансий в подрешетке катиона способствует ионной проводимости. Кроме  $\alpha$ -фазы  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  также известна орторомбическая  $\beta$ -модификация (пространственная группа  $Pbcm$ ) этого соединения [145]. Однако,  $\beta$ -фаза может быть образована из  $\alpha$ -фазы только после длительного отжига (10 дней) при температурах 340 – 370 К [145]. Для понимания природы высокой ионной проводимости в комплексных гидридах важно исследовать соотношения между кристаллической структурой, вращательной динамикой аниона и подвижностью катиона.

Образец  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  был приготовлен так же, как описано в ссылке [11]. Все процедуры по изготовлению были проведены в боксе, заполненном аргоном

(менее чем 0.1 ppm по O<sub>2</sub>). Смесь NaBH<sub>4</sub> – NaNH<sub>2</sub> (молярное отношение 1:1) была механически размолота в течение 0.5 часа в атмосфере аргона с последующей тепловой обработкой при 423 К в течение 12 часов под давлением водорода 0.2 МПа, используя шары и ступку из карбида вольфрама с отношением массы образца к массе шаров 1:35. Согласно рентгеновскому дифракционному анализу, результирующий образец был однофазный с кубической структурой  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>) (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ,  $a = 4.6909(2)$  Å). Для ЯМР экспериментов образец был запаян в стеклянную ампулу под вакуумом.

Температурные зависимости скоростей СРР протона, измеренные на трех резонансных частотах для Na<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>) [146], показаны на рисунке 3.32. Из рисунка видно, что в исследованном температурном диапазоне скорость СРР <sup>1</sup>H,  $R_1^H$ , демонстрирует два частотно независимых пика.

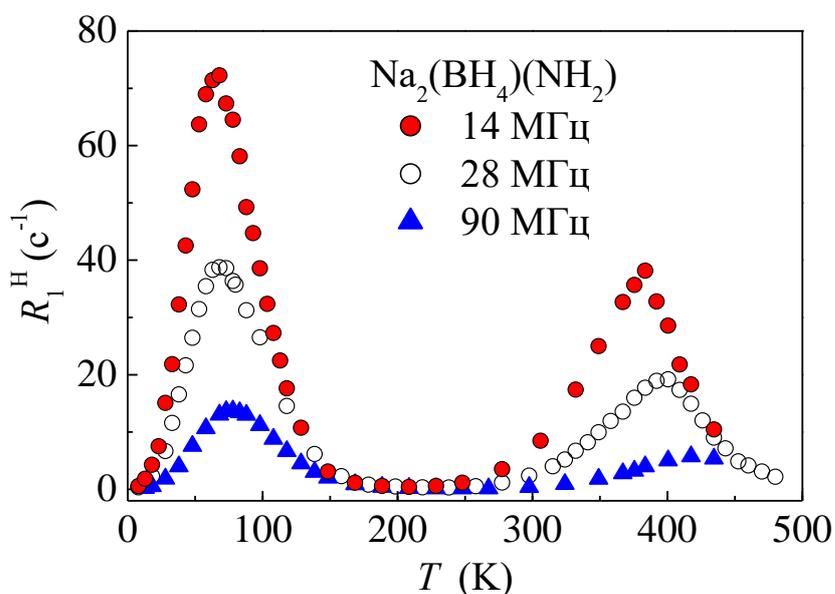


Рисунок 3.32 – Температурные зависимости скоростей СРР протона, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для Na<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>).

Такое поведение указывает на сосуществование двух типов атомного движения с сильно различающимися характерными частотами перескоков. Для каждого пика,

ождается, что максимум  $R_1^H(T)$  происходит при температуре, при которой соответствующая частота перескоков  $\tau^{-1}$  становится примерно равной резонансной частоте  $\omega$  [26]. Похожее двухпиковое поведение  $R_1^H(T)$  обнаружено для твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  [110] и для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [118]. НТ пик  $R_1^H(T)$  для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  наблюдается в окрестности 70 К при  $\omega/2\pi = 14$  МГц, это означает, что прыжковый процесс, ответственный за НТ пик, очень быстрый (соответствующая частота перескоков должна достигать значения  $\sim 10^8$  с $^{-1}$  уже вблизи 70 К). Сравнение этих результатов с данными  $R_1^H(T)$  для других систем на основе борогидрида [49, 56, 88, 102, 110, 118] подтверждает, что НТ пик скорости релаксации для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  возникает от реориентационного движения групп  $\text{BH}_4$ . Нужно отметить, что быстрая диффузия ионов натрия в  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  [11] сопровождается быстрыми реориентациями  $\text{BH}_4$ . Схематичное изображение локального окружения группы  $\text{BH}_4$  в кубическом  $\alpha\text{-Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  [145] представлено на рисунке 3.33, демонстрируя две возможные ориентации тетраэдра  $\text{BH}_4$ , что соответствует кубической симметрии.

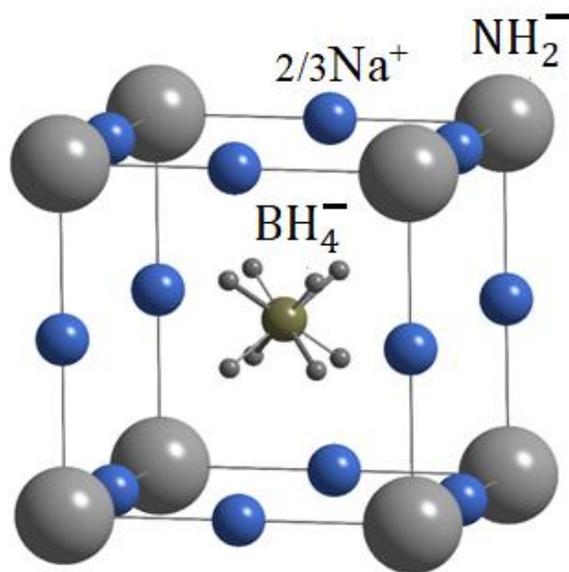


Рисунок 3.33 – Локальное окружение группы  $\text{BH}_4$  в кубической структуре  $\alpha\text{-Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ . Показаны две возможные ориентации тетраэдра  $\text{BH}_4$ . Две трети имеющихся в распоряжении позиций Na случайно заняты ионами  $\text{Na}^+$ . Группы  $\text{NH}_2$  показаны как большие серые сферы.

Каждый тетраэдр  $\text{BH}_4$  скоординирован 12 позициями Na (2/3 из которых случайно занимают ионы Na) и восемью группами  $\text{NH}_2$ . Считается, что высокая концентрация вакансий в подрешетке Na способствует проводимости ионов натрия в  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ . Группы  $\text{NH}_2$  показаны как большие серые сферы, так как точная ориентация связей N – H в них неизвестна [145].

На рисунке 3.34 представлены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  в зависимости от температуры.

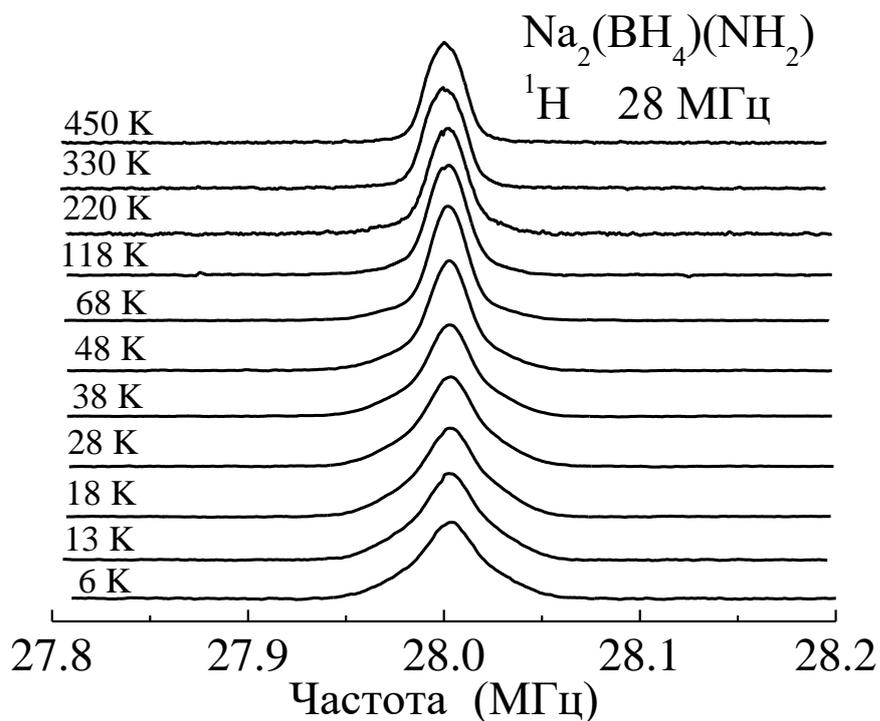


Рисунок 3.34 – Эволюция с температурой спектров ЯМР протона для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ .

При низких температурах спектры выглядят как суперпозиция двух линий различной ширины. Ожидается, что такая форма может возникнуть от присутствия двух групп, содержащих водород, которые могут иметь различные частоты реориентаций. При увеличении температуры более широкая компонента постепенно исчезает. Температурная зависимость полной ширины на половине высоты,  $\Delta\nu$ , спектров ЯМР  $^1\text{H}$  показана на рисунке 3.35. Как можно увидеть из рисунка, сужение

спектра, связанного с движением, происходит при очень низких температурах (~18 – 50 К).

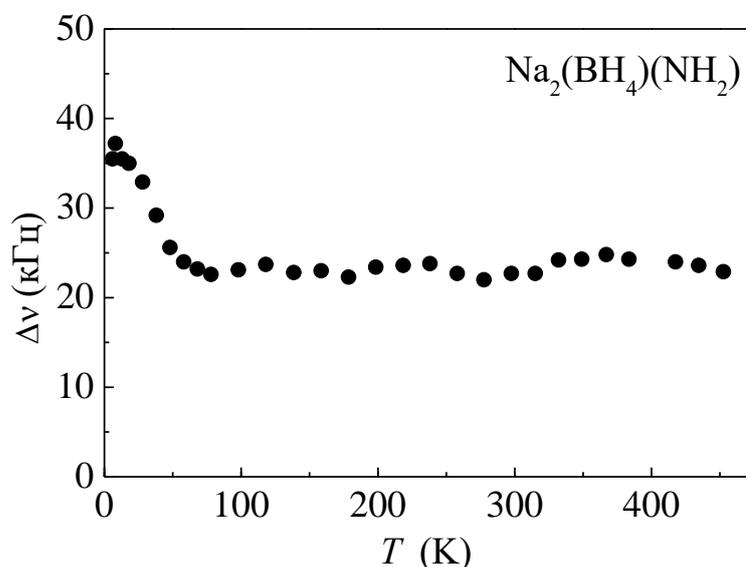


Рисунок 3.35 – Температурная зависимость ширины (ПШПВ) линии ЯМР  $^1\text{H}$ , измеренная на частоте 28 МГц для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ .

При  $T > 80$  К, величина  $\Delta\nu$  прекращает уменьшаться и остается примерно постоянной вплоть до самых высоких температур наших измерений. Значение  $\Delta\nu$  на VT плато остается весьма большое (~24 кГц) и это согласуется с локальным характером движения водорода. Ожидаемое значение  $\Delta\nu$  на плато может быть грубо оценено следующим образом. Так как быстрое реориентационное движение усредняет диполь-дипольные взаимодействия внутри вращающейся группы, то мы должны вычислить только диполь-дипольные взаимодействия между различными вращающимися группами. Такой «межмолекулярный» вклад в дипольный второй момент может быть оценен путем перемещения всех ядерных спинов группы в их центр и учитывания только расстояния между центрами разных групп [147]. Учитывая, что линия ЯМР протона имеет гауссову форму, мы получим значение плато  $\Delta\nu$  приблизительно 20 кГц, которое близко к экспериментальной величине ~24 кГц для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ . В исследованном температурном диапазоне мы не обнаружили какого-либо дальнейшего сужения линии ЯМР протона. Следовательно, мы можем

сделать вывод, что группы, содержащие водород, не принимают участие в диффузии на частотной шкале  $10^5 \text{ с}^{-1}$  или выше.

Далее обсудим поведение скоростей СРР протона в области НТ пика. На рисунке 3.36 показаны скорости СРР протона в логарифмической шкале в зависимости от обратной температуры в НТ области (13 – 209 К). Как видно из рисунка, поведение  $R_1^H$  в НТ области отклоняется от предсказаний стандартной теории. Прежде всего, ВТ склон графика  $R_1^H$  от  $T^{-1}$  намного круче, чем НТ склон и, более того, существует значительное искривление НТ склона. Во-вторых, наблюдаемая частотная зависимость  $R_1^H$  на НТ склоне значительно слабее, чем ожидаемая зависимость  $\omega^{-2}$ .

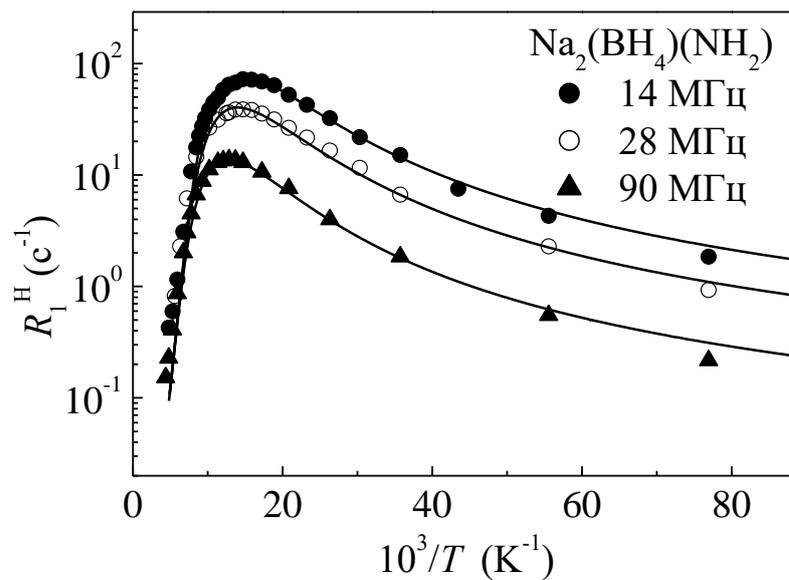


Рисунок 3.36 – Скорости СРР протона, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация данных моделью с гауссовым распределением энергий активации.

Эти особенности указывают на наличие широкого распределения частот перескока Н [37]. Такое распределение в  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  можно ожидать, так как ионы Na в

этом соединении случайно занимают  $2/3$  от  $3d$  позиций, так что локальное окружение групп  $\text{BH}_4$  (смотрите рисунок 3.33) изменяется от одной группы к другой. Самый простой подход к описанию распределения частот перескоков в разупорядоченных твердых телах основан на модели с гауссовым распределением энергий активации [37]. Для этой модели скорость СРР определяется с помощью уравнений (1.34), (1.38), (1.39). Параметрами модели являются  $\Delta M_{\text{HB1}}$ ,  $\Delta M_{\text{HH1}}$ ,  $\tau_{01}$ ,  $\bar{E}_{a1}$  и  $\Delta E_{a1}$ . Эти параметры изменяются, чтобы найти наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных  $R_1^H(T)$  на трех резонансных частотах одновременно. Сплошными линиями на рисунке 3.36 показаны результаты одновременной аппроксимации экспериментальных данных в диапазоне 13 – 190 К моделью с гауссовым распределением энергий активации (уравнения (1.34), (1.38), (1.39)). Видно, что экспериментальные данные на трех резонансных частотах удовлетворительно описываются одной установкой параметров. В результате аппроксимации получены параметры амплитуды  $\Delta M_1 = 9.2 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$  и параметры движения:  $\tau_{01} = (6.5 \pm 0.9) \times 10^{-15} \text{ с}$ ,  $\bar{E}_{a1} = 74 \pm 7 \text{ мэВ}$  и  $\Delta E_{a1} = 29 \pm 5 \text{ мэВ}$ . Нужно отметить, что энергии активации меньше 100 мэВ были ранее обнаружены для реориентаций  $\text{BH}_4$  в твердых растворах  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  [110, 119] и в  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [118].

Обнаружено, что восстановление ядерной намагниченности  $^{11}\text{B}$  в  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  имеет неэкспоненциальный вид, которое может быть описано суммой двух экспоненциальных функций. Двухэкспоненциальный вид релаксации на ядре  $^{11}\text{B}$  ранее наблюдался в ряде борогидридов [91, 118]. Такое поведение может быть отнесено [26] к ненулевому электрическому квадрупольному моменту этого ядра. Обе компоненты двухэкспоненциальной скорости СРР  $^{11}\text{B}$  демонстрируют качественно похожие температурные зависимости с двумя пиками. Поведение быстрой компоненты скорости СРР  $^{11}\text{B}$ ,  $R_{1F}^B$ , показано на рисунке 3.37. Оба пика  $R_{1F}^B$  наблюдаются приблизительно при таких же температурах, как и соответствующие пики скорости СРР протона. Это подтверждает, что пики  $R_{1F}^B$  возникают от того же подвижного процесса, как и соответствующие пики  $R_1^H$ .

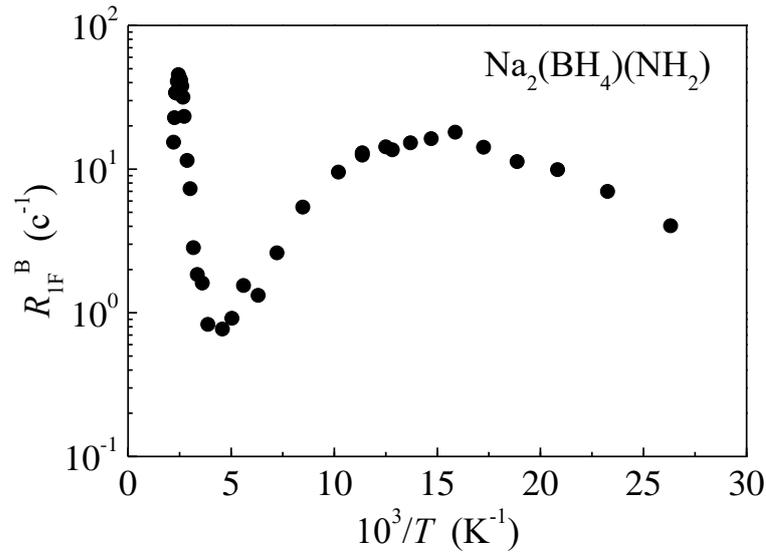


Рисунок 3.37 – Быстрая компонента скорости СРР  $^{11}\text{B}$ , измеренная на частоте 28 МГц, для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  в зависимости от обратной температуры. Данные показаны в температурном диапазоне 38 – 453 К.

На рисунке 3.38 показан спектр ЯМР  $^{23}\text{Na}$  для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ , измеренный при  $T = 90$  К и  $\omega/2\pi = 23$  МГц. Форма этого спектра – типичный пример квадрупольного расщепления второго порядка центральной линии ЯМР [148] в порошkovом образце. Такая форма означает, что существует большая статическая компонента ГЭП на позициях Na, и эта компонента не усредняется быстрым реориентационным движением групп  $\text{BH}_4$ . В принципе, эта форма соответствует аксиальной локальной симметрии позиций Na в  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  (смотрите рисунок 3.38). Значение ядерной квадрупольной частоты  $\nu_Q$ , оцененное из расщепления [148], равняется 3.1 МГц. Оказывается, что флуктуирующая часть ГЭП на позициях Na, обусловленная реориентациями  $\text{BH}_4$ , также значительна. Это поддерживается результатами измерений скорости СРР  $^{23}\text{Na}$ , представленными на рисунке 3.39. Отметим, что в этих экспериментах возбуждается только центральная часть линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$ .

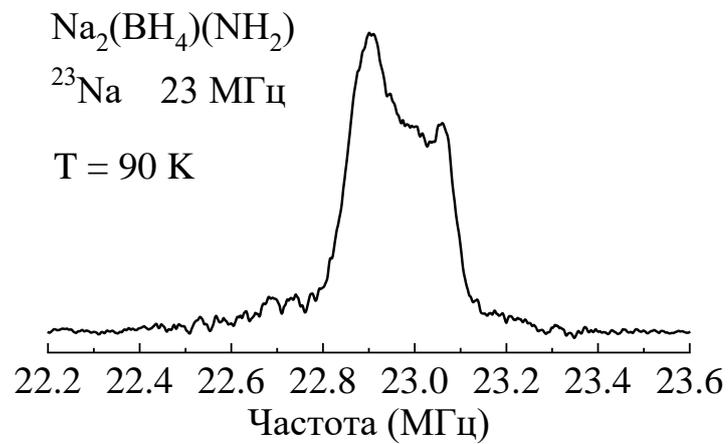


Рисунок 3.38 – Спектр ЯМР  $^{23}\text{Na}$  для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ , записанный на частоте 23 МГц.

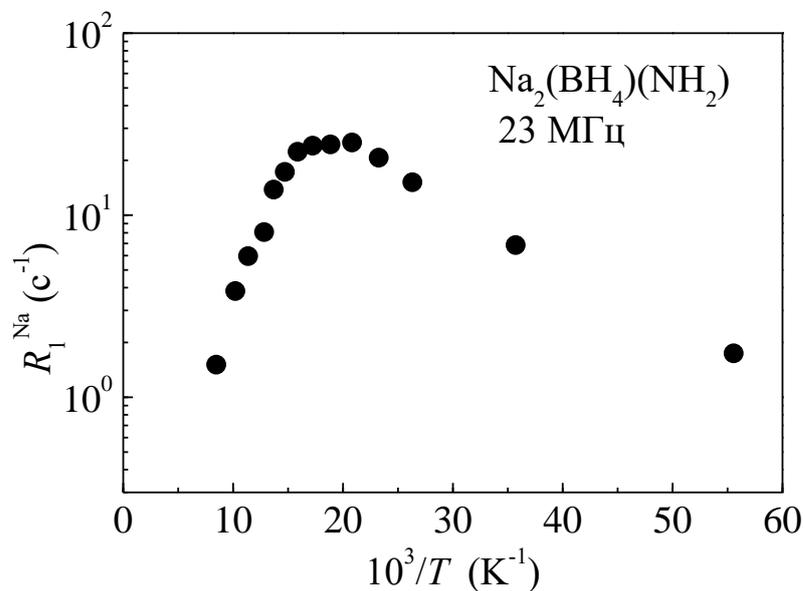


Рисунок 3.39 – ССРР  $^{23}\text{Na}$ , измеренные на частоте 23 МГц, для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  в зависимости от обратной температуры. Данные показаны в температурном интервале 18 – 118 К.

Зависимость скорости СРР  $^{23}\text{Na}$ ,  $R_1^{Na}(T)$ , демонстрирует пик приблизительно при такой же температуре, как пик  $R_1^H(T)$ , и общие особенности температурной зависимости  $R_1^{Na}$  в НТ области похожи на особенности  $R_1^H$  (смотрите рисунок 3.36). Нужно отметить, что амплитуда наблюдаемого пика  $R_1^{Na}(T)$  значительно выше, чем ожидаемая амплитуда для диполь-дипольных взаимодействий  $^{23}\text{Na} - ^1\text{H}$ . Оценка максимального значения  $R_1^{Na}$ , обусловленного диполь-дипольными взаимодействиями  $^{23}\text{Na} - ^1\text{H}$ , модулированными реориентациями групп как  $\text{BH}_4$ , так и  $\text{NH}_2$ , дает  $1.9 \text{ c}^{-1}$  при 23 МГц, тогда как наблюдаемое максимальное значение  $R_1^{Na}$  равняется  $25 \text{ c}^{-1}$ . Таким образом, основной вклад в скорость СРР  $^{23}\text{Na}$  в НТ области должен возникать от квадрупольного взаимодействия, модулированного реориентациями аниона.

Поведение скоростей СРР протона в зависимости от обратной температуры в области ВТ пика показано на рисунке 3.40. Для ранее исследованных систем на основе борогидрида показано, что ВТ пик  $R_1^H(T)$  возникает из-за трансляционной диффузии катионов (как для  $\text{LiBH}_4$  [56, 59], так и для твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  [110]) или от объединенного эффекта диффузии катиона и некоторого типа реориентаций  $\text{BH}_4$ , происходящих на такой же частотной шкале (как для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [118]). Оказывается, что для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  частоты перескоков  $\text{Na}^+$  слишком низкие, чтобы вносить вклад в наблюдаемый ВТ пик  $R_1^H(T)$ , и это поддерживается измерениями спин-решеточной релаксации  $^{23}\text{Na}$  (это будет обсуждаться ниже). Следовательно, ВТ пик  $R_1^H(T)$  для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  нужно отнести к некоторому реориентационному процессу, который намного медленнее, чем процесс, ответственный за НТ пик  $R_1^H(T)$ .

Сосуществование нескольких реориентационных процессов с различными характерными частотами перескоков может возникнуть от реориентаций вокруг различных (неэквивалентных) осей симметрии групп  $\text{BH}_4$  [81].

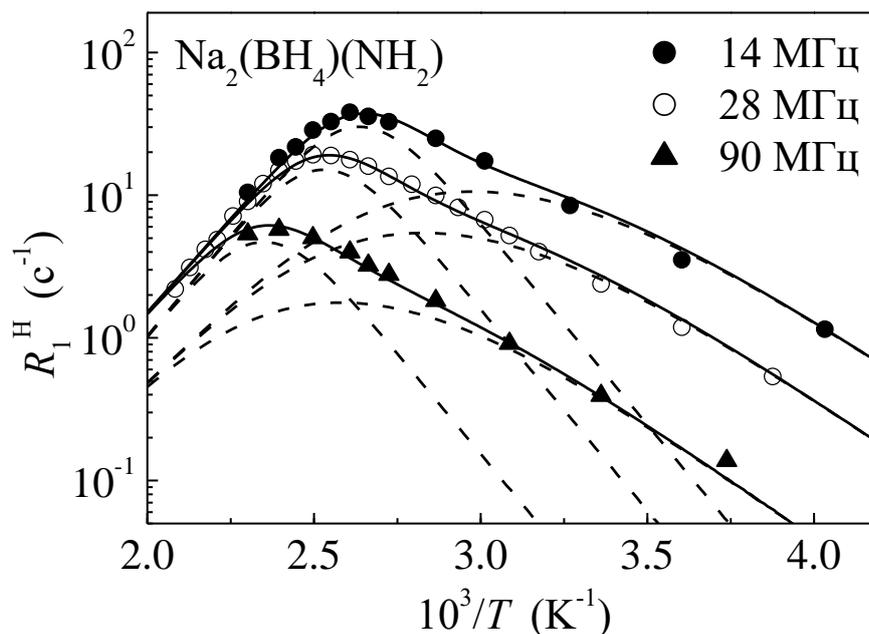


Рисунок 3.40 – Скорости СРР протона, измеренные на частотах 14, 28 и 90 МГц, для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  в зависимости от обратной температуры. Данные показаны в температурном диапазоне 248 – 480 К. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация данных двухпиковой моделью. Штриховыми линиями показаны отдельные вклады более быстрых и медленных процессов в сложном пике.

Форма ВТ пика  $R_1^H(T)$  для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  (рисунок 3.40) демонстрирует, что этот пик должен быть описан как суперпозиция двух частично перекрывающихся пиков. Мы проверили, что невозможно описать как температурные, так и частотные зависимости скоростей СРР протона в ВТ области с помощью единственного пика. Таким образом, мы должны предположить наличие, по крайней мере, двух прыжковых процессов, вносящих вклад в наблюдаемое поведение  $R_1^H$  в ВТ области. Очевидно, что в этот процесс вовлечены группы  $\text{BH}_4$ , так как скорости СРР  $^{11}\text{B}$  демонстрируют пик примерно при такой же температуре, как ВТ пик  $R_1^H$  (смотрите рисунок 3.37). Следовательно, два прыжковых процесса Н могут соответствовать двум типам реориентаций  $\text{BH}_4$  или одному типу реориентаций  $\text{BH}_4$  и одному типу

реориентаций  $\text{NH}_2$ . Как нам хорошо известно, только один случай реориентационного движения групп  $\text{NH}_2$  зафиксирован в амиде  $\text{KNH}_2$  [149]. Координация групп  $\text{NH}_2$  в  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  отличается от координации в  $\text{KNH}_2$ . Для того чтобы надежно разделить движение групп между  $\text{BH}_4$  и  $\text{NH}_2$  в  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ , желательно замещение водорода на дейтерий в одной из групп. Подвижные параметры двух процессов, вносящих вклад в ВТ пик, будут обозначены индексами  $i = 2$  для более быстрого процесса и  $i = 3$  для более медленного процесса. Слабая частотная зависимость  $R_1^H$  на НТ склоне (рисунок 3.40) подтверждает необходимость использования распределения энергий активации для  $i = 2$ , тогда как для  $i = 3$  нет необходимости применения какого-либо распределения. Таким образом, для параметризации данных  $R_1^H(T)$  в ВТ области мы будем использовать двухпиковую модель с гауссовым распределением энергий активации для одного из пиков; параметрами модели являются  $\Delta M_2$ ,  $\tau_{02}$ ,  $\bar{E}_{a2}$ ,  $\Delta E_{a2}$ ,  $\Delta M_3$ ,  $\tau_{03}$  и  $E_{a3}$ . Другие аспекты нашего подхода аналогичны тем, которые используются для НТ области. В частности, описание основано на аналогах уравнений (1.34), (1.38), (1.39), и мы ищем наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных моделью на трех резонансных частотах одновременно. Сплошными линиями на рисунке 3.40 показаны результаты одновременной аппроксимации данных этой моделью  $R_1^H(T)$  на трех резонансных частотах в диапазоне 248 – 480 К. Штриховые линии демонстрируют отдельные вклады более быстрого процесса ( $i = 2$ ) и более медленного процесса ( $i = 3$ ) в составной пик. В результате аппроксимации получены параметры амплитуды:  $\Delta M_2 = 4.9 \times 10^8 \text{ c}^{-2}$  и  $\Delta M_3 = 9.1 \times 10^8 \text{ c}^{-2}$ , соответствующие подвижные параметры равны:  $\tau_{02} = (1.3 \pm 0.4) \times 10^{-14} \text{ c}$ ,  $\bar{E}_{a2} = 340 \pm 9 \text{ мэВ}$ ,  $\Delta E_{a2} = 32 \pm 6 \text{ мэВ}$ ,  $\tau_{03} = (4.4 \pm 0.5) \times 10^{-16} \text{ c}$  и  $E_{a3} = 559 \pm 7 \text{ мэВ}$ . Отметим, что значение  $E_{a3}$  реориентационного движения намного больше, чем в других исследованных борогидридах. Как упомянуто выше, мы не можем исключить, что один из подвижных процессов ( $i = 2, 3$ ) относится к реориентациям  $\text{NH}_2$ .

В ВТ области измерения ЯМР  $^{23}\text{Na}$  в низком магнитном поле ( $\omega/2\pi = 23$  МГц) оказались невозможны из-за плохого отношения сигнал – шум и поэтому измерения были выполнены в магнитном поле соленоида ( $\omega/2\pi = 132.3$  МГц). На рисунке 3.41 показаны спектры ЯМР  $^{23}\text{Na}$  в высоком поле для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ .

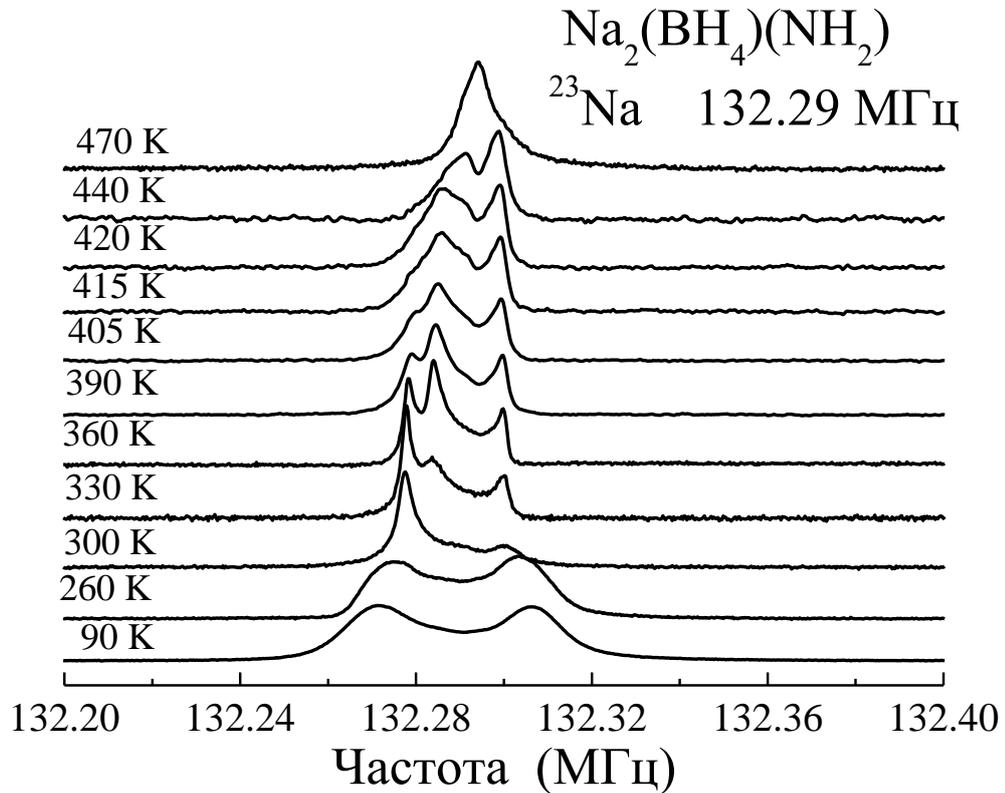


Рисунок 3.41 – Эволюция с температурой спектров ЯМР  $^{23}\text{Na}$  в высоком поле для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ .

Наблюдаемое расщепление линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  в области низких температур при  $\omega/2\pi = 132.3$  МГц меньше примерно в  $132.3/23 = 5.75$  раз, чем расщепление на частоте 23 МГц (смотрите рисунок 3.38). Это можно ожидать для случая квадрупольного расщепления второго порядка центральной линии ЯМР [148]. При повышении температуры спектр ЯМР  $^{23}\text{Na}$  становится уже, и его форма демонстрирует специфические изменения. Вероятно, эти изменения происходят от атомного движения в системе. В частности, ожидается, что начало таких изменений происходит при тем-

пературе, при которой частота флуктуации ГЭП становится сравнимой с квадрупольной частотой  $\nu_Q$ . Нужно отметить, что симуляция формы линии ЯМР, когда сильное квадрупольное взаимодействие частично усредняется атомным движением, вызывает большие затруднения. Более того, для такой симуляции необходимо детальное знание структуры. Для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  точные направления связей N – H неизвестны [145] и, следовательно, мы не пытались моделировать спектры  $^{23}\text{Na}$ , частично усредненные движением. Отметим, что квадрупольное взаимодействие  $^{23}\text{Na}$  не полностью усредняется даже при 470 К. Чтобы выяснить, наблюдается ли трансляционная диффузия ионов  $\text{Na}^+$  на шкале частот ЯМР, мы измерили температурные зависимости скорости СРР  $^{23}\text{Na}$  на частоте  $\omega/2\pi = 132.3$  МГц и  $T \geq 300$  К. Восстановление ядерной намагниченности  $^{23}\text{Na}$  хорошо описывается одноэкспоненциальной функцией на всем исследованном температурном диапазоне (300 – 470 К). Результаты измерений СРР показаны на рисунке 3.42.

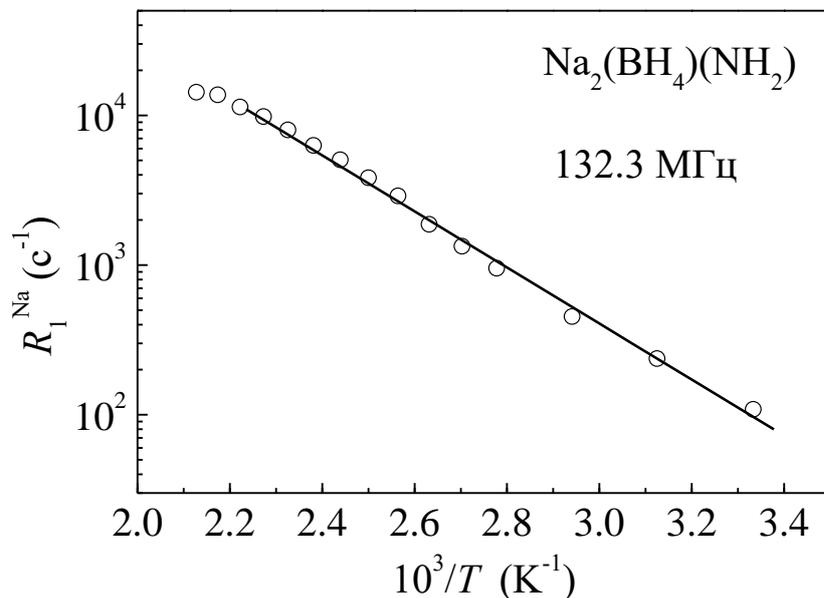


Рисунок 3.42 – Скорость спин-решеточной релаксации  $^{23}\text{Na}$ , измеренная на частоте 132.3 МГц, для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  в зависимости от обратной температуры. Данные показаны в температурном интервале 300 – 470 К. Сплошной линией показана аппроксимация экспериментальных данных уравнением Аррениуса в интервале температур 300 – 440 К.

Как видно из этого рисунка, скорость СРР  $^{23}\text{Na}$ ,  $R_1^{Na}$ , сильно возрастает с повышением температуры. Таким образом,  $R_1^{Na}$  в ВТ области отличается от поведения  $R_1^H$  (смотрите рисунок 3.40). Следовательно, в отличие от  $R_1^{Na}(T)$  в НТ области, скорость СРР  $R_1^{Na}$  в ВТ области не может быть связана с реориентациями анионов. Это подтверждает, что в ВТ области  $R_1^{Na}(T)$  определяется трансляционной диффузией ионов  $\text{Na}^+$ , в качественном согласии с измерениями ионной проводимости [11]. Такой вывод также поддерживается интенсивностью флуктуаций ГЭП на ядрах  $^{23}\text{Na}$ . Действительно, сравнение рисунков 3.42 и 3.39 демонстрирует, что значения  $R_1^{Na}$  в ВТ области на 2-3 порядка величины выше, чем в НТ области. Если измерения  $R_1^{Na}$  в ВТ и НТ областях были бы выполнены на одной резонансной частоте, то эта разница была бы даже больше. Нужно отметить, что «идеальные» реориентации групп  $\text{BH}_4$  или  $\text{NH}_2$  не приведут к каким-либо флуктуациям ГЭП на позициях  $\text{Na}$ , так как распределение заряда остается таким же после реориентационного перескока. Это отражает фундаментальную разницу между диполь-дипольными и квадрупольными взаимодействиями. Диполь-дипольное взаимодействие – парное взаимодействие, зависит от ориентаций и векторов, соединяющих каждую пару, а ядерный квадрупольный момент взаимодействует с полным распределением заряда. Это означает, что флуктуации ГЭП на позициях  $\text{Na}$  могут быть связаны только с отклонениями от «идеальных» реориентаций. Соответствующий вклад в скорость СРР  $^{23}\text{Na}$  относительно слабый, что отражено данными  $R_1^{Na}$  в НТ области. С другой стороны, прыжки  $\text{Na}^+$  могут вносить большой вклад в скорость СРР квадрупольного ядра  $^{23}\text{Na}$ , если каждый прыжок изменяет направление главной оси ГЭП на позициях  $\text{Na}$ . Аксиальная симметрия позиций  $\text{Na}$  в  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  (рисунок 3.33) подтверждает, что перескоки  $\text{Na}^+$  между самыми ближайшими соседними позициями должны сопровождаться поворотами осей ГЭП на угол  $\pi/2$ . Учитывая большое значение  $\nu_Q$  для  $^{23}\text{Na}$  в  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  (смотрите выше), мы можем сделать вывод, что диффузионные перескоки ионов  $\text{Na}^+$  в этом соединении вносят большой вклад в

$R_1^{Na}$ . Поскольку диполь-дипольное взаимодействие  $^1\text{H} - ^{23}\text{Na}$  является слабым (по сравнению с дипольными взаимодействиями  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  и  $^1\text{H} - ^{11}\text{B}$ ), то диффузионные прыжки  $\text{Na}^+$  только слегка влияют на скорость СРР  $^1\text{H}$ .

Как видно из рисунка 3.42, температурная зависимость  $R_1^{Na}$  удовлетворительно описывается законом Аррениуса в диапазоне 300 – 440 К и демонстрирует некоторый признак насыщения выше 440 К. Это означает, что при повышении температуры режим «медленного движения» (диффузионная частота перескока  $\tau_d^{-1}$  намного ниже, чем резонансная частота  $\omega_{Na}$ , и  $R_1^{Na}$  пропорциональна  $\tau_d^{-1}$ ) начинает переходить в режим «промежуточного движения» ( $\tau_d^{-1}$  сравнимо с  $\omega_{Na}$  и  $R_1^{Na}$  достигает максимума). Сплошной линией на рисунке 3.42 показана Аррениусовская аппроксимация данных в области температур 300 – 440 К. Ожидается, что в этом диапазоне скорость релаксации  $^{23}\text{Na}$  будет пропорциональна  $\tau_d^{-1}$ . Энергия активации диффузионного движения,  $E_a^d$ , выведенная из этой аппроксимации, равна  $380 \pm 10$  мэВ. Оказывается, что это значение является весьма низким для ионной диффузии. Поскольку максимум, связанный с подвижным процессом, не достигается в наших экспериментах, то значение энергии активации нужно рассматривать как грубую оценку. Более того, мы не можем определить абсолютные значения  $\tau_d^{-1}$ . Мы можем только констатировать, что при 470 К (самая высшая точка наших измерений, которая близка к точке плавления 492 К [145]) частота перескоков  $\tau_d^{-1}$  остается ниже  $\omega \approx 8 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Энергия активации, полученная из данных по проводимости [11] для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  в интервале 300 – 423 К, равна 0.61(1) эВ.

Энергии активации для различных типов атомного движения в  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ , полученные из данных ЯМР, суммированы в таблице 3.5. В этой таблице показано, что спектр различных атомных движений в натриевом борогидрид амиде весьма широк. Для реориентационного движения, характеризуемого частотой прыжков  $\tau_1^{-1}$ , энергия активации имеет малое значение; основной вклад в измеренные скорости СРР в НТ области дает быстрое движение.

Таблица 3.5. Энергии активации для различных типов атомного движения в  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ , выведенные из измерений ЯМР <sup>a</sup>

Тип движения	Параметр частоты прыжка	$T$ диапазон (К)	Средняя энергия активации (мэВ)	Дисперсия энергии активации (мэВ)
Реориентационные прыжки Н	$\tau_1^{-1}$	13 – 190	74(7)	29(5)
Реориентационные прыжки Н	$\tau_2^{-1}$	248 – 480	340(9)	32(6)
Реориентационные прыжки Н	$\tau_3^{-1}$	248 – 480	559(7)	-
Диффузионные прыжки Na	$\tau_d^{-1}$	300 – 440	380(10)	-

<sup>a</sup> Неопределенность в последней цифре дается в скобках.

Более медленные реориентационные движения с частотами перескоков  $\tau_2^{-1}$  и  $\tau_3^{-1}$  характеризуются намного более высокими энергиями активации; эти движения дают основные вклады в скорость СРР протона в области ВТ пика. Диффузионное движение ионов  $\text{Na}^+$  можно наблюдать на шкале частот ЯМР, однако соответствующий максимум скорости релаксации  $^{23}\text{Na}$  не достигается вплоть до 470 К. Это означает, что в отличие от случая  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [118], для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  диффузионные прыжки катиона и более медленные реориентации аниона не происходят на одной частотной шкале.

### 3.4.2 Динамика катионов и анионов в борогидрид амиде $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$

Систему со смешанными анионами  $\text{Li}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  [150, 151, 152, 153, 154, 155] получают механоактивацией смесей  $\text{LiBH}_4$  и  $\text{LiNH}_2$ . Это соединение с низкой температурой плавления  $T_m \approx 365$  К [154] имеет тригональную фазу (пространственная группа  $R\bar{3}$ ) [153]. Проводимость ионов лития при комнатной температуре для этого соединения составляет  $2 \times 10^{-4}$  См/см [154]. Необходимо отметить, что это значение на несколько порядков выше, чем проводимости при комнатной температуре исходных соединений  $\text{LiBH}_4$  и  $\text{LiNH}_2$ . Более того, обнаружено, что проводимость  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  достигает  $\sim 4 \times 10^{-3}$  См/см вблизи температуры 350 К [154]. Цель настоящей работы состоит в том, чтобы исследовать как реориентационное движение анионов, так и диффузию ионов лития в  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ , используя измерения спектров и скоростей СРР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  и  $^{11}\text{B}$  в широком температурном диапазоне (80 – 341 К). До начала настоящих исследований в литературе имелись сведения о спектрах ЯМР  $^7\text{Li}$  для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  в ограниченном диапазоне температур 300 – 350 К [154], сведения об исследовании реориентационного движения анионов отсутствовали. Приготовление соединения  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  аналогично тому, что описано в работе [154]. Механоактивация смесей с молярным отношением 1:1  $\text{LiBH}_4$  (Aldrich, > 95%) и  $\text{LiNH}_2$  (Aldrich, > 95%) выполнена в атмосфере аргона с последующей термообработкой при температуре 333 К в атмосфере аргона в течение 10 часов. Согласно рентгеновскому анализу образец имеет тригональную структуру (пространственная группа  $R\bar{3}$ , параметры решетки  $a = 14.492(1)$  Å и  $c = 9.236(1)$  Å) со следами  $\text{Li}_2\text{O}$ .

На рисунке 3.43 представлено поведение скоростей СРР протонов  $R_1^H$  (измеренных на двух резонансных частотах  $\omega/2\pi$ ) в зависимости от обратной температуры [156]. Как можно увидеть из рисунка,  $R_1^H(T)$  для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  демонстрирует два частотно зависимых максимума в окрестностях 220 К и 290 К. В комплексных гидридах максимумы ССРР протона возникают от реориентации аниона [66, 117].

Наличие двух максимумов  $R_1^H(T)$  для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  свидетельствует о сосуществовании двух типов реориентационного движения с различными характерными частотами реориентаций.

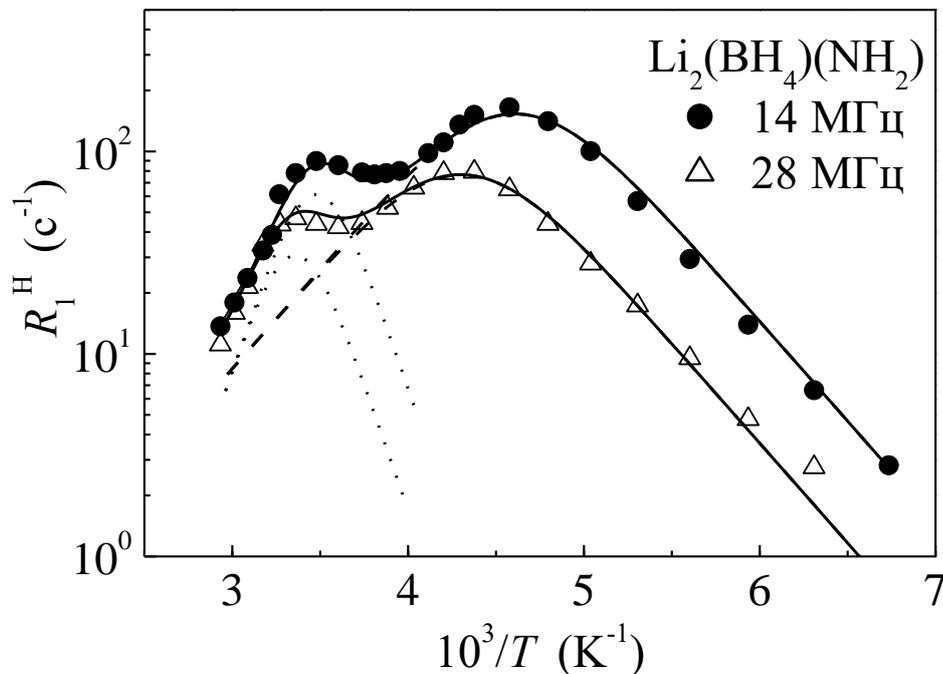


Рисунок 3.43 – Скорости СРР протона, измеренные на частотах 14 МГц и 28 МГц, для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация данных двухпиковой моделью в диапазоне температур 148 – 341 К. Штриховые и точечные линии представляют вклады двух компонент.

Так как анионы  $\text{BH}_4^-$  и  $\text{NH}_2^-$  содержат атомы водорода, то для сопоставления максимумов  $R_1^H(T)$  этим анионам необходимы дополнительные эксперименты. Известно, что для реориентирующихся групп  $\text{BH}_4$  максимум ССРР протона сопровождается максимумом ССРР  $^{11}\text{B}$  приблизительно при такой же температуре [66, 88]. Следовательно, измерения СРР  $^{11}\text{B}$  могут быть полезны для сопоставления пиков. Обнаружено, что восстановление ядерной намагниченности  $^{11}\text{B}$  в  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  отклоняется от одноэкспоненциального поведения и описывается

суммой двух экспоненциальных функций. Такое поведение ядерной намагниченности может быть объяснено ненулевым электрическим квадрупольным моментом  $^{11}\text{B}$  с ядерным спином  $3/2$  и с четырьмя уровнями энергии спина [26]. Зависимость быстрой (доминирующей) компоненты ССРР  $^{11}\text{B}$ ,  $R_{1F}^B$ , для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  показана на рисунке 3.44. Медленная компонента ССРР  $^{11}\text{B}$  демонстрирует похожую температурную зависимость, но примерно в шесть раз меньше, чем  $R_{1F}^B$ . Однако, рассеяние экспериментальных точек для медленной компоненты значительно больше, чем для быстрой компоненты. Оба максимума  $R_{1F}^B(T)$  наблюдаются примерно при таких же температурах, как соответствующие максимумы ССРР протона. Это означает, что оба максимума  $R_1^H(T)$  возникают от различных типов реориентаций  $\text{BH}_4^-$ .

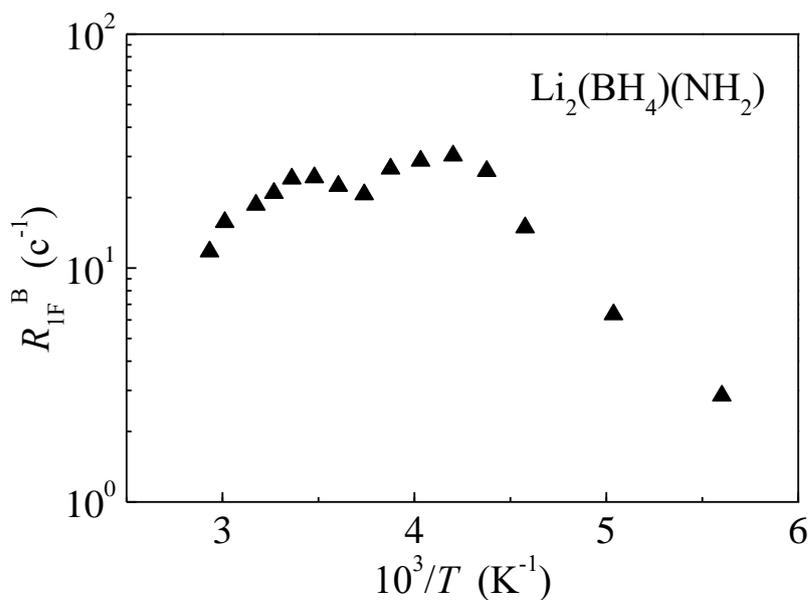


Рисунок 3.44 – Быстрая компонента скорости СРР  $^{11}\text{B}$ , измеренная на частоте 28 МГц, для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  в зависимости от обратной температуры.

Отметим, что два частотных масштаба реориентационного движения групп  $\text{BH}_4$  наблюдали для многих борогидридов [49, 81, 108, 110, 118, 146, 157, 158]; в большинстве случаев, разные типы реориентаций могут быть отнесены к вращениям

вокруг различных осей симметрии. Нужно подчеркнуть, что соотнесение двух максимумов  $R_1^H(T)$  различным реориентационным процессам  $\text{BH}_4$  не исключает возможность реориентаций  $\text{NH}_2^-$  в этой системе; однако влияние таких реориентаций амида может быть затенено, если частотная шкала совпадает с одним из реориентационных процессов  $\text{BH}_4$ . Для надежного разграничения движений групп  $\text{BH}_4$  и  $\text{NH}_2$  в  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  желательно заместить в одной из этих групп атом водорода атомом дейтерия. Такое частичное замещение дейтерием было выполнено в исследовании соединения  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}(\text{NH}_2)_x$  ( $0.67 \leq x \leq 0.75$ ) методом КУРН [157], и был сделан вывод, что группы  $\text{NH}_2$  не вносят вклад в наблюдаемое реориентационное движение на частотной шкале КУРН в этой фазе. Более вероятно, что этот вывод может быть отнесен и к исследованному соединению  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ . Необходимо отметить, что, как нам известно, единственный хорошо зафиксированный случай реориентационного движения группы  $\text{NH}_2$  в амидах наблюдался для соединения  $\text{KNH}_2$  [149].

Для того чтобы обсудить возможное происхождение двух реориентационных прыжков  $\text{BH}_4$  необходимо рассмотреть локальное окружение этих групп. Отметим, что согласно нейтронному дифракционному исследованию [153] существует только одна кристаллическая позиция групп  $\text{BH}_4$  в структуре  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ . Окружение атомами  $\text{Li}$  группы  $\text{BH}_4$  в  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  схематично показано на рисунке 3.45. Существует четыре самых ближних соседних атомов  $\text{Li}$  и все расстояния  $\text{B} - \text{Li}$  находятся в диапазоне 2.42 – 2.59 Å. Нужно отметить, что тетраэдр  $\text{BH}_4$  координирован тремя атомами  $\text{Li}1$  через ребра и одним атомом  $\text{Li}2$  – через плоскость. Для случая линейной координации тетраэдра  $\text{BH}_4$  двумя ионами металла ( $M$ ) через противоположные ребра, происхождение по крайней мере двух реориентационных процессов хорошо понято [81]. Как обсуждали в ссылке [81], для такой линейной координации ось симметрии второго порядка, параллельная линии  $M - \text{B} - M$ , представляет “легкую” ось, соответствующую самому низкому барьеру энергии для реориентаций  $\text{BH}_4$  и самому быстрому движению. Причина такого движения объясняется тем, что вращение вокруг этой оси не разрывает ни одной «связи»  $M \cdots \text{H}$ .

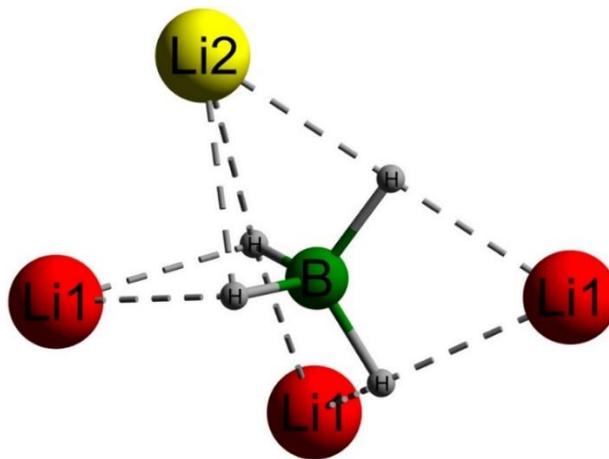


Рисунок 3.45 – Схематичный вид, показывающий окружение группы  $\text{BH}_4$  в  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  четырьмя атомами Li. Штриховые линии представляют связи  $\text{Li}\cdots\text{H}$ .

Реориентации вокруг двух других осей второго порядка должны соответствовать более высокоэнергетическому барьеру и более медленному движению, так как ожидается, что эти реориентации разрывают ряд «связей»  $\text{M}\cdots\text{H}$ . На рисунке 3.45 почти линейная координация представлена горизонтальной линией  $\text{Li1} - \text{B} - \text{Li1}$ . Однако присутствие двух других атомов лития в локальном окружении группы  $\text{BH}_4$  в  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  усложняет ситуацию. Все «связи»  $\text{Li}\cdots\text{H}$ , показанные серыми штриховыми линиями на рисунке 3.45, соответствуют расстояниям в диапазоне  $1.98 - 2.37 \text{ \AA}$ . Для этой конфигурации ось симметрии второго порядка, практически параллельная горизонтальной линии  $\text{Li1} - \text{B} - \text{Li1}$ , не является «легкой» осью, так как вращение вокруг этой оси разламывает пять «связей»  $\text{Li}\cdots\text{H}$  из девяти. С другой стороны, вращение вокруг оси симметрии третьего порядка почти параллельно линии  $\text{Li2} - \text{B}$  на рисунке 3.45 разламывает четыре «связи»  $\text{Li}\cdots\text{H}$ , оставляя пять «связей»  $\text{Li}\cdots\text{H}$  неразрывными. Более вероятно, что реориентации вокруг этой оси третьего порядка соответствуют самому быстрому движению и соотносятся с НТ максимумом ССРР протона в  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ . Тогда более медленное движение может быть приписано реориентациям вокруг оси второго порядка группы  $\text{BH}_4$ . Интересно отметить, что было обнаружено одноосевое движение вокруг оси третьего порядка, которое также соответствует самой быстрой ориентации групп  $\text{BH}_4$  в  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}(\text{NH}_2)_x$  ( $0.67 \leq x \leq 0.75$ ) [157], хотя структура этой фазы отличается от структуры  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ .

Эволюция с температурой спектров ЯМР на протонах для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  показана на рисунке 3.46. Наблюдаемые изменения формы и ширины спектров ЯМР  $^1\text{H}$  можно отнести к частичному усреднению диполь-дипольных взаимодействий спинов  $^1\text{H}$ , обусловленное атомным прыжковым движением.

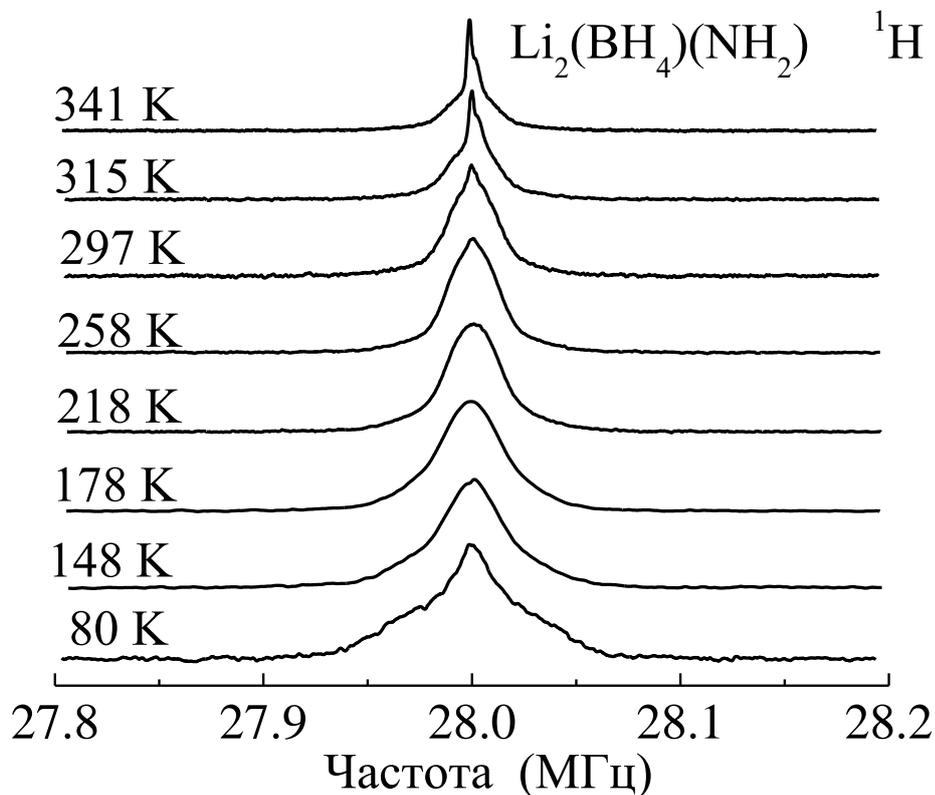


Рисунок 3.46 – Эволюция с температурой спектров ЯМР  $^1\text{H}$  на частоте 28 МГц для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ .

Нужно отметить, что ширина линии ЯМР протона чувствительна к более медленным прыжковым движениям водорода, чем скорость СРР протона. Действительно, начало сужения линии, вызванное движением, ожидается при температуре, при которой частота прыжка  $\text{H } \tau^{-1}(T)$  становится сравнимой с шириной линии в «жесткой решетке»,  $\Delta_{\text{HR}}$ , [26]; для комплексных гидридов  $\Delta_{\text{HR}}$  равна  $10^4 - 10^5 \text{ c}^{-1}$ . Как видно из рисунка 3.46, при  $T = 80 \text{ K}$  спектр ЯМР  $^1\text{H}$  представляет суперпозицию двух линий разной ширины; это означает, что не все протоны являются «статичными» на частотной шкале  $10^4 - 10^5 \text{ c}^{-1}$  даже при такой низкой температуре.

Второй момент «жесткой решетки» спектра ЯМР  $^1\text{H}$ , вычисленный на основе структурных данных для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  [153], составляет  $2.53 \times 10^{10} \text{ с}^{-2}$ . Основные вклады в это значение возникают от диполь-дипольных взаимодействий  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  и  $^1\text{H} - ^{11}\text{B}$ , а вклад от взаимодействий  $^1\text{H} - ^7\text{Li}$  незначителен ( $\sim 1.6\%$ ). Другая значимая особенность второго момента «жесткой решетки» протона состоит в том, что вклад, возникающий от протонов группы  $\text{NH}_2$ , также относительно мал (23%). Учитывая, что спектры имеют гауссову форму, второй момент «жесткой решетки» должен соответствовать  $\Delta_{\text{HR}} = 59.8 \text{ кГц}$ . Ширина линии  $^1\text{H}$ ,  $\Delta_{\text{H}}$ , (полная ширина на половине высоты) в зависимости от температуры показана на рисунке 3.47. Видно, что при температуре 80 К значение  $\Delta_{\text{H}}$  существенно меньше, чем её оценка из вычислений второго момента в «жесткой решетке».

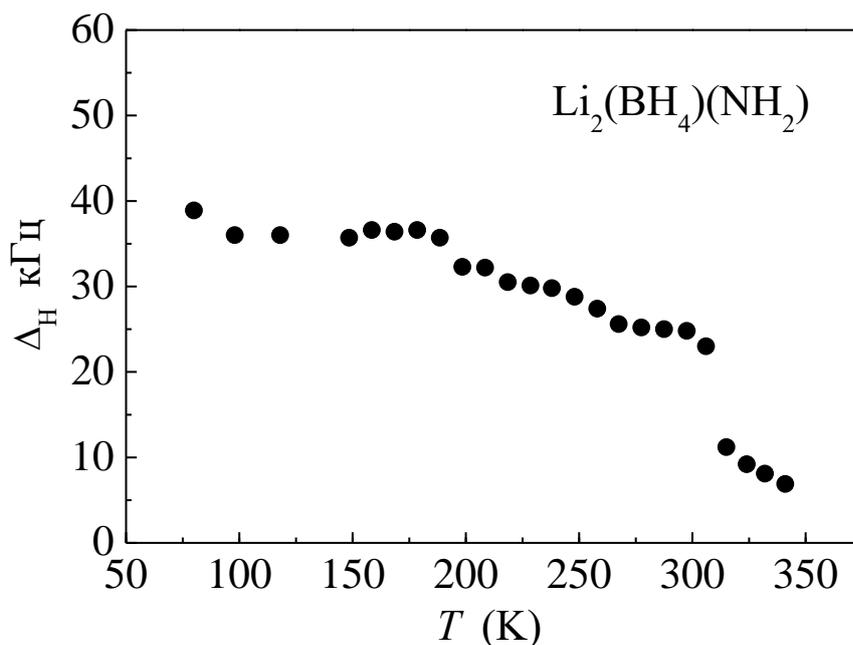


Рисунок 3.47 – Температурная зависимость ширины спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (полная ширина на половине высоты) для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  на частоте 28 МГц.

Это согласуется с частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий спинов  $^1\text{H}$  при 80 К, вызванным движением, как уже отмечалось выше. На темпе-

ратурном интервале 100 – 300 К ширина линии ЯМР протона постепенно уменьшается при увеличении температуры, демонстрируя плато приблизительно 25 кГц выше 260 К. Такое поведение характерно для систем на основе борогидридов с несколькими типами реориентационного движения [118, 146]; наличие ВТ плато объясняется тем, что реориентации не могут полностью усреднять диполь-дипольные взаимодействия даже когда  $\tau^{-1} \gg 2\pi\Delta_{HR}$  [117]. Действительно, «межмолекулярные» дипольные взаимодействия между ядерными спинами различных реориентирующихся групп не усредняются. Появление падения  $\Delta_H$  выше 310 К (рисунок 3.47) свидетельствует о начале диффузии на большие расстояния объектов, содержащих водород, на шкале частот  $\sim 10^4$  с<sup>-1</sup>. Нужно отметить, что резкое скачкообразное уменьшение  $\Delta_H$  можно объяснить изменением формы спектров ЯМР <sup>1</sup>H (рисунок 3.46). Возникновение диффузионного движения объектов, содержащих водород, кажется необычным, однако ранее была представлена диффузия целых групп ВН<sub>4</sub> для LiBH<sub>4</sub> [56, 59] и для ACa(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (A = K, Rb, Cs) [142], а диффузия комплексной группы NH<sub>2</sub> обнаружена в Li<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I [130]. Для Li<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>) такое диффузионное движение можно ожидать, так как выше 310 К эта система близка к температуре плавления ( $\sim 365$  К [154]).

Для аппроксимации данных  $R_1^H(T)$ , представленных на рисунке 3.43, мы использовали двухпиковую модель, предполагая сосуществование двух реориентационных процессов с частотами прыжков  $\tau_i^{-1}$  ( $i = 1, 2$ ). Ожидается, что для каждого из этих процессов температурная зависимость частоты прыжка подчиняется соотношению Аррениуса с энергией активации  $E_{ai}$ , (1.34). Наблюдаемая ССРР протона в этой модели выражается как сумма вкладов  $R_{i1}^H$  от каждого реориентационного процесса, и  $R_{i1}^H$  определяется путем объединения стандартного выражения (1.39), которое связывает ССРР с  $\tau_i^{-1}$ , и закона Аррениуса (уравнение 1.34) для  $i$ -го процесса. Параметрами модели являются: энергии активации  $E_{ai}$ , предэкспоненциальные множители  $\tau_{0i}$  закона Аррениуса и амплитудные факторы  $\Delta M_i$ , определяемые силой флуктуирующих частей диполь-дипольных взаимодействий для каждого

прыжкового процесса. Эти параметры изменяли, чтобы найти наилучшую аппроксимацию данных  $R_1^H(T)$  на двух резонансных частотах одновременно. Результаты одновременной аппроксимации по температурному диапазону 148 – 341 К показаны сплошными линиями на рисунке 3.43. В результате аппроксимации получены следующие параметры:  $E_{a1} = 196(2)$  мэВ,  $\tau_{01} = 3.2(3) \times 10^{-13}$  с,  $\Delta M_1 = 4.3(4) \times 10^9$  с<sup>-2</sup> для более быстрого прыжкового процесса и  $E_{a2} = 498(5)$  мэВ,  $\tau_{02} = 2.1(2) \times 10^{-17}$  с,  $\Delta M_2 = 1.7(2) \times 10^9$  с<sup>-2</sup> для медленного процесса. Для обоих прыжковых процессов энергии активации находятся в диапазоне обычных значений  $E_a$  для реориентаций  $\text{BH}_4$  в борогидридах [66, 81, 117]. Природа этих двух реориентационных процессов не может быть определена однозначно из полученных экспериментальных данных. Нужно отметить, что при описании данных ССРР нашей моделью мы использовали минимальное количество подгоночных параметров. В частности, мы не использовали модель с непрерывным распределением энергий активации или модели с более чем двумя реориентационными процессами. Реальная экспериментальная картина может быть даже более сложной, чем описанная нашей моделью. Одним из показателей такой возможности является величина предэкспоненциального множителя  $\tau_{02}$ , которая оказывается слишком малой для простого физического объяснения. Более того, простая экстраполяция параметров движения для более быстрого реориентационного движения к 80 К свидетельствует о том, что движение должно быть заморожено на шкале частот ЯМР при этой температуре, тогда как мы наблюдаем некоторые признаки сужения линии  $^1\text{H}$  при 80 К.

Поведение ССРР  $^7\text{Li}$ ,  $R_1^{Li}$ , для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  показано на рисунке 3.48. Как видно из рисунка,  $R_1^{Li}(T)$  демонстрирует два максимума, и температуры этих пиков имеют примерно такие же значения, как и для пиков  $R_1^H(T)$ . Это подтверждает, что наблюдаемые пики  $R_1^{Li}(T)$  происходят из таких же реориентационных прыжковых процессов  $\text{BH}_4$ , как пики  $R_1^H(T)$ .

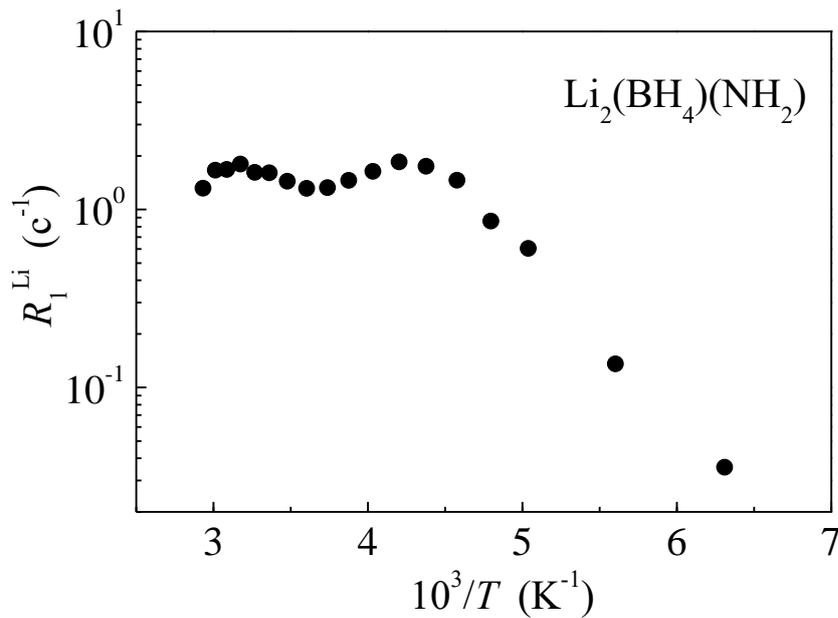


Рисунок 3.48 – Скорость СРР  ${}^7\text{Li}$ , измеренная на частоте 28 МГц, для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  в зависимости от обратной температуры.

Соответствующий механизм релаксации относится к диполь-дипольному взаимодействию  ${}^7\text{Li} - {}^1\text{H}$ , модулированному реориентациями  $\text{BH}_4$ . Это взаимодействие относительно слабое, так как амплитуды пиков  $R_1^{Li}(T)$  имеют малые значения (смотрите рисунок 3.48). Действительно, вычисленный вклад в «жесткую решетку» от диполь-дипольных взаимодействий  ${}^7\text{Li} - {}^1\text{H}$  во второй момент линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$  составляет  $8.6 \times 10^8 \text{ c}^{-2}$ . Если этот вклад полностью модулируется атомным движением, то ожидаемый максимум ССРР  ${}^7\text{Li}$  будет равен  $\sim 5.6 \text{ c}^{-1}$ . Наблюдаемая амплитуда пика  $R_1^{Li}(T)$  отчасти ниже ( $\sim 1.9 \text{ c}^{-1}$ ), так как диполь-дипольные взаимодействия в «жесткой решетке» только частично модулируются локальным (реориентационным) движением. Нужно отметить, что в отличие от диполь-дипольного взаимодействия (которое является парным), ядерный электрический квадрупольный момент взаимодействует с общим распределением заряда вокруг ядра. Таким образом, реориентации аниона не вносят какой-либо значительный квадрупольный

вклад в ССРР  ${}^7\text{Li}$ , так как каждый реориентационный прыжок не изменяет конфигурацию заряда вокруг позиций  ${}^7\text{Li}$ . С другой стороны, когда ионы  $\text{Li}$  начинают совершать прыжки на частотной шкале порядка  $\omega \sim 10^8 \text{ c}^{-1}$ , мы можем ожидать как квадрупольные, так и диполь-дипольные вклады в ССРР  ${}^7\text{Li}$ , обусловленные диффузией  $\text{Li}^+$ . Однако такие дополнительные вклады не проявляются в наших данных  $R_1^{\text{Li}}(T)$ ; это означает, что в исследованном температурном интервале частоты диффузионных прыжков  $\text{Li}$ ,  $\tau_d^{-1}$ , намного ниже  $10^8 \text{ c}^{-1}$ . Как будет видно ниже, диффузионные эффекты проявятся только по данным ширины линии  ${}^7\text{Li}$ , которые наблюдаются при более медленных частотах перескоков.

Эволюция спектров ЯМР  ${}^7\text{Li}$  с температурой для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  показана на рисунке 3.49. При низких температурах спектры ЯМР  ${}^7\text{Li}$  состоят из двух компонент: относительно узкой центральной линии и более широких «крыльев», которые могут быть отнесены к неразрешенным квадрупольным спутникам. Отметим, что эти «крылья» наблюдаются вплоть до температур примерно 310 К. Такое поведение свидетельствует, что локальное окружение позиций  $\text{Li}$  не является кубическим, и квадрупольное взаимодействие  ${}^7\text{Li}$  не усредняется быстрым реориентационным движением групп  $\text{BH}_4$ . Этот вывод не противоречит низкому квадрупольному вкладу в скорость СРР  ${}^7\text{Li}$  (смотрите обсуждение выше). Как видно из рисунка 3.49, при температуре 300 К и выше центральная линия становится двухкомпонентной из-за появления очень узкой линии, а «крылья» начинают исчезать. Эволюция центральной линии выше 300 К демонстрирует похожее поведение спектров ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  в интервале температур 300 – 350 К [154]. Появление очень узкой компоненты шириной  $\sim 0.5 \text{ кГц}$  означает начало диффузионного движения ионов  $\text{Li}^+$  на частотной шкале примерно  $10^4 \text{ c}^{-1}$ , так как только диффузия на большие расстояния на этой шкале может полностью усреднить как диполь-дипольные, так и квадрупольные взаимодействия  ${}^7\text{Li}$ .

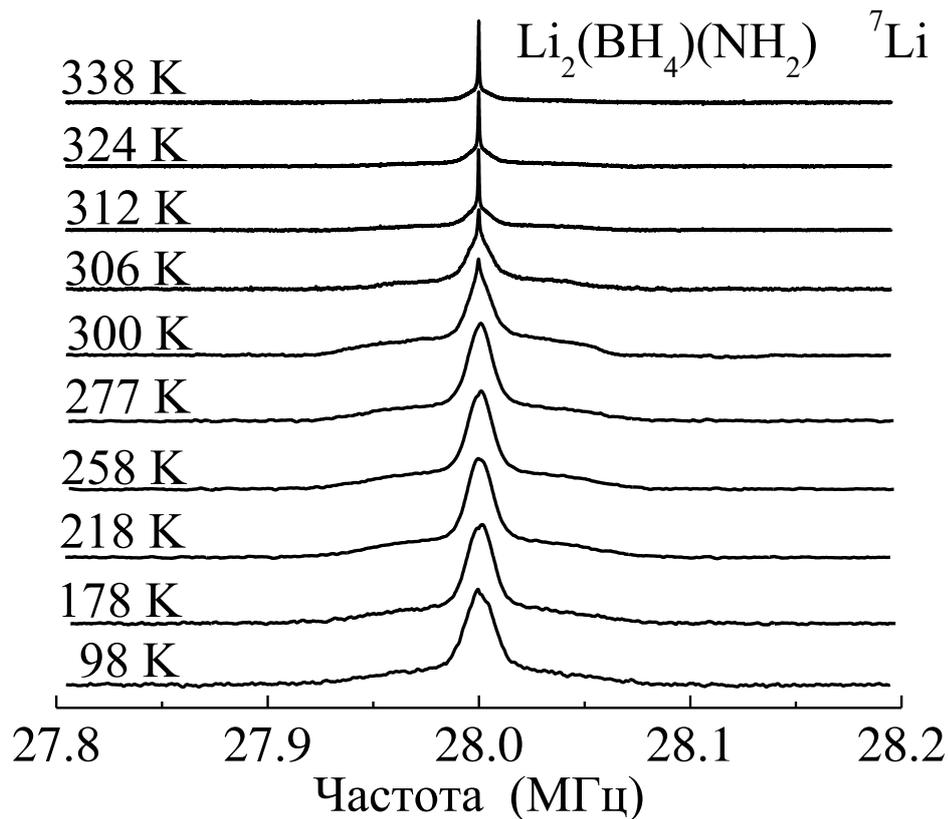


Рисунок 3.49 – Эволюция спектров ЯМР  ${}^7\text{Li}$  с температурой на частоте 28 МГц для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ .

На рисунке 3.50 представлена ширина (ПШПВ) линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$ ,  $\Delta_{\text{Li}}$ , в зависимости от температуры. Характерная «ступенька»  $\Delta_{\text{Li}}(T)$  выше 300 К согласуется с началом диффузионного движения лития. Как и для  $\Delta_{\text{H}}(T)$ , изменения формы линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$  относятся к росту доли очень узкой компоненты, которая, скорее всего, будет способствовать резкому изменению этой «ступеньки». Грубая оценка частоты прыжка  $\text{Li}^+$ ,  $\tau_d^{-1}$ , из сужения линии дает  $\sim 9 \times 10^4 \text{ c}^{-1}$  при 306 К. Эта частота прыжка достаточна, чтобы вызвать сужение линии, однако остается слишком низкой, чтобы внести вклад в ССРР  ${}^7\text{Li}$ . Действительно, частота прыжка Li в  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  оказывается намного ниже, чем в таких комплексных гидридах, как  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [118] и  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$  [130], где максимум ССРР  ${}^7\text{Li}$ , вызванный диффузией, наблюдается при комнатной температуре.

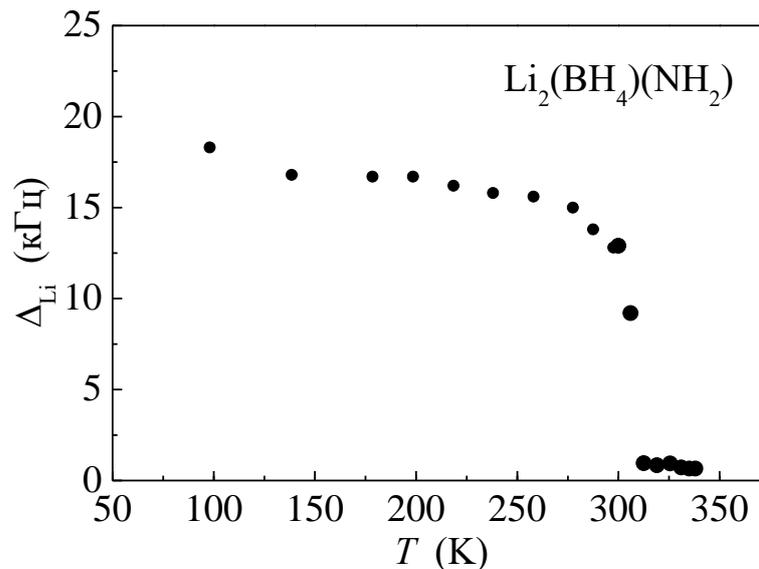


Рисунок 3.50 – Температурные зависимости ширины (полная ширина на половине высоты) спектра ЯМР  ${}^7\text{Li}$ , записанного для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  на частоте 28 МГц.

Однако нужно отметить, что частота прыжков  $\text{Li}^+$  остается значительно выше, чем диффузионная частота прыжков объектов, содержащих Н, так как линия ЯМР  ${}^1\text{H}$  еще далека от полного сужения при температуре 310 К (смотрите рисунок 3.46). Пренебрегая какими-либо корреляциями между диффузионными прыжками, коэффициент трековой диффузии ионов лития может быть оценен как  $D = L^2\tau_d^{-1}/6$ , где  $L$  – длина прыжка. Согласно структурным данным для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  [153], самые ближайшие соседние расстояния  $\text{Li} - \text{Li}$  в этом соединении равны 2.43 Å между позициями Li2 и 2.78 Å между позициями Li1 и Li2. Используя среднее значение этих двух величин (2.61 Å) в качестве оценки длины прыжка, мы получаем  $D(306 \text{ К}) \approx 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Значение трековой диффузии может быть использовано, чтобы оценить ионную проводимость  $\sigma$  из уравнения Эйнштейна-Нернста  $\sigma = \frac{nD(Ze)^2}{k_B T}$ ,

где  $n$  – число носителей заряда на единичный объем и  $Ze$  – электрический заряд носителя. Используя параметры решетки  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  [154], мы находим, что  $n =$

$2.2 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$  и  $\sigma(306 \text{ К}) = 1.5 \times 10^{-6} \text{ См/см}$ . Измеренная ионная проводимость  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  вблизи комнатной температуры ( $\sim 2 \times 10^{-4} \text{ См/см}$  [154]) отличается от этой оценки на два порядка величины. Такое разногласие может быть вызвано плохой оценкой коэффициента диффузии  $\text{Li}^+$ . В этом отношении прямое измерение  $D$  методом ЯМР с импульсным градиентом поля может быть полезным. Однако нужно отметить, что похожие результаты (измеренная ионная проводимость, которая на порядок величины выше, чем проводимость ожидаемая из уравнения Эйнштейна-Нернста) были недавно представлены для двух твердых растворов на основе *клозо*-боратов  $\text{Na}(\text{CB}_9\text{H}_{10})_{0.5}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_{0.5}$  [159] и  $\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10})_{0.7}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_{0.3}$  [160]. Для этих систем на основе *клозо*-боратов разногласие относят к эффектам корреляции в движении катиона.

### 3.5 Выводы

Исследования температурных и частотных зависимостей скоростей СРР  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  и  $^7\text{Li}$  для гексагональных твердых растворов  $\text{LiBH}_4\text{--LiI}$  с молярными соотношениями 2:1, 1:1 и 1:2 позволили определить параметры реориентаций  $\text{BH}_4$  и диффузии  $\text{Li}$  в этих соединениях. Частоты реориентаций  $\text{BH}_4$  в НТ области увеличиваются при повышении содержания йода. Для образцов  $\text{LiBH}_4\text{--LiI}$  с молярными соотношениями 2:1, 1:1 и 1:2 обнаружено, что частоты реориентационного прыжка достигают  $\sim 10^8 \text{ с}^{-1}$  при 55 К, 40 К и 33 К, соответственно. Наши результаты свидетельствуют о сосуществовании, по крайней мере, двух типов реориентационных процессов с различными характерными частотами. Выше 350 К скорости СРР определяются трансляционной диффузией ионов  $\text{Li}$ . Для исследованных образцов  $\text{LiBH}_4\text{--LiI}$  с молярными соотношениями 2:1, 1:1 и 1:2 обнаружено, что частоты перескоков  $\text{Li}$  понижаются с повышением содержания йода.

В соединении  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  обнаружено очень быстрое реориентационное движение групп  $\text{BH}_4$  – частота перескока  $\sim 10^8 \text{ с}^{-1}$  достигается при 58 К. Температурная зависимость скорости СРР  $^1\text{H}$  в НТ области удовлетворительно описывается в рамках модели с двухпиковым распределением энергий активации, с пиковыми

значениями  $E_a$  равными 41 и 50 мэВ. В ВТ области наблюдается трансляционная диффузия ионов лития. Обнаружено, что амплитуда наблюдаемого ВТ пика скорости СРР  $^1\text{H}$  слишком высокая, чтобы быть результатом только диффузии лития. Это означает, что ВТ пики скорости релаксации возникают от объединенного эффекта двух типов движения, происходящих на одной частотной шкале: диффузии ионов лития и более медленного движения групп  $\text{BH}_4$ . Такой результат предполагает, что эти два типа движения могут быть скоррелированы таким образом, что некоторые реориентации  $\text{BH}_4$  способствуют перескокам иона  $\text{Li}$ . Определены энергии активации диффузии  $\text{Li}$  и коэффициент трековой диффузии  $\text{Li}$  при комнатной температуре, которые соответственно равны 0.30 эВ и  $5.2 \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с.

Анализ температурных и частотных зависимостей скорости СРР протона для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  и  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$  показал наличие очень быстрого реориентационного движения групп  $\text{BH}_4$  в обоих соединениях. Обнаружено, что характерная частота прыжка для этого быстрого реориентационного процесса достигает  $\sim 10^8$  с<sup>-1</sup> в окрестности 50 К. Сравнение данных для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) свидетельствует, что этот реориентационный процесс становится более быстрым при увеличении радиуса иона галогена. Результаты ЯМР  $^7\text{Li}$  для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  и  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$  подтверждают высокую ионную подвижность  $\text{Li}^+$  в обоих соединениях. В частности, сильное сужение линии ЯМР  $^7\text{Li}$  для этих борогидрид-галоидов наблюдается в температурном диапазоне  $\sim 220 - 230$  К, а максимум скорости СРР  $^7\text{Li}$  обнаружен вблизи комнатной температуры. Энергии активации диффузии  $\text{Li}^+$ , выведенные из данных СРР (285 мэВ для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  и 262 мэВ для  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$ ), имеют тенденцию понижаться при увеличении радиуса иона галогена; эти значения близки к значениям, полученным из измерений ионной проводимости [114]. Из-за присутствия дополнительных фаз, содержащих Н в наших образцах  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  и  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$ , мы не можем сделать однозначные выводы, касающиеся динамического взаимодействия между реориентациями  $\text{BH}_4$  и диффузионными перескоками  $\text{Li}^+$  в этих соединениях. Однако сходство их динамических свойств со свойствами  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  [118] свидетельствует, что такое взаимодействие возможно. Наши ре-

зультаты подтверждают, что как структурные свойства решетки аниона, так и динамические свойства комплексных анионов вносят вклад в высокую ионную проводимость Li в соединениях  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$ .

Исследование температурных и частотных зависимостей ССРР протона  $R_1^H$  для серии биметаллических борогидридов  $M[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) позволило определить параметры реориентационного движения групп  $\text{BH}_4$  в этих соединениях. Обнаружено, что для  $\text{Na}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  сосуществуют два реориентационных процесса с различными частотами перескока и энергиями активации 186 мэВ и 262 мэВ. Это сосуществование возникает из-за почти линейной координации групп  $\text{BH}_4$  двумя атомами металла в этом соединении. Для соединений  $\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ ,  $\text{Rb}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  и  $\text{Cs}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  с Т-образной координацией групп  $\text{BH}_4$  экспериментальные данные  $R_1^H$  удовлетворительно описываются моделью с гауссовым распределением энергий активации и средними значениями энергий активации 393 мэВ, 360 мэВ и 353 мэВ, соответственно. Для всех исследованных соединений параметры движения, полученные из анализа скоростей СРР  $^{11}\text{B}$ , согласуются с результатами, полученными по данным СРР протона.

Для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  обнаружено, по крайней мере, три реориентационных прыжковых процесса. Определены частоты перескока для самого быстрого реориентационного прыжкового процесса, которое достигает  $\sim 10^8 \text{ c}^{-1}$  при 70 К и со средним значением энергии активации 74 мэВ. В ВТ области (250 – 480 К) наблюдаются более медленные прыжковые процессы, характеризующиеся средними энергиями активации 340 мэВ и 559 мэВ. Данные по спин-решеточной релаксации  $^{23}\text{Na}$  в ВТ области определяются трансляционной диффузией ионов  $\text{Na}^+$ , что согласуется с измерениями ионной проводимости для  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ .

Анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  и ССРР для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  обнаружил несколько подвижных процессов в этих комплексных гидридах. Самый быстрый процесс относится к двум термически активированным типам реориентаций групп  $\text{BH}_4$ . Эти реориентации ответственны за два максимума скоростей СРР  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^7\text{Li}$ , наблюдаемые вблизи 220 К и 290 К; они характеризуются энергиями активации 196(2) мэВ и 498(5) мэВ, соответственно. Диффузионное прыжковое движение

ионов лития проявляется в сильном сужении линии ЯМР  ${}^7\text{Li}$  выше 300 К. Грубая оценка частоты прыжков  $\text{Li}^+$  для этого диффузионного процесса дает  $\sim 9 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$  при 306 К. Мы не обнаружили каких-либо признаков прямой взаимосвязи между диффузией катиона на большие расстояния и реориентационным (вращательным) движением аниона в  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ . Высокая ионная подвижность  $\text{Li}$  в этом соединении более вероятно определяется структурными особенностями, такими как высокая плотность носителей ( $2.2 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ) и короткие расстояния  $\text{Li} - \text{Li}$ . Другой важный фактор – необычно низкая температура плавления  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  ( $\sim 365 \text{ К}$ ). По мере подхода к точке плавления наблюдается резкий подъем ионной проводимости (вплоть до значений порядка  $3 \times 10^{-2} \text{ См/см}$  вблизи 360 К) для  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ . Наши результаты ширины линии ЯМР на протонах свидетельствуют о начале диффузионного прыжкового процесса групп, содержащих водород, на частоте  $\sim 10^4 \text{ с}^{-1}$  выше 310 К.

Основные результаты, приведенные в Главе 3, опубликованы в работах [110, 118, 128, 141, 146, 156].

## 4 Реориентация анионов и диффузия катионов в *клозо*-боратах щелочных металлов $M_2B_{12}H_{12}$

### 4.1 Реориентации аниона и диффузия натрия в *клозо*-боратах $M_2B_{12}H_{12}$ ( $M = Na, K, Rb, Cs$ )

Додекагидро-*клозо*-додекабораты  $M_2B_{12}H_{12}$  со щелочным металлом ( $M$ ) – это соли с ионной связью, состоящие из катионов щелочных металлов  $M^+$  и икосаэдрических анионов  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  (рисунок 4.1). Высокая стабильность, ориентационная подвижность анионов и относительно большие отношения размера анион/катион оказывают влияние на физико-химические свойства этих соединений, включая высокотемпературные фазовые переходы порядок-беспорядок, сопровождающиеся повышенной подвижностью катионов [161, 162, 163].

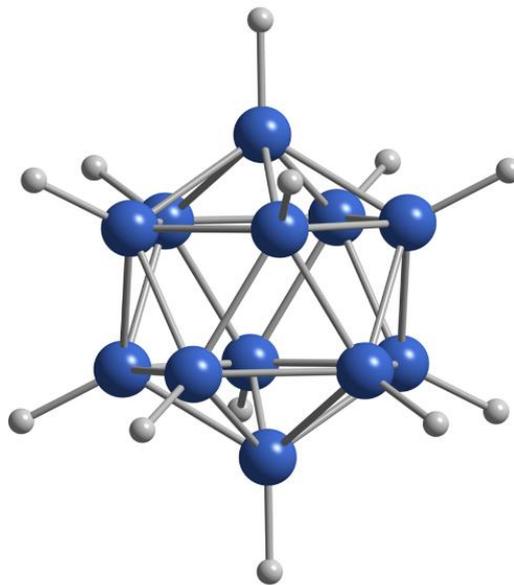


Рисунок 4.1 – Схематичный вид икосаэдрического аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ . Большие сферы: атомы В; малые сферы: атомы Н.

Кроме фундаментальных свойств соли додекагидро-*клозо*-додекаборатов, в частности соли легких металлов Li, Na и K, заслужили внимание как материалы для хранения водорода и как промежуточные соединения, возникающие в результате разложения при оптимальной затрате энергии соответствующих борогидридов  $M\text{BH}_4$  [162, 163, 164, 165, 166, 167]. Считается, что устойчивость этих высокостабильных солей частично ответственна за плохое регенирование борогидридов. Кристаллическая структура соединений  $M_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  при комнатной температуре является кубической (пространственная группа  $Fm\bar{3}$ ) для  $M = \text{K}, \text{Rb}$  и  $\text{Cs}$  [168, 169], моноклинной ( $P2_1/n$ ) для  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  [170] и кубической ( $Pa\bar{3}$ ) для  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  [171]. Известно (или непосредственно через рентгеновскую и нейтронную дифракцию, или опосредованно через дифференциальную сканирующую калориметрию), что все эти соединения претерпевают структурные фазовые переходы первого или второго рода (~628 К, 520 К, 811 К, 742 К и 529 К для  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  и  $\text{Cs}$ , соответственно [161, 163]), до начала полного разложения. Эти фазовые переходы вызывают ориентационное разупорядочение анионов  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ . Фундаментальная информация о реориентационной динамике анионов  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  для различных соединений  $M_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  может в перспективе помочь лучше понять природу этих фазовых переходов, ведущих к беспорядку. Более того, по крайней мере, для соединений с легкими щелочными металлами Li и Na высокотемпературные разупорядоченные фазы  $M_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  остаются стабильными при температурах разложения и трансформации борогидрида. Как следствие, для этих фаз необходимо провести теоретическое исследование с точки зрения обратимости борогидридов [162].

Образцы  $M_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  были приготовлены таким же способом, что описано в ссылках [168, 170, 172]. Перед экспериментами остаточная вода в образцах была удалена путем отжига в вакууме при температурах 473-523 К, и затем образцы были запаяны в стеклянные ампулы.

#### 4.1.1 Кубические *клого*-бораты $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , $\text{Rb}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$

Температурные зависимости скорости СРР протонов,  $R_1^H$ , измеренные на двух резонансных частотах  $\omega/2\pi$  для  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ,  $\text{Rb}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и  $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  [173], показаны на рисунках 4.2 и 4.3. Общие особенности наблюдаемого поведения  $R_1^H$  характерны для релаксационного механизма, обусловленного диполь-дипольным взаимодействием, модулированным термически активированным атомным движением. В нашем случае, движение можно классифицировать как реориентации икосаэдрических анионов  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  [174] и это поддерживается изменением ширины спектров ЯМР протонов, что будет обсуждаться ниже.

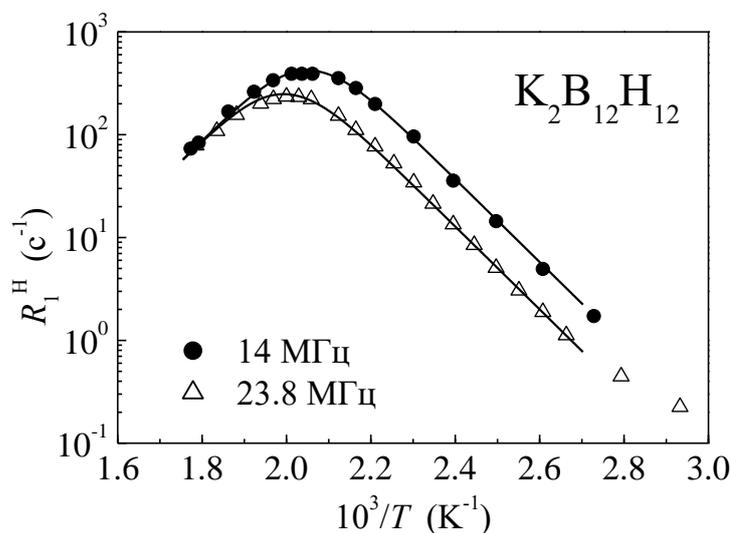


Рисунок 4.2 – Скорости СРР протонов, измеренные на частотах 14 и 23.8 МГц, для  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в зависимости от обратной температуры. Сплошные линии показывают одновременную аппроксимацию экспериментальных данных стандартной моделью.

Как видно из рисунков 4.2 и 4.3, для каждого из исследованных соединений  $R_1^H(T)$  демонстрирует частотно-зависимый максимум. Ожидается, что этот максимум возникает при температуре, при которой частота реориентационного прыжка  $\tau^{-1}$  при-

близительно равна резонансной частоте  $\omega$  [26]. Таким образом, положение максимума  $R_1^H(T)$  может быть использовано для сравнения частот перескоков в различных соединениях: для соединений с более быстрым движением максимум  $R_1^H(T)$  должен наблюдаться при более низких температурах. На частоте  $\omega/2\pi = 14$  МГц мы наблюдаем максимум  $R_1^H(T)$  при температуре 490 К для  $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ , при 417 К для  $\text{Rb}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  и при 365 К для  $\text{Cs}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ .

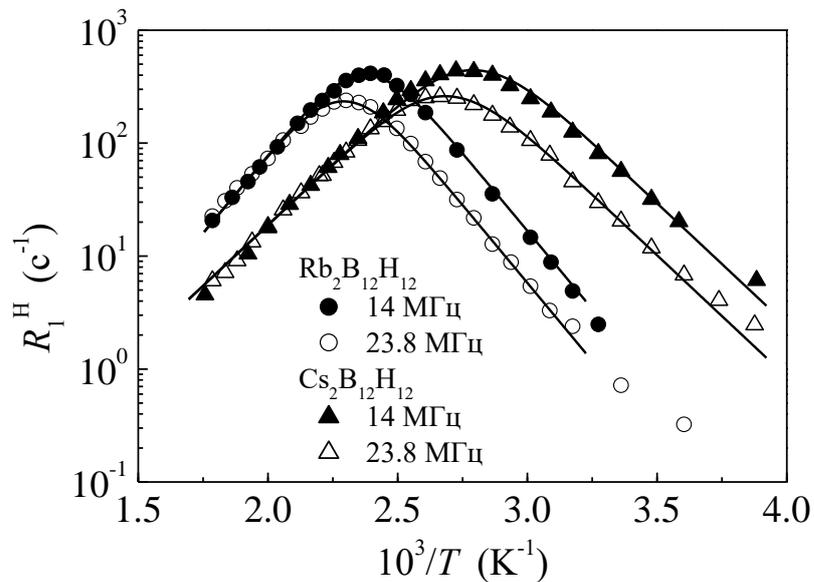


Рисунок 4.3 – Скорости СРР протонов, измеренные на частотах 14 и 23.8 МГц, для  $\text{Rb}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  и  $\text{Cs}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  в зависимости от обратной температуры. Сплошные линии показывают одновременную аппроксимацию экспериментальных данных стандартной моделью.

Эти результаты означают, что частоты реориентаций  $[\text{V}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  увеличиваются с увеличением радиуса катиона, что качественно согласуется с предыдущими заключениями [174].

Для параметризации результатов  $R_1^H(T)$  нами использована стандартная теория [26]; такой же подход был ранее использован для исследования реориентационного движения в борогидридах щелочных металлов [88, 102]. Параметрами аппроксимации являются: энергия активации  $E_a$ , предэкспоненциальный множитель

$\tau_0$  в соотношении Аррениуса и амплитудный параметр, определяемый как сила флуктуирующей части диполь-дипольного взаимодействия. Эти параметры изменяли, чтобы найти самую лучшую аппроксимацию данных  $R_1^H(T)$  на двух частотах одновременно. Результаты одновременной аппроксимации показаны сплошными линиями на рисунках 4.2 и 4.3. С помощью этой аппроксимации получены параметры, характеризующие движение анионов:  $\tau_0 = (6.0 \pm 0.5) \times 10^{-17}$  с и  $E_a = 800 \pm 8$  мэВ для  $K_2B_{12}H_{12}$ ,  $\tau_0 = (3.1 \pm 0.7) \times 10^{-15}$  с и  $E_a = 549 \pm 5$  мэВ для  $Rb_2B_{12}H_{12}$ ,  $\tau_0 = (1.1 \pm 0.4) \times 10^{-14}$  с и  $E_a = 427 \pm 4$  мэВ для  $Cs_2B_{12}H_{12}$ . Температурные зависимости частот перескоков  $\tau^{-1}$ , являющиеся результатом этой аппроксимации, показаны на рисунке 4.4 в виде графиков Аррениуса. Температурные диапазоны линий на этом рисунке соответствуют интервалу экспериментальных данных по  $R_1^H(T)$ .

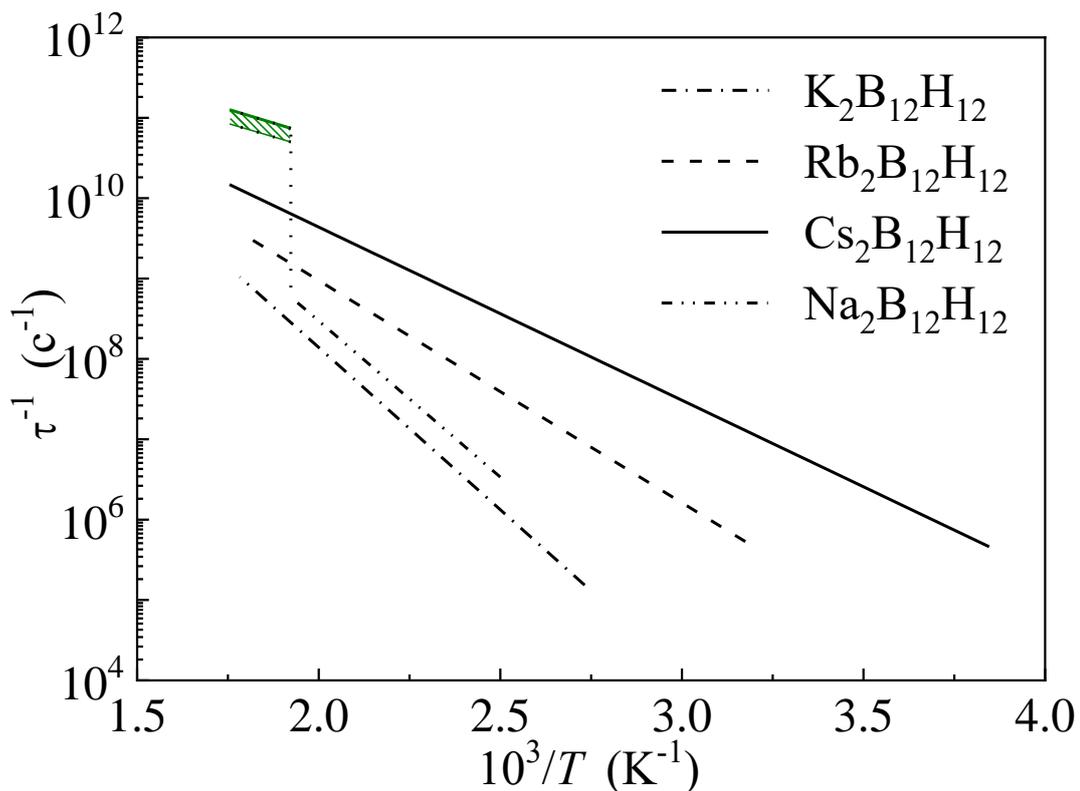


Рисунок 4.4 – Температурные зависимости частот перескоков  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , полученные из аппроксимаций данных СРР протонов для  $K_2B_{12}H_{12}$ ,  $Rb_2B_{12}H_{12}$ ,  $Cs_2B_{12}H_{12}$  и  $Na_2B_{12}H_{12}$ . Штриховая зона отражает примерный характер частот перескоков, полученных для ВТ фазы  $Na_2B_{12}H_{12}$ .

Как видно из рисунка 4.4, измерения СРР протонов позволяют нам проследить изменения частоты реориентаций в соединениях  $K_2V_{12}H_{12}$ ,  $Rb_2V_{12}H_{12}$  и  $Cs_2V_{12}H_{12}$  в диапазоне, по крайней мере, четырех порядков величины. Ожидается, что исследования в таком широком динамическом диапазоне позволит повысить точность в определении значений энергии активации  $E_a$ , полученных по  $R_1^H(T)$ . В таблице 4.1 значения энергий активации, полученные из наших измерений СРР протона, сравниваются с соответствующими результатами из предыдущих работ.

Таблица 4.1. Энергии активации реориентаций анионов в соединениях  $M_2V_{12}H_{12}$ , полученные из экспериментальных данных ЯМР и КУРН<sup>a</sup>.

Соединение	$E_a$ (мэВ)	$T$ диапазон (К)	Метод	Ссылка
$K_2V_{12}H_{12}$	1070 (54)	~270 – 370	Спектры ЯМР $^{11}B$	[174]
	800 (8)	366 – 564	СРР $^1H$	[173]
$Rb_2V_{12}H_{12}$	910 (46)	~220 – 340	Спектры ЯМР $^{11}B$	[174]
	549 (5)	315 – 560	СРР $^1H$	[173]
$Cs_2V_{12}H_{12}$	600 (30)	~180 – 300	Спектры ЯМР $^{11}B$	[174]
	333 (15)	430 – 530	КУРН	[175]
	427 (4)	260 – 570	СРР $^1H$	[173]
$Na_2V_{12}H_{12}$ (НТ фаза)	770 (20)	400 – 520	СРР $^1H$	[173]
$Na_2V_{12}H_{12}$ (ВТ фаза)	270 (40)	523 – 570	СРР $^1H$	[173]

<sup>a</sup> Неопределенность в последней цифре дается в круглых скобках.

Значения энергии активации  $E_a$ , полученные из изменений ширины линии ЯМР  $^{11}B$  в  $K_2V_{12}H_{12}$ ,  $Rb_2V_{12}H_{12}$  и  $Cs_2V_{12}H_{12}$  в работе [174], значительно завышены. Дополнительным признаком завышенных значений  $E_a$  в работе [174] являются чрезмерно малые значения предэкспоненциального множителя  $\tau_0$ , полученного

Tiritiris *et al.* [174] ( $5.9 \times 10^{-21}$  с для  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и  $7.1 \times 10^{-23}$  с для  $\text{Rb}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ). Такие малые значения  $\tau_0$  трудно объяснить. Следует отметить, что температурные зависимости спектров ЯМР непригодны для точного определения энергий активации атомных движений, и в этом отношении, как известно, скорости СРР более эффективны [176]. С другой стороны, значение  $E_a$  для  $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , полученное из измерений КУРН [175], ниже, чем значение из настоящих измерений СРР протона. Это разногласие может быть обусловлено очень ограниченным динамическим диапазоном в экспериментах КУРН обратного рассеяния [175] (соответствующая частота перебега изменилась только в 7 раз).

На рисунке 4.5 показаны температурные зависимости ПШПВ,  $\Delta_{\text{H}}$ , спектров ЯМР  $^1\text{H}$  для  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ,  $\text{Rb}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и  $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ .

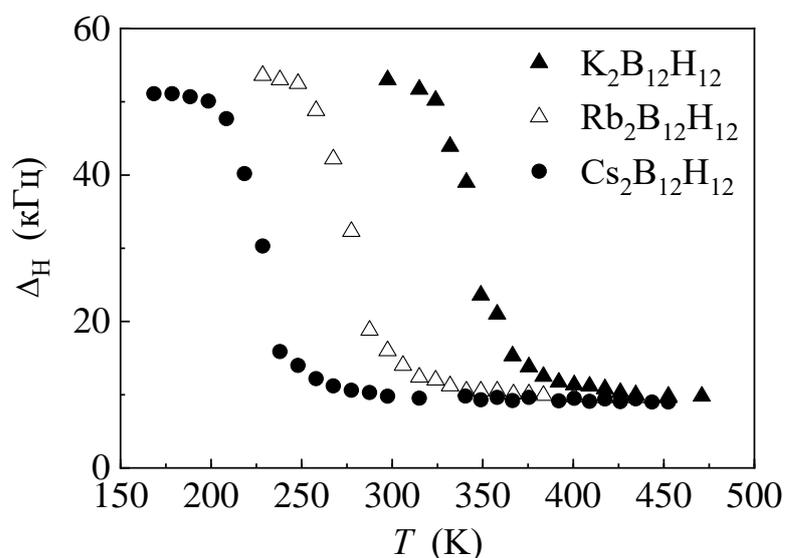


Рисунок 4.5 – Температурные зависимости ширин (ПШПВ) линии ЯМР  $^1\text{H}$ , измеренные на частоте 23.8 МГц, для  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ,  $\text{Rb}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и  $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ .

Для всех этих соединений наблюдаемое сужение линии означает возбуждение прыжкового движения Н на частотной шкале порядка  $10^5$  с $^{-1}$ . По мере того как радиус катиона увеличивается, область резкого уменьшения  $\Delta_{\text{H}}$  сдвигается в сторону более низких температур; это означает, что движение становится быстрее, в качественном согласии с результатами СРР на протонах. Для всех исследованных соединений выше области резкого сужения линии ЯМР  $^1\text{H}$  ширина прекращает

уменьшаться и остается постоянной вплоть до самых высоких температур наших измерений. Существенный уровень плато  $\Delta\nu_H$  ( $\sim 10$  кГц) означает, что движение, ответственное за наблюдаемое сужение линии, действительно локализовано (как ожидали для реориентационного движения). В исследованном температурном диапазоне мы не обнаружили каких-либо признаков трансляционной диффузии элементов, содержащих H, на частотной шкале  $10^5$  с $^{-1}$ .

Общие особенности температурных зависимостей, ССРР на ядре  $^{11}\text{B}$ ,  $R_1^B$ , для  $M_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}$  и  $\text{Cs}$ ) похожи на особенности скоростей СРР протонов для соответствующих соединений. В частности, для каждого из трех соединений скорость СРР  $^{11}\text{B}$  демонстрирует частотно-зависимый пик примерно при такой же температуре, как скорость релаксации на ядре водорода,  $^1\text{H}$ . В качестве примера экспериментальных данных, на рисунке 4.6 показано поведение скоростей СРР  $^{11}\text{B}$ , измеренных на двух резонансных частотах для  $\text{Rb}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и  $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ .

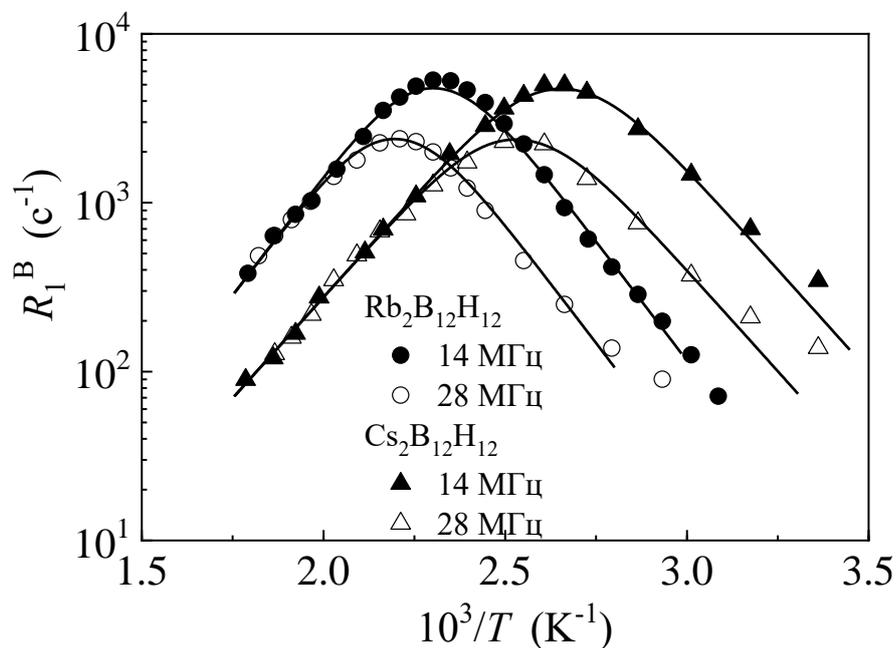


Рисунок 4.6 – ССРР  $^{11}\text{B}$ , измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для  $\text{Rb}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и  $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показаны одновременные аппроксимации экспериментальных данных моделью на основе уравнений (1.36) и (1.34).

Естественно предположить, что пик  $R_1^B(T)$  возникает из-за такого же реориентационного движения анионов  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , как и пик  $R_1^H(T)$ . Однако в отличие от борогидридов щелочных металлов [88, 102], амплитуда пика  $R_1^B(T)$  для соединений  $A_2B_{12}H_{12}$  намного выше, чем амплитуда соответствующего пика  $R_1^H(T)$ . Например, для  $Rb_2B_{12}H_{12}$  на частоте  $\omega/2\pi = 14$  МГц величина в максимуме  $R_1^B$  составляет  $5320$   $s^{-1}$ , в то время как значение в максимуме  $R_1^H$  равно  $415$   $s^{-1}$ . Эта особенность указывает на то, что скорость СРР на ядре  $^{11}B$  в соединениях  $M_2B_{12}H_{12}$  в основном определяется квадрупольным механизмом, связанным с флуктуациями градиента электрического поля (ГЭП) на позициях ядра. Для борогидридов щелочных металлов реориентации тетраэдра  $BH_4$  не вызывают какие-либо сильные флуктуации ГЭП на центральной позиции бора, так что спин-решеточная релаксация  $^{11}B$  определяется диполь-дипольным взаимодействием  $^{11}B - ^1H$  и значение максимума  $R_1^B$  оказывается близко к значению максимума  $R_1^H$  [88, 102]. Для соединений  $M_2B_{12}H_{12}$  ожидается, что любые вращения групп  $B_{12}H_{12}$  (рисунок 4.1) изменяют угол между главной осью тензора ГЭП для большинства позиций  $^{11}B$  и направлением магнитного поля, обуславливая эффективный механизм квадрупольной релаксации. Нами не обнаружено каких-либо значительных отклонений от одноэкспоненциального восстановления ядерной намагниченности  $^{11}B$  в области пиков  $R_1^B(T)$ .

Самый простой подход к описанию квадрупольного вклада в скорость СРР основан на выражении (1.36) и на уравнении (1.34). Амплитудный множитель и параметры движения ( $E_a$  и  $\tau_0$ ) изменяются, чтобы найти самую лучшую аппроксимацию экспериментальных данных уравнениями (1.36) и (1.34) в  $R_1^B(T)$  на двух резонансных частотах одновременно. Результаты таких одновременных аппроксимаций для  $Rb_2B_{12}H_{12}$  и  $Cs_2B_{12}H_{12}$  показаны сплошными линиями на рисунке 4.6. Для  $K_2B_{12}H_{12}$  и  $Rb_2B_{12}H_{12}$  параметры движения, полученные в результате этих аппроксимаций, очень близки к соответствующим параметрам, выведенным из экспери-

ментальных данных СРР  $^1\text{H}$ . В частности, энергии активации для реориентационного движения, полученные из аппроксимаций  $R_1^B(T)$  ( $820 \pm 15$  мэВ для  $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  и  $560 \pm 10$  мэВ для  $\text{Rb}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ ), согласуются в пределах экспериментальных погрешностей с соответствующими значениями из аппроксимаций  $R_1^H(T)$  (смотрите таблицу 4.1). Для соединения  $\text{Cs}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  полученная энергия активации из аппроксимации  $R_1^B(T)$  ( $477 \pm 8$  мэВ) на 12% выше, чем соответствующее значение, полученное из аппроксимации  $R_1^H(T)$ . Природа этой разницы еще не понята. Нужно отметить, что нами не обнаружено каких-либо аномалий в поведении скоростей СРР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$  вблизи фазового перехода второго рода [161] в реориентационно-разупорядоченном состоянии  $\text{Cs}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  при 529 К.

#### 4.1.2 Соединение $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ с моноклинной структурой и эффекты фазового перехода.

Скорости спин-решеточной релаксации для  $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ , измеренные на двух резонансных частотах [173], в зависимости от обратной температуры показаны на рисунке 4.7. Поведение  $R_1^H(T)$  для  $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  при  $T < 520$  К похоже на поведение скорости релаксации для других соединений  $M_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). Максимум скорости релаксации для  $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  при  $\omega/2\pi = 14$  МГц наблюдается вблизи 465 К. Используя такой же подход, как для кубических соединений  $M_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), мы аппроксимировали стандартной моделью [26] данные  $R_1^H(T)$  для  $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  в температурном диапазоне 400 – 520 К на двух резонансных частотах одновременно. Результаты такой одновременной аппроксимации показаны сплошными линиями на рисунке 4.7. Параметры, связанные с движением анионов и выведенные из этой аппроксимации, равны  $\tau_0 = (5.7 \pm 2.6) \times 10^{-17}$  с и  $E_a = 770 \pm 20$  мэВ. Как и для других соединений  $M_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ , мы не обнаружили каких-либо признаков распре-

ления частот перескоков для  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ . Аррениусовская зависимость  $\tau^{-1}(T)$ , полученная в результате аппроксимации данных для  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , также представлена на рисунке 4.4.

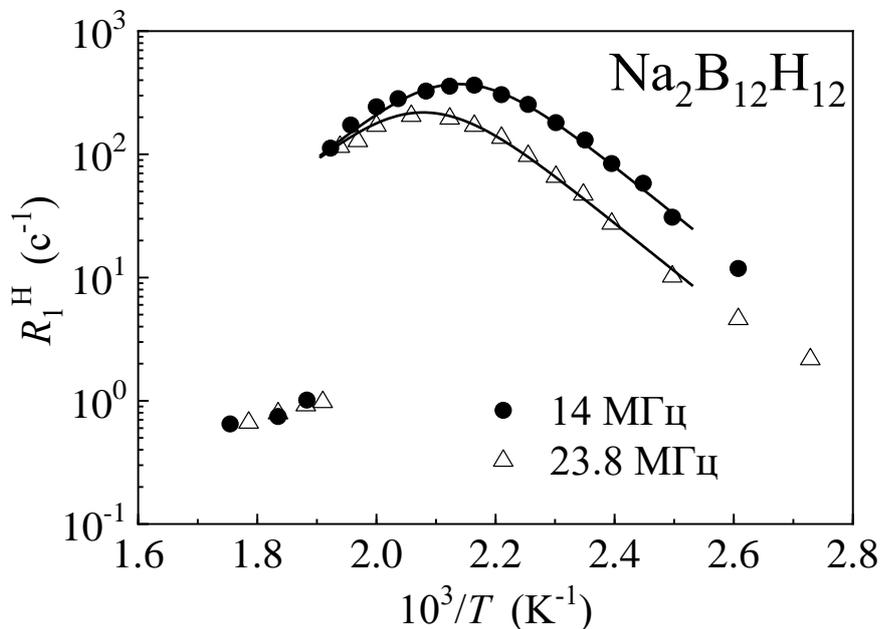


Рисунок 4.7 – Скорости СРР, измеренные на частотах 14 и 23.8 МГц, для  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация данных стандартной моделью для низкотемпературной фазы.

Резкое уменьшение скорости спин-решеточной релаксации, наблюдаемое в окрестности 520 К (рисунок 4.7), можно отнести к фазовому переходу первого рода из низкотемпературной моноклинной фазы в высокотемпературную кубическую фазу  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ . Методами рентгеновской и нейтронной дифракции выяснено, что кубическая фаза представляет собой объемно-центрированную кубическую структуру ориентационно-разупорядоченных анионов  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  с кристаллографически разупорядоченными катионами  $\text{Na}^+$ , занимающие позиции вне центра искаженных тетраэдрических междуузлий. Так как на высокотемпературном склоне пика скорость релаксации,  $R_1^H$ , пропорциональна  $\tau$ , то наблюдаемое резкое уменьшение

$R_1^H$  соответствует увеличению реориентационной частоты перескоков  $\tau^{-1}$  в высокотемпературной фазе приблизительно на два порядка величины. Похожее поведение  $R_1^H$  наблюдалось при переходе тетрагональной фазы в кубическую фазу в соединении  $\text{NaBH}_4$  [88], хотя в случае борогидрида скачок скорости релаксации был намного меньше (приблизительно один порядок величины). Нужно отметить, что ширина линии ЯМР  $^1\text{H}$  не демонстрирует какого-либо значительного изменения вблизи точки фазового перехода в соединении  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ; значение  $\Delta\nu_{\text{H}}$  остается приблизительно постоянным ( $\sim 10$  кГц) в диапазоне 450 – 570 К. Это показывает, что поведение параметров ЯМР на ядре  $^1\text{H}$  в обеих фазах определяется локализованным движением H, так что даже сильные изменения  $\tau^{-1}$  не влияют на значение плато  $\Delta\nu_{\text{H}}$ . В исследованном температурном диапазоне мы не обнаружили каких-либо признаков трансляционной диффузии объектов, содержащих водород на частотной шкале  $10^5 \text{ c}^{-1}$ . Для ВТ фазы  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  энергия активации реориентаций анионов, оцененная из наклона данных по  $\log R_1^H$  от  $T^{-1}$  (рисунок 4.7), составляет  $270 \pm 40$  мэВ. Это значение приблизительно в три раза ниже, чем для НТ фазы этого соединения; такое низкое значение  $E_a$  указывает на быстрое реориентационное движение в ВТ фазе. Энергии активации как для НТ, так и для ВТ фазы соединения  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , полученные из данных  $R_1^H(T)$ , включены в таблицу 4.1. Нужно отметить, что энергии активации реориентаций анионов в ВТ фазе могут быть получены из температурной зависимости  $R_1^H$ , однако отсутствие пика скорости релаксации для этой фазы не позволяет нам точно определить абсолютные значения  $\tau^{-1}$ . На рисунке 4.4 представлено примерное поведение значений  $\tau^{-1}$  для ВТ фазы  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в виде штриховой зоны.

На рисунке 4.8 показано поведение скоростей СРР на ядре  $^{11}\text{B}$  для  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , измеренных на двух резонансных частотах. Можно заметить, что общие особенности температурной зависимости  $R_1^B$  похожи на особенности  $R_1^H$  (рисунок 4.7). В частности, наблюдается скачкообразное уменьшение  $R_1^B$  на два порядка величины вблизи 520 К, и при  $T > 520$  К скорость СРР демонстрирует слабую температурную

зависимость, которая не зависит от частоты. Эти результаты поддерживают наше заключение, что переход из низкотемпературной моноклинной фазы в ВТ кубическую фазу  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  сопровождается увеличением частоты реориентационного прыжка приблизительно на два порядка величины. Для НТ фазы аппроксимация экспериментальных данных  $R_1^B(T)$  моделью, на основе уравнений (1.34) и (1.36), одновременно на двух резонансных частотах дает:  $\tau_0 = (7.9 \pm 2.3) \times 10^{-17}$  с и  $E_a = 770 \pm 20$  мэВ. Эти параметры движения очень близки к соответствующим значениям, выведенным из данных СРР протонов. Результаты этой аппроксимации показаны сплошными линиями на рисунке 4.8.

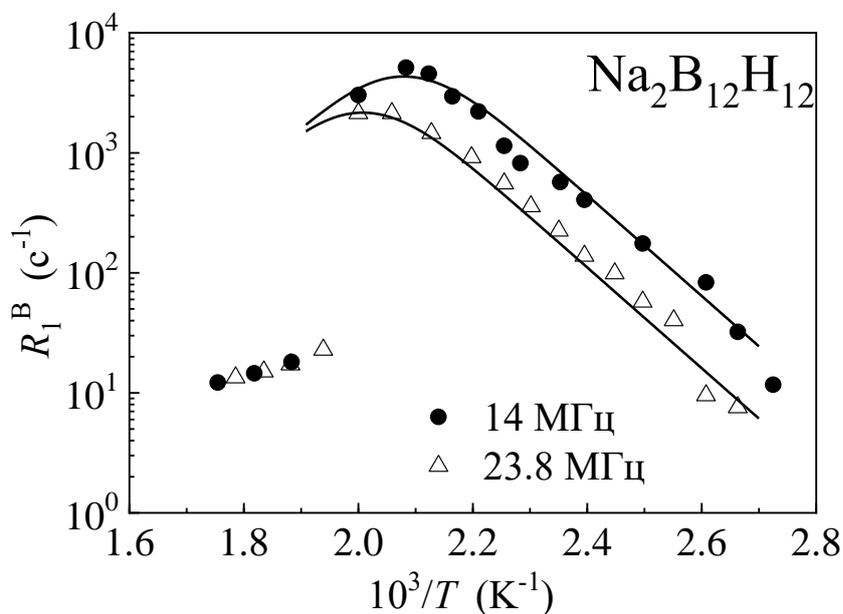


Рисунок 4.8 – ССРР  $^{11}\text{B}$ , измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показаны одновременные аппроксимации экспериментальных данных для НТ фазы на основе уравнений (1.34) и (1.36).

Для ВТ фазы  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  энергия активации реориентаций, оцененная из наклона данных по  $\log R_1^B$  от  $T^{-1}$  (рисунок 4.8), составляет  $280 \pm 40$  мэВ, в согласии с соответствующим значением, полученным из данных  $R_1^H(T)$ .

Возникновение быстрых реориентаций  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  одновременно с разупорядочением катионов  $\text{Na}^+$  в междоузлиях при переходе в ВТ структуру свидетельствует о том, что появились условия, благоприятные для значительного повышения трансляционной подвижности катионов натрия. Для того чтобы исследовать изменения подвижности катиона в окрестности точки фазового перехода в  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , мы измерили спектры ЯМР  $^{23}\text{Na}$  и скорости спин-решеточной релаксации на частоте  $\omega/2\pi = 23$  МГц в температурном интервале 458 – 580 К. На рисунке 4.9 показаны спектры ЯМР  $^{23}\text{Na}$  при трех температурах. При  $T < 520$  К, наблюдаемые формы линии свидетельствуют, что квадрупольное взаимодействие не полностью усредняется атомным движением. Выше точки фазового перехода линия ЯМР  $^{23}\text{Na}$  становится симметричной и очень узкой.

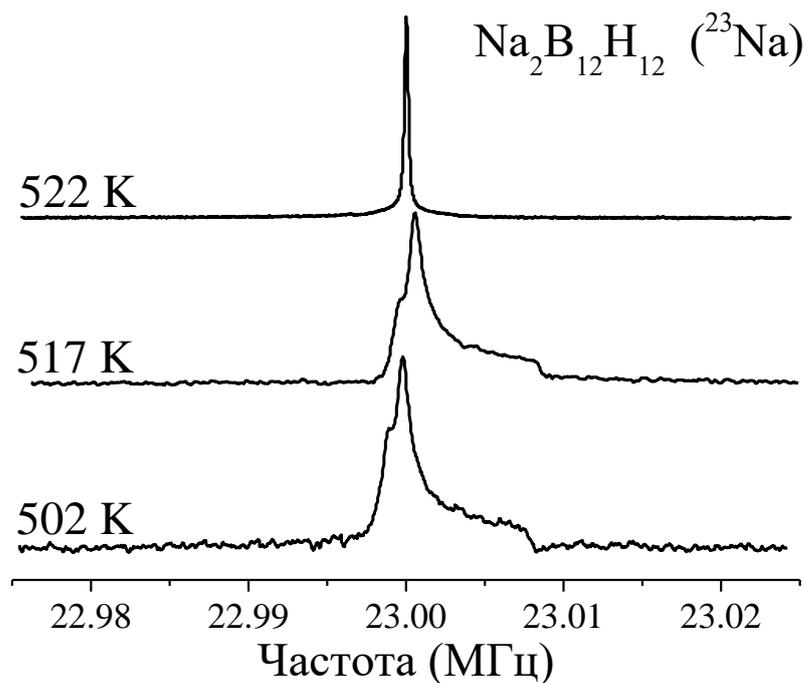


Рисунок 4.9 – Спектры ЯМР  $^{23}\text{Na}$  для  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  ниже и выше точки фазового перехода.

На рисунке 4.10 показано изменение ширины линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  (полная ширина на половине высоты) с температурой. Такое поведение означает, что выше точки фа-

зового перехода усредняются как квадрупольное, так и диполь-дипольное взаимодействие ядер  $^{23}\text{Na}$ . Действительно, наблюдаемая ширина линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  в ВТ фазе (0.31 кГц) значительно меньше, чем ожидаемая ширина линии ( $\sim 0.96$  кГц) для дипольного вклада  $^{23}\text{Na} - ^{23}\text{Na}$  во второй момент жесткой решетки. Это может происходить только в случае трансляционной диффузии ионов Na. Следовательно, мы можем заключить, что переход из моноклинной фазы в кубическую фазу  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  сопровождается началом трансляционной диффузии  $\text{Na}^+$  с частотами перескоков выше  $\sim 10^5 \text{ c}^{-1}$ . Похожее поведение трансляционной подвижности катиона наблюдалось вблизи температуры фазового перехода первого рода в борогидриде  $\text{LiBH}_4$  [4, 49, 56, 59]. Как мы обсудим ниже, на основе измерений спин-решеточной релаксации на ядре  $^{23}\text{Na}$ , оцененный нижний предел частоты перескока  $\text{Na}^+$  в кубической фазе может быть сдвинут к более высоким значениям.

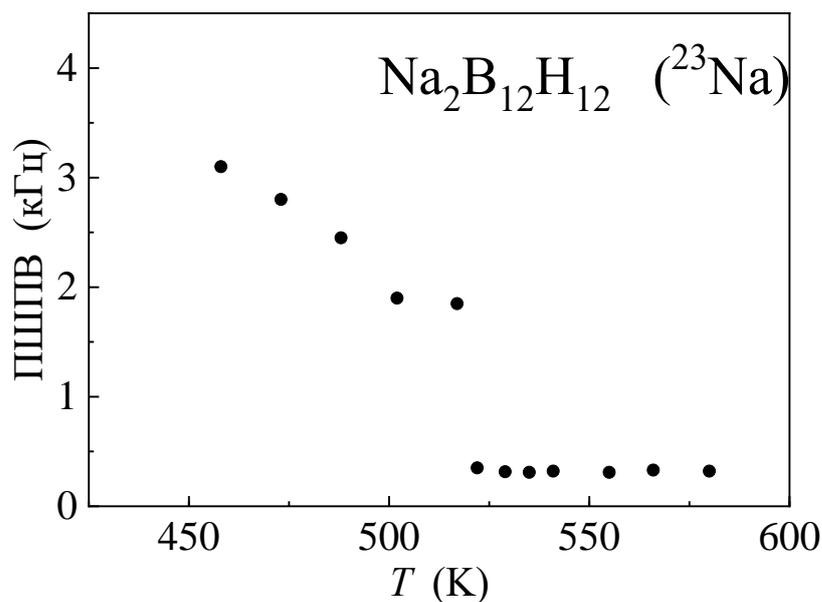


Рисунок 4.10 – Температурная зависимость ширины линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  для  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ .

Поведение скорости СРР  $R_1^{\text{Na}}$  на ядре  $^{23}\text{Na}$  вблизи точки фазового перехода для  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  показано на рисунке 4.11. Как видно из рисунка, фазовый переход

сопровождается скачкообразным изменением скорости релаксации  $^{23}\text{Na}$  и изменением знака ее температурной зависимости. На основе данных по спин-решеточной релаксации, такое поведение может быть описано как «схлопывание» пика скорости релаксации [177]. Скорость релаксации демонстрирует скачок непосредственно из НТ склона пика на его ВТ склон, что обусловлено резким изменением частоты атомного прыжка при фазовом переходе. Нужно отметить, что значения  $R_1^{Na}$  вблизи фазового перехода намного больше, чем значения, ожидаемые для диполь-дипольного взаимодействия  $^{23}\text{Na} - ^1\text{H}$ . Действительно, оценка вклада  $^{23}\text{Na} - ^1\text{H}$  во второй момент жесткой решетки линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  на основе структурных данных [170] дает значение  $2.9 \times 10^8 \text{ c}^{-2}$ . Полная модуляция взаимодействия  $^{23}\text{Na} - ^1\text{H}$ , обусловленная диффузией Na, привела бы к значению в максимуме скорости СРР  $^{23}\text{Na}$  на частоте 23 МГц, равному  $1.9 \text{ c}^{-1}$ .

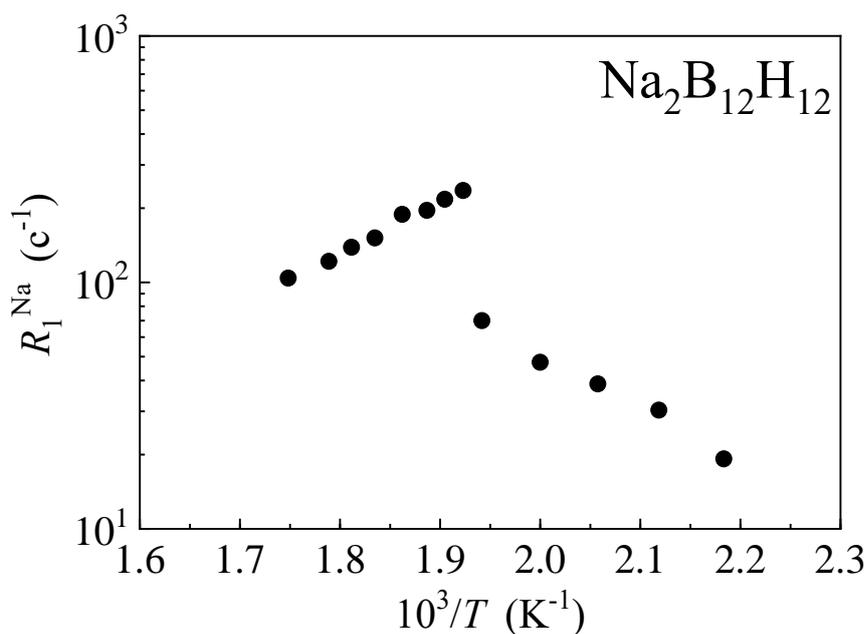


Рисунок 4.11 – Скорость СРР  $^{23}\text{Na}$ , измеренная на частоте 23 МГц для  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , в зависимости от обратной температуры.

Полученные из измерений значения  $R_1^{Na}$  намного выше (вплоть до  $236 \text{ c}^{-1}$ ); следовательно, квадрупольный вклад доминирует в спин-решеточной релаксации  $^{23}\text{Na}$ .

Более того, поведение  $R_1^{Na}(T)$  в ВТ фазе должно определяться трансляционной диффузией  $\text{Na}^+$  с частотой прыжка  $\tau_d^{-1}$ . Действительно, реориентационная частота пере-скоков  $\tau^{-1}$  анионов  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  выше точки фазового перехода равняется примерно  $10^{11} \text{ c}^{-1}$  (смотрите рисунок 4.4), т.е. намного выше, чем резонансная частота  $\omega$ . Такой быстрый прыжковый процесс не может дать значительный вклад в скорость СРР  $^{23}\text{Na}$ . С другой стороны, наблюдаемое поведение  $R_1^{Na}(T)$  согласуется с более медленным процессом диффузии  $\text{Na}^+$  с  $\tau_d^{-1}$ , слегка превосходящей резонансную частоту  $\omega$  как раз выше точки перехода. Таким образом, более медленный предел частоты прыжков  $\text{Na}^+$  в ВТ фазе оценивается как  $2 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ . Энергия активации  $E_a^d$  для диффузии  $\text{Na}^+$ , выведенная из наклона данных по  $\log R_1^{Na}$  от  $T^{-1}$  на графике для ВТ фазы (рисунок 4.11), равняется  $410 \pm 25 \text{ мэВ}$ . Отметим, что это значение значительно выше, чем энергия активации  $E_a$  для реориентаций в ВТ фазе. Такая разница поддерживает наше заключение, что поведение  $R_1^{Na}(T)$  выше точки фазового перехода определяется трансляционной диффузией ионов  $\text{Na}$ .

## 4.2 Высокотемпературный фазовый переход в $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$

Для соединения  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  фазовый ВТ переход наблюдается примерно при 615 К с двухступенчатым гистерезисом в НТ кубическую структуру, который начинается примерно при 596 К при охлаждении. Структурные детали этой новой полиморфной ВТ фазы не могут быть определены точно, однако дифракционные измерения позволяют предположить, что сохраняется более расширенная ГЦК структура с ориентационным беспорядком анионов  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  [163, 178].

Для того чтобы установить характер разупорядочения ВТ фазы  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и исследовать влияние фазовых переходов на динамические свойства  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  были проведены измерения методами ЯМР и нейтронного рассеяния. Результаты измерений скорости СРР для  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  показаны на рисунке 4.12. Как и для  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$

(смотрите рисунок 4.7), переход  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в ВТ фазу сопровождается резким понижением  $R_1^H$ . Измерения скорости релаксации выполнили при повышении температуры и обнаружили, что между 592 К и 602 К наблюдается скачкообразное изменение  $R_1^H$ . Нужно отметить, что в этом температурном диапазоне восстановление ядерной намагниченности отклоняется от одноэкспоненциального поведения и может быть хорошо описано суммой двух экспонент.

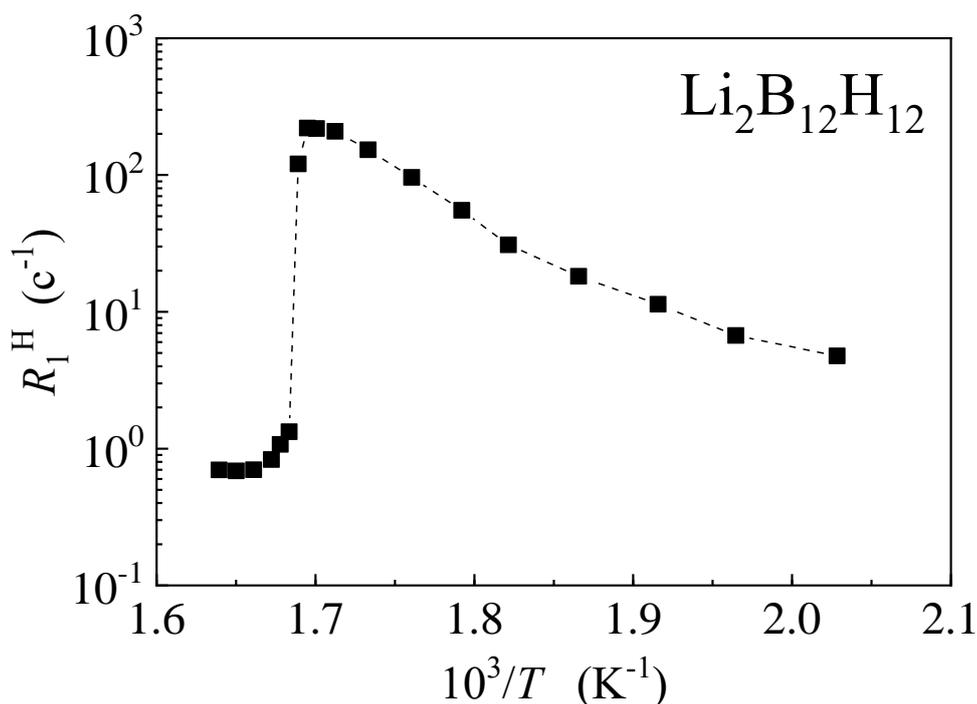


Рисунок 4.12 – Температурные зависимости ССРР для  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , измеренные на частоте 23.8 МГц. Скачок скорости СРР протонов в точке фазового перехода соответствует увеличению частоты прыжков Н примерно на два порядка величины.

Такое поведение подтверждает сосуществование двух фаз в этом диапазоне; более быстрая компонента соответствует НТ фазе, и более медленная компонента относится к ВТ фазе. Относительный вес более медленной компоненты изменяется примерно от 0.3 при 592 К до 0.9 при 602 К, и выше 606 К остается только медленная компонента. Однако в качестве иллюстрации, экспериментальные точки на ри-

сунке 4.12 в температурном диапазоне 592-602 К представляют одноэкспоненциальные аппроксимации экспериментальных кривых восстановления ядерной намагниченности; эти точки могут рассматриваться как взвешенные средние значения двух сосуществующих фаз. Так как скачкообразное изменение скорости релаксации для  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  происходит до достижения характерного максимума  $R_1^H$ , то трудно определить частоты перескоков Н из данных  $R_1(T)$  для НТ фазы. Энергия активации реориентационного движения, оцененная из НТ склона зависимости  $R_1(T)$ , составляет 1.4 эВ. Как и для  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , изменение  $R_1^H$  в точке фазового перехода для  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  соответствует резкому увеличению частоты реориентации  $\tau^{-1}$ . Так как максимум  $R_1(T)$  не достигнут в НТ фазе, то относительное изменение  $\tau^{-1}$  при фазовом переходе должно быть больше, чем относительное скачкообразное изменение  $R_1^H$ . Таким образом, изменение  $\tau^{-1}$  для  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  должно превосходить два порядка величины.

Эволюция спектров ЯМР  $^1\text{H}$  для  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  фиксирует начало разложения этого соединения немного выше точки фазового перехода. ПШПВ,  $\Delta\nu$ , линии ЯМР  $^1\text{H}$  в температурном диапазоне 510-590 К равняется примерно 11 кГц и не зависит от температуры. Такое значение плато  $\Delta\nu$  является типичным для ядерного диполь-дипольного взаимодействия, частично усредненного быстрым реориентационным движением с  $\tau^{-1} > 10^5 \text{ c}^{-1}$ ; это значение  $\Delta\nu$  не должно изменяться, если движение остается локализованным [88]. Действительно, общая ширина спектров ЯМР  $^1\text{H}$  для  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  не изменяется при прохождении фазового перехода, несмотря на сильные изменения  $\tau^{-1}$ . Однако выше точки фазового перехода дополнительно к ширине линии  $\Delta\nu \approx 11$  кГц нами зафиксирована очень узкая линия ЯМР с  $\Delta\nu \approx 600$  Гц. Обнаружено, что интенсивность этой линии возрастает при увеличении температуры. Более того, эта узкая линия сохраняется в спектре после охлаждения образца до комнатной температуры. Следовательно, разумно отнести узкую линию к некоторому продукту распада, например, к газу водород  $\text{H}_2$  или к диборану. Отметим, что малое значение ширины линии,  $\Delta\nu \approx 600$  Гц, свидетельствует о быстрой диффузии на большие расстояния объектов, содержащих водород. Для того чтобы получить больше

информации об этом веществе распада, мы выполнили ряд дополнительных НТ (90-300 К) ЯМР измерений на ядре водорода на запаянном образце  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , который был предварительно нагрет до 650 К. Мы обнаружили, что узкая линия приблизительно неизменной ширины наблюдается вплоть до 90 К. Скорость СРР для этой узкой линии может быть измерена отдельно, так как собственная спин-решеточная релаксация  $^1\text{H}$  для  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  при низкой температуре очень медленная. Обнаружено, что значения  $R_1^H$  для узкой линии, измеренные на частоте 23.8 МГц, изменяются от  $493 \text{ c}^{-1}$  при 90 К до  $355 \text{ c}^{-1}$  при 300 К. Такие значения скорости СРР являются характерными для газа из молекулярного водорода при давлениях, близких к 1 бар [179]. Возможность выделения водорода при повышении температуры согласуется с результатами Paskevicius [163].

Из-за необратимых изменений для  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , наблюдаемых по спектрам ЯМР на протонах после прохождения точки фазового перехода, требуются свежие образцы этого соединения для повторных ЯМР измерений. Результаты измерений скорости СРР  $^{11}\text{B}$  на свежем образце  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  показаны на рисунке 4.13.

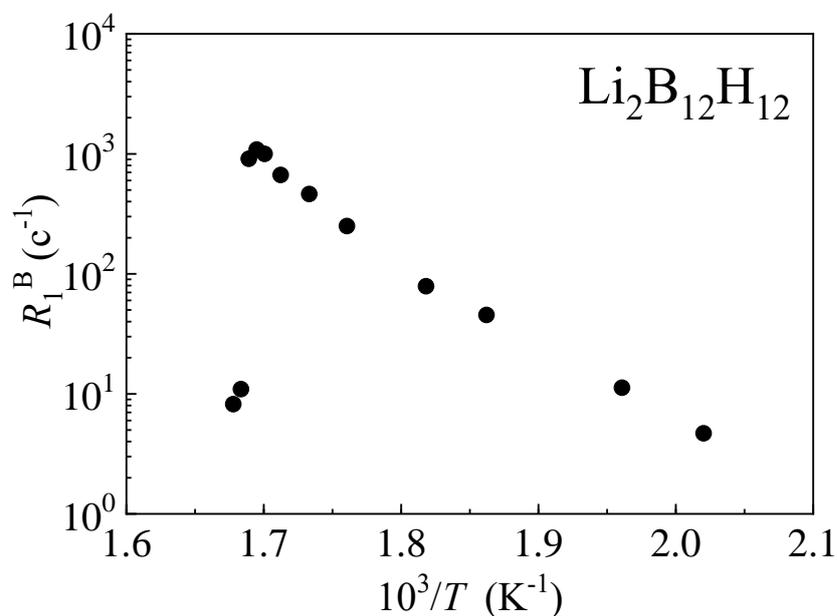


Рисунок 4.13 – Скорости СРР  $^{11}\text{B}$ , измеренные на частоте 28 МГц, для  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в зависимости от обратной температуры.

Наблюдаемое скачкообразное изменение скорости релаксации  $^{11}\text{B}$  при фазовом переходе согласуется с резким увеличением частоты реориентации анионов. Нужно отметить, что в отличие от  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , для  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  ЯМР результаты являются обратимыми в исследованном температурном диапазоне.

### 4.3 Исследование реориентационного движения аниона в $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$

К исследованию свойств *клозо*-полиборатов, содержащих многогранные комплексные анионы  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ , проявляется в последнее время значительный интерес [7, 180, 181]. Первоначально внимание к этим соединениям вызвано тем, что соли  $\text{A}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и  $\text{AeB}_{12}\text{H}_{12}$  со щелочными (A) и щелочноземельными (Ae) металлами образуются, как стабильные промежуточные продукты реакций дегидрирования перспективных материалов для хранения водорода – борогидридов щелочных и щелочноземельных металлов [162, 164, 165]. Недавно было обнаружено, что разупорядоченные ВТ фазы *клозо*-полиборатов  $\text{A}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и  $\text{A}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  (A = Li, Na) демонстрируют высокую ионную проводимость [6, 8, 10]. Так как быстрая диффузия катионов  $\text{A}^+$  в этих фазах сопровождается экстремально быстрым реориентационным движением анионов  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  [173, 178, 182, 183], то вероятно, что реориентации этих больших анионов способствуют подвижности катионов [184, 185].

При комбинировании аниона  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  с катионом, содержащим водород, такой как  $[\text{NH}_4]^+$ , можно ожидать, что будет создан потенциально полезный материал для хранения водорода с высоким содержанием H. Действительно, известно, что диаммоний додекагидро-*клозо*-додекаборат  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , с содержанием H 11.3 вес. % имеет стабильную кубическую структуру (пространственная группа  $Fm\bar{3}$ ) [168].  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  – это соединение со структурой подобной солям щелочных металлов  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ,  $\text{Rb}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и  $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  [168] и его параметр решетки ( $a = 10.8781 \text{ \AA}$ ) примерно равен параметру решетки  $\text{Rb}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  ( $10.8674 \text{ \AA}$ ). Более того, вычисления методом теории функционала плотности [186] предсказывают благоприятную

термодинамику для выхода водорода из этого состава. Реориентационное движение больших анионов вносит сильный вклад в баланс энергий, определяющих термодинамическую стабильность комплексных гидридов. Следовательно, информация о реориентационной динамике важна для понимания фундаментальных свойств этих соединений, включая природу, механизмы фазовых переходов и десорбцию водорода. Информация на микроуровне о прыжковом движении H может быть получена методами ЯМР и КУРН. До настоящего времени динамика анионов  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  в  $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$  не исследована методом ЯМР. Нужно также отметить, что реориентационное движение  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  в  $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$  невозможно исследовать методом КУРН, так как ожидается, что частоты перескоков достигнут частоты «окна» КУРН ( $\tau^{-1} > 10^9 \text{ с}^{-1}$ ) только выше  $\sim 500 \text{ К}$ , вблизи температуры начала разложения соединения ( $\sim 610 \text{ К}$ ) [187]. Кроме реориентаций аниона в  $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$  можно ожидать значительную динамику катиона, и для этого соединения обнаружено быстрое НТ вращательное туннелирование из измерений методом КУРН с высоким разрешением [187].

Приготовление порошковых образцов  $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$  было такое же, что описано в ссылке [187]. Для ЯМР измерений образец был запаян в стеклянную трубку под вакуумом. На всех рисунках стандартная неточность соизмерима с наблюдаемым рассеянием данных, если специально не показаны вертикальными столбиками.

Скорости СРР протона  $R_1$  в зависимости от температуры, измеренные на двух резонансных частотах  $\omega/2\pi$  для  $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$ , [188] показаны на рисунке 4.14. Как видно из рисунка,  $R_1(T)$  демонстрирует два частотно-зависимых пика. Наличие хорошо разделенных пиков  $R_1(T)$  означает сосуществование двух типов атомного движения с сильно отличающимися характерными частотами перескоков; для более быстрого движения пик должен наблюдаться при более низкой температуре. Сравнение результатов  $R_1(T)$ , представленных на рисунке 4.14, с данными [173] для кубических соединений  $K_2B_{12}H_{12}$ ,  $Rb_2B_{12}H_{12}$  и  $Cs_2B_{12}H_{12}$  подтверждает, что ВТ пик скорости релаксации для  $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$  возникает от реориентационного движения анионов  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ . Низкотемпературный пик  $R_1(T)$  для  $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$  должен быть отнесен к намного более быстрому реориентационному движению катионов

$[\text{NH}_4]^+$ . Это сопоставление поддерживается поведением спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , что будет обсуждаться ниже. Нужно отметить, что НТ пик скорости релаксации наблюдается в окрестности 20 К; это означает, что группы  $[\text{NH}_4]^+$  принимают участие в экстремально быстром движении даже при очень низких температурах.

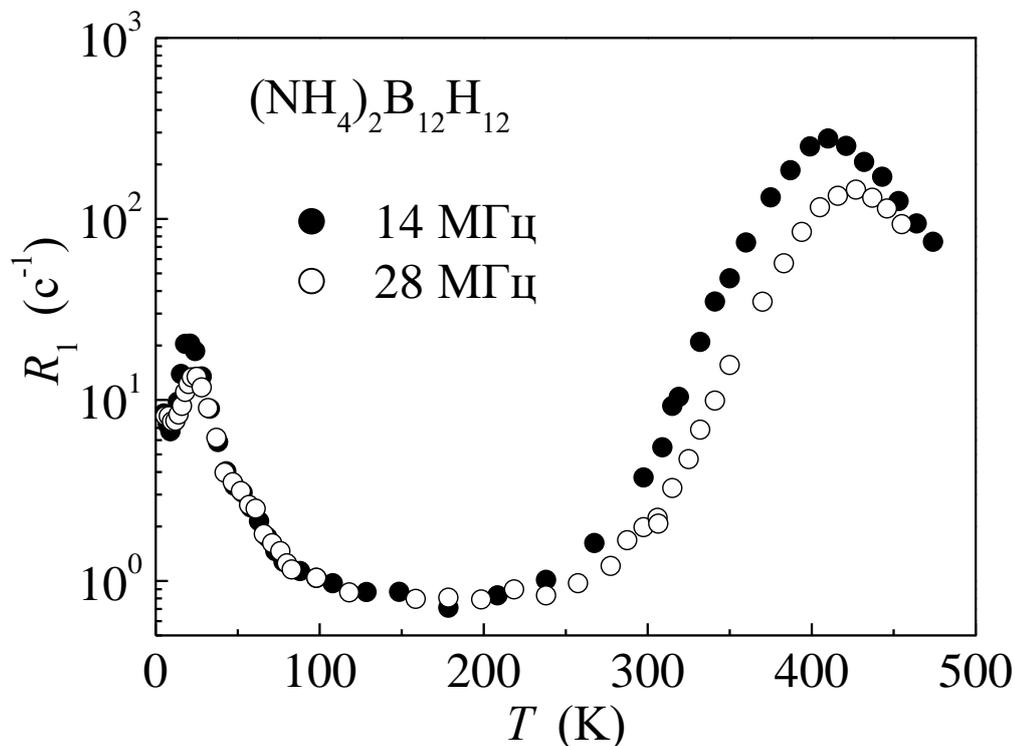


Рисунок 4.14 – Температурные зависимости ССРР протона, измеренные на частотах 14 и 28 МГц для  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ .

В температурном интервале между двумя пиками  $R_1(T)$  подчиняется другим (фооновым) механизмом релаксации. Возможный фоновый механизм релаксации – это спиновая диффузия на парамагнитных примесях [29].

На рисунке 4.15 показана эволюция спектров ЯМР  $^1\text{H}$  с температурой для  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ . Видно, что как форма, так и ширина спектра ЯМР протона зависит от температуры, и ширина линии уменьшается при повышении температуры. Такое поведение может быть отнесено к частичному усреднению диполь-дипольных взаимодействий спинов  $^1\text{H}$ , обусловленное атомным движением. Ожидается, что сужение, вызванное движением, становится существенным при температуре, при

которой частота прыжка Н,  $\tau^{-1}(T)$ , становится сравнимой с шириной линии «жесткой решетки»  $\Delta\nu_R$  [26]; для комплексных гидридов  $\Delta\nu_R$  находится в интервале  $10^4 - 10^5 \text{ с}^{-1}$ .

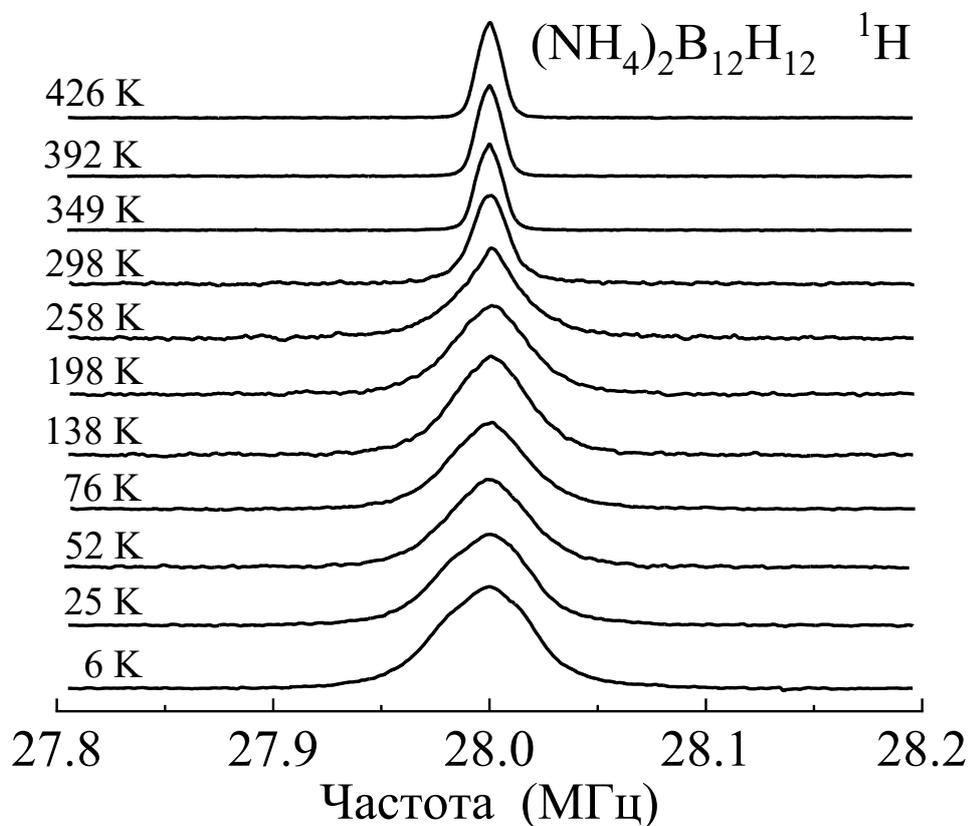


Рисунок 4.15 – Эволюция спектров ЯМР  $^1\text{H}$  с температурой для  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ .

Температурная зависимость ширины линии  $^1\text{H}$ ,  $\Delta\nu$ , (полная ширина на половине высоты) показана на рисунке 4.16. Как видно из рисунка,  $\Delta\nu(T)$  демонстрирует области с двумя плато (для температур между 60 К и 200 К, и выше 350 К). Такие области с плато характерны для реориентационного движения групп с водородом [117]. В отличие от диффузии на большие расстояния, которая приводит к полному усреднению диполь-дипольных взаимодействий спинов  $^1\text{H}$ , усреднение, обусловленное реориентационным движением, является только частичным. Обычно предполагается, что для  $\tau^{-1} \gg 2\pi\Delta\nu_R$  диполь-дипольные взаимодействия внутри реориентирующих групп (внутримолекулярные взаимодействия) полностью усредняются, в то время как взаимодействия между спинами  $^1\text{H}$  в различных группах (межмолекулярные взаимодействия) не усредняются.

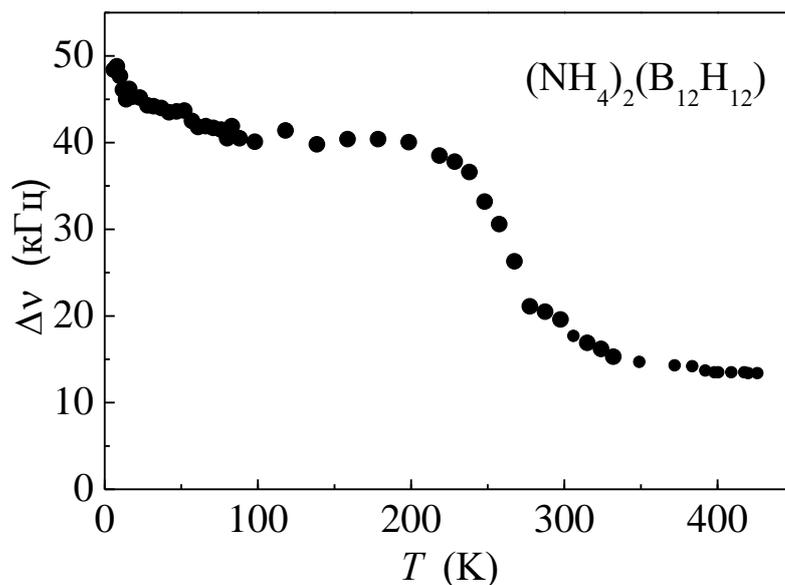


Рисунок 4.16 – Температурная зависимость ширины (ПШПВ) линии ЯМР  $^1\text{H}$ , измеренной на частоте 28 МГц для  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ .

Для объяснения наблюдаемой ширины линии протона при разных температурах полезно вычислить вторые моменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . На основе структурных данных для  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  [187] мы вычислили второй момент «жесткой решетки» линии ЯМР  $^1\text{H}$ , используя стандартный формализм Ван-Флека [26] и принимая во внимание диполь-дипольные взаимодействия  $^1\text{H} - ^1\text{H}$ ,  $^1\text{H} - ^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H} - ^{10}\text{B}$  и  $^1\text{H} - ^{14}\text{N}$ : получили значение  $M_2^R = 4.15 \times 10^{10} \text{ c}^{-2}$ . Нужно отметить, что это значение определяется взаимодействиями  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  и  $^1\text{H} - ^{11}\text{B}$ , которые составляют 96% вычисленного  $M_2^R$ . Предполагая гауссову форму линии ЯМР протона, вычисленное значение  $M_2^R$  должно соответствовать  $\Delta\nu = 76.5 \text{ кГц}$ . Экспериментальное значение  $\Delta\nu$  при 6 К значительно меньше (48 кГц); это подтверждает, что даже при самой низкой температуре некоторая часть диполь-дипольного взаимодействия усредняется. Похожие результаты были недавно представлены для ширины линии протона в  $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$  [158]. Ожидаемое значение  $\Delta\nu$  на ВТ плато можно грубо оценить следующим образом. Так как быстрое вращательное движение должно усреднять диполь-дипольные взаимодействия внутри вращающейся квазисферической

группы, мы должны вычислить только дипольные взаимодействия между различными вращающимися группами. Такой «межмолекулярный» вклад во второй момент может быть оценен при перемещении всех ядерных спинов группы в центр и принимая во внимание только расстояния между центрами различных групп [147]. Для оценки этого вклада мы учитываем только основные взаимодействия  ${}^1\text{H} - {}^1\text{H}$  и  ${}^1\text{H} - {}^{11}\text{B}$ . Для быстрых вращений как  $\text{NH}_4$ , так и  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  групп в  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  мы получаем второй момент  $1.33 \times 10^9 \text{ с}^{-2}$ . Для линии ЯМР с гауссовой формой это значение соответствует ширине линии 13.7 кГц, что находится в хорошем согласии с наблюдаемой  $\Delta\nu$  на VT плато (13.5 кГц). Для быстрых вращений групп  $\text{NH}_4$  и статических групп  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  мы получаем второй момент  $1.36 \times 10^{10} \text{ с}^{-2}$ , что соответствует ширине линии 43.7 кГц. Это значение соизмеримо с наблюдаемой шириной линией  $\Delta\nu$  (~40 кГц) на промежуточном плато между 60 К и 200 К (смотрите рисунок 4.16). Таким образом, наши результаты по ширине линии ЯМР  ${}^1\text{H}$  поддерживают сопоставление пиков скоростей СРР протона: HT пик  $R_1(T)$  объединяется с движением групп  $\text{NH}_4$ , а VT пик соотносится с движением групп  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ .

Далее мы обсудим поведение скорости СРР протона в области VT пика. На рисунке 4.17 представлены ССРР в этой области в зависимости от обратной температуры. Экспериментальные данные скорости СРР аппроксимированы стандартной моделью, используя формулу (1.31) и соотношение Аррениуса (1.34) [26]. В уравнении (1.31) мы пренебрегаем взаимодействиями  ${}^1\text{H} - {}^{10}\text{B}$  и  ${}^1\text{H} - {}^{14}\text{N}$ , так как наши вычисления (смотрите выше) показывают, что эти взаимодействия составляют примерно 4% от общего второго момента. Более того, так как члены  ${}^1\text{H} - {}^{11}\text{B}$  и  ${}^1\text{H} - {}^1\text{H}$  в уравнении (1.31) демонстрируют примерно такие же температурные и частотные зависимости, то из аппроксимации практически невозможно независимо определить параметры амплитуды, как  $\Delta M_{\text{HB}}$ , так и  $\Delta M_{\text{HH}}$ . Следовательно, мы должны предположить, что отношение  $\Delta M_{\text{HB}}/\Delta M_{\text{HH}}$  имеет такое же значение, как для соответствующих вкладов во второй момент «жесткой решетки»; это вычисленное отношение составляет 0.23.

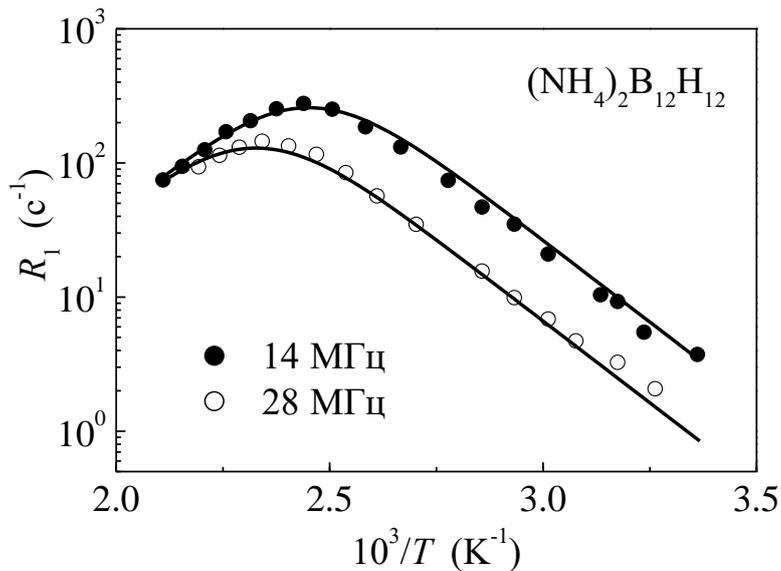


Рисунок 4.17 – ССРР протона, измеренные на частотах 14 и 28 МГц в области ВТ пика, в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация экспериментальных данных стандартной моделью.

Параметрами аппроксимации являются энергия активации  $E_a$ , предэкспоненциальный множитель  $\tau_0$  в законе Аррениуса и единственный параметр амплитуды  $\Delta M_{HH}$ . Эти параметры изменяются, чтобы найти наилучшую аппроксимацию данных  $R_1(T)$  на двух резонансных частотах одновременно. Результаты одновременной аппроксимации в температурном интервале 297 – 474 К показаны сплошными линиями на рисунке 4.17; соответствующие параметры равны:  $E_a = 486(8)$  мэВ,  $\tau_0 = 1.1(1) \times 10^{-14}$  с и  $\Delta M_{HH} = 1.6(2) \times 10^{10}$  с<sup>-2</sup>. Отметим, что значение  $\Delta M_{HH}$  существенно меньше, чем вычисленный вклад  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  во второй момент «жесткой решетки»,  $3.26 \times 10^{10}$  с<sup>-2</sup>. Этот эффект является характерным для локализованного движения Н. Нужно также отметить, что наше значение  $E_a$  для реориентаций  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  существенно меньше, чем значение, полученное по изменению ширины линии ЯМР  $^{11}\text{B}$  (930 мэВ) [174]. Как обсуждали ранее [173], все энергии активации, выведенные из спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  в ссылке [174], оказываются сильно переоценены. Дополнительным свидетельством переоцененного значения  $E_a$  для

$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в работе [174] является очень малое значение предэкспоненциального множителя  $\tau_0$  ( $6.2 \times 10^{-22}$  с). Такое малое значение  $\tau_0$  трудно обосновать.

Энергии активации реориентаций  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , выведенные из измерений СРР протона в изоморфных кубических соединениях  $A_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , сравниваются в таблице 4.2. В таблицу 4.2 также включены параметры решетки, температуры максимумов  $R_1(T)$ ,  $T_{\text{макс}}$ , на частоте  $\omega/2\pi = 14$  МГц и диапазон температур, при котором данные  $R_1(T)$  были аппроксимированы. Значения  $T_{\text{макс}}$  соответствуют температурам, при которых частота прыжка  $\tau^{-1}$  приблизительно равна  $\omega \sim 10^8$  с<sup>-1</sup>; таким образом, они могут быть использованы для сравнения частот перескоков в разных соединениях: для соединений с более быстрым движением  $T_{\text{макс}}$  должна быть меньше. Из таблицы 4.2 видно, что движение групп  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  согласуется с общей тенденцией для кубических *квозо*-додекаборатов: при увеличении параметра решетки движение становится более быстрым, а энергия активации уменьшается.

Таблица 4.2. Температуры максимумов  $R_1(T)$  на частоте 14 МГц и энергии активации реориентаций аниона для  $A_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Cs}$ )<sup>a</sup>

Соединение	Параметр решетки <sup>b</sup> $a$ (Å)	$T_{\text{макс}}$ (К)	Энергия активации $E_a$ (мэВ)	$T$ диапазон для аппроксимации $E_a$ (К)	ссылка
$\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	10.6290 (8)	490 (5)	800 (11)	366–564	173
$\text{Rb}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	10.8674 (8)	417 (3)	549 (5)	315–560	173
$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	10.8781 (9)	410 (3)	486 (8)	297–474	188
$\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	11.2812 (7)	365 (3)	427 (4)	260–570	173

<sup>a</sup> неопределенность в последней цифре дается в скобках.

<sup>b</sup> Из ссылки [168].

#### 4.4 Реориентационный беспорядок в $K_3VH_4V_{12}H_{12}$ и его влияние на подвижность катиона

Образец  $K_3VH_4V_{12}H_{12}$  приготовлен в главбоксе в атмосфере аргона. Соединение  $KVH_4$  (99.9 %) приобретено в Sigma-Aldrich, а  $K_2V_{12}H_{12}$  (>99.5%) в Katchem. Реагенты были смешаны в соотношении 1:1 и размолоты в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 7 при 400 об/мин с двухэтапным процессом измельчения по 30 повторений, где за измельчением с двухминутным интервалом следовал двухминутный перерыв, чтобы избежать перегрева образца в ступе. Отношение массы порошка к шарам составляло приблизительно 1:50. Один образец был приготовлен без растворителей, а другой образец измельчали с водой. Вода была добавлена для улучшения реакционной способности реагентов. Реагенты (1 ммоль) растворены в 5 мл воды и общее время измельчения составило 10 минут. Все реагенты легко растворяются в воде. После измельчения не наблюдали ни осаждения, ни изменения цвета. После измельчения водный раствор был высушен при 373 К под динамическим вакуумом до полного удаления воды. Образцы, синтезированные размалыванием в присутствии воды, были лучше кристаллизованы в сравнении с образцами, размолотыми без растворителя. Следовательно, для дальнейшего исследования были использованы образцы, приготовленные с водой.

Соединение  $K_3VH_4V_{12}H_{12}$  приготовлено смешиванием 1:1  $KVH_4$  и  $K_2V_{12}H_{12}$  в соответствии с реакцией:



В обоих образцах (без растворителя и с добавлением воды) методом рентгеновской дифракции наблюдали непрореагировавший  $K_2V_{12}H_{12}$ , а дифракционные пики  $KVH_4$  исчезли. Реакция завершается при избытке 10 мол %  $KVH_4$ .

Методами рентгеновской дифракции и ДСК *in situ* при изменении температуры обнаружены три кристаллических полиморфа  $K_3VH_4V_{12}H_{12}$ : моноклинный ( $P2/c$ ) наблюдается при размалывании, при нагреве (4 К/мин) он переходит при 565 К в ромбоэдрическую фазу ( $R-3m$ ) (первый переход), затем при 680 К происходит переход в кубическую фазу ( $P23$ ) (второй переход) также известную как ВТ фаза

$\text{Cs}_3\text{VH}_4\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  [189]. Кубический полиморф стабилен, по крайней мере, вплоть до 773 К. Соединение *c*- $\text{K}_3\text{VH}_4\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  имеет кубическую структуру типа антиперовскит  $\text{ABO}_3$  с  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  на А-позиции,  $\text{VH}_4^-$  на В-позиции и катионы калия на позициях оксида, и эта структура подобна ВТ полиморфам  $\text{A}_3\text{VH}_4\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  ( $\text{A}=\text{Rb}, \text{Cs}$ ) [190, 191]. Структура *r*- $\text{K}_3\text{VH}_4\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  имеет ромбоэдрическую деформацию типа антиперовскита. Ромбоэдрическая структура имеет такой же тип, как в мультиферроике  $\text{ViFeO}_3$ , и эта структура обнаружена также для некоторых галоидов  $\text{A}_3\text{HaV}_{12}\text{H}_{12}$  ( $\text{A}=\text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{Ha}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [168, 192, 193]. Соединение *m*- $\text{K}_3\text{VH}_4\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  – это двукратная суперструктура с моноклинной деформацией типа кубического перовскита, которая была обнаружена впервые среди перовскитов.

ЯМР исследование проведено в моноклинной и ромбоэдрической структурах соединения  $\text{K}_3\text{VH}_4\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  [194], кубическая структура стабильна только при температурах, которые недоступны для ЯМР измерений. Скорости СРР  $^1\text{H}$ ,  $R_1^H$ , измеренные на двух резонансных частотах  $\omega/2\pi$ , в зависимости от обратной температуры представлены на рисунке 4.18.

Как видно из рисунка,  $R_1^H(T)$  демонстрирует два частотно-зависимых пика (в окрестности 200 К и 390 К). Каждый из этих пиков характерен для спин-решеточной релаксации и обусловлен диполь-дипольным взаимодействием между ядерными спинами, модулированным движением [26]. Максимум скорости релаксации протона наблюдается при температуре, при которой частота прыжка  $\tau^{-1}(T)$  водорода примерно равна  $\omega$ . Наблюдение двух максимумов  $R_1^H(T)$  означает сосуществование двух типов прыжкового движения Н с различными характерными частотами. Для более быстрого процесса пик  $R_1^H(T)$  наблюдается при более низкой температуре. Как характерно для комплексных гидридов [117], два пика могут относиться к различным типам реориентационного движения комплексных анионов. Нужно отметить, что положения пиков скорости релаксации для  $\text{K}_3(\text{VH}_4)(\text{V}_{12}\text{H}_{12})$  отличаются от положения пиков для  $\text{KVH}_4$  и  $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ .

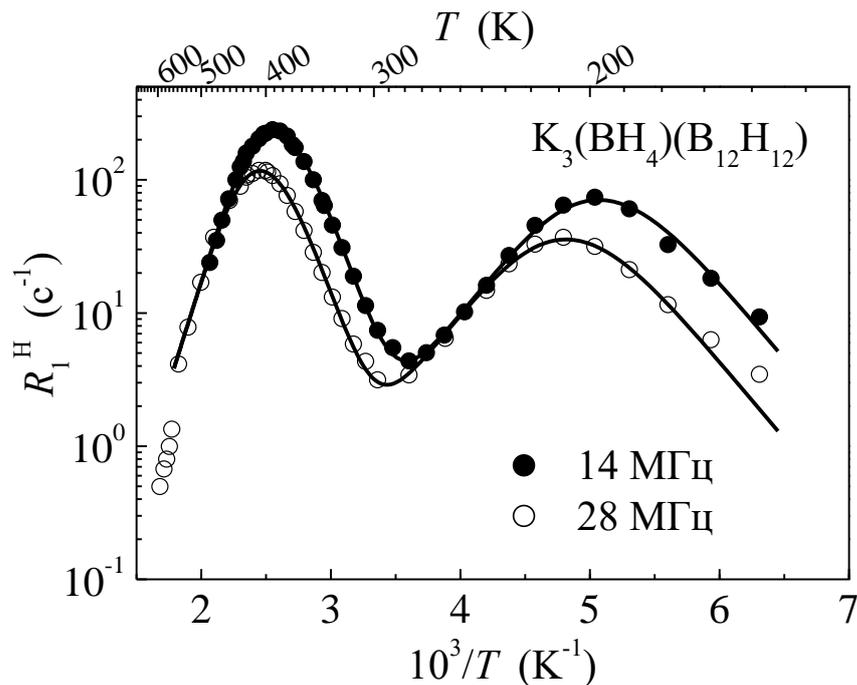


Рисунок 4.18 – ССРР протона, измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для  $K_3(BH_4)(B_{12}H_{12})$  в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация данных двухпиковой моделью с гауссовыми распределениями энергий активации в температурном интервале 160 – 548 К.

Действительно, пик  $R_1^H(T)$  для  $KBH_4$  наблюдается в окрестности 120 К [88], а пик для  $K_2B_{12}H_{12}$  – вблизи 490 К [173]. Таким образом, соединение  $K_3(BH_4)(B_{12}H_{12})$  со смешанными анионами демонстрирует свою собственную динамику; это согласуется с идеей, что параметры реориентационного движения сильно зависят от локального окружения комплексных анионов [90]. Сравнение с результатами измерений скорости СРР  $^{11}B$  (это будет обсуждаться ниже) подтверждает, что НТ пик скорости релаксации протона для  $K_3(BH_4)(B_{12}H_{12})$  возникает от реориентационного движения групп  $BH_4$ , а ВТ пик можно отнести к реориентациям группы  $B_{12}H_{12}$ .

Для параметризации данных СРР протона с двумя пиками  $R_1^H(T)$  мы использовали модель на основе двух сосуществующих подвижных процессов с частотами

прыжка  $\text{H}$   $\tau_i^{-1}$  ( $i = 1, 2$ ), предполагая, что  $i = 1$  соответствует более быстрому процессу (т.е. этот процесс относится к пику  $R_1^H$  при более низких  $T$ ). Аппроксимация экспериментальных данных проведена в модели с учетом распределения энергий активации [37]. Параметрами модели являются предэкспоненциальный множитель  $\tau_{0i}$ , энергия активации  $\bar{E}_{ai}$ , ширина распределения (дисперсия)  $\Delta E_{ai}$ , и амплитудный множитель  $\Delta M_i$ , определяемый флуктуирующей частью диполь-дипольного взаимодействия между ядерными спинами для  $i$ -ого типа движения. Предполагая, что скорость релаксации – это сумма членов  $R_i^H$  для каждого типа движения, мы ищем комплекс параметров, дающих самое лучшее описание данных на двух резонансных частотах одновременно. Результаты этой одновременной аппроксимации показаны сплошными линиями на рисунке 4.18. Видно, что модель дает хорошее описание экспериментальных данных над температурным интервалом 160 – 548 К. В результате аппроксимации получены параметры движения:  $\tau_{01} = 1.1 \times 10^{-14}$  с,  $\bar{E}_{a1} = 236$  мэВ,  $\Delta E_{a1} = 9$  мэВ (для быстрого процесса) и  $\tau_{02} = 2.4 \times 10^{-16}$  с,  $\bar{E}_{a2} = 594$  мэВ,  $\Delta E_{a2} = 31$  мэВ (для медленного процесса). Отметим, что значение  $\bar{E}_{a2}$  примерно в 2.5 раза больше, чем  $\bar{E}_{a1}$ . Для обоих подвижных процессов ширина распределений энергий активации достаточно мала (~4% и ~5% соответствующих средних энергий активации). Для сравнения энергия активации реориентаций  $\text{ВН}_4$  в  $\text{КВН}_4$  составляет 161(3) мэВ [88] и реориентаций  $\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$  в  $\text{К}_2\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$  – 800(8) мэВ [173]. Таким образом, средняя энергия активации реориентаций  $\text{ВН}_4$  в  $\text{К}_3\text{ВН}_4\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$  значительно выше, чем в  $\text{КВН}_4$ , тогда как средняя энергия активации реориентаций  $\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$  в  $\text{К}_3\text{ВН}_4\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$  ниже, чем в  $\text{К}_2\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$ . На основе наших аппроксимаций мы можем оценить наиболее вероятные значения частот перескоков для обоих подвижных процессов в  $\text{К}_3\text{ВН}_4\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$  при  $T = 550$  К (близкой к верхнему пределу стабильности моноклинной фазы):  $\tau_1^{-1}(550 \text{ К}) = 6.3 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$  (для группы  $\text{ВН}_4$ ) и  $\tau_2^{-1}(550 \text{ К}) = 1.5 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$  (для групп  $\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$ ).

Также из рисунка 4.18 видно, что скорости релаксации протона в температурном интервале 564 – 595 К (пять VT точек на рисунке 4.18) лежат ниже продолжения VT склона, описываемого двухпиковой моделью. Этот небольшой скачок в скорости релаксации согласуется с фазовым переходом, происходящим при 565 К. Так как на VT склоне скорость релаксации  $R_1^H$  пропорциональна  $\tau$ , то наблюдаемый скачок в  $R_1^H$  должен соответствовать увеличению реориентационной частоты перескоков в VT фазе. Отметим, что фазовые переходы в разупорядоченные фазы, вызванные ориентационным беспорядком, часто сопровождаются увеличением реориентационной частоты перескоков [88, 173, 195, 196].

Для того чтобы отличить реориентации групп  $\text{ВН}_4$  и  $\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$  в соединении со смешанными анионами мы провели измерения ССРР  $^{11}\text{В}$ ,  $R_1^B$ . Как отмечено ранее, амплитуда пика  $R_1^B(T)$ , обусловленная реориентациями  $\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$ , определяется сильными флуктуациями электрического квадрупольного взаимодействия ядер  $^{11}\text{В}$  [173]; эта амплитуда должна быть значительно выше, чем амплитуда пика  $R_1^B(T)$ , обусловленная реориентациями  $\text{ВН}_4$ , так как для этой группы квадрупольное взаимодействие имеет сравнительно небольшое значение. Результаты наших измерений СРР  $^{11}\text{В}$  для  $\text{К}_3(\text{ВН}_4)(\text{В}_{12}\text{Н}_{12})$  показаны на рисунке 4.19. Нужно отметить, что при  $T < 350$  К восстановление намагниченности на ядрах  $^{11}\text{В}$  отклоняется от одноэкспоненциального поведения. Основаниями для такой неэкспоненциальной релаксации могут быть ненулевой электрический квадрупольный момент ядер  $^{11}\text{В}$  и наличие нескольких хорошо разделенных неэквивалентных ядер  $^{11}\text{В}$ , релаксирующих с различными частотами [26]. Кривые релаксации при  $T < 350$  К могут быть аппроксимированы суммой двух экспоненциальных компонент. В VT области ( $T > 350$  К) наблюдаемая релаксация  $^{11}\text{В}$  становится примерно одноэкспоненциальной. Скорости СРР  $^{11}\text{В}$ , представленные на рисунке 4.19, при  $T < 350$  К соответствуют более быстрой экспоненциальной компоненте и при  $T > 350$  К описываются одной экспонентой. Сравнивая рисунки 4.18 и 4.19, видно, что пики скорости релаксации  $^{11}\text{В}$  наблюдаются примерно при таких же температурах, как соответствующие пики для  $^1\text{Н}$ . Таким образом, НТ и VT пики  $R_1^B(T)$  возникают из таких же

быстрых и медленных реориентационных процессов, как соответствующие пики  $R_1^H(T)$ . Большая амплитуда ВТ пика  $R_1^B(T)$  явно свидетельствует о том, что этот пик возникает от реориентаций анионов  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ . Слабый НТ пик может быть тогда отнесен к реориентациям анионов  $[\text{BH}_4]^-$ .

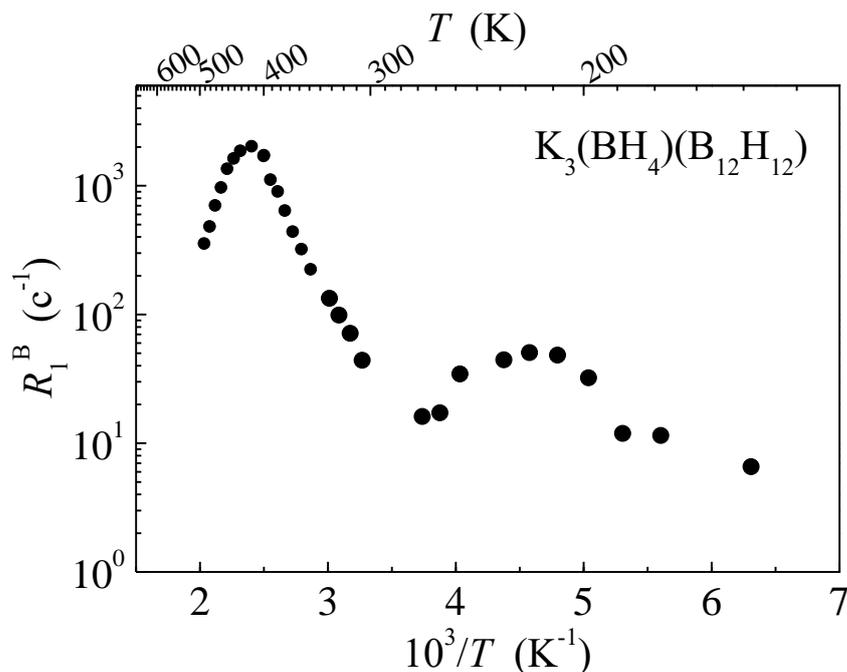


Рисунок 4.19 – ССРР  $^{11}\text{B}$ , измеренные на частоте 28 МГц для  $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ , в зависимости от обратной температуры. При  $T > 350$  К точки экспериментальных данных соответствуют одноэкспоненциальной аппроксимации релаксации  $^{11}\text{B}$ , при  $T < 350$  К точки соответствуют быстрой компоненте двухэкспоненциальной релаксации  $^{11}\text{B}$ .

Эволюция с температурой спектра ЯМР  $^1\text{H}$ , измеренного на частоте 28 МГц, показана на рисунке 4.20. При увеличении температуры ширина спектра уменьшается; такое поведение отражает сужение линии, вызванное движением [26]. Действительно, при низких температурах ширина линии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\Delta\omega_R$ , обычно определяется статическими диполь-дипольными взаимодействиями между ядерными

спинами. При возрастании температуры атомное движение усредняет диполь-дипольные взаимодействия, и эта ширина линии «жесткой решетки» начинает уменьшаться после того, как частота прыжка  $H$ ,  $\tau^{-1}(T)$ , становится приблизительно равной  $\Delta\omega_R$  [26]. Для гидридов это сужение происходит при температуре, при которой  $\tau^{-1}(T)$  достигает значений  $\sim 10^5 \text{ c}^{-1}$ . В нашем случае, имеет место, по крайней мере, два сосуществующих подвижных процесса с различными частотами; следовательно, некоторые спектры выглядят как суперпозиция двух линий разной ширины (смотрите рисунок 4.20).

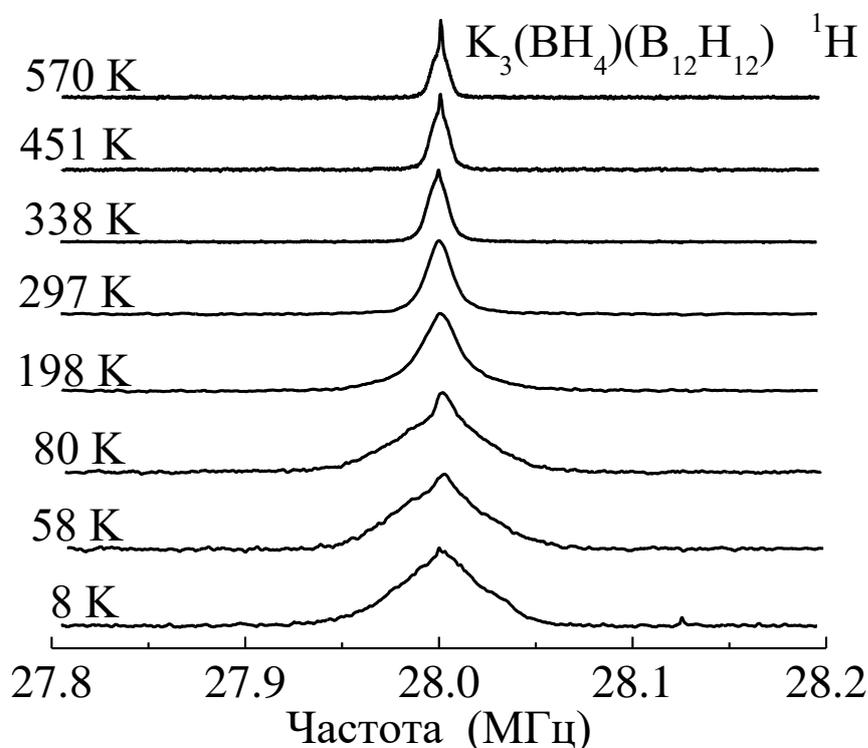


Рисунок 4.20 – Эволюция спектра ЯМР  $^1\text{H}$  с температурой для  $\text{K}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$ .

Температурная зависимость ПШПВ,  $\Delta_H$ , спектров ЯМР  $^1\text{H}$  показана на рисунке 4.21. Для сложных форм спектра ЯМР значение  $\Delta_H$  не дает полное описание данных, однако температурная зависимость  $\Delta_H$  позволяет выявить ряд особенностей. Как видно из рисунка 4.21, температурная зависимость  $\Delta_H$  демонстрирует две больших «ступеньки» в окрестностях 80 К и 250 К.

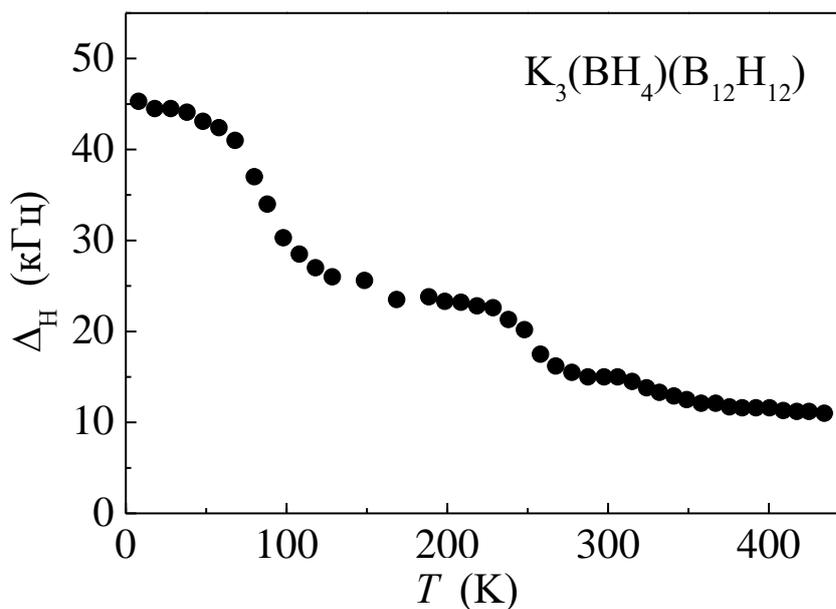


Рисунок 4.21 – Температурная зависимость ширины (ПШПВ) спектров ЯМР  $^1H$ , измеренной на частоте 28 МГц для  $K_3(BH_4)(B_{12}H_{12})$ .

Каждая из «ступенек» может быть отнесена к некоторому типу прыжкового движения Н. Нужно отметить, что для конкретного типа движения «ступенька»  $\Delta_H(T)$  должна наблюдаться при значительно более низкой температуре, чем соответствующий пик  $R_1^H(T)$ , так как первый соответствует частотной шкале перескока  $\sim 10^5$  с $^{-1}$ , а последний –  $10^8$  с $^{-1}$ . С учетом этого, НТ «ступенька»  $\Delta_H(T)$  может быть отнесена к более быстрому прыжковому процессу (реориентации  $BH_4$ ), а ВТ «ступенька» должна быть связана с более медленным процессом (реориентации  $B_{12}H_{12}$ ). Слабая «ступенька»  $\Delta_H(T)$  в окрестности 320 К (смотрите рисунок 4.21) может быть отнесена к остаточной фазе  $K_2B_{12}H_{12}$ , так как обнаружено, что для этой фазы сужение линии происходит в таком же температурном интервале [173]. Нужно также отметить, что нагрев образца выше 600 К приводит к появлению очень узкой компоненты в спектрах ЯМР  $^1H$ ; обнаружено, что эта узкая компонента сохраняется после охлаждения образца до комнатной температуры. Как и для соединения

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , такое поведение может свидетельствовать о начале медленного разложения [178]. Из-за этой необратимости мы не выполнили систематические измерения ЯМР выше 595 К.

Подвижность катиона  $\text{K}^+$  для всех трех фаз определена измерением ионной проводимости и моделирована топологическим анализом путей проводимости. Соединение  $\text{K}_3\text{VB}_4\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  можно рассматривать как ионный проводник только при высоких температурах и особенно в кубической фазе. Однако, существование трех полиморфов, отличающихся степенью ориентационного беспорядка двух различных комплексных анионов, позволяет нам обсудить влияние динамики аниона на подвижность катиона.

Проводимость измельченного образца измерена методом импеданса, начиная с температуры  $\sim 380$  К, где она достигает  $2 \times 10^{-6}$  См/см. Проводимость следует температурной зависимости Аррениуса с малым наклоном и более высокой проводимостью при нагреве, чем при охлаждении для первого цикла. Это определенно зависит от микроструктуры образца измельченного в шаровой мельнице, что было продемонстрировано для других *клозо*-боратов [8]. Когда соединение  $\text{K}_3\text{VB}_4\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  переходит из моноклинной в ромбоэдрическую фазу, то ориентация аниона  $\text{VB}_4$  становится разупорядоченной и его динамика возрастает. Анион  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  остается упорядоченным, что показано методом рентгеновской дифракции. На основе данных ЯМР мы не можем исключить, что переход из моноклинной в ромбоэдрическую фазу также сопровождается некоторым увеличением частоты реориентационного прыжка групп  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , хотя эти анионы остаются упорядоченными. Однако, какие-либо количественные оценки частот перескоков для каждого реориентационного процесса в ромбоэдрической фазе едва ли возможны, так как в этом температурном интервале как  $\tau_1^{-1}$ , так и  $\tau_2^{-1}$  намного выше, чем резонансная частота.

Поскольку не наблюдается особого изменения в поведении проводимости, то мы можем сделать вывод, что разупорядочение и быстрая реориентация аниона  $\text{VB}_4^-$  не содействуют подвижности  $\text{K}^+$ . При дальнейшем нагреве проводимость начинает возрастать намного быстрее, чем должно следовать из соотношения Ар-

рениуса, и это возрастание обусловлено возрастающим ориентационным беспорядком аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . В то же время ромбоэдрическое искажение кубической структуры антиперовскита уменьшается с повышением температуры и структура становится кубической. При охлаждении от температуры 680 К проводимость в зависимости от  $T$  соответствует Аррениусовской зависимости из-за отсутствия влияния микроструктуры, так как образец уже оттожен. В окрестности 680 К наклон этой зависимости меньше и соответствует низкому энергетическому барьеру для перескоков  $K^+$  в кубической фазе. При переходе в ромбоэдрическую фазу беспорядок аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$  уменьшается и наклон увеличивается, а при переходе в моноклинную фазу и при упорядочении аниона  $BH_4^-$  наклон не изменяется.

Топологический анализ путей проводимости подтверждает существование каналов, образованных Т-Т прыжками. Радиус этих каналов возрастает от 2.57 Å и 2.45 Å в моноклинной и ромбоэдрической фазах, соответственно, до 2.72 Å для кубической фазы, что еще, однако, ниже, чем радиус порога, проводящего канала 2.90 Å. Увеличение ионной проводимости в кубической фазе  $K_3BH_4B_{12}H_{12}$ , следовательно, должно быть связано с повышенной динамикой аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . Однако мы не можем говорить о механизме «гребного колеса», что соответствует ситуации, когда каждый элементарный реориентационный прыжок аниона способствует перескоку катиона. Это предполагает, что частоты перескоков аниона и катиона должны быть близки друг к другу. Такая ситуация наблюдается для  $LiLa(BH_4)_3Cl$  [118]. Для  $K_3BH_4B_{12}H_{12}$ , как и для других *клезо*-боратов, частоты реориентационного прыжка аниона намного выше, чем частоты прыжка катиона, ведущие к трансляционной диффузии. Следовательно, мы можем утверждать, что быстрое вращательное движение аниона способствует диффузии катиона, но без прямого указания на механизм «гребное колесо». Динамика аниона  $BH_4^-$  не влияет на подвижность катиона  $K^+$ , что примерно соответствует подвижности  $Na^+$  в  $Na_3BH_4B_{12}H_{12}$ , где катион двигается только по каналам, содержащим анионы  $B_{12}H_{12}^{2-}$  с радиусом, большим, чем радиус порога 2.66 Å [197, 198]. В отличие от  $K_3BH_4B_{12}H_{12}$ , в соединении  $Na_3BH_4B_{12}H_{12}$  *клезо*-анион остается упорядоченным, что видно по данным

рентгеновской дифракции. Мы не можем комментировать характер реориентационного движения *клозо*-аниона в  $\text{Na}_3\text{VB}_4\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ , так как в настоящее время нет ни экспериментальных данных, ни результатов расчета.

#### 4.5 Динамические свойства додекагидромонокарба-*клозо*-додекабората калия $\text{КСВ}_{11}\text{H}_{12}$

Энергетические барьеры как для реориентаций аниона, так и для диффузии катиона в соединениях на основе  $[\text{СВ}_{11}\text{H}_{12}]^-$  значительно более низкие, чем соответствующие барьеры в соединениях на основе  $[\text{В}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  [173, 178, 195, 198]. Этим различиям могут способствовать несколько факторов. Одним из этих факторов может быть пониженный заряд одновалентных анионов  $[\text{СВ}_{11}\text{H}_{12}]^-$  в сравнении с двухвалентными анионами  $[\text{В}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ . Ожидается, что это ослабит кулоновские взаимодействия анион-катион, приводя к понижению энергии барьеров для прыжков как аниона, так и катиона. Другой важный фактор – разница в числе вакансий катиона для ВТ фаз соединений на основе  $[\text{СВ}_{11}\text{H}_{12}]^-$  и  $[\text{В}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ . Из-за отношения катион/анион 1:1 в соединениях на основе  $[\text{СВ}_{11}\text{H}_{12}]^-$  число пригодных вакансий катиона на единичную ячейку должно быть больше, чем для соединений на основе  $[\text{В}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  [16]; ожидается, что это способствует диффузии катиона в первом соединении. В ВТ разупорядоченных фазах подрешетка катиона содержит много вакансий [16] и поэтому наиболее вероятным механизмом диффузии могут быть перескоки катионов на самые близкие вакансии. Гранецентрированные кубические структуры анионов в ВТ фазах как  $\text{LiСВ}_{11}\text{H}_{12}$ , так и  $\text{NaСВ}_{11}\text{H}_{12}$  имеют примерно такие же размеры (разница в постоянной решетки составляет примерно 1.3%) [16]; однако ионный радиус  $\text{Li}^+$  примерно на 25% меньше, чем ионный радиус  $\text{Na}^+$  [199]. Следовательно, разумно предположить, что барьеры для движения существенно меньших катионов  $\text{Li}^+$  через «каналы», образованные большими анионами, должны быть ниже, чем для движения больших катионов  $\text{Na}^+$ . Выше температуры фазовых переходов порядок-беспорядок соединения  $\text{LiСВ}_{11}\text{H}_{12}$  и  $\text{NaСВ}_{11}\text{H}_{12}$  демонстрируют

высокую ионную проводимость ( $>0.1$  См/см). Как нам известно, до настоящего времени для соединения  $\text{КСВ}_{11}\text{Н}_{12}$ , состоящего из такого же моновалентного комплексного аниона  $\text{СВ}_{11}\text{Н}_{12}^-$ , не исследованы какие-либо структурные или динамические свойства и поэтому представляет особый интерес определить, имеет ли родственное соединение аналогичные температуры фазового перехода и динамические свойства.

Структуры  $\text{КСВ}_{11}\text{Н}_{12}$  ниже и выше температуры фазового перехода определены рентгеновским дифракционным анализом: ниже фазового перехода соединение имеет моноклинную фазу  $P21/c$  (№. 14), а выше фазового перехода кубическую фазу  $Fm\bar{3}m$  (№. 225). Основные параметры единичной ячейки упорядоченной моноклинной фазы равняются:  $a = 9.8966(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.4811(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.8964(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.545(2)^\circ$  и  $V = 1904.3(1) \text{ \AA}^3$  ( $Z = 8$ ) при 122 К; и  $a = 9.9792(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.6782(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.9841(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.267(2)^\circ$  и  $V = 1957.4(2) \text{ \AA}^3$  ( $Z = 8$ ) при 298 К. Для разупорядоченной кубической фазы  $a = 10.1502(6) \text{ \AA}$  и  $V = 1045.8(2) \text{ \AA}^3$  ( $Z = 4$ ) при 450 К.

В НТ фазе катионы  $\text{K}^+$  занимают слегка искаженные октаэдрические междоузлия, образованные анионами  $\text{СВ}_{11}\text{Н}_{12}^-$ . Более того, полярные анионы  $\text{СВ}_{11}\text{Н}_{12}^-$  ориентируются в предпочтительных направлениях по энергии. Как представлено ранее вычислениями методом теории функционала плотности [16], отдельный атом Н, который связан ковалентно с относительно более электроотрицательным атомом углерода в анионе  $\text{СВ}_{11}\text{Н}_{12}^-$ , обладает положительным зарядом Милликена, который примерно в 5 раз больше, чем заряды для других атомов Н, связанных с 11 атомами бора. Таким образом, логично предположить, что в экспериментально наблюдаемой структуре анионы ориентированы так, чтобы максимально увеличить расстояние между замещенным положительно заряженным атомом Н и соседними катионами [200, 201]. Это приводит к повороту оси С–Н в направлении к центрам триады соседних катионов  $\text{K}^+$ . Действительно, обнаружено, что при 298 К самый близкий катион  $\text{K}^+$  к этому атому Н, заряженному положительно, находится на расстоянии  $4.065 \text{ \AA}$ , тогда как обычные расстояния К–Н для других 11 атомов Н имеют значительно более короткие расстояния (т.е., большинство расстояний меньше, чем  $3 \text{ \AA}$ ) с самым коротким расстоянием К–Н, равным  $2.536 \text{ \AA}$ .

В ВТ фазе анионы  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$  демонстрируют ориентационный беспорядок. Не существует очевидной предпочтительной ориентации положения вершины С–Н в этой структуре. Ориентационно разупорядоченные анионы укладываются в кубическую плотноупакованную форму. Катионы  $\text{K}^+$  полностью занимают октаэдрические междоузлия, что наблюдалось для разупорядоченной кубической системы  $\text{KB}_3\text{H}_8$  [194], без видимого частичного размещения в других позициях, таких как тетраэдрические междоузлия. Более того, каждый анион  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$  окружен октаэдром катионов  $\text{K}^+$ . Атом аниона - водород, связанный с углеродом и имеющий более электроположительный заряд, стремится находиться на максимальном расстоянии от ближних катионов  $\text{K}^+$ , что предполагает благоприятные ориентации аниона, аналогичные ориентациям в НТ моноклинной фазе.

Реориентационные движения аниона  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$  в  $\text{КСВ}_{11}\text{H}_{12}$  ниже и выше точки перехода порядок-беспорядок зондированы методом ЯМР [202]. Скорости СРР протона  $R_1^{\text{H}}$ , измеренные на резонансных частотах  $\omega/2\pi = 14$  и  $28$  МГц, в зависимости от обратной температуры показаны на рисунке 4.22. Как и для других *клозо*-полиборатных солей [173], поведение  $R_1^{\text{H}}$  в  $\text{КСВ}_{11}\text{H}_{12}$  характеризуется реориентациями комплексных анионов посредством релаксационного механизма, обусловленного диполь-дипольным взаимодействием между ядерными спинами, которое модулируется движением [26]. Как видно из рисунка 4.22, ниже  $340$  К скорость СРР протона для  $\text{КСВ}_{11}\text{H}_{12}$  увеличивается с увеличением температуры и демонстрирует явную частотную зависимость. Такое поведение свидетельствует, что в этом температурном интервале частота прыжка  $\tau^{-1}$  ниже, чем  $\omega \approx 10^8 \text{ c}^{-1}$ . Однако, ожидаемый пик  $R_1^{\text{H}}(T)$  не достигнут, а в окрестности  $340$  К мы наблюдаем резкое скачкообразное изменение  $R_1^{\text{H}}$  на два порядка величины, сопровождаемое изменением знака температурной зависимости и, кроме этого, скорость СРР выше  $340$  К становится частотно независимой. Это означает переход в фазу, где  $\tau^{-1}$  намного выше, чем  $10^8 \text{ c}^{-1}$ .

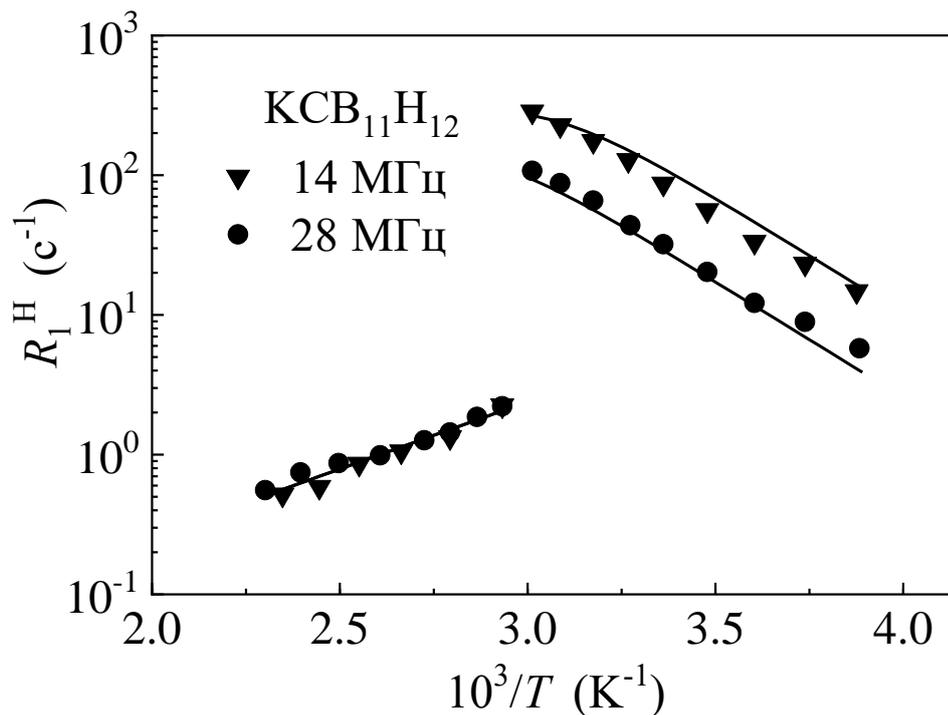


Рисунок 4.22 – Скорости СРР протона, измеренные на частотах 14 и 28 МГц, для  $\text{KCB}_{11}\text{H}_{12}$  в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показаны результаты одновременных аппроксимаций экспериментальных данных стандартной моделью в интервале 258–332 К (НТ фаза) и 341–435 К (ВТ фаза).

Похожие сильные изменения в  $R_1^{\text{H}}$  и  $\tau^{-1}$  мы наблюдали в точках фазовых переходов порядок-беспорядок для борогидридов  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  и  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  [195] и для некоторых других *клозо*-поли(карба)боратных солей [173, 178, 183]. Для параметризации данных СРР протона в  $\text{KCB}_{11}\text{H}_{12}$  мы использовали такой же подход как в ссылке [195]. Этот подход основан на стандартном выражении (уравнение 1.31) [26], которое связывает  $R_1^{\text{H}}$  и  $\tau^{-1}$ , принимая, что температурная зависимость частоты перекока описывается законом Аррениуса. Наша модель включает два параметра движения:  $E_a$ , предэкспоненциальный множитель  $\tau_0^{-1}$  и амплитудный параметр  $\Delta M$ , определяемый величиной флуктуирующих частей диполь-дипольных взаимодействий между ядерными спинами. Для НТ фазы  $\text{KCB}_{11}\text{H}_{12}$  параметры модели варьировались, чтобы получить наилучшую аппроксимацию данных по  $R_1^{\text{H}}(T)$  на двух резонансных частотах одновременно. Результаты одновременной аппроксимации

экспериментальных данных в интервале температур 258–332 К показаны сплошными линиями на рисунке 4.22; соответствующие параметры равны:  $\tau_0 = 1.6(2) \times 10^{-13}$  с,  $E_a = 330(20)$  мэВ,  $\Delta M = 7.9(9) \times 10^9$  с<sup>-2</sup>. Для ВТ фазы КСВ<sub>11</sub>Н<sub>12</sub> энергия активации для реориентационного движения аниона определяется непосредственно из наклона данных по  $R_1^H(T)$  на рисунке 4.22, и в исследованном температурном интервале 341–435 К получаем  $E_a = 191(4)$  мэВ. Таким образом, энергетический барьер для реориентаций комплексных анионов СВ<sub>11</sub>Н<sub>12</sub><sup>-</sup> в ВТ фазе значительно ниже, чем в НТ фазе. Однако значение  $\tau_0$  для ВТ фазы невозможно определить без дополнительного предположения. Как и для случая NaСВ<sub>11</sub>Н<sub>12</sub> [195], мы предполагаем, что параметр амплитуды  $\Delta M$  для ВТ фазы КСВ<sub>11</sub>Н<sub>12</sub> имеет такое же значение, как и для НТ фазы этого соединения. Такое предположение имеет смысл, так как в результате фазового перехода расстояния между самыми ближайшими соседними атомами Н и В значительно не изменяются. Учитывая это предположение, значение  $\tau_0$  для ВТ фазы КСВ<sub>11</sub>Н<sub>12</sub> равно  $5.9(1) \times 10^{-14}$  с. Используя параметры движения из наших аппроксимаций, мы можем оценить частоты реориентационных прыжков в обеих фазах в окрестности фазового перехода:  $\tau^{-1}(332 \text{ К}) = 6.2 \times 10^6$  с<sup>-1</sup> в НТ фазе и  $\tau^{-1}(341 \text{ К}) = 2.6 \times 10^{10}$  с<sup>-1</sup> в ВТ фазе. Эти значения демонстрируют изменение частоты перескока аниона в результате фазового перехода более чем на три порядка величины.

Температурная зависимость ширины линии  $\Delta_H$  (ПШПВ) спектров ЯМР <sup>1</sup>Н, измеренной на частоте 28 МГц для КСВ<sub>11</sub>Н<sub>12</sub>, показана на рисунке 4.23. При низкой температуре  $\Delta_H$  определяется диполь-дипольными взаимодействиями в «жесткой» решетке. Оказывается, что для КСВ<sub>11</sub>Н<sub>12</sub> эта величина близка к значениям  $\Delta_H$  в «жесткой решетке» ( $\approx 50$  кГц) других поли(карба)боратных солей [173, 195]. При увеличении температуры ширина линии начинает уменьшаться, так как диполь-дипольные взаимодействия между ядерными спинами частично усредняются реориентационным движением анионов. Нужно отметить, что ширина линии ЯМР чувствительна к более медленным прыжковым движениям, чем скорость СРР: значительный скачок  $\Delta_H$  ожидается, когда  $\tau^{-1}$  становится сравнимой с шириной линии в «жесткой решетке» (в единицах круговой частоты) [26]. В нашем случае основная

«ступенька» ширины линии в окрестности 220 К свидетельствует, что при этой температуре частота реориентационного прыжка достигает  $\approx 10^5 \text{ с}^{-1}$ . Малая «ступенька» в окрестности 340 К (смотрите рисунок 4.23) может быть отнесена к изменению механизма реориентаций аниона и/или ускорению диффузионного движения катиона  $\text{K}^+$  выше фазового перехода.

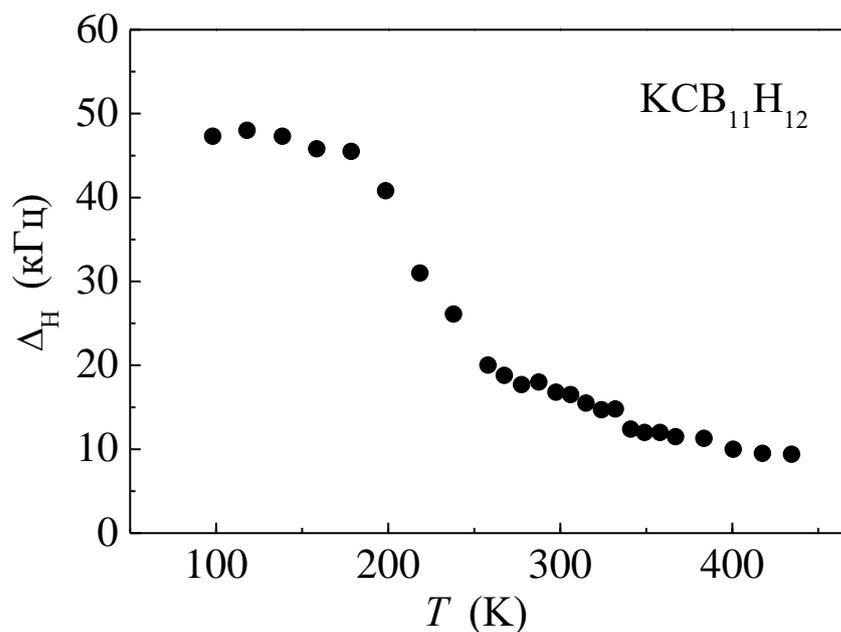


Рисунок 4.23 – Температурная зависимость ширины линии ЯМР  $^1\text{H}$  (ПШПВ), измеренная на резонансной частоте 28 МГц, для  $\text{KCB}_{11}\text{H}_{12}$ .

Быструю реориентационную динамику аниона (более  $10^{10}$  прыжков в секунду) в разупорядоченном кубическом соединении  $\text{KCB}_{11}\text{H}_{12}$  исследовали методом КУРН в температурном интервале 347 К и 473 К [202]. Реориентационный барьер аниона  $E_a = 149(2)$  мэВ, определенный этим методом, немного меньше, чем значение  $191(4)$  мэВ, полученное методом ЯМР (смотрите выше). Такую особенность наблюдали ранее для разупорядоченных  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  и  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  [195, 203], где значения, определенные методом КУРН  $122(2)$  и  $114(2)$  мэВ были также отча-

сти ниже, чем соответствующие значения 177(7) и 177(8) мэВ, полученные методом ЯМР. Например, в тех случаях, когда наблюдается распределение частот реориентационных перескоков, что можно ожидать для этих ориентационно разупорядоченных фаз, простой анализ данных КУРН может недооценивать действительные энергии активации [143]. В частности, для КУРН, в отличие от ЯМР, трудно детектировать распределение частот перескоков. Для широких распределений различные части частот перескоков  $H$  могут появляться в частотном окне нейтронного спектрометра при различных температурах, что может размывать реальную температурную зависимость более вероятного значения частоты перескока.

Энергии активации, определенные методом электрического импеданса, для упорядоченной и разупорядоченной фаз  $KCB_{11}H_{12}$  составляют 0.816(3) и 0.585(2) эВ, соответственно. Последнее значение выше, чем 0.22 эВ, определенное для разупорядоченных фаз  $NaCB_{11}H_{12}$  и  $LiCB_{11}H_{12}$  [16]. Для разупорядоченных фаз проводимость  $K^+$  меньше на 1, 2 порядка проводимостей  $Na^+$  и  $Li^+$ , что связано с некоторыми пространственными ограничениями для относительно больших катионов  $K^+$  в сравнении с меньшими катионами  $Li^+$  и  $Na^+$ . Эти пространственные ограничения значительно препятствуют трансляции катионов  $K^+$  посредством прыжковой диффузии через сеть междуузлий, даже с кооперативным присутствием быстро реориентирующихся самых ближайших соседних анионов, и это согласуется с более высокими барьерами энергий активации, наблюдаемыми для проводимости  $K^+$  в сравнении с проводимостями для  $Li^+$  и  $Na^+$ . В частности, перескоки из полностью занятых октаэдрических междуузлий в пустые тетраэдрические междуузлия энергетически невыгодны, но если они происходят, то нет другого выбора, как только прыжок обратно из-за полного отсутствия вакансий в октаэдрических позициях этой структуры. Эти факторы ограничивают, в конечном счете, проводимость иона калия в сравнении с существенно более высокими проводимостями  $Li^+$  или  $Na^+$  в разупорядоченных  $LiCB_{11}H_{12}$  и  $NaCB_{11}H_{12}$ , где меньшие по размеру катионы лучше перемещаются через вполне просторную, обогащенную вакансиями сеть междуузлий, причем также оказывают содействие синергические эффекты, понижающие энергетические барьеры за счет реориентаций анионов [203].

Для повышения проводимости  $\text{КСВ}_{11}\text{Н}_{12}$  можно заменить некоторое количество  $\text{K}^+$  большими катионами  $\text{Rb}^+$  или  $\text{Cs}^+$  для расширения разупорядоченной решетки и таким образом уменьшить количество узких мест, которые препятствуют трансляционным перескокам  $\text{K}^+$ . Например, такая стратегия была успешно применена для повышения проводимости  $\text{Li}^+$  на три порядка величины в  $\text{LiNH}_2$  путем замещения  $\text{Li}^+$  ионом  $\text{Na}^+$ , получив соединение  $(\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{NH}_2$  [204]. Другой потенциальный метод расширения решетки поли(карба)бората К, чтобы улучшить трансляционную подвижность  $\text{K}^+$ , – это применение больших анионов с замещением атомов водорода галогеном  $\text{СВ}_{11}\text{Н}_6\text{X}_6^-$  или  $\text{В}_{12}\text{X}_{12}^{2-}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), [205, 206, 207, 208, 209] для облегчения путей через междоузельные узкие места.

#### 4.6 Выводы

Анализ температурных и частотных зависимостей скоростей СРР ядер  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$  для кубических структур  $\text{K}_2\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$ ,  $\text{Rb}_2\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$  и  $\text{Cs}_2\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$  показал, что для всех исследованных соединений данные релаксации определяются термически активированным реориентационным движением икосаэдрических анионов  $[\text{В}_{12}\text{Н}_{12}]^{2-}$ . Обнаружено, что энергии активации реориентационного движения  $E_a$  уменьшаются с увеличением радиуса катиона (и увеличения параметра решетки). Для  $\text{Na}_2\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$  с моноклинной структурой ( $T < 520 \text{ K}$ ) поведение скоростей СРР  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$  также определяется термически активированным реориентационным движением анионов  $[\text{В}_{12}\text{Н}_{12}]^{2-}$  с энергией активации  $E_a = 770 \pm 20 \text{ мэВ}$ . Обнаружено, что фазовый переход первого рода из НТ моноклинной в ВТ кубическую фазу  $\text{Na}_2\text{В}_{12}\text{Н}_{12}$  вблизи 520 К сопровождается увеличением на два порядка частоты реориентационного перескока,  $\tau^{-1}$ . Как раз выше точки перехода значения  $\tau^{-1}$  равняются примерно  $10^{11} \text{ с}^{-1}$ , и температурная зависимость  $\tau^{-1}$  описывается низкой энергией активации ( $\sim 270 \text{ мэВ}$ ). Переход из НТ в ВТ фазу также сопровождается началом быстрой трансляционной диффузией ионов  $\text{Na}^+$ . Как раз выше точки перехода более низкий предел частоты перескока  $\tau_d^{-1}$  для диффузии  $\text{Na}^+$  составляет  $2 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ , а соответствующие энергии

активации  $E_a^d$  равны  $\sim 410$  мэВ. Энергия активации реориентационного движения анионов для  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в НТ фазе составляет 1.4 эВ. Как и для  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , скачок  $R_1^H$  в точке фазового перехода для  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  соответствует резкому увеличению частоты реориентации. Исследование спектров ЯМР  $^1\text{H}$  для  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  демонстрирует начало разложения этого соединения немного выше точки фазового перехода, что не позволило определить значение энергии активации диффузии  $\text{Li}^+$ .

Анализ температурных и частотных зависимостей ССРР  $^1\text{H}$  в додекагидро-*клозо*-додекаборате диаммония  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  обнаружил сосуществование двух реориентационных процессов с различными частотными масштабами. В температурном диапазоне 200 – 475 К данные релаксации определяются термически активированными реориентациями икосаэдрических анионов  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ . Этот подвижный процесс характеризуется энергией активации 486(8) мэВ и соответствующие частоты реориентационного прыжка достигают  $\sim 10^8$  с $^{-1}$  в окрестности 410 К. Параметры реориентаций  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  согласуются с общими тенденциями для кубических *клозо*-додекаборатов щелочных металлов: при увеличении параметра решетки движение становится быстрее, и энергия активации уменьшается. Ниже 100 К данные СРР протона определяются экстремально быстрой реориентацией  $[\text{NH}_4]^+$ , которые не «заморожены» на частотной шкале ЯМР вплоть до 6 К.

Исследования скоростей СРР  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$  для соединения  $\text{K}_3\text{VB}_4\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  позволили определить параметры реориентаций  $\text{VB}_4$  и  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в моноклинной фазе. Быстрый реориентационный процесс для групп  $\text{VB}_4$  характеризуется энергией активации 236 мэВ, а энергия активации медленного реориентационного процесса для групп  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  составляет 594 мэВ. Объединенный анализ методами рентгеновской дифракции, ЯМР и спектроскопией электрохимического импеданса свидетельствует о возрастающем ориентационном беспорядке двух комплексных анионов  $\text{VB}_4^-$  и  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  в соединении  $\text{K}_3\text{VB}_4\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ . Частота реориентационного перескока аниона  $\text{VB}_4^-$  борогидрида увеличивается, что связывается с искажением подрешетки катиона, и разупорядочением этого аниона при температуре 565 К, что и приводит к фазовому переходу первого рода и к повышению симметрии кристалла от моноклинной к ромбоэдрической. Этот процесс связан с расширением кристаллической

решетки. Дальнейшее расширение решетки разупорядочивает движение аниона  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ , и ромбоэдрическое искажение, постепенно исчезая, приводит к фазовому переходу второго рода в кубическую структуру, типа антиперовскит при температуре 680 К. Первый фазовый переход связан с отталкиванием однополярных атомов Н–Н между анионами  $\text{VH}_4^-$  и  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ , которые освобождаются при больших объемах ячейки, и ориентация аниона  $\text{VH}_4^-$  становится разупорядоченной. Вторым фазовым переходом связан с нарастающей динамикой и ориентационным беспорядком аниона  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  при больших объемах решетки. В то время как динамика малого аниона  $\text{VH}_4^-$  не оказывает какой-либо измеримый эффект на подвижность  $\text{K}^+$ , динамика и ориентационный беспорядок большого аниона  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  способствуют подвижности  $\text{K}^+$ .

Методом ЯМР для  $\text{KCV}_{11}\text{H}_{12}$  определены энергии активации реориентационного движения аниона для моноклинной и кубической фазы, которые равны 330(20) мэВ и 191(4) мэВ, соответственно. Мы охарактеризовали температурную зависимость структурных и динамических свойств  $\text{KCV}_{11}\text{H}_{12}$  разными способами. Показано, что это соединение претерпевает фазовый переход порядок-беспорядок. Относительно большой размер катиона  $\text{K}^+$  позволяет находиться ему только в октаэдрических позициях и это, вероятно, действует как значительная пространственная помеха для трансляционной диффузии  $\text{K}^+$  через решетку, ограничивая более высокую достижимую проводимость в сравнении с проводимостями, наблюдаемыми для меньших катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ .

Основные результаты, приведенные в Главе 4, опубликованы в работах [173, 178, 188, 194, 202].

## 5 Реориентация анионов и диффузия катионов в системах на основе клатратов $M_2B_{10}H_{10}$

### 5.1 Реориентации аниона и диффузия лития, натрия в клатратах $M_2B_{10}H_{10}$ ( $M = Li, Na, Rb$ )

Соли Li и Na на основе клатратов демонстрируют значительные суперинтермедиальные проводимости в высокотемпературных, разупорядоченных фазах [6, 10, 16, 17]. Эти фазы в твердом состоянии сохраняют трансляционно ГЦК, ОЦК и гексагональные упаковки больших многогранных анионов (таких как  $B_{12}H_{12}^{2-}$ ,  $CB_{11}H_{12}^-$ ,  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $CB_9H_{10}^-$ ; смотрите рисунок 5.1 для представления последних двух) [10, 16, 17, 178, 210].

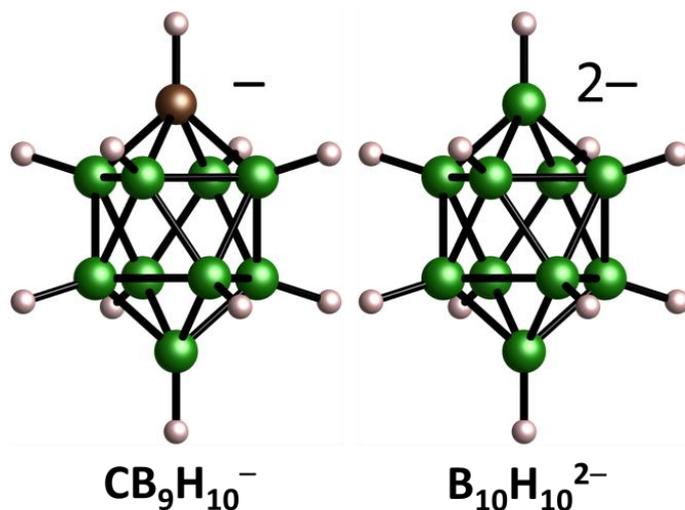


Рисунок 5.1 – Похожие двухшапочные квадратно-антипризматические геометрии анионов  $CB_9H_{10}^-$  и  $B_{10}H_{10}^{2-}$ . Верхушечная сфера у аниона  $CB_9H_{10}^-$  обозначает атом углерода, большие и малые сферы обозначают соответственно атомы B и H.

Анионы разупорядоченного соединения при высоких температурах имеют экстремальную ориентационную подвижность, с частотами ориентационного прыжка в диапазоне  $10^{10} - 10^{11} \text{ c}^{-1}$ , [16, 17, 173, 178, 182, 211]. Более того, катионы  $Li^+$  и  $Na^+$  двигаются подобно жидкости (обычно  $>10^8$  прыжков  $\text{c}^{-1}$ ) [6, 10, 17, 173, 195] через

вакантное пространство междуузлий, сформированное этими анионами. Например, порошковая нейтронная дифракция локализовала катионы  $\text{Na}^+$  в разнообразных позициях в разупорядоченной ГЦК структуре  $\text{Na}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ , в таких как тетраэдрические и октаэдрические междуузлия и также в промежуточных позициях между тетраэдрическими междуузлиями [10, 210].

Предполагается, что реориентирующие анионы способствуют в некоторой степени переносу катиона, действуя как кооперативный «молекулярный лубрикант»: понижая эффективные жесткие диффузионные барьеры через узкие места междуузлий, благодаря способности анионов активно принимать участие в переносе катиона. Кроме того, необходимо учитывать благоприятные дополнительные эффекты, такие как возможные взаимодействия притяжения и отталкивания (связь и/или кулоновское) между анионами и катионами, которые могут способствовать быстро реориентирующим анионам помочь «увлечь» или «толкнуть» катионы в соседние вакантные позиции. Исследование молекулярной динамики из первых принципов [184] свидетельствует, что реориентации анионов в разупорядоченной ГЦК фазе действительно обеспечивают благоприятные структурные окружения для катионов  $\text{Na}^+$  для более легкого перехода между тетраэдрическими и октаэдрическими междуузлиями, таким образом формируя более эффективную сеть для транспорта Na. Дополнительно, это исследование подтверждает, что согласованные события, вовлекающие трансляцию катиона одновременно с реориентациями аниона энергетически благоприятны для отдельных последовательных событий. Дальнейшее понимание природы и важности таких динамических эффектов потребует больше всесторонних теоретических исследований. Конечно, эти динамические эффекты не наблюдаются в традиционных твердотельных ионных проводниках таких как  $\alpha\text{-AgI}$  [212], которые имеют моноатомный анион, в кубическом  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  [213] или в твердых растворах  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$  [214], где анионы  $\text{PS}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  не демонстрируют реориентационный беспорядок и обладают намного меньшей ориентационной подвижностью. В этих случаях анионные дина-

мические эффекты могут игнорироваться, и проводимость катиона зависит в основном от физики диффузионных трансляций через ориентационно статический массив анионов.

Переход порядок-беспорядок в суперионном поведении часто наблюдается выше комнатной температуры для солей на основе *клозо*-боратов (смотрите таблицу 5.1 температур фазовых переходов солей *клозо*-боратов Li и Na), однако эти разупорядоченные фазы могут быть стабилизированы при комнатной температуре и ниже комнатной температуры с помощью химических или морфологических модификаций [8, 17, 18].

Таблица 5.1. Приблизительные температуры фазовых переходов для *клозо*-боратных солей при охлаждении и нагреве. Значения зависят от различных факторов: температурной истории, чистоты образца и морфологии образца.

Соединение	$T$ (К) (Охлаждение)	$T$ (К) (Нагрев)	Ссылки
$\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	355-362	375-382	[10]
$\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$	278-284	310-318	[17, 18]
$\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	525-550	630-650	[211]
$\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$	325-345	335-352	[17, 18]

Формирование любого детального фундаментального понимания реориентационной динамики водородных комплексных анионов требует соответствующих экспериментальных зондов, которыми являются ЯМР и КУРН. Действительно, ЯМР и КУРН хорошо известны как взаимодополняющие методы для получения информации о прыжковом характере движения водорода в материалах [215]. Стандартные измерения методом ЯМР спектров и релаксации спина могут зондировать

частоты атомных прыжков в динамическом диапазоне  $\sim 10^4 - 10^{11} \text{ с}^{-1}$ . Некогерентные измерения методом КУРН могут зондировать частоты прыжков Н в динамическом диапазоне  $\sim 10^8 - 10^{12} \text{ с}^{-1}$ , нижний предел определяется энергетическим разрешением нейтронных спектрометров. Таким образом, диапазоны частот атомных прыжков, зондируемые ЯМР и КУРН, перекрываются. ЯМР имеет явное преимущество с точки зрения ширины динамического диапазона, фиксируя более медленное движение, чем КУРН. Однако стандартные измерения методом ЯМР обычно не могут дать прямую информацию о пространственных аспектах атомного движения. Напротив, из-за способности зондировать зависимость ( $Q$ ) передаваемого импульса нейтронных спектров рассеяния КУРН является важным методом исследования механизмов реориентационного движения этих комплексных анионов.

Информация о динамике аниона особенно важна для дальнейшего понимания соотношения между подвижностью аниона и ионной проводимостью, и поэтому необходимо исследовать динамическое поведение аниона в 1-карба-клозо-декаборатах ( $\text{M}\text{CB}_9\text{H}_{10}$ ) на основе Li и Na. Например, разупорядоченные  $\text{Li}\text{CB}_9\text{H}_{10}$  и  $\text{Na}\text{CB}_9\text{H}_{10}$  с их слабо координированными моновалентными анионами демонстрируют высокие ионные проводимости  $0.03 \text{ См}\times\text{см}^{-1}$  при 354 К и 297 К, соответственно [17]. Эти значения примерно на порядок величины выше, чем наблюдаемые значения для родственной суперионной соли  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  [10], которая содержит двухвалентные анионы, требующие в два раза больше катионов на анион для нейтральности заряда (и таким образом, менее вакантная разупорядоченная подрешетка катиона) в сравнении с  $\text{M}\text{CB}_9\text{H}_{10}$ .

Клозо-декабораты  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ,  ${}^7\text{Li}_2{}^{11}\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  и  $\text{Na}_2{}^{11}\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  с обогащенными изотопами лития и натрия были синтезированы и полностью обезвожены, в соответствии с процедурами, выполненными в работах [210, 211]. Одновалентный анион  $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$  является химической модификацией двухвалентного аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ . Согласно рентгеновскому дифракционному анализу, высокотемпературные разупорядоченные фазы  $\text{Li}\text{CB}_9\text{H}_{10}$  и  $\text{Na}\text{CB}_9\text{H}_{10}$  имеют гексагональную структуру (пространственная группа  $P3_1c$ ) [17]. Параметры решеток и пространственные

группы представлены в таблице 1.1. Чистота соединений была подтверждена рентгеновской дифракцией, используя рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima III с источником Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ).

Температурная зависимость скорости СРР  $^{11}\text{B}$  для  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  [183, 198] показана на рисунке 5.2. Обнаружено, что спин-решеточная релаксация  $^{11}\text{B}$  в  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  отклоняется от одноэкспоненциального поведения ниже 370 К, а выше 370 К имеет примерно экспоненциальный вид. В области неэкспоненциальной релаксации восстановление ядерной намагниченности  $^{11}\text{B}$  может быть описано суммой двух экспоненциальных компонент. На рисунке 5.2 показано поведение более медленной компоненты скорости СРР  $^{11}\text{B}$  в НТ фазе  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ; в ВТ фазе скорости релаксации  $^{11}\text{B}$  представлены после аппроксимации одноэкспоненциальной функцией.

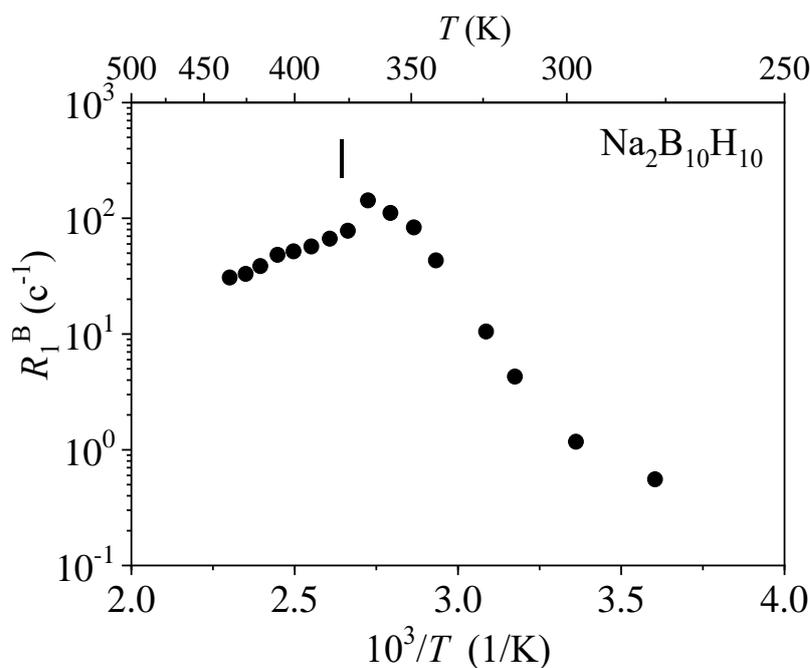


Рисунок 5.2 – Медленная компонента скорости СРР  $^{11}\text{B}$ , измеренная для  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  на частоте 28 МГц, в зависимости от обратной температуры. Вертикальный штрих обозначает температуру фазового перехода. В ВТ фазе скорость релаксации  $^{11}\text{B}$  представлена как результат одноэкспоненциального приближения.

Эти данные также представляют пример «схлопывания» пика скорости релаксации,

что согласуется с резким увеличением  $\tau^{-1}$  при фазовом переходе. Оценка энергии активации для реориентационного движения в ВТ фазе  $\text{Na}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  на основе данных релаксации  $^{11}\text{V}$  дает значение 224 мэВ.

Для  $\text{Li}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  нам не удалось получить полностью воспроизводимый набор параметров ЯМР  $^1\text{H}$ , так как этот образец демонстрирует признаки медленного необратимого разложения после нагрева выше 550 К. Скорости СРР протона в «свежем» образце этого соединения можно измерить только при однократном нагреве; фазовый переход наблюдается вблизи 597 К и сопровождается резким ускорением реориентационного движения (смотрите рисунок 5.3). Однако из-за наблюдаемого медленного разложения образца, эти результаты невозможно воспроизвести при последующих измерениях.

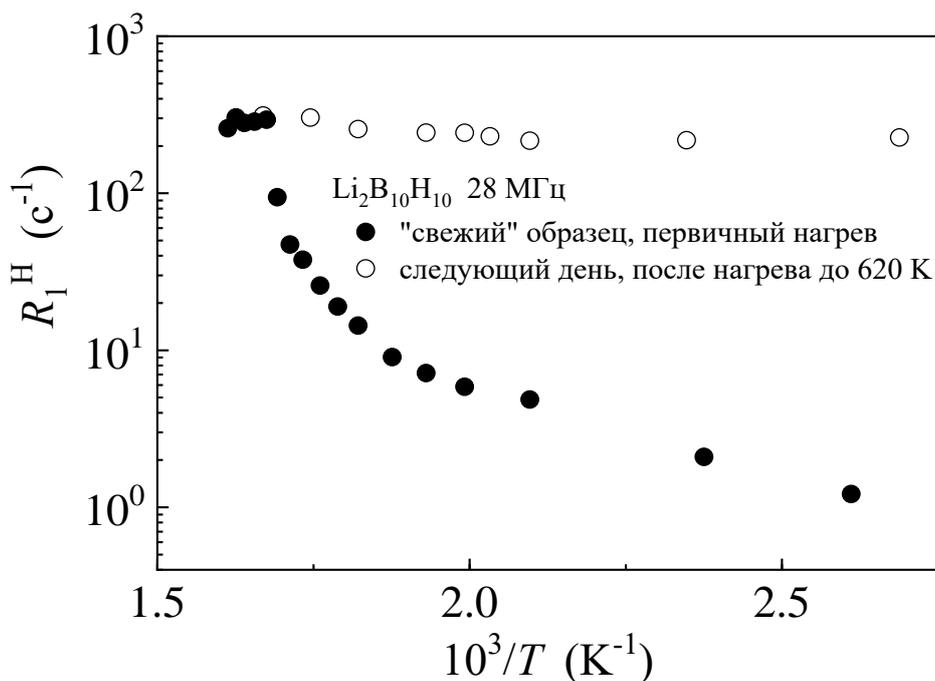


Рисунок 5.3 – Температурная зависимость скорости СРР  $^1\text{H}$  для  $\text{Li}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  на частоте 28 МГц. Данные демонстрируют прыжок, соответствующий фазовому переходу вблизи 597 К.

Динамическое поведение ионов  $\text{Na}^+$  в  $\text{Na}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  исследовано методом ЯМР на ядрах  $^{23}\text{Na}$  [10, 198]. На рисунке 5.4 показана скорость СРР  $^{23}\text{Na}$  на резонансной

частоте 23 МГц в зависимости от обратной температуры. Общие особенности поведения  $R_1$  для  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  напоминают особенности поведения для  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  вблизи температуры фазового перехода [173]. В этой точке  $R_1$  демонстрирует скачкообразное изменение, сопровождаемое изменением знака температурной зависимости. Такое поведение свидетельствует, что переход из упорядоченной фазы в разупорядоченную фазу сопровождается резким увеличением частоты прыжков,  $\tau_d^{-1}$ , ионов  $\text{Na}^+$ .

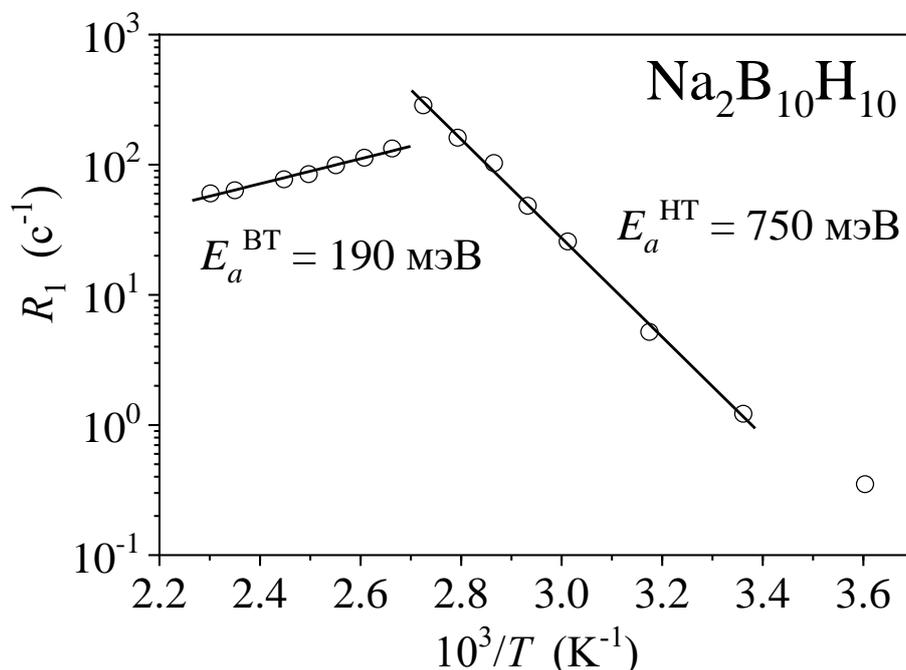


Рисунок 5.4 – Скорость СРР  $^{23}\text{Na}$  в зависимости от  $T^{-1}$  для  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ , измеренная на частоте 23 МГц. Сплошными линиями показаны аппроксимации экспериментальных данных соотношением Аррениуса для упорядоченной и неупорядоченной фазы.

Ожидаемый максимум  $R_1(T)$  «схлопывается», так как из-за резкого возрастания  $\tau_d^{-1}$  при фазовом переходе происходит перескок с НТ склона на ВТ склон пика  $R_1(T)$ . На НТ склоне  $R_1$  пропорциональна  $\tau_d^{-1}$ , а на ВТ склоне эта величина пропорциональна  $\tau_d$ . По этим двум наклонам мы получаем энергии активации для прыжков ионов  $\text{Na}^+$  в упорядоченной и неупорядоченной фазе 750(20) мэВ и 190(10) мэВ,

соответственно. Мы не можем надежно определить абсолютные значения  $\tau_d^{-1}$  из-за природы «схлопнутого» пика  $R_1(T)$ , однако экспериментальные данные позволяют нам сделать вывод, что частота перескоков ионов  $\text{Na}^+$  превосходит  $1.5 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$  как раз выше фазового перехода. Более того, очень малая ширина линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  (0.2 кГц ПШПВ), для разупорядоченной фазы (рисунок 5.5), указывает, что катионы  $\text{Na}^+$  диффундируют на большие расстояния.

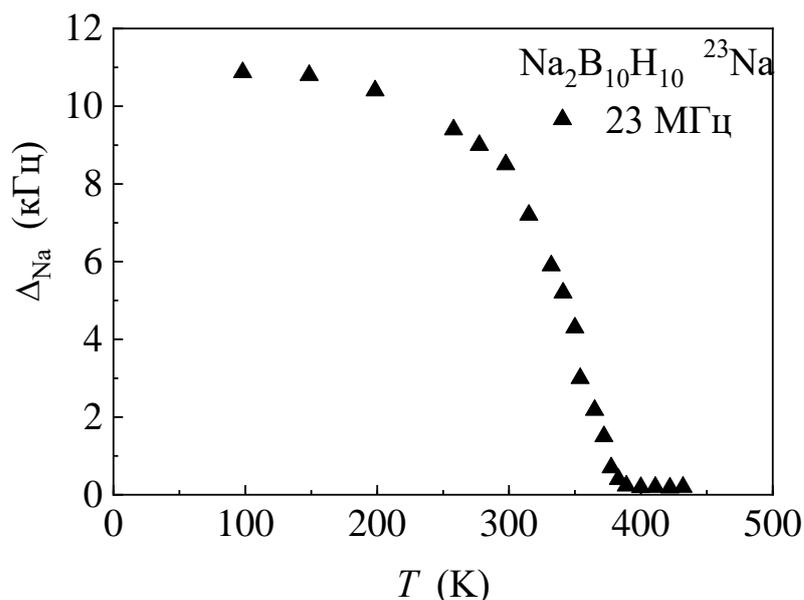


Рисунок 5.5 – Температурная зависимость ширины линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  (ПШПВ), измеренная на частоте 23 МГц, для  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ .

Для  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ , из-за медленного необратимого разложения после нагрева выше 550 К, нам не удалось надежно определить параметры, связанные с диффузией лития. Для этого соединения также зафиксировано диффузионное движение катиона на большие расстояния, так как в разупорядоченной фазе наблюдается сужение линии ЯМР  $^7\text{Li}$  до 0.2 кГц.

Далее рассмотрим соединение  $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ , которое сохраняет упорядоченную моноклинную структуру от температуры приблизительно 250 К до температуры 762 К. Для этой упорядоченной фазы с таким протяженным температурным диапазоном стабильности может быть индуцирована термически намного более высокая

подвижность аниона, что способствует полноценным исследованиям методами КУРН и ЯМР механических и энергетических деталей реориентационных движений аниона  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  внутри упорядоченной (моноклинной) структуры декагидроклозо-декабората щелочного металла, а не в разупорядоченной фазе. Условия приготовления этого соединения и параметры решетки представлены в работе [216].

На рисунке 5.6 представлены скорости СРР на протонах  $R_1^{\text{H}}$ , измеренные на резонансных частотах  $\omega/2\pi = 14, 28$  и  $90$  МГц, для  $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  в зависимости от обратной температуры [216].

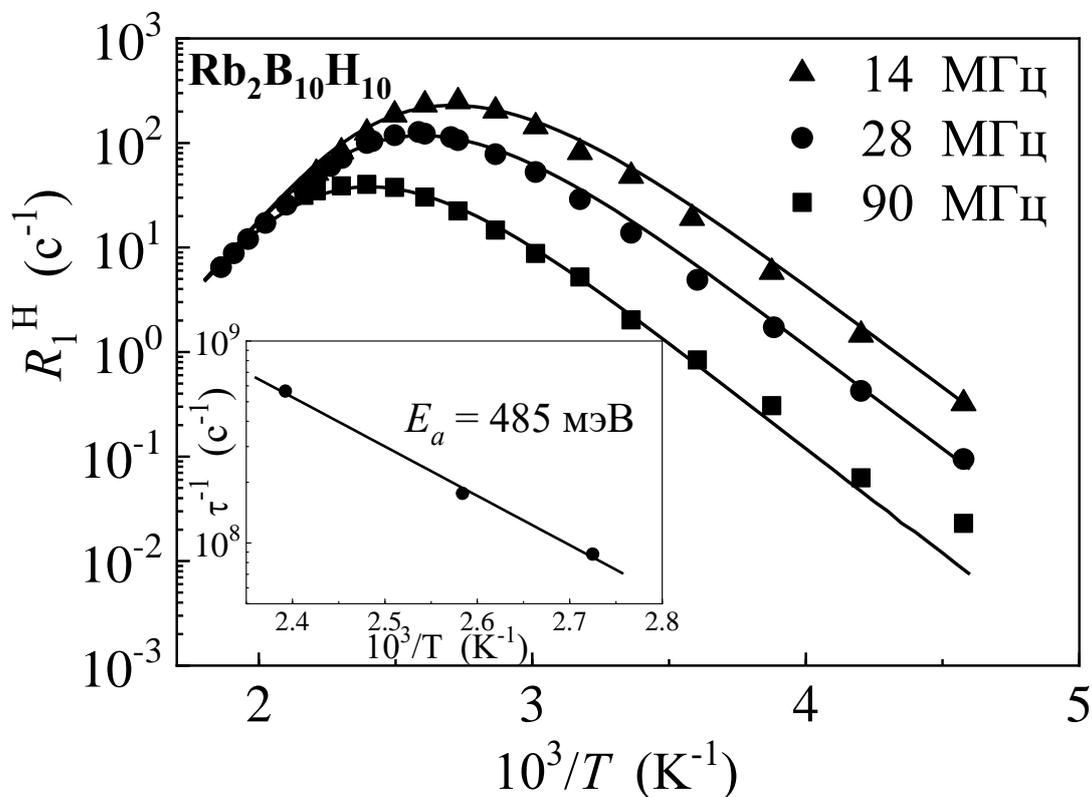


Рисунок 5.6 – Скорости СРР протона, измеренные на частотах 14, 28, 90 МГц, для  $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показана одновременная аппроксимация данных моделью с гауссовым распределением энергий активации в диапазоне температур 219–537 К. На вставке показан график Аррениуса частот перескоков  $\text{H}$ , полученных из максимумов  $R_1^{\text{H}}(T)$  на различных резонансных частотах.

Сравнение этих результатов с данными  $R_1^H(T)$  для ряда *квозо*-полиборатов [173, 183, 195] демонстрирует, что наблюдаемая скорость СРР протона для  $\text{Rb}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  определяется ядерным диполь-дипольным взаимодействием, модулированным реориентационным движением комплексных анионов. Ожидается, что температурная зависимость  $R_1^H$  проходит через максимум при температуре, при которой частота прыжков  $\tau^{-1}(T)$  реориентаций аниона становится приблизительно равной  $\omega$ . Таким образом, положение максимума  $R_1^H(T)$  может быть использовано для сравнения частоты прыжков в разных соединениях: для соединений с более быстрым движением пик  $R_1^H(T)$  должен наблюдаться при более низких температурах. В частности, при  $\omega/2\pi = 14$  МГц максимум  $R_1^H(T)$  для  $\text{Rb}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  наблюдается при 367 К, тогда как соответствующий максимум для  $\text{Rb}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  находится вблизи 417 К [173]. Следовательно, это означает, что частоты прыжков реориентаций аниона, наблюдаемые для  $\text{Rb}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ , выше, чем частоты, детектируемые в его аналоге на основе  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}$ . Еще мы обращаем внимание, что различие в структурах соединений и симметрии аниона для  $\text{Rb}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  и  $\text{Rb}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  не дают возможности сделать заключение относительно типов реориентаций только из данных  $R_1^H(T)$ , измеряемых для каждого случая. Общие особенности данных, представленных на рисунке 5.6, корректно описываются стандартной теорией [26], однако оказывается, что наблюдаемая частотная зависимость  $R_1^H$  при  $T < 300$  К отчасти слабее, чем предсказанная зависимость  $\omega^{-2}$  для низкотемпературного предела. Это может означать присутствие некоторого распределения частот перескоков Н [37]. Самый простой подход, который позволяет учесть эффекты распределения, основан на стандартной модели с гауссовым распределением энергий активации [81]. Соответствующие параметры движения включают среднюю энергию активации  $\bar{E}_a$ , ширину распределения (дисперсию)  $\Delta E_a$  и значение предэкспоненциального множителя  $\tau_0$ . Для  $\text{Rb}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  эти модельные параметры изменяются таким образом, чтобы найти наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных  $R_1^H(T)$  на трех резонансных частотах одновременно. На рисунке 5.6 сплошными линиями показана одновременная аппроксимация экспериментальных данных в диапазоне 219–537 К. Мы не наблюдали ка-

ких-либо сильных изменений в поведении скоростей СРР ниже 250 К. Это означает, что фазовый переход из моноклинной структуры в триклинную структуру между 250 и 210 К не приводит к какому-либо видимому влиянию на параметры реориентационного движения. В результате аппроксимации получены параметры движения:  $E_a = 522(7)$  мэВ,  $\Delta E_a = 49(5)$  мэВ и  $\tau_0 = 7.6(6) \times 10^{-16}$  с. Нужно отметить, что появление некоторого распределения частот перескоков может быть объяснено размещением анионов в слегка различном окружении из-за наличия дефектов или примесей, но, более вероятно, это распределение фиксирует дополнительный прыжковый процесс, неразрешенный в измерениях спин-решеточной релаксации. Действительно, если разница между двумя частотными масштабами прыжкового движения водорода относительно мала (приблизительно один порядок), то дополнительный прыжковый процесс может вносить вклад только в НТ склон единственного пика зависимости  $R_1^H(T)$ , не приводя к дополнительному пику. Похожее поведение  $R_1^H(T)$  было представлено для ряда гидридов фаз Лавеса, демонстрируя два частотных масштаба прыжкового движения H [215]. Для  $Rb_2V_{10}H_{10}$  мы не можем исключить других источников распределения частот перескоков, однако присутствие дополнительного прыжкового процесса должно быть главным фактором, определяющим наблюдаемые отклонения от стандартного поведения скоростей СРР протона.

Частоты перескоков водорода  $\tau^{-1}$  могут быть определены не только из аппроксимации температурных зависимостей  $R_1^H$ , но также из положений максимумов  $R_1^H(T)$  на разных резонансных частотах. Это можно рассматривать как «модельно-независимый» подход для оценки частот перескоков. Нужно отметить, что наличие гауссова распределения энергий активации не изменяет условий для максимумов  $R_1^H(T)$  [37]. В этом случае величины  $\tau^{-1}$  нужно рассматривать как самые вероятные значения. На вставке рисунка 5.6 представлен график Аррениуса частот перескоков H, полученный из положений максимумов  $R_1^H(T)$  на трех резонансных частотах. Энергия активации, полученная из этого графика, равняется 485(8) мэВ, что довольно близко к значению  $E_a$ , определенному выше из модельных аппроксимаций.

На рисунке 5.7 показана температурная зависимость ширины линии  $\Delta_H$  (ПШПВ) ЯМР  $^1\text{H}$ .

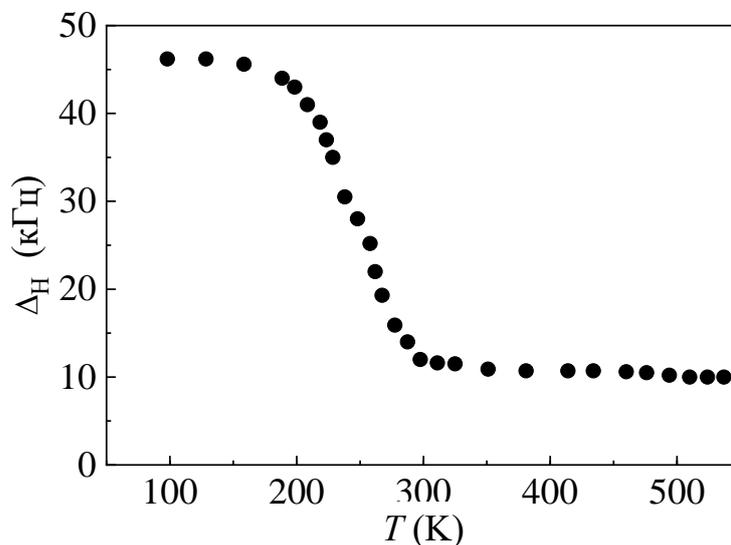


Рисунок 5.7 – Температурная зависимость ширины (ПШПВ) линии ЯМР  $^1\text{H}$ , измеренная на частоте 28 МГц для  $\text{Rb}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ .

Наблюдаемое поведение  $\Delta_H(T)$  для  $\text{Rb}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  характерно для соединений, демонстрирующих реориентационное движение, активированное температурой [117]. При низких температурах ( $T < 200$  К) ширина линии определяется статическими диполь-дипольными взаимодействиями между ядерными спинами. Второй момент «жесткой решетки» линии ЯМР  $^1\text{H}$ , вычисленный для триклинной структуры  $\text{Rb}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ , составляет  $2.03 \times 10^{10} \text{ с}^{-2}$ . Учитывая, что линия имеет гауссову форму, значение второго момента соответствует  $\Delta_H = 53.6$  кГц, что близко к экспериментальной величине ширины линии ( $\sim 46$  кГц). Нужно отметить, что вычисленный второй момент «жесткой решетки» определяется в основном «внутримолекулярным» вкладом  $^1\text{H}$ - $^{11}\text{B}$  (обусловленным взаимодействиями  $^1\text{H}$ - $^{11}\text{B}$  в пределах одной группы  $\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ ); этот вклад дает приблизительно 81% от общего второго момента. Значительное скачкообразное изменение  $\Delta_H$  на рисунке 5.7, связанное с движением

группы  $\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ , наблюдается около 235 К. Такое поведение означает, что в окрестности этой температуры частота реориентационного движения  $\tau^{-1}$  для  $\text{Rb}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  становится примерно равной ширине линии в «жесткой решетке» (в единицах круговой частоты). Грубая оценка  $\tau^{-1}$  на основе данных по сужению линии при температуре 235 К составляет  $\sim 10^5 \text{ с}^{-1}$ . Форма наблюдаемой «ступеньки»  $\Delta_{\text{H}}(T)$  напоминает вид, ожидаемый для сужения, обусловленного термически активированным движением; мы не обнаружили каких-либо резких изменений  $\Delta_{\text{H}}$ , связанных с переходом моноклинной структуры в триклинную структуру. Для сравнения, похожая «ступенька»  $\Delta_{\text{H}}(T)$  для  $\text{Rb}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  наблюдается при более высоких температурах (примерно 270 К) [173]. Это соответствует более медленному реориентационному движению в  $\text{Rb}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  в согласии с данными спин-решеточной релаксации (смотрите выше). При  $T > 350 \text{ К}$  ширина линии практически прекращает уменьшаться, достигнув нового плато. Эта особенность свидетельствует о том, что локальное движение водорода (такое как реориентационное движение) приводит только к частичному усреднению диполь-дипольных взаимодействий [117]. В принципе, величина VT плато  $\Delta_{\text{H}}$  должна зависеть от механизма реориентаций. Однако для таких сложных анионов, как  $\text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ , оценки, полученные на основе вычислений второго момента, могут рассматриваться только как грубые руководства для выбора реориентационных моделей. Как и для упорядоченной фазы  $\text{Na}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  [183], для упорядоченной моноклинной структуры  $\text{Rb}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  физически разумные реориентационные модели относятся только к  $90^\circ$  реориентациям вокруг оси симметрии аниона  $C_4$  и  $180^\circ$  переворотам (оси  $C_4$ ) с сопутствующими дополнительными  $45^\circ$  поворотами (см. рисунок 5.8). Используя выражения, полученные Dereppe [54], нами обнаружено, что вращение аниона  $\text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  вокруг оси  $C_4$  должно привести к уменьшению второго момента «внутримолекулярного» вклада Н-В на  $72\%$  по отношению к его величине в «жесткой решетке». Учитывая, что линия имеет гауссову форму, это уменьшение соответствует изменению ширины линии на  $53\%$ . Наблюдаемый скачок  $\Delta_{\text{H}}$  для  $\text{Rb}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$  на рисунке 5.7 значительно сильнее, что подтверждает присутствие дополнительного типа реориентации. Оцененный объединен-

ный эффект вращений вокруг оси  $C_4$  и  $180^\circ$  переворотов соответствует уменьшению на 88% «внутримолекулярного» вклада Н-В второго момента по отношению к его значению в «жесткой решетке». Такое уменьшение второго момента соответствует изменению на 65%  $\Delta_H$ , что примерно соизмеримо с  $\sim 75\%$  наблюдаемого падения  $\Delta_H$ .

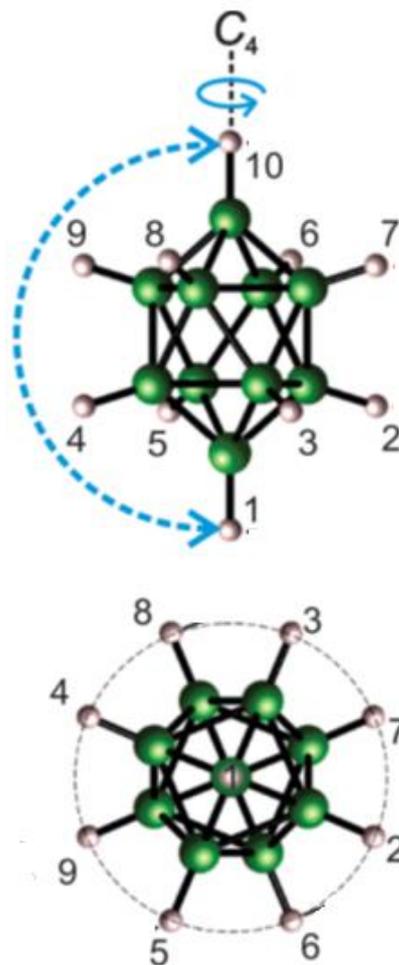


Рисунок 5.8 – Два вида анионов  $B_{10}H_{10}^{2-}$  со структурой двухшапочной квадратной антипризмы. Большие и малые сферы обозначают атомы В и Н, соответственно. Стрелки обозначают возможные реориентации аниона в упорядоченной структуре [216, 217].

Эти оценки демонстрируют, что поведение ширины линии ЯМР  $^1H$  для  $Rb_2B_{10}H_{10}$  определяется сложным механизмом реориентаций аниона, вероятно вовлекающий как вращения вокруг оси симметрии  $C_4$ , так и  $180^\circ$  перевороты.

Для более детального понимания природы реориентационных механизмов аниона выполнены серии взаимодополняющих измерений КУРН на  $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ . Энергии активации для реориентаций,  $E_a$ , получены из наклонов ( $-E_a/k_B$ ) линейных аппроксимаций данных КУРН по  $\ln(\tau_{i1}^{-1})$  от  $T^{-1}$  для  $T \geq 400$  К: 197(2) мэВ для более быстрых предполагаемых  $90^\circ$  реориентаций вокруг оси 4 порядка и для более медленных  $180^\circ$  переворотов 288(3) мэВ [216]. Ниже 400 К данные как КУРН, так и ЯМР подтверждают, что склоны становятся более крутыми (т.е. энергии активации увеличиваются), хотя нет свидетельства фазового перехода в этой области. Мы предполагаем, что более высокие барьеры в этой области возникают из-за усиленных пространственных эффектов, обусловленных уменьшением размера единичной решетки моноклинной структуры при понижении температуры. Данные ЯМР в основном соответствуют более медленной динамике ( $180^\circ$  перевороты аниона) между 367 и 418 К, тогда как КУРН может распознать оба динамических процесса. Данные КУРН для  $180^\circ$  переворотов перекрывают данные ЯМР в этой области, в основном подтверждая более крутой барьер 485 мэВ, определенный методом ЯМР при низких температурах.

## **5.2 Исследование реориентационного движения и диффузии натрия в твердых растворах со смешанными анионами $M_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ )**

### **5.2.1 Стабилизация суперионных проводящих структур твердых растворов со смешанными анионами**

В качестве исходных материалов были использованы неводные 1-карба-клозо-декабораты и карба-клозо-додекабораты лития и натрия ( $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ ,  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ ,  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  и  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ ). Особое замечание, так как существует два возможных изомера  $\text{CB}_9\text{H}_{10}^-$ , то 1-карба- относится к углероду, занимающему верхушечную позицию в анионе  $\text{CB}_9\text{H}_{10}^-$  со структурой двухшапочной квадратной антипризмы. Здесь считается, что  $\text{CB}_9\text{H}_{10}^-$  относится к изомеру 1- $\text{CB}_9\text{H}_{10}^-$ . Смешанные

фазы твердого раствора  $\text{Li}_2(\text{СВ}_9\text{Н}_{10})(\text{СВ}_{11}\text{Н}_{12})$  и  $\text{Na}_2(\text{СВ}_9\text{Н}_{10})(\text{СВ}_{11}\text{Н}_{12})$  были синтезированы в несколько этапов. Сначала было растворено эквимольное количество соответствующих чистых неводных компонент в воде, за которым последовало осаждение твердого раствора с помощью эвакуации при комнатной температуре избытка воды и в конце с помощью полного удаления какой-либо остающейся твердогоидратной воды путем эвакуации в вакууме в течение суток при 473 К.

Исследование рентгеновской дифракцией  $\text{Li}_2(\text{СВ}_9\text{Н}_{10})(\text{СВ}_{11}\text{Н}_{12})$  подтверждает образование двух в равной степени доминирующих разупорядоченных фаз: одна гексагональная (со слегка большей единичной ячейкой) подобно фазе, обнаруженной для исходного суперионного  $\text{LiСВ}_9\text{Н}_{10}$  выше  $\approx 350$  К [17], и другая фаза ГЦК (со слегка меньшей единичной ячейкой) как для фазы, обнаруженной для исходного суперионного  $\text{LiСВ}_{11}\text{Н}_{12}$  выше  $\approx 395$  К [16]. Различные фазы обусловлены либо разупорядоченными полиморфами с одинаковой энергией, что возможно для *клозо*-боратов [6, 16], либо неполной гомогенизацией, дающей две смешанные фракции, одна фракция – слегка обогащенная  $\text{СВ}_9\text{Н}_{10}$  (гексагональная) и другая – слегка обогащенная  $\text{СВ}_{11}\text{Н}_{12}$  (ГЦК). Более крупная гексагональная решетка соответствует замещению более крупными анионами  $\text{СВ}_{11}\text{Н}_{12}$  анионов  $\text{СВ}_9\text{Н}_{10}$  меньшего размера в разупорядоченной гексагональной структуре подобной  $\text{LiСВ}_9\text{Н}_{10}$ , а меньшая ГЦК решетка соответствует замещению меньшими анионами  $\text{СВ}_9\text{Н}_{10}$  более крупных анионов  $\text{СВ}_{11}\text{Н}_{12}$  в разупорядоченной ГЦК структуре подобной  $\text{LiСВ}_{11}\text{Н}_{12}$ . Кроме этого, показано, что присутствует очень малая доля третьей разупорядоченной фазы, которая похожа на дополнительный, гексагональный полиморф (h2), ранее наблюдаемый при 428 К для  $\text{NaСВ}_{11}\text{Н}_{12}$  [16]. Мы подчеркиваем, что эти различные гексагональные и разупорядоченные ГЦК структуры являются суперионными системами для аналогов с единственным анионом [16, 17].

Для  $\text{Na}_2(\text{СВ}_9\text{Н}_{10})(\text{СВ}_{11}\text{Н}_{12})$  исследование рентгеновской дифракцией подтверждает образование преобладающей разупорядоченной гексагональной фазы (но со слегка большей единичной ячейкой), подобной фазе, обнаруженной для исходного суперионного  $\text{NaСВ}_9\text{Н}_{10}$  выше  $\approx 310$  К, также присутствует минимальная фракция фазы ГЦК. Более крупная решетка снова соответствует замещению анионов

( $\text{CB}_9\text{H}_{10}$ ) большими анионами ( $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ ) в разупорядоченной гексагональной структуре, подобной  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ . Мы отмечаем, что относительно низкое рассеяние от подрешетки катионов (которая подобна жидкости) связано с разупорядочением катионов как Na, так и Li, и это не позволило определить распределение и занятие междоузельных позиций катиона из рентгенодифракционных данных. Для этого необходимы дополнительные нейтронодифракционные исследования с дейтерированными образцами, обогащенными  $^2\text{D}$ , которые в настоящее время отсутствуют.

Измерения ДСК для обеих смесей, проведенные в диапазоне температур от 200 К до 473 К в обоих направлениях, не продемонстрировали очевидных эндотермических или экзотермических фазовых переходов, отмечая, что разупорядоченные фазы твердого раствора остаются стабильными, по крайней мере, в этом интервале температур.

На рисунке 5.9 представлены результаты ЯМР измерения скоростей СРР  $^1\text{H}$ ,  $R_1^{\text{H}}$ , для  $\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  и  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  [18]. Для сравнения на этом рисунке содержатся результаты аппроксимации  $R_1^{\text{H}}(T)$  [195] для исходных соединений  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  и  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ , претерпевающие фазовые переходы первого рода вблизи 384 и 376 К, соответственно. Рисунок 5.9 свидетельствует о том, что смеси как на основе Li, так и на основе Na сохраняют высокие реориентационные подвижности вплоть до низких температур из-за подавления переходов в упорядоченные фазы. Действительно, максимум  $R_1^{\text{H}}(T)$  (соответствующий частоте перескока водорода  $\approx 10^8 \text{ c}^{-1}$ ) наблюдается вблизи 230 К для  $\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  и вблизи 220 К для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ . Для обеих смесей комнатная температура соответствует VT склону пика  $R_1^{\text{H}}(T)$  (предел быстрого движения) и грубая оценка частоты перескока H при 300 К дает значение  $10^{10} \text{ c}^{-1}$ . Следует отметить, что для обеих смесей VT склон пика скорости релаксации выглядит как продолжение склона для разупорядоченной фазы соответствующего соединения  $\text{M}\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ . Энергии активации для реориентационного движения, оцененные из VT склонов, равны 220 мэВ для  $\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  и 180 мэВ для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ , и эти значения близки к энергиям активации, определенным для разупорядоченных фаз как  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ , так и  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  (177 мэВ) [195]. Более того, по экспериментальным данным  $R_1^{\text{H}}(T)$  для

обеих смесей можно определить присутствие некоторых распределений частот перескоков Н. Характерными признаками таких распределений [37] являются: 1) значительно меньшие амплитуды пика  $R_1^H(T)$  для твердых растворов в сравнении с амплитудами для солей чистого компонента [195] и 2) более крутые ВТ склоны пиков  $R_1^H(T)$  в сравнении с НТ склонами (смотрите рисунок 5.9).

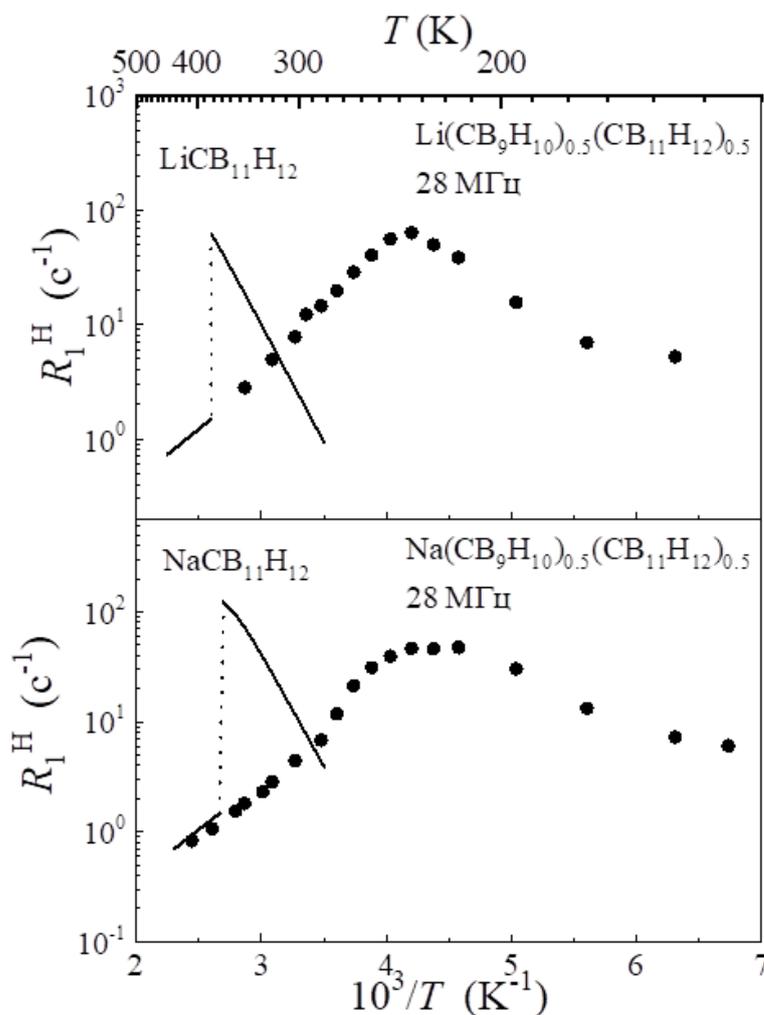


Рисунок 5.9 – Скорости СРР протона, измеренные на частоте 28 МГц, в зависимости от обратной температуры для  $\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  и  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ . Черными линиями показаны аппроксимации скоростей СРР протона на такой же частоте для  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  и  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  из ссылки [195], претерпевающие фазовые переходы первого рода вблизи 384 К и 376 К, соответственно.

Распределения частот реориентационного прыжка ожидаются, так как существует два типа анионов, и их разупорядоченные локальные окружения будут изменяться от одного аниона к другому. Для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  скорость СРР протона имеет одноэкспоненциальный вид во всем исследованном температурном диапазоне, однако для  $\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  ниже 270 К наблюдаются отклонения от одноэкспоненциальной релаксации. (В этом интервале температур на рисунке 5.9 показаны результаты одноэкспоненциальной аппроксимации). Эта особенность, вероятно, относится к сосуществованию двух разупорядоченных фаз (гексагональной и ГЦК).

Для зондирования подвижности катиона мы также записали спектры ЯМР  $^{23}\text{Na}$  в  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  и обнаружили экстремально узкую линию ЯМР  $^{23}\text{Na}$  (0.4 кГц ПШПВ) при комнатной температуре, отмечая быстрое диффузионное движение на большие расстояния катионов  $\text{Na}^+$  с частотами перескоков, превосходящими, по крайней мере,  $\approx 10^4 \text{ c}^{-1}$  (нижний предел из спектральных измерений ЯМР  $^{23}\text{Na}$ ).

### 5.2.2 Сравнение динамики анионов и катионов в твердом растворе со смешанными анионами $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$

В работе [18] было показано, что фазовый переход порядок-беспорядок подавляется в твердых растворах со смешанными анионами, объединяя приблизительно сферические (двадцатигранные) анионы, такие как  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  или  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ , и эллипсоидные анионы со структурой двухшапочной квадратной антипризмы, такие как  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  или  $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$  [8, 18, 218] (смотрите рисунок 5.10). Эти твердые растворы сохраняют разупорядоченное состояние с высокой ионной проводимостью вплоть до низких температур. Похожее поведение также обнаружено для твердого раствора со смешанными анионами,  $\text{Na}_{2-x}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_x(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{1-x}$ , объединяющего примерно сферические одновалентные  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$  и двухвалентные  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  анионы [219]. Подавление перехода порядок-беспорядок дает возможность сравнить движение анионов и катионов в одной суперионной системе.

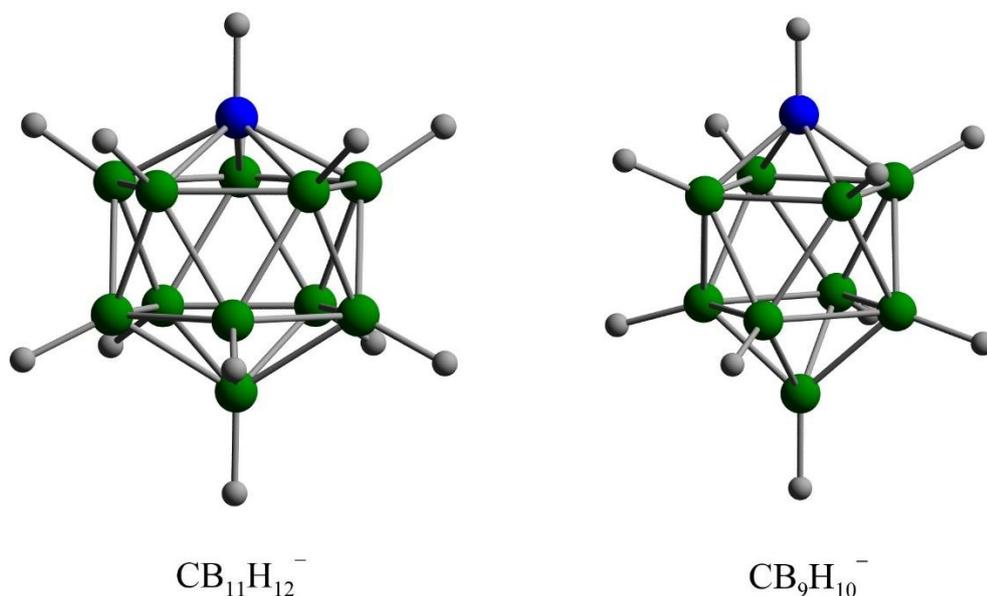


Рисунок 5.10 – Схематичный вид примерно сферических (двадцатигранных)  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$  и эллипсоидных  $\text{CB}_9\text{H}_{10}^-$  анионов со структурой двухшапочной квадратной антипризмы. Большие сферы: атомы бора, большие верхушечные сферы: атомы углерода и малые сферы: атомы Н. Соответствующие оси симметрии  $C_5$  и  $C_4$  ориентированы вертикально.

ЯМР измерения на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{23}\text{Na}$  спектров и скоростей СРР в широких температурных диапазонах [220, 221] позволяют сравнить параметры движения аниона и катиона в твердом растворе со смешанными анионами  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ , демонстрирующие самую высокую ионную проводимость при комнатной температуре ( $\sim 0.07$  См/см [18]) среди всех исследованных проводников с ионами Na. Нужно отметить, что результаты предварительных измерений скорости СРР  $^1\text{H}$  в  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  были представлены в нашей работе [18] на одной резонансной частоте и в ограниченном температурном диапазоне. Эти результаты были использованы в основном, чтобы проиллюстрировать подавление перехода порядок-беспорядок в системах твердых растворов со смешанными анионами. Измерений СРР на  $^{23}\text{Na}$  в таких системах до сих пор не представлено.

Приготовление образца твердого раствора  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  путем высушивания водного раствора эквимольных объемов  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  и  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  было

аналогично тому, что описано в ссылке [18]. Согласно рентгеновскому дифракционному анализу [18], основная фаза  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  имеет гексагональную плотноупакованную структуру с параметрами решетки  $a = 6.991(1) \text{ \AA}$  и  $c = 11.339(2) \text{ \AA}$ . Эта фаза изоморфна исходному суперионному соединению  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  выше  $\sim 310 \text{ K}$  [17], но имеет слегка больший размер элементарной ячейки. Более протяженные размеры ячейки для этого твердого раствора определяются замещением анионов  $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$  большими анионами  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$  в гексагональной разупорядоченной структуре подобной  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ . Присутствие следов второй фазы твердого раствора  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  ( $< 1 \text{ мол.}\%$ ) соответствует гранецентрированной кубической полиморфной упаковке аниона. Для ЯМР экспериментов образец был запаян в кварцевую трубку после дополнительного отжига в вакууме при температуре  $453 \text{ K}$  в течение 6 часов.

Эволюция спектров ЯМР протонов с температурой для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  показана на рисунке 5.11.

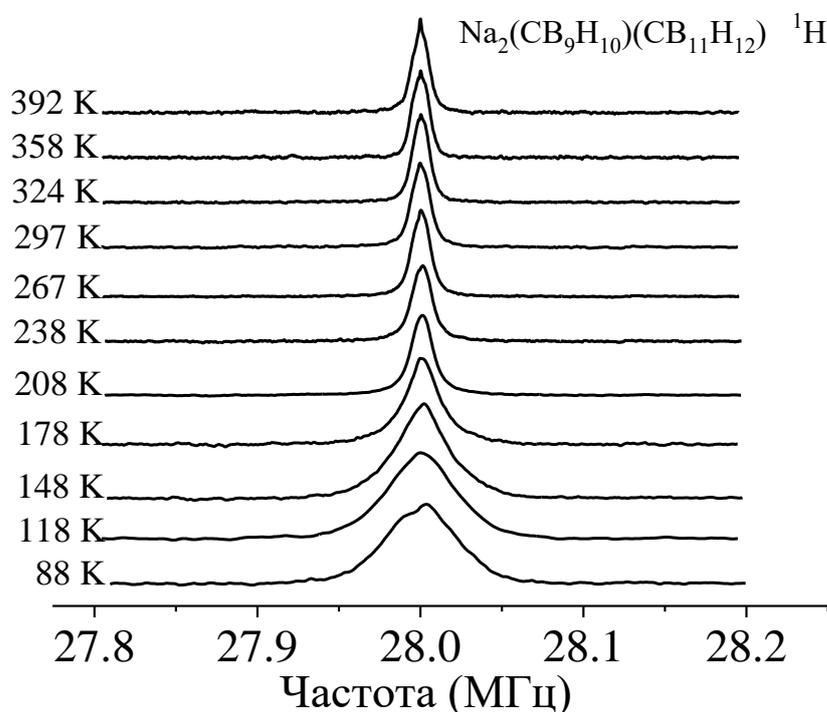


Рисунок 5.11 – Эволюция спектров ЯМР  $^1\text{H}$  с температурой на частоте  $28 \text{ МГц}$  для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ .

Видно, что как форма, так и ширина спектров ЯМР  $^1\text{H}$  зависит от температуры, и ширина линии уменьшается с повышением температуры. Такое поведение может быть отнесено к частичному усреднению диполь-дипольных взаимодействий спинов  $^1\text{H}$ , обусловленному реориентационным движением аниона. Ожидается, что подвижное сужение становится существенным при температуре, при которой частота перескоков  $\text{H}$   $\tau_{\text{H}}^{-1}(T)$  становится сравнимой с шириной линии «жесткой решетки»  $\Delta_{\text{HR}}$  [26]; для комплексных гидридов  $\Delta_{\text{HR}}$  имеет значение порядка  $10^4 - 10^5 \text{ c}^{-1}$ .

Температурная зависимость ширины спектра  $^1\text{H}$ ,  $\Delta_{\text{H}}$ , (полная ширина на половине высоты) показана на рисунке 5.12.

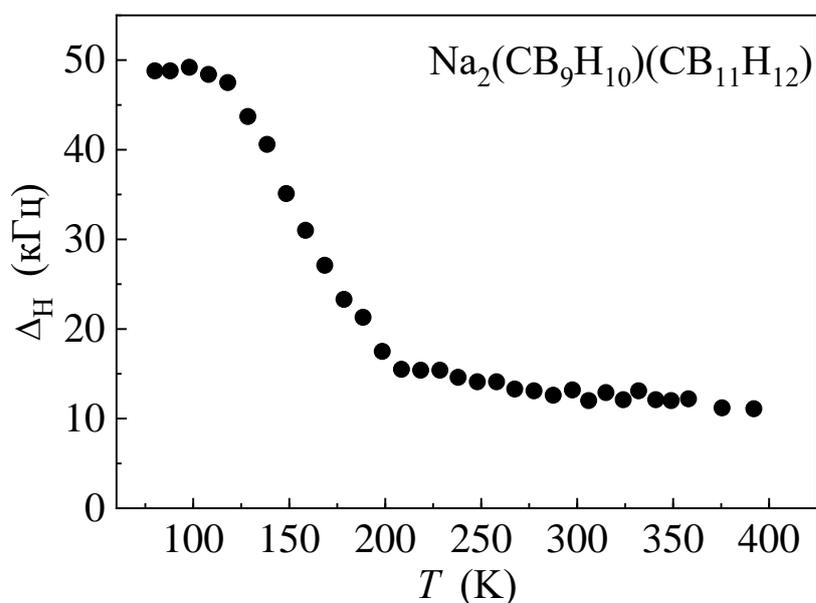


Рисунок 5.12 – Температурная зависимость ширины (ПШПВ) спектра ЯМР  $^1\text{H}$ , измеренная для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  на частоте 28 МГц.

При низких температурах ( $T < 110 \text{ K}$ ), ширина линии имеет приблизительно постоянное значение ( $\Delta_{\text{H}} \approx 49 \text{ кГц}$ ) и примерно равно соответствующим НТ значениям  $\Delta_{\text{H}}$  как для  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  ( $\sim 50 \text{ кГц}$ ) [183], так и для  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  ( $\sim 45 \text{ кГц}$ ) [195]. Однако начало подвижного сужения для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  происходит при значительно более низкой температуре ( $\sim 120 \text{ K}$ ), чем для  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  ( $\sim 160 \text{ K}$ ) [183] и для

$\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  ( $\sim 200$  К) [195]. Следовательно, реориентационное движение аниона в этом твердом растворе при низких температурах оказывается значительно более быстрым, чем в обеих исходных солях  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  и  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ ; это согласуется с фактом, что твердый раствор сохраняет разупорядоченное состояние вплоть до низких температур. При  $T > 300$  К ширина линии ЯМР на протонах для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  выходит на плато, близкое к значению 12 кГц. Такая величина плато характерна для реориентационного движения групп, содержащих водород [117]. В отличие от трансляционной диффузии на большие расстояния, которая приводит к полному усреднению диполь-дипольных взаимодействий  $^1\text{H}$  спинов, усреднение, обусловленное локальным (реориентационным) движением, является только частичным, даже в случае когда  $\tau_H^{-1} \gg 2\pi\Delta_{\text{HR}}$ . Обычно предполагается, что для этой области плато диполь-дипольные взаимодействия внутри реориентационных групп (внутримолекулярные взаимодействия) полностью усредняются, тогда как взаимодействия между спинами водорода на разных группах (межмолекулярные взаимодействия) не усредняются.

На рисунке 5.13 показана эволюция спектров ЯМР  $^{23}\text{Na}$  для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  в температурном интервале 98 – 435 К. Как можно увидеть из рисунка, спектр ЯМР  $^{23}\text{Na}$  демонстрирует сильное сужение при повышении температуры. Общие особенности поведения формы линии  $^{23}\text{Na}$  подобны тем, что наблюдаются для проводников с ионами натрия (смотрите, например, недавние результаты для соединения типа-NASICON,  $\text{Na}_{3.4}\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_{0.4}(\text{PO}_4)_{2.6}$  [222]). Нужно отметить, что ВТ ширина линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$   $\Delta_{\text{Na}}$  (полная ширина на половине высоты) в  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  намного меньше, чем ВТ ширина линии ЯМР  $^1\text{H}$   $\Delta_{\text{H}}$ . Действительно, наблюдаемое значение  $\Delta_{\text{Na}}$  при  $T > 300$  К составляет  $\sim 0.7$  кГц, тогда как величина  $\Delta_{\text{H}}$  в таком же температурном диапазоне приблизительно равна 12 кГц. Это означает, что в отличие от водорода, ионы натрия диффундируют на большие расстояния, что приводит к усреднению как диполь-дипольных взаимодействий, так и электрических квадрупольных взаимодействий ядер  $^{23}\text{Na}$ .

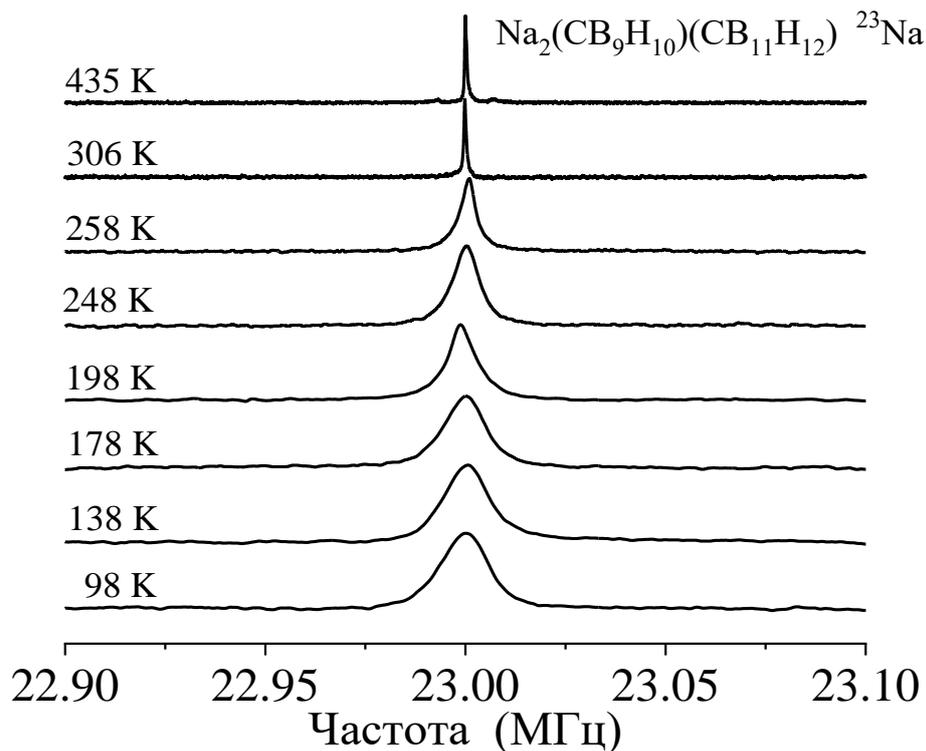


Рисунок 5.13 – Эволюция спектров ЯМР  $^{23}\text{Na}$  с температурой для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ .

Температурная зависимость ширины линии  $^{23}\text{Na}$  показана на рисунке 5.14. Как можно видеть из рисунка, зависимость  $\Delta_{\text{Na}}(T)$  демонстрирует две характерные «ступеньки», сужение линии, связанное с движением вблизи 180 К и 250 К. Такое поведение свидетельствует о наличии двух подвижных процессов, приводящих к сужению линии. Очевидно, что главная (ВТ) «ступенька» соответствует возбуждению диффузии  $\text{Na}^+$  на большие расстояния на частотной шкале приблизительно  $10^4 \text{ с}^{-1}$ . «Ступенька» вблизи 180 К требует дополнительного рассмотрения. Может эта слабая «ступенька» возникнуть из-за реориентационного движения аниона, модулируя диполь-дипольное взаимодействие  $^{23}\text{Na} - ^1\text{H}$ ? Этот механизм кажется вероятным, однако сравнение данных  $\Delta_{\text{Na}}(T)$  (рисунок 5.14) с поведением  $\Delta_{\text{H}}(T)$  (рисунок 5.12) указывает на то, что основные изменения в ширине линии протона происходят при значительно более низких температурах, чем слабая «ступенька» ширины линии  $^{23}\text{Na}$ . Вероятно, реориентационное движение аниона ответственно как

раз за постепенное уменьшение  $\Delta_{\text{Na}}$  в температурном диапазоне 100 – 180 К (рисунок 5.14).

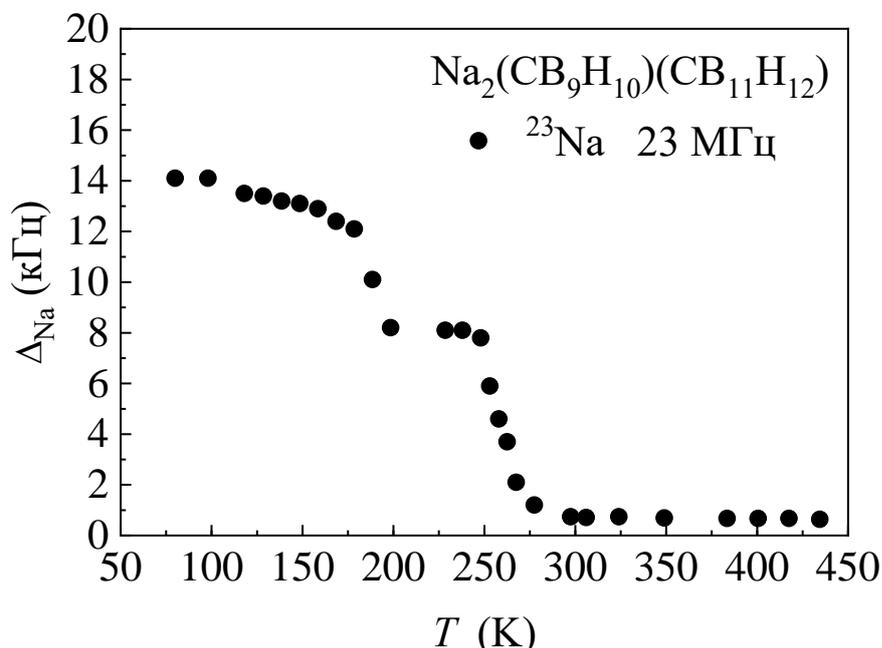


Рисунок 5.14 – Температурная зависимость ширины (ПШПВ) линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ .

Нужно также отметить, что не ожидается, чтобы реориентации аниона влияли на ГЭП на позициях  $^{23}\text{Na}$ , так как каждый реориентационный прыжок не изменяет конфигурацию заряда вокруг этих позиций. Однако если катионы  $\text{Na}^+$  начинают двигаться, то мы можем ожидать более сильное влияние на ширину линии  $^{23}\text{Na}$ . Для того чтобы обсуждать возможное происхождение двух частотных масштабов прыжкового движения  $\text{Na}^+$ , мы должны рассмотреть подрешетку частично заполненных позиций Na в  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ . В соответствии со структурными результатами [18], эта подрешетка представлена тетраэдрическими (Т) и октаэдрическими (О) междуузлиями гексагональной плотноупакованной решетки, смотрите рисунок 5.15.

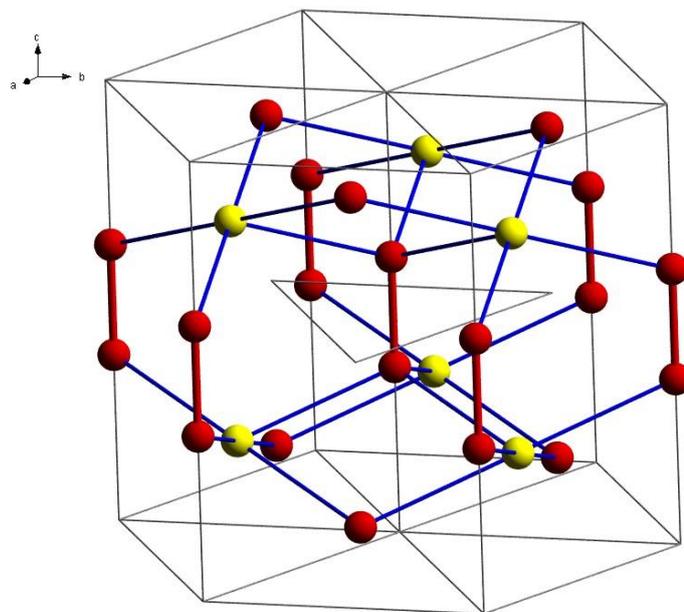


Рисунок 5.15 – Подрешетка частично заполненных позиций Na и возможные пути диффузии  $\text{Na}^+$  внутри гексагональной плотноупакованной элементарной ячейки  $\text{Na}(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ . Темные сферы: тетраэдрические позиции (Т), светлые сферы: октаэдрические позиции (О). Жирные вертикальные столбики соединяют близко расположенные пары Т позиций и тонкие столбики соединяют самые близкие соседние Т и О позиции.

Особенность этой подрешетки – существование близко расположенных пар Т-позиций вдоль  $c$  оси. Расстояние между Т-позициями в пределах такой пары ( $\sim 2.84 \text{ \AA}$ ) значительно меньше, чем расстояния между самыми ближними соседними Т и О позициями ( $\sim 4.28 \text{ \AA}$ ) или между Т-позициями, относящиеся к различным парам ( $\sim 4.93 \text{ \AA}$ ). Следовательно, ожидается, что прыжки  $\text{Na}^+$  внутри Т-Т пар (не вносящие вклад в диффузию на большие расстояния) имеют более высокие частоты, чем Т-О прыжки (ведущие к диффузии на большие расстояния). Разумно предположить, что такое локальное движение  $\text{Na}^+$  в пределах Т-Т пар ответственно за слабую «ступеньку»  $\Delta_{\text{Na}}(T)$  вблизи 180 К. Похожее локальное движение было ранее представлено для атомов Н, занимающих тетраэдрические междоузлия ГПУ скандия [223, 224, 225].

На рисунке 5.16 показано поведение скорости СРР протона  $R_1^H$  (измеренной на двух резонансных частотах  $\omega/2\pi$ ) и скорости СРР  $^{23}\text{Na}$   $R_1^{Na}$  в зависимости от обратной температуры. Видно, что как  $R_1^H(T)$ , так и  $R_1^{Na}(T)$  демонстрируют пики; однако эти пики сдвинуты по отношению друг к другу.

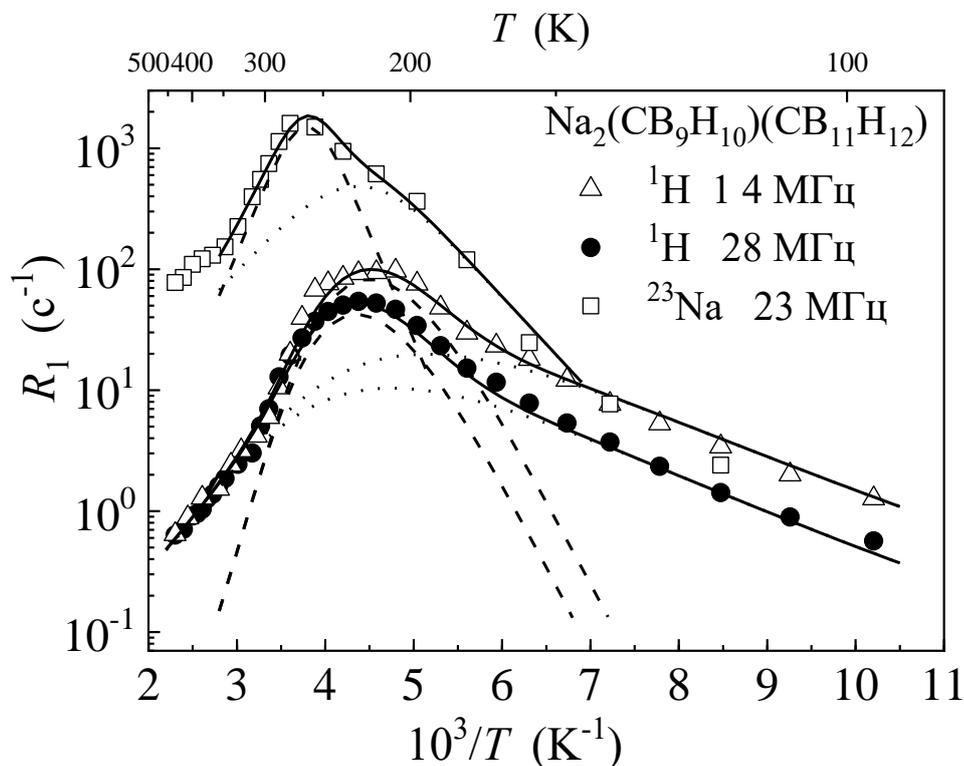


Рисунок 5.16 – Скорости СРР протона, измеренные на частотах 14 и 28 МГц, и скорости СРР  $^{23}\text{Na}$ , измеренные на частоте 23 МГц, в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показаны одновременная аппроксимация данных  $R_1^H(T)$  в диапазоне 98 – 435 К двухпиковой моделью с гауссовыми распределениями энергий активации; штриховыми и точечными линиями показаны вклады двух компонент. Сплошной линией показана аппроксимация данных  $R_1^{Na}(T)$  в интервале 138 – 349 К двухпиковой моделью; штриховые и точечные линии представляют вклады двух компонент.

Ожидается, что максимум скорости ядерной СРР происходит при температуре, при которой соответствующая частота атомного перескока становится приблизительно

равной резонансной частоте. Мы начнем с обсуждения поведения спин-решеточной релаксации протона, которая определяется диполь-дипольными взаимодействиями  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  и  $^1\text{H} - ^{11}\text{B}$ , модулированными реориентациями аниона. Согласно стандартной теории ядерной СРР [26], в пределе медленного движения ( $\omega\tau_H \gg 1$ )  $R_1^H$  должно быть пропорционально  $\omega^{-2}\tau_H^{-1}$ , и в пределе быстрого движения ( $\omega\tau_H \ll 1$ )  $R_1^H$  должно быть пропорционально  $\tau_H$  и не зависеть от частоты. Если температурная зависимость частоты перескока  $\tau_H^{-1}$  следует закону Аррениуса с энергией активации  $E_a$  для реориентационного движения, то ожидается, что график  $\ln R_1^H$  от  $T^{-1}$  будет линеен в пределах как медленного, так и быстрого движения с наклонами  $-E_a/k_B$  и  $E_a/k_B$ , соответственно. Как видно из рисунка 5.16, экспериментальные данные  $R_1^H(T)$  для  $\text{Na}_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_{10})(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_{12})$  демонстрируют сильные отклонения от предсказаний стандартной модели. В частности, существуют изменения в наклонах графика  $\ln R_1^H$  от  $T^{-1}$  как выше, так и ниже максимума скорости релаксации. Более того, наблюдаемая частотная зависимость  $R_1^H$  на НТ склоне пика скорости релаксации значительно слабее, чем предсказанная зависимость  $\omega^{-2}$ . Эти особенности подтверждают сосуществование, по крайней мере, двух реориентационных процессов с различными характерными частотами перескока  $\tau_{hi}^{-1}$  ( $i = 1, 2$ ) и с возможным распределением частот перескока [37] для каждого процесса. Для нашего разупорядоченного твердого раствора со смешанными анионами такое поведение можно ожидать, так как каждый анион может участвовать в различных типах реориентаций [183]; более того, существуют два типа анионов, и их локальные окружения изменяются от одного аниона к другому. Таким образом, для параметризации данных  $R_1^H(T)$  мы использовали самую простую двухпиковую модель, предполагая сосуществование двух прыжковых процессов, каждый из которых характеризуется гауссовым распределением энергий активации. Для этой модели наблюдаемая скорость СРР протона выражается как

$$R_1^H = \sum_{i=1}^2 R_{1i}^H, \quad (5.1)$$

$$R_{1i}^H = \int R_{1i}^H(E_{ai})G(E_{ai}, \bar{E}_{ai}, \Delta E_{ai})dE_{ai} \quad (5.2)$$

Где  $G(E_{ai}, \bar{E}_{ai}, \Delta E_{ai})$  – функция гауссова распределения, центрированная на  $\bar{E}_{ai}$  с дисперсией  $\Delta E_{ai}$ , и  $R_{1i}^H(E_{ai})$  определяется путем комбинирования стандартного выражения (1.39), которое связывает скорость спин-решеточной релаксации с  $\tau_{Hi}^{-1}$  и закон Аррениуса (1.34) для  $i$ -ого процесса. Параметрами модели являются средние энергии активации  $\bar{E}_{ai}$ , дисперсии  $\Delta E_{ai}$ , предэкспоненциальный множитель  $\tau_{H0i}$  в законе Аррениуса и коэффициенты амплитуды  $\Delta M_i$ , зависящие от силы флуктуирующих частей диполь-дипольных взаимодействий для каждого прыжкового процесса. Эти параметры изменяются, чтобы найти наилучшую аппроксимацию данных  $R_1^H(T)$  на двух резонансных частотах одновременно. Результаты одновременной аппроксимации в температурном диапазоне 98 – 435 К показаны сплошной линией на рисунке 5.16. Соответствующие параметры аппроксимации для более быстрого прыжкового процесса равны:  $\bar{E}_{a1} = 147(9)$  мэВ,  $\Delta E_{a1} = 31(5)$  мэВ,  $\tau_{H01} = 1.2(2) \times 10^{-12}$  с,  $\Delta M_1 = 1.0(2) \times 10^9$  с<sup>-2</sup> и для более медленного процесса:  $\bar{E}_{a2} = 430(40)$  мэВ,  $\Delta E_{a2} = 41(8)$  мэВ,  $\tau_{H02} = 1.6(3) \times 10^{-18}$  с,  $\Delta M_2 = 5.2(2) \times 10^9$  с<sup>-2</sup>. Природа двух реориентационных процессов не может быть определена однозначно из этих экспериментальных данных. Самая вероятная основная причина для двухпикового поведения связывается с сосуществованием двух типов реориентаций: более быстрые прыжки анионов вокруг оси  $C_4$  для  $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$  или оси  $C_5$  для  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$  (смотрите рисунок 5.10) и более медленные 180° переворачивания, перпендикулярные осям  $C_4$  или  $C_5$ . Эти два типа реориентаций согласуются с результатами КУРН для разупорядоченной фазы гексагонального  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  [185]. Сравним среднюю энергию активации  $\bar{E}_{a1}$ , которая определяет ВТ поведение  $R_1^H(T)$ , для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  с соответствующими энергиями активации для разупорядоченных фаз исходных соединений  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  и  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ . Значение  $\bar{E}_{a1} = 147(9)$  мэВ, определенное в настоящей работе, оказывается более низкое, чем ВТ энергии активации, полученные из ЯМР экспериментов (205 мэВ для  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  [183] и 177 мэВ для  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$

[195]), но выше значений, выведенных из КУРН экспериментов (130 мэВ для  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  [183] и 114 мэВ для  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  [203]).

Как отмечено выше, из-за фазовых переходов порядок-беспорядок для исходных соединений  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  [173],  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  [183],  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  [195] и  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  [183] обычный максимум скорости СРР  $^{23}\text{Na}$  не наблюдается. Появление максимума  $R_1^{\text{Na}}(T)$  для твердого раствора со смешанными анионами  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  (рисунок 5.16) позволяет нам сделать некоторые заключения, касающиеся диффузионной частоты перескоков  $\text{Na}^+$  и взаимодействий, ответственных за пик  $R_1^{\text{Na}}(T)$ . Во-первых, нужно отметить, что амплитуда пика  $R_1^{\text{Na}}(T)$  намного выше, чем амплитуда пика  $R_1^{\text{H}}(T)$  на сравнимых резонансных частотах (смотрите рисунок 5.16). Эта особенность свидетельствует, что наблюдаемая скорость СРР  $^{23}\text{Na}$  определяется в основном квадрупольным механизмом, связанным с флуктуациями ГЭП на позициях  $^{23}\text{Na}$ , так как диполь-дипольные взаимодействия между ядерными спинами слишком слабые, чтобы повысить релаксацию до таких значений. Однако, реориентации аниона не могут быть ответственны за преобладающий механизм квадрупольной релаксации, так как реориентационный скачок не изменяет конфигурацию заряда вокруг позиций  $^{23}\text{Na}$ . Это также подтверждается тем фактом, что наблюдаемая температурная зависимость  $R_1^{\text{Na}}(T)$  сильно отличается от  $R_1^{\text{H}}(T)$  (смотрите рисунок 5.16). С другой стороны, ожидается, что любой прыжок  $\text{Na}^+$  из одной позиции под решеткой катиона в другую изменит значение ГЭП и/или угол между основной осью тензора ГЭП и направлением магнитного поля, обеспечивая эффективный механизм квадрупольной релаксации. Нужно также отметить, что в некоторых системах характерные частоты флуктуаций ГЭП отличаются от частот прыжков диффундирующих атомов [226, 227]. Это может происходить в случае, когда локальная симметрия позиций, занятых диффундирующими ионами, является кубической, и флуктуации ГЭП возникают только от транзитного занятия некоторых соседних междоузлий другими диффундирующими ионами, которые приводят к незначи-

тельными эффектам трехчастичных корреляций [226, 227]. Однако для нашего твердого раствора локальная симметрия позиций  $\text{Na}^+$  ниже, чем кубическая симметрия, и можно ожидать, что частоты флуктуаций ГЭП равны частотам перескоков  $\text{Na}^+$ .

Самый простой подход, описания квадрупольного вклада, индуцированного движением, в скорость СРР основан на выражении

$$R_1^{\text{Na}} = \frac{M_Q}{\omega} \left[ \frac{y}{1+y^2} + \frac{4y}{1+4y^2} \right], \quad (5.3)$$

где  $y = \omega\tau_{\text{Na}}$ . Здесь амплитудный фактор  $M_Q$  пропорционален квадрату электрического квадрупольного момента  $^{23}\text{Na}$  и среднеквадратичной флуктуирующей части ГЭП на позициях  $^{23}\text{Na}$ , обусловленной диффузионными прыжками. Нужно отметить, что основные особенности зависимости этого квадрупольного вклада от  $\omega$  и  $\tau$  похожи на особенности диполь-дипольного вклада, индуцированного движением. В частности, максимум  $R_1^{\text{Na}}(T)$  должен происходить при температуре, при которой частота диффузионного перескока  $\tau_{\text{Na}}^{-1}$  становится приблизительно равна  $\omega$ . Так как максимум  $R_1^{\text{Na}}(T)$  наблюдается при более высоких температурах, чем максимум  $R_1^{\text{H}}(T)$  (смотрите рисунок 5.16), мы можем сделать вывод, что частота перескока катиона  $\tau_{\text{Na}}^{-1}$  значительно ниже, чем реориентационная частота аниона, по крайней мере, в области этих пиков. Более внимательное рассмотрение пика  $R_1^{\text{Na}}(T)$  на рисунке 5.16 выявляет наличие точки перегиба на НТ склоне этого пика; это свидетельствует о сосуществовании двух прыжковых процессов для ионов  $\text{Na}^+$  в согласии с данными по ширине линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$ .

Следовательно, для параметризации данных  $R_1^{\text{Na}}(T)$  в интервале 138 – 349 К мы использовали двухпиковую модель, предполагая сосуществование двух прыжковых процессов  $\text{Na}^+$  с частотами  $\tau_{\text{Na}j}^{-1}$  ( $j = 1, 2$ ); каждая из частот определяется собственным законом Аррениуса с индивидуальными предэкспоненциальными множителями и энергиями активации  $E_{aj}^d$  для диффузионного прыжка. Нужно отметить, что согласно обсуждению возможных диффузионных прыжков в подрешетке катиона (рисунок 5.15), только более медленный, из двух прыжковых процессов

$\text{Na}^+$ , дающий подъем в основной максимум  $R_1^{\text{Na}}(T)$ , относится к диффузии  $\text{Na}^+$  на большие расстояния. Сплошная линия на рисунке 5.16 показывает аппроксимацию экспериментальных данных  $R_1^{\text{Na}}(T)$  в диапазоне 138 – 349 К этой двухпиковой моделью; соответствующие параметры равны:  $E_{a1}^d = 156 (5)$  мэВ,  $\tau_{\text{Na}01} = 1.6 (1) \times 10^{-12}$  с,  $M_{Q1} = 5.3 (1) \times 10^{10}$  с<sup>-2</sup> для более быстрого (локального) прыжкового процесса и  $E_{a2}^d = 353 (11)$  мэВ,  $\tau_{\text{Na}02} = 8.8 (3) \times 10^{-16}$  с,  $M_{Q2} = 1.4 (1) \times 10^{11}$  с<sup>-2</sup> для более медленного прыжкового процесса, связанного с диффузией на большие расстояния. Отметим, что значение  $E_{a2}^d$ , найденное из аппроксимации, очень близко к энергии активации, полученной из измерений проводимости для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  при  $T < 300$  К (348 (2) мэВ [18]). Пренебрегая какими-либо корреляциями для диффузионных прыжков, коэффициент трековой диффузии для ионов  $\text{Na}^+$  можно оценить как  $D = L^2 \tau_{\text{Na}2}^{-1} / 6$ , где  $L$  – длина прыжка. Частота диффузионного прыжка, оцененная при температуре максимума  $R_1^{\text{Na}}(T)$ , равна  $\tau_{\text{Na}2}^{-1}(263 \text{ К}) \approx 2.0 \times 10^8$  с<sup>-1</sup>. Используя расстояние 4.28 Å между самыми ближайшими соседними Т и О позициями как длину прыжка, мы получаем  $D(263 \text{ К}) \approx 6.1 \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Отметим, что это значение достаточно высокое; например, для Na ионного проводника  $\text{Na}_{3.4}\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_{0.4}(\text{PO}_4)_{2.6}$  типа NASICON, сравнимое значение  $D$  достигается только при 350 К [222]. Значение коэффициента трековой диффузии может быть использовано для оценки ионной проводимости  $\sigma$  из уравнения Эйнштейна-Нернста  $\sigma = \frac{nD(Ze)^2}{k_B T}$ , где  $n$  – это число носителей заряда на единичный объем и  $Ze$  – это электрический заряд носителя. Используя параметры решетки  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  [18], мы находим  $n = 4.17 \times 10^{21}$  см<sup>-3</sup> и  $\sigma(263 \text{ К}) = 1.8 \times 10^{-3}$  См/см. Ионная проводимость  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  вблизи 263 К ( $\sim 1.5 \times 10^{-2}$  См/см [18]) на порядок величины больше, чем эта оценка. Следовательно, можно сделать вывод, что наш простой подход недооценивает коэффициент диффузии  $\text{Na}^+$ , более вероятно, из-за недооценки  $L$ . Это может быть связано со сложной природой диффузионного движения  $\text{Na}^+$  в

$\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ , где быстрые локальные прыжки внутри близко расположенных Т позиций сосуществуют с более медленными прыжками между Т и О позициями. Похожие эффекты были обнаружены для диффузии водорода в гидридах фаз Лавеса, где диффузионный путь включает быстрые локальные прыжки Н внутри шестиугольников, образованных тетраэдрическими междоузлиями, и более медленные прыжки Н из одного такого шестиугольника в другой [215, 228, 229]. В случае диффузии Н в гидридах фаз Лавеса было доказано, что во временной шкале более медленного процесса, ответственного за диффузию на большие расстояния, эффективная длина прыжка значительно больше, чем расстояние между самыми близкими позициями на соседних шестиугольниках [215, 228, 229]. Другая возможная причина недооценки  $D$  может быть связана с корреляциями между прыжками различных катионов и соседним большим анионом. Действительно, согласно результатам вычислений из первых принципов, для  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  и  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  [230] и для  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  и  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  [203] катионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ , окружающие единственный анион  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  или  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ , имеют некоторые энергетически предпочтительные угловые конфигурации; следовательно, ожидается, что вращение аниона способствует прыжкам некоторых катионов. Похожие механизмы, предполагающие связь между вращением аниона и подвижностью катиона, ранее обсуждались для некоторых других классов суперионных проводников [121, 122, 231].

Возвращаясь к рисунку 5.16, мы наблюдаем значительное изменение в наклоне данных по  $R_1^{\text{Na}}(T)$  выше 350 К. Это изменение не описывается моделью, использованной выше для аппроксимации данных  $R_1^{\text{Na}}(T)$ . Такое поведение подтверждает изменение энергии активации диффузии  $\text{Na}^+$  при высоких температурах. Это может быть связано с некоторыми изменениями в механизме диффузии, ведущими к понижению энергетических барьеров для прыжков  $\text{Na}^+$ . Нужно отметить, что похожее изменение энергии активации было также представлено для ионной проводимости  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  [18], но при более низких температурах. Энергия активации прыжков  $\text{Na}^+$ , оцененная из наклона данных по  $R_1^{\text{Na}}(T)$  выше 350 К составляет 135(8) мэВ.

Для того чтобы однозначно сравнить частоты диффузионных перескоков  $\text{Na}^+$  и реориентационных перескоков аниона в  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ , мы должны выбрать некоторую определенную температуру. Так как частоты перескоков надежно определяются вблизи соответствующих максимумов скорости СРР, то разумно выбрать температуру вблизи этих максимумов. Используя аппроксимации данных  $R_1^{\text{Na}}(T)$  и  $R_1^{\text{H}}(T)$  при  $T = 273 \text{ К}$  (т.е. близко к температуре максимума  $R_1^{\text{Na}}(T)$ ), мы получаем:  $\tau_{\text{Na}2}^{-1}(273 \text{ К}) = 3.5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$  и средние частоты перескоков аниона  $\tau_{\text{H}1}^{-1}(273 \text{ К}) = 1.6 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$  и  $\tau_{\text{H}2}^{-1}(273 \text{ К}) = 6.9 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Эти частоты перескоков Н полностью согласуются со значениями, которые определены из упругого рассеяния нейтронов для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  [18]. Настоящие результаты показывают, что при температуре 273 К частоты реориентационных перескоков аниона выше, чем частоты диффузионных перескоков катиона. Однако разница между соответствующими частотными масштабами не слишком большая и результаты в основном согласуются с идеей [203, 231], что динамика аниона может вносить вклад в размытие энергетической картины для перескоков катиона.

### 5.3 Сравнение динамики анионов и катионов в системах на основе клозо-боратов $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$

Энергии активации как для реориентаций анионов, так и для диффузии катионов, полученные из наших измерений [10, 17, 18, 183, 198, 216, 220] для  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ ,  $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ,  $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ,  $\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  и  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ , представлены в таблице 5.2. В таблице указаны температурные диапазоны, используемые для аппроксимации соответствующих данных. Для соединения  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  энергии активации в НТ и ВТ фазах не представлены из-за нестабильности этого борогидрида.

Таблица 5.2. Энергии активации реориентаций анионов и диффузии катионов в  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ ,  $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ,  $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ,  $\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  и  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ , полученные из измерений методом ЯМР и КУРН<sup>a</sup>

Соединение	Энергии активации $E_a$ реориентаций анионов (мэВ)	Температурный диапазон для аппроксимации $E_a$ (К)	Энергии активации $E_a^d$ диффузии катиона (мэВ)	Температурный диапазон для аппроксимации $E_a^d$ (К)	Ссылки
$\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ , НТ фаза	234	179–278	-	-	[183]
$\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ , НТ фаза	302	258–332	-	-	[183]
$\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ , НТ фаза	-	-	750 (20)	300–370	[10]
$\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ , ВТ фаза	205 (9)	287–376	153 (7)	293–401	[183,17]
$\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$ , ВТ фаза	299 (7)	349–418	55 (9)	358–418	[183, 17]
$\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ , ВТ фаза	180(30), 224(10)	370–430	190 (10)	370–430	[183]
$\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	522 (7), 485(8)	219–537	-	-	[216]
	197 (2), 288 (3)	>400	-	-	[216]
$\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$	220	250–350	-	-	[18]
$\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$	180	300–390	-	-	[18]
	147 (9), 430(40)	98–435	353(11)	138–349	[220]
			135(8)	>350	

<sup>a</sup> в скобках указана неопределенность в последней цифре.

Энергию активации, связанную с перескоками аниона вокруг оси четвертого порядка  $C_4$  в  $Rb_2B_{10}H_{10}$ , можно сравнить с энергиями активации в  $Na_2B_{10}H_{10}$  и с подобными соединениями  $LiCB_9H_{10}$  и  $NaCB_9H_{10}$ , у которых анионы  $1-CB_9H_{10}^-$  имеют структуру двухшапочных квадратных антипризм, идентичным по форме анионам  $B_{10}H_{10}^{2-}$ . Главное отличие анионов  $1-CB_9H_{10}^-$  и  $B_{10}H_{10}^{2-}$  – замещение бора углеродом в первом анионе на одной из верхушечной позиции. Это приводит к изменению молекулярной симметрии из  $D_{4d}$  в  $C_{4v}$  и заряда от  $-2$  до  $-1$ . В упорядоченной кристаллографической фазе каждый анион  $1-CB_9H_{10}^-$  обладает одной предпочтительной ориентацией в пределах упорядоченной решетки из-за поляризационной природы заместителя углерода по отношению к окружающим катионам. В связи с этим, такая симметрия не позволяет совершить  $180^\circ$  ортогональные перевороты оси  $C_4$  и анион может только реориентироваться вокруг его оси четвертого порядка.

Для упорядоченных соединений  $LiCB_9H_{10}$  и  $NaCB_9H_{10}$  из анализа данных ЯМР получены энергии активации реориентационного движения аниона 302 мэВ и 234 мэВ, соответственно [183, 198], которые имеют более высокие значения, чем для  $Rb_2B_{10}H_{10}$  – 197 мэВ [218] (при температуре выше 400 К, данные КУРН), и это следует ожидаемой тенденции понижения барьеров по мере увеличения размера катиона и объема единичной ячейки. Это не будет совершенное сравнение, так как соединения  $M_2B_{10}H_{10}$  имеют в два раза больше катионов на анион, чем соединения  $M-1-CB_9H_{10}$ . Можно предположить, что более многочисленные катионы в первом соединении будут больше препятствовать реориентациям и трансляциям, чем в соединениях  $M-1-CB_9H_{10}$ . Для решения этого вопроса желательно провести сравнительные КУРН и ЯМР исследования упорядоченной фазы  $Rb-1-CB_9H_{10}$ . Энергия активации диффузии лития в борогидриде  $LiCB_9H_{10}$  составляет  $55 \pm 9$  мэВ, что примерно в три раза меньше, чем  $E_a$  диффузии натрия в разупорядоченных фазах  $NaCB_9H_{10}$  и  $Na_2B_{10}H_{10}$ , что может быть объяснено меньшим на 25% ионным радиусом  $Li^+$  в сравнении с радиусом  $Na^+$ .

Для монокарба-клозо-декаборатных солей  $M_2(CB_9H_{10})(CB_{11}H_{12})$  ( $M = Li, Na$ ) энергии реориентаций анионов близки к энергиям активации реориентаций анио-

нов в разупорядоченной ВТ фазе  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  и  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ . Из-за подавления переходов в упорядоченные фазы соли как на основе Li, так и на основе Na сохраняют высокие реориентационные подвижности вплоть до низких температур. Энергия активации диффузии  $\text{Na}^+$  в соединении  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  характеризуется несколькими значениями, и при температуре выше 350 К составляет 135(8) мэВ, что сравнимо с энергией активации для ВТ фазы  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  [195].

#### 5.4 Выводы

Взаимодополняющие методы ЯМР и КУРН были использованы, чтобы исследовать параметры и механизмы реориентаций комплексных анионов в  $M_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}$ ) в широком температурном диапазоне. Согласно измерениям скорости спин-решеточной релаксации на  $^1\text{H}$ , переходы из упорядоченной в разупорядоченную фазу (вблизи 287 К, 340 К и 370 К для  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$ ,  $\text{LiCB}_9\text{H}_{10}$  и  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ , соответственно) сопровождаются увеличением частоты реориентационного перескока аниона примерно на два порядка величины. Для  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  интерпретация данных как ЯМР, так и КУРН остается проблематичной, так как это соединение начинает разлагаться выше 560 К. Для соединения  $\text{NaCB}_9\text{H}_{10}$  кроме самой высокой подвижности аниона наблюдается самая высокая ионная проводимость в интервале 300 – 400 К, что согласуется с концепцией, что высокая ориентационная подвижность аниона может способствовать повышению ионной проводимости через кооперативный динамический эффект.

Динамическое поведение аниона  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  в упорядоченной моноклинной фазе  $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  исследовано методами КУРН и ЯМР в широком температурном диапазоне стабильности от температур ниже окружающей среды до 680 К, подтверждая существование двух типов ожидаемых реориентационных движений, которые возможны для молекулярной симметрии аниона  $D_{4d}$ , т.е. более быстрые реориентационные прыжки на  $90^\circ$  вокруг оси симметрии  $C_4$  аниона и на порядок величины более медленные ортогональные перевороты на  $180^\circ$  этой оси.

В твердых растворах со смешанными анионами  $M_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) фазовый переход порядок–беспорядок подавляется. Энергия активации реориентационного движения анионов для  $\text{Li}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  равна 220 мэВ и для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  – 180 мэВ, которые близки к энергиям активации, определенным для разупорядоченных фаз  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  и  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$  (177 мэВ).

Анализ температурных зависимостей спектров ЯМР  $^{23}\text{Na}$  и скоростей СРР в твердом растворе со смешанными анионами  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  показал, что диффузионное движение ионов натрия в этой системе может быть описано как быстрым локальным движением внутри пар тетраэдрических междуузлий гексагональной плотноупакованной решетки, сформированных большими анионами, так и более медленным прыжковым процессом через октаэдрические позиции, ведущим к диффузии на большие расстояния. Ниже 350 К, более медленный прыжковый процесс  $\text{Na}^+$  характеризуется энергией активации 353(11) мэВ, и соответствующая частота перескоков достигает  $\sim 3 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$  вблизи 273 К. Результаты измерений СРР на протонах для  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  свидетельствуют о сосуществовании, по крайней мере, двух реориентационных прыжковых процессов аниона. Обнаружено, что оба реориентационных процесса более быстрые, чем прыжковый процесс  $\text{Na}^+$ , ответственный за диффузию на большие расстояния. В частности, соответствующие частоты достигают  $\sim 2 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$  и  $\sim 7 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$  вблизи 273 К. Эти результаты поддерживают идею, что движения аниона могут вносить вклад в понижение энергетических барьеров для перескоков катиона.

Основные результаты, приведенные в Главе 5, опубликованы в работах [18, 216, 220, 221].

## Заключение

В настоящей работе представлены результаты систематического исследования диффузии катионов, реориентации анионов и фазовых переходов в борогидридах щелочных, щелочноземельных металлов, а также в борогидридах с частично замещенным анионом  $\text{BH}_4$  галоидами и амидами, в борогидридах щелочных металлов с анионом  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ,  $\text{CB}_9\text{H}_{10}$ ,  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$  и со смешанными анионами  $(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ . В качестве основного экспериментального метода использован ядерный магнитный резонанс. Основные результаты работы можно суммировать в следующем виде.

1. Методом ЯМР определено, что в низкотемпературной фазе  $\text{LiBH}_4$  сосуществуют два типа вращательного движения тетраэдров  $\text{BH}_4$ , а в высокотемпературной фазе обнаружена высокая ионная проводимость лития и диффузия всего комплекса  $\text{BH}_4$ . Исследование реориентационного движения в борогидридах щелочноземельных металлов ( $\text{Mg}$ ) с различными кристаллическими модификациями и борогидрида иттрия позволило определить сосуществование нескольких прыжковых процессов групп  $\text{BH}_4$  с сильно различающимися энергиями активации. Учитывая приблизительно линейную конфигурацию каждой группы  $\text{BH}_4$  двумя атомами металла, эти прыжковые процессы можно связать с реориентациями вокруг неэквивалентных осей. Обнаружено, что реориентационное движение в  $\beta$ -фазе  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  значительно быстрее, чем в других исследованных фазах борогидрида магния.

2. Установлено, что частичное замещение анионов  $[\text{BH}_4]^-$  в борогидридах щелочных металлов анионами галогенов и амидов способствует подавлению фазовых переходов и изменению частоты реориентационного движения групп  $\text{BH}_4$  и частоты диффузионных перескоков катионов в зависимости от размеров и концентрации замещающих анионов. Для соединения  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  обнаружено, что диффузия ионов лития и один из типов реориентаций группы  $\text{BH}_4$  происходят на одной частотной шкале. Такой результат предполагает, что эти два типа движения могут

быть скоррелированы таким образом, что некоторые реориентации  $\text{BH}_4$  способствуют перескокам иона Li.

3. Установлено, что для кубических *клозо*-боратов щелочных металлов с анионом  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  частоты реориентационных перескоков анионов увеличиваются с увеличением радиуса катиона. Обнаружено, что структурные фазовые переходы типа порядок-беспорядок в *клозо*-борате  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  сопровождаются увеличением частоты реориентаций комплексных анионов и ускорением трансляционной диффузии катионов. Замещение одного атома бора атомом углерода в комплексных анионах  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  приводит к понижению температуры фазовых переходов порядок-беспорядок до значений близких к комнатной температуре.

4. Установлено, что для борогидридов щелочных металлов с анионом  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  частоты реориентационных перескоков анионов увеличиваются при переходе из упорядоченной в разупорядоченную фазу. Установлено, что в твердых растворах со смешанными анионами  $M_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) фазовый переход порядок-беспорядок подавляется. В твердом растворе со смешанными анионами  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  диффузия катионов описывается двумя прыжковыми процессами: быстрым локальным движением внутри пар тетраэдрических междоузлий ГПУ решетки, сформированных большими анионами, и более медленным прыжковым процессом через октаэдрические позиции. Твердые растворы со смешанными анионами  $(\text{CB}_9\text{H}_{10})^-$  и  $(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})^-$  в настоящее время рассматриваются как перспективные суперионные проводники для использования их в качестве твердых электролитов в электрохимических источниках тока.

## Благодарности

*Я выражаю искреннюю благодарность коллегам лаборатории кинетических явлений: Алексашину Борису Алексеевичу, Танкееву Анатолию Петровичу, Верховскому Станиславу Владиславовичу, Михалеву Константину Николаевичу, Герасценко Александру Павловичу, Бузлукову Антону Леонидовичу, Скорюнову Роману Валерьевичу, Бабановой Ольге Анатольевне и также всем сотрудникам лаборатории, которые способствовали выполнению этой работы.*

*Хочу поблагодарить зарубежных коллег, которые приготовили и аттестовали уникальные образцы: Филинчука Я., Йенсена Т., Ремхова А., Оримо С., Юдовика Т.*

*Выражаю глубокую сердечную благодарность моему учителю Скрипову Александру Владимировичу.*

*Хочется поблагодарить семью за постоянное внимание и поддержку в работе.*

**Список работ автора**

- A1. Nuclear Magnetic Resonance Study of the Rotational Motion and the Phase Transition in  $\text{LiBH}_4$  / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, Y. Filinchuk, D. Chernyshov // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – P. 18701–18705.
- A2. Nuclear magnetic resonance study of Li and H diffusion in the high-temperature solid phase of  $\text{LiBH}_4$  / A.V. Soloninin, A.V. Skripov, A.L. Buzlukov, A.P. Stepanov // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – V. 182. – P. 2357–2361.
- A3. Солонинин, А.В. Подвижность анионов и диффузия катионов в борогидридах щелочных металлов / А.В. Солонинин // *Физика Металлов и Металловедение*. – 2019. – Т. 120. – С. 44–52.
- A4. Pressure-Collapsed Amorphous  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ : An Ultradense Complex Hydride Showing a Reversible Transition to the Porous Framework / V. Ban, A.V. Soloninin, A.V. Skripov, J. Hadermann, A. Abakumov, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 23402–23408.
- A5. Nuclear magnetic resonance study of hydrogen dynamics in  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$  / A.V. Soloninin, A.V. Skripov, Y. Yan, A. Remhof // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 555. – P. 209–212.
- A6. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Reorientational Motion and Li Diffusion in  $\text{LiBH}_4$ – $\text{LiI}$  Solid Solutions. / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, L.H. Rude, T.R. Jensen, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 26177–26184.
- A7. Nuclear Magnetic Resonance Studies of  $\text{BH}_4$  Reorientations and Li Diffusion in  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, M.B. Ley, T.R. Jensen, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 14965–14972.
- A8. NMR Study of the Dynamical Properties of  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  and  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$  / A.V. Soloninin, O.A. Babanova, R.V. Skoryunov, A.V. Skripov, J.B. Grinderslev, T.R. Jensen // *Applied Magnetic Resonance* – 2021. – V. 52. – P. 595–606.

- A9 Nuclear magnetic resonance study of hydrogen dynamics in  $\text{Al}(\text{BH}_4)_4$ -based hyper-salts  $\text{M}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) / O.A. Babanova, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, I. Dovgaliuk, A.V. Skripov // *Journal of Alloys and Compounds*– 2018. – V. 745. – P. 179–186.
- A10. Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in the Mixed Borohydride–Amide  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  / A.V. Soloninin, O.A. Babanova, E.Y. Medvedev, A.V. Skripov, M. Matsuo, S. Orimo // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 14805–14812.
- A11. Nuclear magnetic resonance study of atomic motion in the mixed borohydride-amide  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  / R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Soloninin, A.V. Skripov, S. Orimo // *Journal of Alloys and Compounds* – 2020. – V. 823. – P. 153821.
- A12. Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in  $\text{A}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ): Anion Reorientations and  $\text{Na}^+$  Mobility / A.V. Skripov, O.A. Babanova, A.V. Soloninin, V. Stavila, N. Verdal, T.J. Udovic, J.J. Rush // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 25961–25968.
- A13. Complex high-temperature phase transitions in  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  and  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  / N. Verdal, J.-H. Her, V. Stavila, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, A.V. Skripov, T.J. Udovic, J.J. Rush // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014. – V. 212. – P. 81–91.
- A14. Nuclear Magnetic Resonance Study of Anion and Cation Reorientational Dynamics in  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  / A.V. Skripov, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, V. Stavila, T.J. Udovic // *J. Phys. Chem. C* – 2018. – V. 122. – P. 3256–3262.
- A15. Anion Disorder in  $\text{K}_3\text{BH}_4\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  and Its Effect on Cation Mobility / Y. Sadikin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Soloninin, Z. Lodziana, M. Brighi, A.V. Skripov, R. Černý // *J. Phys. Chem. C* – 2017. – V. 121. – P. 5503–5514.
- A16. Structural and Dynamical Properties of Potassium Dodecahydro-monocarba-*closo*-dodecaborate:  $\text{KCB}_{11}\text{H}_{12}$  / M. Dimitrievska, H. Wu, V. Stavila, O.A. Babanova, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, W. Zhou, B.A. Trump, M.S. Andersson, A.V. Skripov, T.J. Udovic // *J. Phys. Chem. C* – 2020. – V. 124. – P. 17992–18002.

- A17. Stabilizing Superionic-Conducting Structures via Mixed-Anion Solid Solutions of Monocarba-*closo*-borate Salts / W.S. Tang, K. Yoshida, A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, M. Dimitrievska, V. Stavila, S. Orimo, T.J. Udovic. // *ACS Energy Letters*. – 2016. – V. 1. – P. 659–664.
- A18. Nature of Decahydro-*closo*-decaborate Anion Reorientations in an Ordered Alkali-Metal Salt:  $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  / M. Dimitrievska, V. Stavila, A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, H. Wu, W. Zhou, W.S. Tang, A. Faraone, J.D. Tarver, B.A. Trump, A.V. Skripov, T.J. Udovic // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – V. 122. – P. 15198–15207.
- A19. Comparison of anion and cation dynamics in a carbon-substituted *closo*-hydroborate salt:  $^1\text{H}$  and  $^{23}\text{Na}$  NMR studies of solid-solution  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  / A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, M. Dimitrievska, T.J. Udovic // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 800. – P. 247–253.
- A20. Anion and Cation Dynamics in Polyhydroborate Salts: NMR Studies / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, R.V. Skoryunov // *Molecules* – 2020. – V. 25. – P. 2940.

## Список сокращений и условных обозначений

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

КУРН – квазиупругое рассеяние нейтронов

ГЭП – градиент электрического поля

БПП – (модель) Бломбергена, Парселла, Паунда

ССРР – скорость спин-решеточной релаксации

СРР – спин-решеточная релаксация

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

АЦП – аналого-цифровой преобразователь

ПК – персональный компьютер

ВТ – высокие температуры

НТ – низкие температуры

ПШПВ – полная ширина на половине высоты

$R_1^H(T)$  – температурная зависимость ССРР протонов

$R_1^H$  – ССРР протонов

$R_1^B$  – скорость спин-решеточной релаксации на ядре бора

$\omega$  – резонансная частота

$\tau^{-1}$  – частота реориентаций (перескоков)

$\tau_d^{-1}$  – частота диффузионных перескоков

$\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель

$\nu_Q$  – параметр квадрупольного взаимодействия

$\Delta M$  – второй момент в «жесткой решетке»

$\Delta \nu_H(T)$  – температурная зависимость ширины линии ЯМР протонов

$\bar{E}_a$  – среднее значение энергии активации

$\Delta E_a$  – дисперсия энергии активации

## Список литературы

1. Complex Hydrides for Hydrogen Storage / S. Orimo, Y. Nakamori, J.R. Eliseo, A. Züttel, C.M. Jensen // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107. – P. 4111–4132.
2. Correlation between thermodynamical stabilities of metal borohydrides and cation electronegativities: First-principles calculations and experiments / Y. Nakamori, K. Miwa, A. Ninomiya, H. Li, N. Ohba, S. Towata, A. Züttel, S. Orimo // *Physical Review B* – 2006. – V. 74. – P. 045126.
3. Powder diffraction methods for studies of borohydride-based energy storage materials / D.B. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, R. Černý, T.R. Jensen // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* – 2010. – V. 225. – P. 557 – 569.
4. Lithium Superionic Conduction in Lithium Borohydride Accompanied by Structural Transition / M. Matsuo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 91. – P. 224103–224105.
5. Matsuo, M. Lithium Fast-Ionic Conduction in Complex Hydrides: Review and Prospects / M. Matsuo, S. Orimo // *Advanced Energy Materials*. – 2011. – V. 1. – P. 161–172.
6. Sodium superionic conduction in  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  / T.J. Udovic, M. Matsuo, A. Unemoto, N. Verdal, V. Stavila, A.V. Skripov, J.J. Rush, H. Takamura, S. Orimo // *Chemical Communications*. – 2014. – V. 50. – P. 3750–3752.
7. Metal borohydrides and derivatives – synthesis, structure and properties / M. Paskevicius, L.H. Jepsen, P. Schouwink, R. Černý, D.B. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, M. Dornheim, F. Besenbacher, T.R. Jensen // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – V. 46. – P. 1565–1634.
8. Stabilizing Lithium and Sodium Fast-Ion Conduction in Solid Polyhedral-Borate Salts at Device-Relevant Temperatures / W.S. Tang, M. Matsuo, H. Wu, V. Stavila, A. Unemoto, S. Orimo, T.J. Udovic // *Energy Storage Materials*. – 2016. – V. 4. – P. 79–83.

9. Halide-Stabilized  $\text{LiBH}_4$ , a Room-Temperature Lithium Fast-Ion Conductor / H. Maekawa, M. Matsuo, H. Takamura, M. Ando, Y. Noda, T. Karahashi, S. Orimo // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – V. 131. – P. 894–895.
10. Exceptional Superionic Conductivity in Disordered Sodium Decahydro- *closo* – decaborate / T.J. Udovic, M. Matsuo, W.S. Tang, H. Wu, V. Stavila, A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, J.J. Rush, A. Unemoto, H. Takamura, S. Orimo // *Advanced Materials*. – 2014. – V. 26. – P. 7622–7626.
11. Sodium ionic conduction in complex hydrides with  $[\text{BH}_4]^-$  and  $[\text{NH}_2]^-$  anions / M. Matsuo, S. Kuromoto, T. Sato, H. Oguchi, H. Takamura, S. Orimo // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 100. – P. 203904–203907.
12. Effect of Heat Treatment on the Lithium Ion Conduction of the  $\text{LiBH}_4$ – $\text{LiI}$  Solid Solution / D. Sveinbjörnsson, J.S.G. Myrdal, D. Blanchard, J.J. Bentzen, T. Hirata, M.B. Mogensen, P. Norby, S. Orimo, T. Vegge // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 3249–3257.
13. New Li Ion Conductors and Solid State Hydrogen Storage Materials:  $\text{LiM}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ ,  $\text{M} = \text{La}, \text{Gd}$  / M.B. Ley, S. Boulineau, R. Janot, Y. Filinchuk, T.R. Jensen // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 21267–21276.
14.  $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ , a New Lithium-Ion Conductor and Hydrogen Storage Material with Isolated Tetranuclear Anionic Clusters / M.B. Ley, D.B. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, Y.S. Lee, R. Janot, Y.W. Cho, J. Skibsted, T.R. Jensen // *Chemistry of Materials*. – 2012. – V. 24. – P. 1654–1663.
15. Synthesis of a Bimetallic Dodecaborate  $\text{LiNaB}_{12}\text{H}_{12}$  with Outstanding Superionic Conductivity / L. He, H.W. Li, H. Nakajima, N. Tumanov, Y. Filinchuk, S.J. Hwang, M. Sharma, H. Hagemann, E. Akiba // *Chemistry of Materials*. – 2015. – V. 27. – P. 5483–5486.
16. Unparalleled Lithium and Sodium Superionic Conduction in Solid Electrolytes with Large Monovalent Cage-like Anions / W.S. Tang, A. Unemoto, W. Zhou, V. Stavila, M. Matsuo, H. Wu, S. Orimo, T.J. Udovic // *Energy and Environmental Science*. – 2015. – V. 8. – P. 3637–3645.

17. Liquid-Like Ionic Conduction in Solid Lithium and Sodium Monocarba-*closo*-Decaborates Near or at Room Temperature / W.S. Tang, M. Matsuo, H. Wu, V. Stavila, W. Zhou, A.A. Talin, A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, A. Unemoto, S. Orimo, T.J. Udovic // *Advanced Energy Materials*. – 2016. – V. 6. – P. 1502237.
18. Stabilizing Superionic-Conducting Structures via Mixed-Anion Solid Solutions of Monocarba-*closo*-borate Salts / W.S. Tang, K. Yoshida, A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, M. Dimitrievska, V. Stavila, S. Orimo, T.J. Udovic. // *ACS Energy Letters*. – 2016. – V. 1. – P. 659–664.
19. *Фаррар, Т.* Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР / Т. Фаррар, Э. Беккер. – М.: Мир, 1973. – 165 С.
20. *Clark, W. G.* Pulsed Nuclear Resonance Apparatus / W.G. Clark // *Review of Scientific Instruments*. – 1964. – V. 35. – P. 316–333.
21. *Fukushima, E.* Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach / E. Fukushima, S.B.W. Roeder. – Reading: Addison-Wesley, 1981. – 535 P.
22. *Lowe, I. L.* Free-Induction Decays in Solids / I.J. Lowe, R.E. Norberg // *Physical Review*. – 1957. – V. 107. – P. 46–61.
23. *Сликтер, Ч.* Основы теории магнитного резонанса / Ч. Сликтер. – М.: Мир, 1981. – 448 С.
24. *Van Vleck, J.H.* The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals / J.H. Van Vleck // *Physical Review*. – 1948. – V. 74. – P. 1168–1183.
25. Spin-Echo Experiments for Determination of the Homo- and Heteronuclear Contributions to the Van Vleck Moments of NMR Absorption Spectra in Solids / N. Boden, M. Gibb, Y.K. Levine, M. Mortimer // *Journal of Magnetic Resonance*. – 1974. – V. 16. – P. 471–482.
26. *Абрагам, А.* Ядерный магнетизм / А. Абрагам. – М.: ИЛ., 1963. – 551 С.
27. *Коттс, Р.* Водород в металлах: ядерный магнитный резонанс в системах металл–водород: монография / Р. Коттс; под общ. ред. Г. Алефельда и И. Фёльки. – М.: Мир, 1981. – С. 274–320.

28. Винтер, Ж. Магнитный резонанс в металлах. / Ж. Винтер. – М.: Мир, 1976. – 288 С.
29. Paramagnetic Impurity Effects in NMR Determinations of Hydrogen Diffusion and Electronic Structure in Metal Hydrides.  $Gd^{3+}$  in  $YH_2$  and  $LaH_{2.25}$  / Т.-Т. Phua, В.Ј. Beaudry, D.T. Peterson, D.R. Torgeson, R.G. Barnes, M. Belhoul, G.A. Styles, E.F. W. Seymour // *Physical Review B*. – 1983. – V. 28. – P. 6227–6251.
30. Bloembergen, N. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption / N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound // *Physical Review*. – 1948. – V. 73. – P. 679–712.
31. Torrey, H.C. Nuclear spin relaxation by translational diffusion / H.C. Torrey // *Physical Review*. – 1953 – V. 92 – N 7 – P. 962–969.
32. Sholl, C.A. Nuclear spin relaxation by translational diffusion in solids / C.A. Sholl // *Journal of Physics C: Solid State Physics* – 1974 – V. 7. – N 18 – P. 3378–3386.
33. Sholl, C.A. Nuclear spin relaxation by translational diffusion in liquids and solids: high and low-frequency limits / C.A. Sholl // *Journal of Physics C: Solid State Physics* – 1981 – V. 14 – N 4 – P. 447–464.
34. Faux, D.A. Nuclear spin relaxation by translational diffusion in solids: X. Monte Carlo calculation for the simple hopping model / D.A. Faux, D.K. Ross, C.A. Sholl // *Journal of Physics C: Solid State Physics* – 1986 – V. 19 – N 21 – P. 4115–4133.
35. Sholl, C.A. Nuclear spin relaxation by translational diffusion in solids: XII. An analytical approximation / C.A. Sholl // *Journal of Physics C: Solid State Physics* – 1988 – V. 21 – N 2 – P. 319–324.
36. Wolf D. Spin Temperature and Nuclear Spin Relaxation in Matter / D. Wolf // Oxford: Clarendon – 1979 – 374 P.
37. Markert, J.T. Hydrogen diffusion in the metallic glass  $\alpha$ - $Zr_3RhH_{3.5}$  / J.T. Markert, E.J. Cotts, R.M. Cotts // *Physical Review B* – 1988 – V. 37 – N 11 – P. 6446–6452.
38. Shinar, J. Proton NMR study of diffusion in continuous nonstoichiometric metal-hydrogen systems  $HfV_2H_x$  and  $ZrV_2H_x$ . / J. Shinar, D. Davidov, D. Shaltiel // *Physical Review B* – 1984 – V. 30 – N 11 – P. 6331–6341.

39. NMR evidence for low-frequency local motion of H(D) atoms in TaV<sub>2</sub> at low temperatures. / A.V. Skripov, M.Yu. Belyaev, S.V. Rychkova, A.P. Stepanov // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 1989 – V. 1 – N 11 – P. 2121–2124.
40. Nuclear magnetic resonance study of diffusion and localized motion of H(D) atoms in TaV<sub>2</sub>H<sub>x</sub>(D<sub>x</sub>) / A.V. Skripov, S.V. Rychkova, M.Yu. Belyaev, A.P. Stepanov // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 1990 – V. 2 – N 34 – P. 7195–7208.
41. Quasielastic neutron scattering study of hydrogen motion in C15-type HfMo<sub>2</sub>H<sub>0.26</sub> / A.V. Skripov, J.C. Cook, T.J. Udovic, V.N. Kozhanov // *Physical Review B* – 2000 – V. 62 – N 21 – P. 14099–14103.
42. Lithium Boro-hydride LiBH<sub>4</sub>: I. Crystal Structure / J.-P. Soulie, G. Renaudin, R. Cerny, K. Yvon // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – V. 346. – P. 200–205.
43. *Filinchuk, Y.* Lightest Borohydride Probed by Synchrotron X-ray Diffraction: Experiment Calls for a New Theoretical Revision / Y. Filinchuk, D. Chernyshov, R. Černý // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – P. 10579–10584.
44. Pressure-temperature phase diagram of LiBH<sub>4</sub>: Synchrotron X-ray diffraction experiments and theoretical analysis / V. Dmitriev, Y. Filinchuk, D. Chernyshov, A.V. Talyzin, A. Dzwilevski, O. Andersson, B. Sundqvist, A. Kurnosov // *Physical Review B* – 2008 – V. 77 – P. 174112-1–174112-11.
45. Structure and vibrational dynamics of isotopically labeled lithium borohydride using neutron diffraction and spectroscopy / M.R. Hartman, J.J. Rush, T.J. Udovic, R.C. Bowman, S.-J. Hwang // *Journal of Solid State Chemistry* – 2007 – V. 180 – P. 1298–1305
46. *Gomes, S.* Lithium boro-hydride LiBH<sub>4</sub> II. Raman spectroscopy / S. Gomes, H. Hagemann, K. Yvon // *Journal of Alloys and Compounds* – 2002 – V. 346 – P. 206–210.
47. *Nakamori, Y.* Destabilization of Li-based complex hydrides Y. Nakamori, S. Orimo // *Journal of Alloys and Compounds* – 2004 – V. 370 – P. 271–275.

48. *Gavrichev, K.S.* Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Inorganic Compounds Containing Tetrahedral Anions ( $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{AlH}_4^-$ ,  $\text{GaH}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BrO}_4^-$  and  $\text{IO}_4^-$ ) / K.S. Gavrichev // *Inorganic Materials* – 2003 – V. 39 – P. S89–S112.
49. Nuclear Magnetic Resonance Study of the Rotational Motion and the Phase Transition in  $\text{LiBH}_4$  / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, Y. Filinchuk, D. Chernyshov // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – P. 18701–18705.
50. *Tsang, T.* Nuclear magnetic relaxation studies of internal rotations and phase transitions in borohydrides of lithium, sodium, and potassium / T. Tsang, T.C. Farrar // *Journal of Chemical Physics*. – 1969. – V. 50. – P. 3498–3502.
51. Исследование внутренних вращений и фазовых переходов в борогидриде и бородейтериде лития методом ЯМР / В.П. Тарасов, С.И. Бакум, В.И. Привалов, А.А. Шамов // *Журнал неорганической химии*. – 1990. – Т. 35. – С. 1815–1819.
52. Raman studies of reorientation motions of  $[\text{BH}_4]^-$  anions in alkali borohydrides / H. Hagemann, S. Gomes, G. Renaudin, K. Yvon, // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 363. – P. 126–129.
53. NMR study of hydrogen motion in hydrogen-stabilized C15-type compounds  $\text{ZrTi}_2\text{H}_x$  / A.V. Skripov, S.V. Rychkova, M.Yu. Belyaev, A.P. Stepanov // *Solid State Communications*. – 1989. – V. 71. – P. 1119–1122.
54. *Dereppe, J.M.* Second moment expressions for solids containing reorienting nuclear spins / J.M. Dereppe // *Journal of Chemical Physics*. – 1973. – V. 58. – P. 1254–1255.
55. Stability and Reversibility of  $\text{LiBH}_4$  / P. Mauron, F. Buchter, O. Friedrichs, A. Remhof, M. Biemann, C.N. Zwicky, A. Züttel // *Journal of Physical Chemistry B* – 2008. – V. 112. – P. 906–910.
56. Atomic Motions in  $\text{LiBH}_4$  by NMR / R.L. Corey, D.T. Shane, R.C. Bowman, M.S. Conradi // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – P. 18706–18710.
57. Hydrogen-Deuterium Exchange in Bulk  $\text{LiBH}_4$  / A. Borgschulte, A. Züttel, P. Hug, A.-M. Racu, J. Schoenes // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – V. 112. – P. 4749–4753.

58. *Shane D.T.* Exchange of Hydrogen Atoms Between  $\text{BH}_4$  in  $\text{LiBH}_4$  / D.T. Shane, R.C. Bowman, M.S. Conradi // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2009. – V. 113. – P. 5039–5042.
59. Nuclear magnetic resonance study of Li and H diffusion in the high-temperature solid phase of  $\text{LiBH}_4$  / A.V. Soloninin, A.V. Skripov, A.L. Buzlukov, A.P. Stepanov // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2009. – V. 182. – P. 2357–2361.
60. Dynamical properties and temperature induced molecular disordering of  $\text{LiBH}_4$  and  $\text{LiBD}_4$  / F. Buchter, Z. Łodziana, P. Mauron, A. Remhof, O. Friedrichs, A. Borgschulte, A. Züttel, D. Sheptyakov, T. Strässle, A.J. Ramirez-Cuesta // *Physical Review B* – 2008 – V. 78 – P. 094302-1–094302-9.
61. *Jimura, K.* Reorientational Motion of  $\text{BH}_4$  Ions in Alkali Borohydrides  $\text{MBH}_4$  (M = Li, Na, K) as Studied by Solid-State NMR / K. Jimura, S. Hayashi // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2012. – V. 116. – P. 4883–4891.
62. Rotational Diffusion in  $\text{NaBH}_4$  / A. Remhof, Z. Lodziana, F. Buchter, P. Martelli, F. Pendolino, O. Friedrichs, A. Züttel, J. P. Embs // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2009. – V. 113. – P. 16834–16837.
63. Reorientational Dynamics of  $\text{NaBH}_4$  and  $\text{KBH}_4$  / N. Verdal, M.R. Hartman, T. Jenkins, D.J. DeVries, J.J. Rush, T.J. Udovic // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2010. – V. 114. – P. 10027–10033.
64. Rotational Motion of  $\text{BH}_4$  Units in  $\text{MBH}_4$  (M = Li, Na, K) from Quasielastic Neutron Scattering and Density Functional Calculations / A. Remhof, Z. Lodziana, P. Martelli, O. Friedrichs, A. Züttel, A.V. Skripov, J.P. Embs, T. Strassle // *Physical Review B.* – 2010. – V. 81. – P. 214304.
65. Hydrogen dynamics in the low temperature phase of  $\text{LiBH}_4$  probed by quasielastic neutron scattering / A. Remhof, A. Züttel, T. (A.J.) Ramirez-Cuesta, V. García-Sakai, B. Frick // *Chemical Physics.* – 2013. – V. 427. – P. 18–21.
66. *Skripov, A.V.* Nuclear magnetic resonance studies of atomic motion in borohydrides / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2011. – V. 509S. – P. S535–S539.

67. Солонинин, А.В. Подвижность анионов и диффузия катионов в борогидридах щелочных металлов / А.В. Солонинин // *Физика Металлов и Металловедение*. – 2019. – Т. 120. – С. 44–52.
68. Epp V. Fast Li diffusion in crystalline  $\text{LiBH}_4$  due to reduced dimensionality: Frequency-dependent NMR spectroscopy / V. Epp, M. Wilkening // *Physical Review B* – 2010. – V. 82. – P. 020301(R).
69. Lundén, A. On the paddle-wheel mechanism for cation conduction in lithium sulphate / A. Lundén // *Zeitschrift für Naturforschung* – 1995. – V. 50a. – P. 1067–1076.
70. Fast-ionic conductivity of  $\text{Li}^+$  in  $\text{LiBH}_4$  / T. Ikeshoji, E. Tsuchida, T. Morishita, K. Ikeda, M. Matsuo, Y. Kawazoe, S. Orimo // *Physical Review B*. – 2011. – V. 83. – P. 144301.
71. Synthesis and properties of magnesium tetrahydroborate,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  / K. Chłopek, C. Frommen, A. Léon, O. Zabara, M. Fichtner // *Journal of Materials Chemistry* – 2007. – V. 17. – P. 3496–3503.
72. Severa G. Direct hydrogenation of magnesium boride to magnesium borohydride: demonstration of >11 weight percent reversible hydrogenstorage / G. Severa, E. Rönnebro, C.M. Jensen // *Chemical Communications* – 2010. – V. 46. – P. 421–423.
73. Reversibility and Improved Hydrogen Release of Magnesium Borohydride / R.J. Newhouse, V. Stavila, S.-J. Hwang, L.E. Klebanoff, J.Z. Zhang // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – P. 5224–5232.
74. Syntheses and Hydrogen Desorption Properties of Metal-Borohydrides  $\text{M}(\text{BH}_4)_n$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Sc}, \text{Zr}, \text{Ti}, \text{and Zn}; n = 2-4$ ) as Advanced Hydrogen Storage Materials / Y. Nakamori, H.W. Li, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo // *Materials Transactions* – 2006. – V. 47. – P. 1898–1901.
75. Thermal decomposition of  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  under He flow and  $\text{H}_2$  pressure / N. Hanada, K. Chłopek, C. Frommen, W. Lohstroh, M. Fichtner // *Journal of Materials Chemistry* – 2008. – V. 18. – P. 2611–2614.

76. Magnesium borohydride as a hydrogen storage material: Properties and dehydrogenation pathway of unsolvated  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  / G.L. Soloveichik, Y. Gao, J. Rijssenbeek, M. Andrus, S. Kniajanski, R.C. Bowman, S.-J. Hwang, J.C. Zhao // *International Journal Hydrogen Energy* – 2009. – V. 34. – P. 916–928.
77. Magnesium Borohydride: Synthesis and Crystal Structure / R.Černý, Y. Filinchuk, H. Hagemann, K. Yvon // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – V. 46. – P. 5765–5767.
78. Structure of Unsolvated Magnesium Borohydride  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  / J.-H. Her, P. W. Stephens, Y. Gao, G. L. Soloveichik, J. Rijssenbeek, M. Andrus, J.-C. Zhao // *Acta Crystallographica B*. – 2007. – V. 63. – P. 561–568.
79. *Filinchuk, Y.* Insight into  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  with Synchrotron X-ray Diffraction: Structure Revision, Crystal Chemistry, and Anomalous Thermal Expansion / Y. Filinchuk, R. Cerny, H. Hagemann // *Chemistry of Materials*. – 2009. – V. 21. – P. 925–933.
80. Porous and Dense Magnesium Borohydride Frameworks: Synthesis, Stability, and Reversible Absorption of Guest Species / Y. Filinchuk, B. Richter, T.R. Jensen, V. Dmitriev, D. Chernyshov, H. Hagemann // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – V. 50. – P. 11162–11166.
81. Nuclear Magnetic Resonance Study of Reorientational Motion in  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$  / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, H. Hagemann, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – P. 12370–12374.
82. Effect of Several Metal Chlorides on the Thermal Decomposition Behaviour of  $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ . / E.G. Bardají, N. Hanada, O. Zabara, M. Fichtner // *International Journal Hydrogen Energy* – 2011. – V. 36. – P. 12313–12318.
83. Synthesis of Amorphous  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  from  $\text{MgB}_2$  and  $\text{H}_2$  at Room Temperature. / C. Pistidda, S. Garroni, F. Dolci, E. G. Bardají, A. Khandelwal, P. Nolis, M. Dornheim, R. Gosalawit, T. Jensen, Y. Cerenius, S. Suriñach, M.D. Baró, W. Lohstroh, M. Fichtner // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 508. – P. 212–215.
84. The Structure, Thermal Properties and Phase Transformations of the Cubic Polymorph of Magnesium Tetrahydroborate / W.I.F. David, S.K. Callear, M.O. Jones, P.C. Aeberhard, S.D. Culligan, A.H. Pohl, S.R. Johnson, K.R. Ryan, J.E. Parker,

- P.P. Edwards, C.J. Nuttall, A. Amieiro-Fonseca // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – V. 14. – P. 11800–11807.
85. In-Situ X-ray Diffraction Study of  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Decomposition. / M. Paskevicius, M.P. Pitt, C.J. Webb, D.A. Sheppard, U. Filsø, E.M. Gray, C.E. Buckley // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 15231–15240.
86. NMR Investigation of Nanoporous  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Its Thermally Induced Phase Changes. / M. Eagles, B. Sun, B. Richter, T.R. Jensen, Y. Filinchuk, M.S. Conradi // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 13033–13037.
87. *Бабанова, О. А. Исследование подвижности водорода в борогидридах и в наноструктурированных гидридах сплавов на основе титана методом ЯМР: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Бабанова Ольга Анатольевна. – Екатеринбург, 2012. – 165 С.*
88. Structural and Dynamical Properties of NaBH<sub>4</sub> and KBH<sub>4</sub>: NMR and Synchrotron X-ray Diffraction Studies / O.A. Babanova, A.V. Soloninin, A.P. Stepanov, A.V. Skripov, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – P. 3712–3718.
89. Hydrogen Dynamics in Lightweight Tetrahydroborates / A. Remhof, R. Gremaud, F. Buchter, Z. Łodziana, J.P. Embs, T.A.J. Ramirez-Cuesta, A. Borgschulte, A. Züttel // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 2010. – V. 224. – P. 263–278.
90. NMR Study of Reorientational Motion in Alkaline-Earth Borohydrides:  $\beta$  and  $\gamma$  Phases of Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and  $\alpha$  and  $\beta$  Phases of Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> / A.V. Soloninin, O.A. Babanova, A.V. Skripov, H. Hagemann, B. Richter, T.R. Jensen, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 4913–4920.
91. Comprehensive NMR Study of Magnesium Borohydride / D.T. Shane, L.H. Rayhel, Z. Huang, J.-C. Zhao, X. Tang, V. Stavila, M.S. Conradi // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – P. 3172–3177.
92. Hindered Rotational Energy Barriers of BH<sub>4</sub>– Tetrahedra in  $\beta$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> from Quasielastic Neutron Scattering and DFT Calculations / D. Blanchard, J.B. Maronsson, M.D. Riktor, J. Kheres, D. Sveinbjornsson, E.Gil Bardaji, A. Leon, F. Juranyi, J.

- Wuttke, K. Lefmann, B.C. Hauback, M. Fichtner, T. Vegge // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 2013–2023.
93. Dai B. First-Principles Study of Experimental and Hypothetical  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  Crystal Structures / B. Dai, D.S. Sholl, J.K. Johnson // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – P. 4391–4395.
94. Johnson N.W. Convex Polyhedra with Regular Faces / N.W. Johnson // *Canadian Journal of Mathematics*. – 1966. – V. 18. – P. 169–200.
95. Łodziana Z. Binding in alkali and alkaline-earth tetrahydroborates: Special position of magnesium tetrahydroborate / Z. Łodziana, M.J. Van Setten // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81. – P. 024117.
96. Pressure-Collapsed Amorphous  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ : An Ultradense Complex Hydride Showing a Reversible Transition to the Porous Framework / V. Ban, A.V. Soloninin, A.V. Skripov, J. Hadermann, A. Abakumov, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 23402–23408.
97. Experimental and computational studies on solvent-free rare-earth metal borohydrides  $R(\text{BH}_4)_3$  ( $R=\text{Y}$ , Dy, and Gd) / T. Sato, K. Miwa, Y. Nakamori, K. Ohoyama, H.W. Li, T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, S. Orimo // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77. – P. 104114.
98. Thermal Polymorphism and Decomposition of  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$  / D.B. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, R. Černý, M.B. Ley, D. Haase, H.J. Jacobsen, J. Skibsted, T.R. Jensen // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – V. 49. – P. 3801–3809.
99. Crystal structure, polymorphism, and thermal properties of yttrium borohydride  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$  / C. Frommen, N. Aliouane, S. Deledda, J.E. Fonnelløp, H. Grove, K. Lieutenant, I. Llamas-Jansa, S. Sartori, M.H. Sørby, B.C. Hauback // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 496. – P. 710–716.
100. Solvent-free synthesis and decomposition of  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$  / A. Remhof, A. Borgschulte, O. Friedrichs, P. Mauron, Y. Yan, A. Züttel // *Scripta Materialia* – 2012. – V. 66. – P. 280–283.

101. Nuclear magnetic resonance study of hydrogen dynamics in  $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$  / A.V. Soloninin, A.V. Skripov, Y. Yan, A. Remhof // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 555. – P. 209–212.
102. Reorientational Motion in Alkali-Metal Borohydrides: NMR Data for  $\text{RbBH}_4$  and  $\text{CsBH}_4$  and Systematics of the Activation Energy Variations / O.A. Babanova, A.V. Soloninin, A.V. Skripov, D.B. Ravnsbæk, T.R. Jensen, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – P. 10305–10309.
103. Structure and Dynamics for  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiCl}$  Solid Solutions / L.M. Arnbjerg, D.B. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, R.T. Vang, Y. Cerenius, F. Besenbacher, J.-E. Jørgensen, H.J. Jacobsen, T.R. Jensen // *Chemistry of Materials*. – 2009. – V. 21. – P. 5772–5782.
104. Stabilization of lithium superionic conduction phase and enhancement of conductivity of  $\text{LiBH}_4$  by  $\text{LiCl}$  addition / M. Matsuo, H. Takamura, H. Maekawa, H.-W. Li, S. Orimo // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 94. – P. 084103.
105. Iodide substitution in lithium borohydride,  $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiI}$  / L.H. Rude, E. Groppo, L.M. Arnbjerg, D.B. Ravnsbæk, R.A. Malmkjær, Y. Filinchuk, M. Baricco, F. Besenbacher, T.R. Jensen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – P. 8299–8305.
106. Room temperature lithium fast-ion conduction and phase relationship of  $\text{LiI}$  stabilized  $\text{LiBH}_4$  / R. Miyazaki, T. Karahashi, N. Kumatani, Y. Noda, M. Ando, H. Takamura, M. Matsuo, S. Orimo, H. Maekawa // *Solid State Ionics* – 2011. – V. 192. – P. 143–147.
107. Hydrogen Rotational and Translational Diffusion in Calcium Borohydride from Quasielastic Neutron Scattering and DFT Calculations / D. Blanchard, M.D. Riktor, J.B. Maronsson, H.S. Jacobsen, J. Kehres, D. Sveinbjornsson, E.G. Bardaji, A. Leon, F. Juranyi, J. Wuttke, B.C. Hauback, M. Fichtner, T. Vegge // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – P. 20249–20257.
108. *Verdal, N.* The Nature of  $\text{BH}_4^-$  Reorientations in Hexagonal  $\text{LiBH}_4$  / N. Verdal, T.J. Udovic, J.J. Rush // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 1614–618.

109. Rotational Motion in  $\text{LiBH}_4/\text{LiI}$  Solid Solutions / P. Martelli, A. Remhof, A. Borgschulte, R. Ackermann, T. Strassle, J. P. Embs, M. Ernst, M. Matsuo, S. Orimo, A. Züttel // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – V. 115. – P. 5329–5334.
110. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Reorientational Motion and Li Diffusion in  $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$  Solid Solutions. / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, L.H. Rude, T.R. Jensen, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 26177–26184.
111. *Fischer, D.* Existiert eine Wurtzit-Modifikation von Lithiumbromid? – Untersuchungen im System  $\text{LiBr/LiI}$  / D. Fischer, A. Müller, M. Jansen // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* – 2004. – V. 630. – P. 2697–2700.
112. Nuclear magnetic resonance studies of ball-milled hydrides / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, A.L. Buzlukov, A.P. Tankeyev, A.Ye. Yermakov, N.V. Mushnikov, M.A. Uimin, V.S. Gaviko // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 446–447. – P. 489–494.
113. Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Properties of the First Mixed-Metal and Anion-Substituted Rare Earth Borohydride  $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  / C. Frommen, M.H. Sørby, P. Ravindran, P. Vajeeston, H. Fjellvåg, B.C. Hauback // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – P. 23591–23602.
114. Synthesis, Structure, and Li-Ion Conductivity of  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$  / S.P. GharibDoust, M. Brighi, Y. Sadykin, D.B. Ravnsbæk, R. Černý, J. Skibsted, T.R. Jensen // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – P. 19010–19021.
115. NMR relaxometry as a versatile tool to study Li ion dynamics in potential battery materials / A. Kuhn, M. Kunze, P. Sreeraj, H.-D. Wiemhöfer, V. Thangadurai, M. Wilkening, P. Heitjans // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* – 2012. – V. 42. – P. 2–8.
116. *Heitjans, P.* Diffusion and ionic conduction in nanocrystalline ceramics / P. Heitjans, S. Indris // *J. Phys.: Condens. Matter.* // – 2003. – V. 15. – P. R1257–R1289.
117. Nuclear magnetic resonance studies of atomic motion in borohydride-based materials: Fast anion reorientations and cation diffusion / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, R.V. Skoryunov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 645. – P. S428–S433.

118. Nuclear Magnetic Resonance Studies of  $\text{BH}_4$  Reorientations and Li Diffusion in  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, M.B. Ley, T.R. Jensen, Y. Filinchuk // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 14965–14972.
119. Evolution of the Reorientational Motions of the Tetrahydroborate Anions in Hexagonal  $\text{LiBH}_4\text{--LiI}$  Solid Solution by High-Q Quasielastic Neutron Scattering / N. Verdal, T.J. Udovic, J.J. Rush, H. Wu, A.V. Skripov // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 12010–12018.
120. Anion Rotation and Cation Transport in the Rotor Phase  $\alpha$ -Sodium Orthophosphate: Paddle-Wheel Mechanism Redefined in View of New Experimental Results / M. Witschas, H. Eckert, D. Wilmer, R.D. Banhatti, H. Funke, J. Fitter, R.E. Lechner, G. Korus, M. Jansen // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 2000. – V. 214. – P. 643–673.
121. Anion Rotation and Cation Diffusion in Low-Temperature Sodium Orthophosphate: Results from Solid-State NMR. / M. Witschas, H. Eckert, H. Freiheit, A. Putnis, G. Korus, M. Jansen // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2001. – V. 105. – P. 6808–6816.
122. Meyer, H.-W. Coupled Anion and Cation Dynamics of Silver Orthophosphate in the Picosecond Range. / H.-W. Meyer, F. Jurányi, D. Wilmer // *Solid State Ionics* – 2006. – V. 177. – P. 3045–3049.
123. Wilkening, M. Diffusion Parameters in Single-Crystalline  $\text{Li}_3\text{N}$  As Probed by  $^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$  Spin-Alignment Echo NMR Spectroscopy in Comparison with Results from  $^8\text{Li}$   $\beta$ -Radiation Detected NMR. / M. Wilkening, D. Gebauer, P. Heitjans // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 2008 – V. 20 – P. 022201.
124. Heitjans, P. Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models: NMR and  $\beta$ -NMR Studies of Diffusion in Interface-Dominated and Disordered Solids / P. Heitjans, A. Schirmer, S. Indris; edited by P. Heitjans, J.E. Karger. – Berlin: Springer, 2005. – P. 367–415.
125. Fukai, Y. The Metal – Hydrogen System / Y. Fukai. – Springer: Berlin, 1993. – 497 P.

126. A Lithium Superionic Conductor. / N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui // *Nature Materials* – 2011. – V. 10. – P. 682–686.
127. Lithium ion disorder and conduction mechanism in  $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$  / Y.-S. Lee, M.B. Ley, T.R. Jensen, Y.W. Cho // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – P. 19035–19042.
128. NMR Study of the Dynamical Properties of  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{Br}$  and  $\text{LiLa}(\text{BH}_4)_3\text{I}$  / A.V. Soloninin, O.A. Babanova, R.V. Skoryunov, A.V. Skripov, J.B. Grinderslev, T.R. Jensen // *Applied Magnetic Resonance* – 2021. – V. 52. – P. 595–606.
129. Long-range  $\text{Li}^+$  dynamics in the lithium argyrodite  $\text{Li}_7\text{PSe}_6$  as probed by rotating-frame spin–lattice relaxation NMR / V. Epp, Ö. Gün, H.-J. Deiseroth, M. Wilkening // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 7123–7132.
130. Atomic Motion in the Complex Hydride  $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$ :  $^7\text{Li}$  and  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance Studies / A.V. Skripov, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, M. Matsuo, S. Orimo // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – P. 13459–13464.
131. Li Ion Diffusion in the Anode Material  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ : Ultrafast Quasi-1D Diffusion and Two Distinct Fast 3D Jump Processes Separately Revealed by  $^7\text{Li}$  NMR Relaxometry / A. Kuhn, P. Sreeraj, R. Pöttgen, H.-D. Wiemhöfer, M. Wilkening, P. Heitjans // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 11018–11021.
132. Highly Mobile Ions: Low-Temperature NMR Directly Probes Extremely Fast  $\text{Li}^+$  Hopping in Argyrodite-Type  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  / V. Epp, Ö. Gün, H.-J. Deiseroth, M. Wilkening // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – V. 4. – P. 2118 – 2123.
133. *Hanghofer, I.* Fast Rotational Dynamics in Argyrodite-Type  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X: Cl, Br, I) as Seen by  $^{31}\text{P}$  Nuclear Magnetic Relaxation–On Cation–Anion Coupled Transport in Thiophosphates / I. Hanghofer, B. Gadermaier, H.M.R. Wilkening // *Chem. Mater.* – 2019. – V. 31. – P. 4591–4597.
134. A Series of Mixed-Metal Borohydrides / Ravnsbæk, Y. Filinchuk, Y. Cerenius, H.J. Jakobsen, F. Besenbacher, J. Skibsted, T.R. Jensen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 6659–6663.

135. Screening of Metal Borohydrides by Mechanochemistry and Diffraction / D.B. Ravnsbæk, L.H. Sørensen, Y. Filinchuk, F. Besenbacher, T.R. Jensen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 3582–3586.
136. Synthesis, Characterization, and Atomistic Modeling of Stabilized Highly Pyrophoric  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  via the Formation of the Hypersalt  $\text{K}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  / D.A. Knight, R. Zidan, R. Lascola, R. Mohtadi, C. Ling, P. Sivasubramanian, J.A. Kaduk, S.-J. Hwang, D. Samanta, P. Jena // *J. Phys. Chem. C* – 2013. – V. 117. – P. 19905–19915.
137. The First Halide-Free Bimetallic Aluminum Borohydride: Synthesis, Structure, Stability, and Decomposition Pathway / I. Dovgaliuk, V. Ban, Y. Sadikin, R. Černý, L. Aranda, N. Casati, M. Devillers, Y. Filinchuk // *J. Phys. Chem. C* – 2014. – V. 118. – P. 145–153.
138. *Dovgaliuk I.* Aluminium complexes of B- and N-based hydrides: Synthesis, structures and hydrogen storage properties / I. Dovgaliuk, Y. Filinchuk // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – V. 41. – P. 15489–15504.
139. Solid Aluminum Borohydrides for Prospective Hydrogen Storage / I. Dovgaliuk, D.A. Safin, N.A. Tumanov, F. Morelle, A. Moulai, R. Černý, Z. Łodziana, M. Devillers, Y. Filinchuk // *ChemSusChem.* – 2017. – V. 10. – P. 4725–4734.
140. Hyperhalogens: Discovery of a New Class of Highly Electronegative Species / M. Willis, M. Gotz, A.K. Kandalam, G.F. Gantefor, P. Jena // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 8966–8970.
141. Nuclear magnetic resonance study of hydrogen dynamics in  $\text{Al}(\text{BH}_4)_4$ -based hypersalts  $\text{M}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) / O.A. Babanova, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, I. Dovgaliuk, A.V. Skripov // *Journal of Alloys and Compounds*– 2018. – V. 745. – P. 179–186.
142. Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in Bimetallic Perovskite-Type Borohydrides  $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{or Cs}$ ) / R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, A.V. Skripov, P. Schouwink, R. Černý // *J. Phys. Chem. C* – 2015. – V. 119. – P. 19689–19696.

143. Effects of partial halide anion substitution on reorientational motion in  $\text{NaBH}_4$ : A nuclear magnetic resonance study / R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Soloninin, A.V. Skripov, N. Verdal, T.J. Udovic // *Journal of Alloys and Compounds* – 2015. – V. 636. – P. 293–297
144. Synthesis and Characterization of Amide-Borohydrides: New Complex Light Hydrides for Potential Hydrogen Storage. / P.A. Chater, P.A. Anderson, J.W. Prendergast, A. Walton, V.S.J. Mann, D. Book, W.I.F. David, S.R. Johnson, P.P. Edwards // *Journal of Alloys and Compounds* – 2007. – V. 446–447. – P. 350–354.
145.  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Na}_2[\text{BH}_4][\text{NH}_2]$ : Two Modifications of a Complex Hydride in the System  $\text{NaNH}_2$ - $\text{NaBH}_4$ ; Syntheses, Crystal Structures, Thermal Analyses, Mass and Vibrational Spectra. / M. Somer, S. Acar, C. Koz, I. Kokal, P. Höhn, R. Cardoso-Gil, U. Aydemir, L. Akselrud // *Journal of Alloys and Compounds* – 2010. – V. 491. – P. 98–105.
146. Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in the Mixed Borohydride–Amide  $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  / A.V. Soloninin, O.A. Babanova, E.Y. Medvedev, A.V. Skripov, M. Matsuo, S. Orimo // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 14805–14812.
147. NMR Study of Anion Dynamics in Solid  $\text{KAlH}_4$  / E.G. Sorte, S.B. Emery, E.H. Majzoub, T. Ellis-Caleo, Z.L. Ma, B.A. Hammann, S.E. Hayes, R.C. Bowman Jr., M.S. Conradi // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 5725–5732.
148. *Cohen, M.H.; Reif, F.* Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids: In *Solid State Physics* / M.H. Cohen, F. Reif. Eds. F. Seitz, D. Turnbull – Academic Press: New York, 1957. – V. 5. – P. 321–438.
149. Orientational Order and Rotational Dynamics of the Amide Ions in Potassium Amide. II. Quasielastic Neutron Scattering. / M. Müller, B. Asmussen, W. Press, J. Senker, H. Jacobs, H. Büttner, H. Schober // *Journal of Chemical Physics* – 1998. – V. 109. – P. 3559–3567.
150. Hydrogen Desorption Exceeding Ten Weight Percent from the New Quaternary Hydride  $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$ . / F.E. Pinkerton, G.P. Meisner, M.S. Meyer, M.P. Balogh, M.D. Kundrat // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109. – P. 6–8.

151. Hydrogen release from mixtures of lithium borohydride and lithium amide: A phase diagram study. / G.P. Meisner, M.L. Scullin, M.P. Balogh, F.E. Pinkerton, M.S. Meyer // *J. Phys. Chem. B* – 2006. – V. 110. – P. 4186–4192.
152. Crystal structure analysis of novel complex hydrides formed by the combination of  $\text{LiBH}_4$  and  $\text{LiNH}_2$ . / T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, A. Ninomiya, Y. Nakamori, S. Orimo // *Appl. Phys. A* – 2006. – V. 83. – P. 277–279.
153. Structures and crystal chemistry of  $\text{Li}_2\text{BNH}_6$  and  $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$  / H. Wu, W. Zhou, T.J. Udovic, J.J. Rush, T. Yildirim // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 1245–1247.
154. Complex hydrides with  $(\text{BH}_4)^-$  and  $(\text{NH}_2)^-$  anions as new lithium fast-ion conductors / M. Matsuo, A. Remhof, P. Martelli, R. Caputo, M. Ernst, Y. Miura, T. Sato, H. Oguchi, H. Maekawa, H. Takamura, A. Borgschulte, A. Züttel, S. Orimo // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 16389–16391.
155. A lithium amide-borohydride solid-state electrolyte with lithium-ion conductivities comparable to liquid electrolytes / Y. Yan, R.-S. Kühnel, A. Remhof, L. Duchêne, E.C. Reyes, D. Rentsch, Z. Łodziana, C. Battaglia // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – V. 7. – P. 1700294.
156. Nuclear magnetic resonance study of atomic motion in the mixed borohydride-amide  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  / R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Soloninin, A.V. Skripov, S. Orimo // *Journal of Alloys and Compounds* – 2020. – V. 823. – P. 153821.
157. Reorientational hydrogen dynamics in complex hydrides with enhanced  $\text{Li}^+$  conduction / T. Burankova, L. Duchêne, Z. Łodziana, B. Frick, Y. Yan, R.-S. Kühnel, H. Hagemann, A. Remhof, J.P. Embs // *J. Phys. Chem. C* – 2017. – V. 121. – P. 17693–17702.
158. Nuclear magnetic resonance study of molecular dynamics in ammine metal borohydride  $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2(\text{NH}_3)_2$  / A. Gradišek, L.H. Jepsen, T.R. Jensen, M.S. Conradi // *J. Phys. Chem. C* – 2016. – V. 120. – P. 24646–24654.
159.  $\text{Na}^+$  diffusivity in carbon-substituted nido- and closo-hydroborate salts: Pulsed-field-gradient NMR studies of  $\text{Na-7-CB}_{10}\text{H}_{13}$  and  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  / A.V.

- Skripov, G. Majer, O.A. Babanova, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, M. Dimitrievska, T.J. Udovic // *Journal of Alloys and Compounds* – 2021. – V. 850. – P. 156781.
160. A complex hydride lithium superionic conductor for high-energy-density all-solid-state lithium metal batteries / S. Kim, H. Oguchi, N. Toyama, T. Sato, S. Takagi, T. Otomo, D. Arunkumar, N. Kuwata, J. Kawamura, S. Orimo // *Nat. Commun.* – 2019. – V. 10. – P. 1081.
161. Evidence of a Transition to Reorientational Disorder in the Cubic Alkali-Metal Dodecahydro-closo-Dodecaborates / N. Verdal, H. Wu, T.J. Udovic, V. Stavila, W. Zhou, J.J. Rush // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2011. – V. 184. – P. 3110–3116.
162. Thermal Stability of  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  and its Role in the Decomposition of  $\text{LiBH}_4$  / M.P. Pitt, M. Paskevicius, D.H. Brown, D.A. Sheppard, C.E. Buckley // *Journal of the American Chemical Society* – 2013. – V. 135. – P. 6930–6941.
163. First-order phase transition in the  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  system / M. Paskevicius, M.P. Pitt, D.H. Brown, D.A. Sheppard, S. Chumphongphan, C.E. Buckley // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2013. – V. 15. – P. 15825–15828.
164. Experimental Studies on Intermediate Compound of  $\text{LiBH}_4$  / S. Orimo, Y. Nakamori, N. Ohba, K. Miwa, M. Aoki, S. Towata, A. Züttel // *Applied Physics Letters* – 2006. – V. 89. – P. 021920.
165. NMR Confirmation for Formation of  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  Complexes during Hydrogen Desorption from Metal Borohydrides. / S.-J. Hwang, R.C. Bowman, J.W. Reiter, J. Rijssenbeek, G.L. Soloveichik, J.-C. Zhao, H. Kabbour, C.C. Ahn // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2008. – V. 112. – P. 3164–3169.
166. Experimental Evidence of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  and Na Formation in the Desorption Pathway of the  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$  System. / S. Garroni, C. Milanese, D. Pottmaier, G. Mulas, P. Nolis, A. Girella, R. Caputo, D. Olid, F. Teixdor, M. Baricco, A. Marini, S. Surinach, M. D. Baro // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2011. – V. 115. – P. 16664–16671.

167. Kim, K.C. Crystal Structures and Thermodynamic Investigations of  $\text{LiK}(\text{BH}_4)_2$ ,  $\text{KBH}_4$ , and  $\text{NaBH}_4$  from First-Principles Calculations. / K.C. Kim, D.S. Sholl // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114. – P. 678–686.
168. Tiritiris, I. Die Dodecahydro-*closo*-Dodekaborate  $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  der Schweren Alkalimetalle ( $\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+, \text{Cs}^+$ ) und Ihre Formalen Iodid-Addukte  $\text{M}_3\text{I}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\equiv \text{MI} \cdot \text{M}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ) I. Tiritiris, T. Schleid // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 2003. – V. 629. – P. 1390–1402.
169. Strukturelle Untersuchungen an  $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ . / I. Tiritiris, T. Schleid, K. Müller, W. Preetz // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 2000. – V. 626. – P. 323–325.
170. Role of Cation Size on the Structural Behavior of the Alkali-Metal Dodecahydro-*closo*-Dodecaborates. / J.-H. Her, W. Zhou, V. Stavila, C.M. Brown, T.J. Udovic // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – P. 11187–11189.
171. Crystal Structure of  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ : a Possible Intermediate Species in the Decomposition of  $\text{LiBH}_4$  / J.-H. Her, M. Yousufuddin, W. Zhou, S.S. Jalisatgi, J.G. Kulleck, J.A. Zan, S.-J. Hwang, R.C. Bowman, T.J. Udovic // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – V. 47. – P. 9757–9759.
172. Probing the Structure, Stability and Hydrogen Storage Properties of Calcium Dodecahydro-*closo*-Dodecaborate. / V. Stavila, J.-H. Her, V. Zhou, S.-J. Hwang, C. Kim, L.A.M. Ottley, T.J. Udovic // *J. Solid State Chem.* – 2010. – V. 183. – P. 1133–1140.
173. Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in  $\text{A}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  (A= Na, K, Rb, Cs): Anion Reorientations and  $\text{Na}^+$  Mobility / A.V. Skripov, O.A. Babanova, A.V. Soloninin, V. Stavila, N. Verdal, T.J. Udovic, J.J. Rush // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 25961–25968.
174. Tiritiris, I. Solid-State NMR Studies on Ionic *closo*-Dodecaborates / I. Tiritiris, T. Schleid, K. Müller // *Applied Magnetic Resonance*. – 2007. – V. 32. – P. 459–481.
175. Reorientational Dynamics of the Dodecahydro-*closo*-dodecaborate Anion in  $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  / N. Verdal, T.J. Udovic, J.J. Rush, R.L. Cappelletti, W. Zhou // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – V. 115. – P. 2933–2938.

176. Barnes, R.G. Nuclear Magnetic Resonance in Metal Hydrogen Systems. In *Topics in Applied Physics V. 73* / R.G. Barnes; H. Wipf Ed. – Springer: Heidelberg, Germany, 1997. – P. 93.
177. Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrogen Diffusion in  $\text{HfV}_2\text{H}_x(\text{D}_x)$  and  $\text{ZrV}_2\text{H}_x(\text{D}_x)$ : Effects of Phase Transitions and Isotope Substitution / A.V. Skripov, M.Y. Belyaev, S.V. Rychkova, A.P. Stepanov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1991. – V. 3. – P. 6277–6291.
178. Complex high-temperature phase transitions in  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  and  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  / N. Verdal, J.-H. Her, V. Stavila, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, A.V. Skripov, T.J. Udovic, J.J. Rush // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014. – V. 212. – P. 81–91.
179. Hydrogen NMR of Palladium Hydride: Measuring the Hydride-Gas Exchange Rate / L.H. Rayhel, R.L. Corey, D.T. Shane, D.F. Cowgill, M.S. Conradi // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – P. 4966–4970.
180. Mohtadi, R. The Renaissance of Hydrides as Energy Materials / R. Mohtadi, S. Orimo // *Nature Rev. Mater.* – 2016. – V. 2. – P. 16091.
181. Order-Disorder Transitions and Superionic Conductivity in the Sodium Nido-Undeca(carba)borates / W.S. Tang, M. Dimitrievska, V. Stavila, W. Zhou, H. Wu, A.A. Talin, T.J. Udovic // *Chem. Mater.* – 2017. – V. 29. – P. 10496–10509.
182. Anion Reorientations in the Superionic Conducting Phase of  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  / N. Verdal, T.J. Udovic, V. Stavila, W.S. Tang, J.J. Rush, A.V. Skripov // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – P. 17483–17489.
183. Comparison of Anion Reorientational Dynamics in  $\text{MCB}_9\text{H}_{10}$  and  $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) via Nuclear Magnetic Resonance and Quasielastic Neutron Scattering Studies / A.V. Soloninin, M. Dimitrievska, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, W.S. Tang, V. Stavila, S. Orimo, T.J. Udovic // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – P. 1000–1012.
184. Lu, Z. Structural Origin of the Superionic Na Conduction in  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  Closo-Borates and Enhanced Conductivity by Na Deficiency for High Performance Solid Electrolyte. / Z. Lu, F.J. Ciucci // *Journal of Materials Chemistry A* – 2016. – V. 4. – P. 17740–17748.

185. Understanding Ionic Conductivity Trends in Polyborane Solid Electrolytes from *Ab Initio* Molecular Dynamics / J.B. Varley, K. Kweon, P. Mehta, P. Shea, T.W. Heo, T.J. Udovic, V. Stavila, B.C. Wood // *ACS Energy Lett.* – 2017. – V. 2. – P. 250–255.
186. First-Principles Prediction of High-Capacity, Thermodynamically Reversible Hydrogen Storage Reactions Based on  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  / W.Q. Sun, C. Wolverton, A.R. Akbarzadeh, V. Ozolins // *Phys. Rev. B* – 2011. – V. 83. – P. 064112.
187. Low-Temperature Tunneling and Rotational Dynamics of the Ammonium Cations in  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  / N. Verdal, T.J. Udovic, J.J. Rush, V. Stavila, H. Wu, W. Zhou, T. Jenkins // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 135. – P. 094501.
188. Nuclear Magnetic Resonance Study of Anion and Cation Reorientational Dynamics in  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  / A.V. Skripov, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, V. Stavila, T.J. Udovic // *J. Phys. Chem. C* – 2018. – V. 122. – P. 3256–3262.
189. *Kanaeva O.A.* Mixed Salts of Alkali Metal Tetrahydroborates with Alkali Metal Closo-boranates / O.A. Kanaeva, N.T. Kuznetsov, K.A. Solntsev // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1990. – V. 35. – P. 1421–1422.
190. Alkali metal – yttrium borohydrides: The link between coordination of small and large rare-earth / Y. Sadikin, K. Stare, P. Schouwink, M. Brix Ley, T.R. Jensen, A. Meden, R. Černý // *J. Solid State Chem.* – 2015. – V. 225. – P. 231–239.
191. Experimental Observation of Polymerization from  $\text{BH}_4$  to  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  in Mixed-anion  $\text{A}_3\text{BH}_4\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  (A = Rb, Cs) / P. Schouwink, Y. Sadikin, W. van Beek, R. Černý // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2015. – V. 40. – P. 10902–10907.
192. Alkali Metal Dodecaboranate Halides / K.A. Solntsev, N.T. Kuznetsov, V.K. Trunov, O.G. Karpinskii, G.S. Klimchuk, S.I. Uspenskaya, Yu.V. Oboznenko // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1977. – V. 22. – P. 1744–1748.
193. *Tiritiris, I.* Dodekahydro-closo-Dodekaborat-Halogenide der schweren Alkalimetalle mit der Formel  $\text{M}_3\text{X}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  (M = K – Cs,  $\text{NH}_4$ ; X = Cl und Br) / I. Tiritiris, J. Weidlein, T. Schleid // *Z. Naturforsch.* – 2005. – V. 60b. – P. 627–639.

194. Anion Disorder in  $K_3BH_4B_{12}H_{12}$  and Its Effect on Cation Mobility / Y. Sadikin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Soloninin, Z. Lodziana, M. Brighi, A.V. Skripov, R. Černý // *J. Phys. Chem. C* – 2017. – V. 121. – P. 5503–5514.
195. Anion Reorientations and Cation Diffusion in  $LiCB_{11}H_{12}$  and  $NaCB_{11}H_{12}$ :  $^1H$ ,  $^7Li$ , and  $^{23}Na$  NMR Studies / A.V. Skripov, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, W.S. Tang, V. Stavila, T.J. Udovic // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – P. 26912–26918.
196. Dynamics of Pyramidal  $SiH_3$  – Ions in  $ASiH_3$  (A = K and Rb) Investigated with Quasielastic Neutron Scattering / C. Österberg, H. Fahlquist, U. Häussermann, C.M. Brown, T.J. Udovic, M. Karlsson // *J. Phys. Chem. C* – 2016. – V. 120. – P. 6369–6376.
197. Superionic Conduction of Sodium and Lithium in Anion-Mixed Hydroborates  $Na_3BH_4B_{12}H_{12}$  and  $(Li_{0.7}Na_{0.3})_3BH_4B_{12}H_{12}$ . / Y. Sadikin, M. Brighi, P. Schouwink, R. Černý // *Adv. Energy Mater.* – 2015. – V. 5. – P. 1501016.
198. Скорюнов, Р. В. Исследование атомного движения в комплексных гидридах щелочных и щелочноземельных металлов методом ядерного магнитного резонанса: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Скорюнов Роман Валерьевич. – Екатеринбург, 2017. – 150 С.
199. Shannon. R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A* – 1976. – V. 32. – P. 751–767.
200. Douvris, C. Update 1 of: Chemistry of the Carba-*closo*-dodecaborate (–) Anion,  $CB_{11}H_{12}^-$ . / C. Douvris, J. Michl // *Chemical Reviews*. – 2013. – V. 113. – P. PR179–PR233.
201. Metal Cation–Methyl Interactions in  $CB_{11}Me_{12}^-$  Salts of  $Me_3Ge^+$ ,  $Me_3Sn^+$ , and  $Me_3Pb^+$  / I. Zharov, T.-C. Weng, A.M. Orendt, D.H. Barich, J. Penner-Hahn, D.M. Grant, Z. Havlas, J. Michl // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 12033–12046.
202. Structural and Dynamical Properties of Potassium Dodecahydro-monocarba-*closo*-dodecaborate:  $KCB_{11}H_{12}$  / M. Dimitrievska, H. Wu, V. Stavila, O.A. Babanova, R.V.

- Skoryunov, A.V. Soloninin, W. Zhou, B.A. Trump, M.S. Andersson, A.V. Skripov, T.J. Udovic // *J. Phys. Chem. C* – 2020. – V. 124. – P. 17992–18002.
203. Carbon Incorporation and Anion Dynamics as Synergistic Drivers for Ultrafast Diffusion in Superionic  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  and  $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ . / M. Dimitrievska, P. Shea, K.E. Kweon, M. Bercx, J.B. Varley, W.S. Tang, A.V. Skripov, V. Stavila, T.J. Udovic, B.C. Wood // *Advanced Energy Materials*. – 2018. – V. 6. – P. 1703422.
204. Paik, B. Modifying Specific Li-Sites of  $\text{LiNH}_2$  by Na: Study of Multication Hydride  $\text{Li}_3\text{Na}(\text{NH}_2)_4$  in Electrochemical Applications / B. Paik // *J. Phys. Chem. C* – 2017. – V. 121. – P. 23906–23910.
205. Halogenated Sodium-closo-Dodecaboranes as Solid-State Ion Conductors / B.R.S. Hansen, M. Paskevicius, M. Jørgensen, T.R. Jensen // *Chem. Mater.* – 2017. – V. 29. – P. 3423–3430.
206. Understanding Superionic Conductivity in Lithium and Sodium Salts of Weakly Coordinating Closo-Hexahalocarbaborate Anions / M. Jørgensen, P.T. Shea, A.W. Tomich, J.B. Varley, M. Bercx, S. Lovera, R. Černý, W. Zhou, T.J. Udovic, V. Lavallo, T.R. Jensen, B.C. Wood, V. Stavila // *Chem. Mater.* – 2020. – V. 32. – P. 1475–1487.
207. Peryshkov, D. V.  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ : A Rare  $\text{A}_2\text{X}$  Structure for an Ionic Compound at Ambient Conditions / D.V. Peryshkov, S.H. Strauss // *J. Fluorine Chem.* – 2010. – V. 131. – P. 1252–1256.
208. Tang, W. S. Altering the Structural Properties of  $\text{A}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  Compounds via Cation and Anion Modifications / W.S. Tang, T.J. Udovic, V. Stavila // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V. 645. – P. S200–S204.
209. Comparison of the Coordination of  $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ ,  $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$ , and  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  to  $\text{Na}^+$  in the Solid State: Crystal Structures and Thermal Behavior of  $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{F}_{12})$ ,  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{B}_{12}\text{F}_{12})$ ,  $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$ , and  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})$  / E.V. Bukovsky, D.V. Peryshkov, H. Wu, W. Zhou, W.S. Tang, W.M. Jones, V. Stavila, T.J. Udovic, S.H. Strauss // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – P. 4369–4379.

210. The Structure of Monoclinic  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ : A Combined Diffraction, Spectroscopy, and Theoretical Approach. / H. Wu, W.S. Tang, W. Zhou, V. Stavila, J.J. Rush, T.J. Udovic // *CrystEngComm* – 2015. – V. 17. – P. 3533–3540.
211. The Structural Behavior of  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ . / H. Wu, W.S. Tang, V. Stavila, W. Zhou, J.J. Rush, T.J. Udovic // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – P. 6481–6487.
212. Wood, B. C. Dynamical Structure, Bonding, and Thermodynamics of the Superionic Sublattice in  $\alpha$ -AgI. / B.C. Wood, N. Marzari // *Physical Review Letters* – 2006. – V. 97. – P. 166401.
213. X-ray Crystal Structure Analysis of Sodium-Ion Conductivity in  $94\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 6\text{Na}_4\text{SiS}_4$  Glass-Ceramic Electrolytes. / N. Tanibata, K. Noi, A. Hayashi, N. Kitamura, Y. Idemoto, M. Tatsumisago // *ChemElectroChem* – 2014. – V. 1. – P. 1130–1132.
214. Structural and Mechanistic Insights into Fast Lithium-Ion Conduction in  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ – $\text{Li}_3\text{PO}_4$  Solid Electrolytes. / Y. Deng, C. Eames, J.-N. Chotard, F. Lalère, V. Seznec, S. Emge, O. Pecher, C.P. Grey, C. Masquelier, M. S. Islam // *Journal of American Chemical Society* – 2015. – V. 137. – P. 9136–9145.
215. Skripov, A. V. Hydrogen Diffusion in Laves-Phase Compounds. / A.V. Skripov // *Defect and Diffusion Forum* – 2003. – V. 224-225. – P. 75–92.
216. Nature of Decahydro-closo-decaborate Anion Reorientations in an Ordered Alkali-Metal Salt:  $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  / M. Dimitrievska, V. Stavila, A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, H. Wu, W. Zhou, W.S. Tang, A. Faraone, J.D. Tarver, B.A. Trump, A.V. Skripov, T.J. Udovic // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – V. 122. – P. 15198–15207.
217. Hofmann K. Crystal structures of  $\text{M}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) via real-space simulated annealing powder techniques / K. Hofmann, B. Albert // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2005. – V. 220. – P. 142–146.
218. A Highly Stable Sodium Solid-State Electrolyte Based on a Dodeca/Deca-Borate Equimolar Mixture. / L. Duchêne, R.-S. Kühnel, D. Rentsch, A. Remhof, H. Hagemann, C. Battaglia // *Chemical Communications*. – 2017. – V. 53. – P. 4195–4198.

219. A Mixed Anion Hydroborate/Carba-Hydroborate as a Room Temperature Na-Ion Solid Electrolyte. / M. Brighi, F. Murgia, Z. Łodziana, P. Schouwink, A. Wołczyk, R. Cerny // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 404. – P. 7–12.
220. Comparison of anion and cation dynamics in a carbon-substituted closo-hydroborate salt:  $^1\text{H}$  and  $^{23}\text{Na}$  NMR studies of solid-solution  $\text{Na}_2(\text{CB}_9\text{H}_{10})(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$  / A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, M. Dimitrievska, T.J. Udovic // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 800. – P. 247–253.
221. Anion and Cation Dynamics in Polyhydroborate Salts: NMR Studies / A.V. Skripov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, R.V. Skoryunov // *Molecules* – 2020. – V. 25. – P. 2940.
222. Fast  $\text{Na}^+$  Ion Conduction in NASICON-Type  $\text{Na}_{3.4}\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_{0.4}(\text{PO}_4)_{2.6}$  Observed by  $^{23}\text{Na}$  NMR Relaxometry. / M. Kaus, M. Guin, M. Yavuz, M. Knapp, F. Tietz, O. Guillon, H. Ehrenberg, S. Indris // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – P. 1449–1454.
223. Low-Temperature Localized Motion of Hydrogen and Electronic Structure Transition in Hexagonal-Closed-Packed Scandium. / L.R. Lichty, J.W. Han, R. Ibanez-Meier, D.R. Torgeson, R.G. Barnes, E.F.W. Seymour, C.A. Sholl // *Physical Review B*. – 1989. – V. 39. – P. 2012–2021.
224. Rapid Low-Temperature Hopping of Hydrogen in a Pure Metal: The  $\text{ScH}_x$  System. / I.S. Anderson, N.F. Berk, J.J. Rush, T.J. Udovic, R.G. Barnes, A. Magerl, D. Richter // *Physical Review Letters*. – 1990. – V. 65. – P. 1439–1442.
225. Nuclear Magnetic Resonance Study of the Low-Temperature Localized H(D) Motion in  $\alpha\text{-ScH}_x(\text{D}_x)$ : Isotope Effects. / J.J. Balbach, M.S. Conradi, R.G. Barnes, D.S. Sibirtsev, A.V. Skripov // *Physical Review B*. – 1999. – V. 60. – P. 966–971.
226. Seymour, E.F.W. Nuclear magnetic resonance studies of hydrogen diffusion in metal hydrides. / E.F.W. Seymour // *Journal of the Less Common Metals*. – 1982. – V. 88. – P. 323–334.
227. Nuclear relaxation in the deuterides of hafnium and titanium. / G. Majer, G. Gottwald, U. Kaess, D.T. Peterson, R.G. Barnes // *Physical Review B*. – 2003. – V. 68 – P. 134304.

228. Quasielastic neutron scattering study of hydrogen motion in C14- and C15-type  $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$  / A.V. Skripov, M. Pionke, O. Randl, R.J. Hempelmann // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 1999 – V. 11 – P. 1489–1502.
229. NMR studies of hydrogen diffusion in the hydrogen-stabilized Laves-phase compound C15- $\text{HfTi}_2\text{H}_x$  / U. Eberle, G. Majer, A.V. Skripov, V.N. Kozhanov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – V. 14 – P. 153–164.
230. Structural, Chemical, and Dynamical Frustration: Origins of Superionic Conductivity in *Closo*-Borate Solid Electrolytes. / K. Kweon, J.B. Varley, P. Shea, N. Adelman, P. Mehta, T.W. Heo, T.J. Udovic, V. Stavila, B.C. Wood // *Chemistry of Materials*. – 2017. – V. 29 – P. 9142–9153.
231. *Jansen, M.* Volume Effect or Paddle-Wheel Mechanism – Fast Alkali-Metal Ionic Conduction in Solids with Rotationally Disordered Complex Anions. / M. Jansen // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1991. – V. 30. – P. 1547–1558.