



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

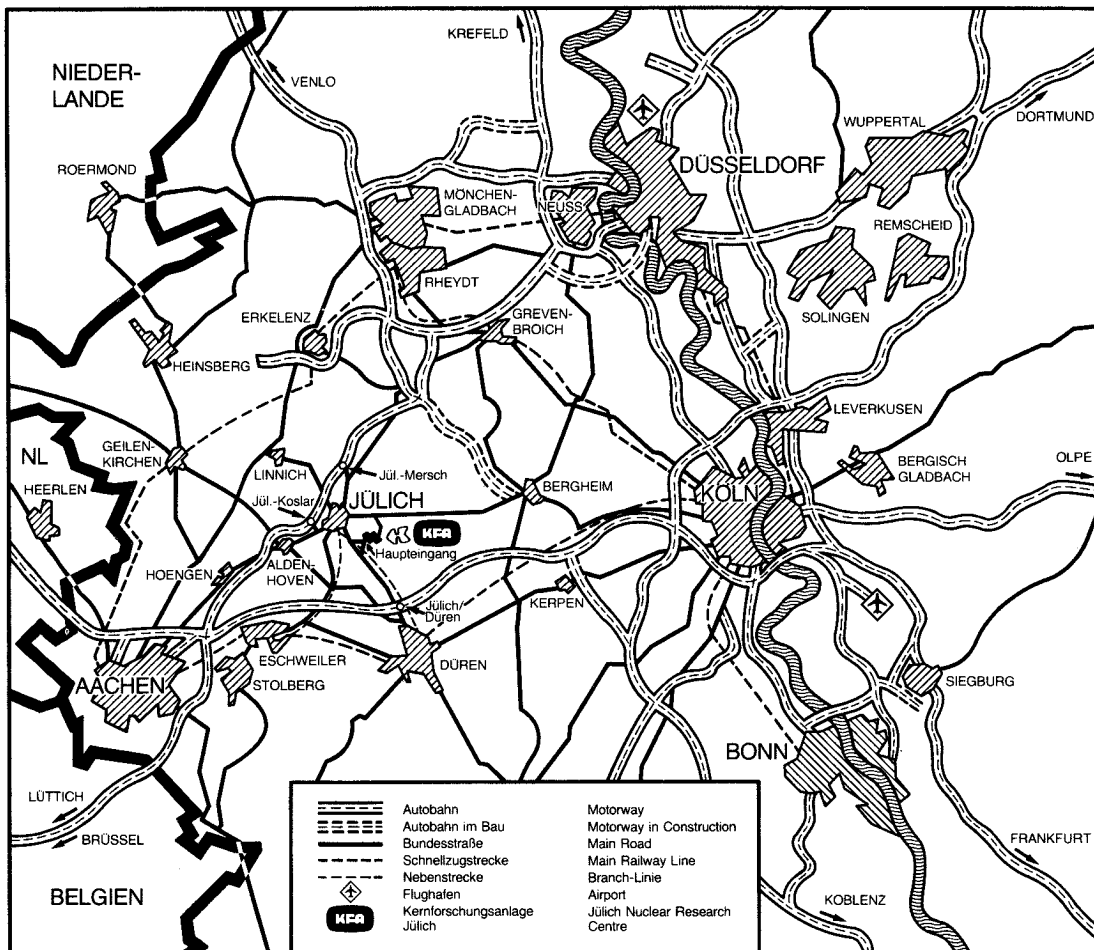
Institut für Festkörperforschung

**Wasserstoff und Deuterium
in Vanadium als
wechselwirkende Gittergase**

von

Paul Meuffels

**Jül - 2081
August 1986
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2081

Institut für Festkörperforschung Jül - 2081

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Wasserstoff und Deuterium in Vanadium als wechselwirkende Gittergase

von

Paul Meuffels

D 82 (Diss. TH Aachen)

Abstract

Pressure-composition isotherms at temperatures between 150 and 550 °C for solutions of hydrogen and deuterium in vanadium and the temperature dependence of the heat capacity in a series of V-D alloys have been determined in the single phase regions (α -phase) of the V-H(D) phase diagrams. The concentration dependences of the partial molar enthalpies $\Delta\bar{H}_{\text{H(D)}}$ and entropies $\Delta\bar{S}_{\text{H(D)}}$ of hydrogen and deuterium have been derived from the solubility data.

For both isotopes $\Delta\bar{H}_{\text{H(D)}}$ decreases with increasing H or D concentration $x = [\text{H(D)}]/[\text{V}]$ at low x and increases at higher H or D content, having a minimum near $x \approx 0.4$. The concentration dependence of $\Delta\bar{S}_{\text{H(D)}}$ shows a large negative deviation from the ideal configurational entropy for random occupation of tetrahedral interstitial sites. The heat capacity of V-D_x contains a substantial excess contribution, which remains when estimated electronic and vibrational contributions are subtracted from the experimental data.

The experimental results are analyzed by means of Monte Carlo simulations of a lattice gas with repulsive short range interactions between hydrogen (deuterium) atoms. The essential features of the experimental results are described by a lattice gas model which includes hard core interactions (blocking effect) and finite repulsive interactions outside the hard core.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Wasserstoff in Metallen als wechselwirkendes Gittergas	1
1.2	Zielsetzung der Arbeit	3
2.	Die Systeme V-D und V-H: Phasendiagramme und Strukturen	4
3.	Thermodynamische Grundlagen	9
3.1.	Das chemische Potential des Wasserstoffs in Metallen	10
3.2.	Konfigurationsabhängiger Beitrag zum chemischen Potential	13
3.2.1.	Elektronische Wechselwirkungen	15
3.2.2.	Indirekte elastische Wechselwirkungen	17
3.3.	Konfigurationsunabhängige Beiträge zum chemischen Potential	19
3.3.1.	Thermische Anregungen der Gitterphononen	19
3.3.2.	Thermische Anregungen des Elektronensystems	22
3.3.3.	Volumenwechselwirkungsenergie	24
3.4.	Thermodynamik der Metall-Wasserstofflösungen	26
3.4.1.	Verdünnte Lösungen	26
3.4.2.	Exzeß-Größen in realen Lösungen	29
3.5.	Wärmekapazität von Metall-Wasserstofflegierungen	33
4.	Meßergebnisse und Auswertung	36
4.1.	Isothermenmessungen	36
4.1.1.	Experimentelle Methode	36
4.1.2.	Isothermen von Vanadium-Protium und Vanadium-Deuterium	41
4.1.3.	Partielle molare Lösungsenthalpie und -entropie in der α -Phase der Systeme V-H und V-D	45
4.1.4.	Konfigurationelle partielle molare Exzeß-Größen	56

4.2.	Wärmekapazitätsmessung	65
4.2.1.	Experimentelle Methode	65
4.2.2.	Wärmekapazität in der α -Phase des Systems V-D	68
4.2.3.	Exzeß-Beitrag zur Wärmekapazität in der α -Phase des V-D-Systems	74
4.2.4.	Wärmekapazität in der β -Phase der Legierungen $VH_{0.5}$ und $VD_{0.5}$	82
5.	Diskussion der experimentellen Ergebnisse im Rahmen von Gittergasmodellen	90
5.1.	Einführung	90
5.2.	Methoden zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von Gittergasen	92
5.2.1.	Analytische Näherungen	92
5.2.2.	Monte-Carlo-Rechnungen	98
5.3.	Vergleich zwischen Modellrechnungen und experimentellen Daten	102
5.3.1.	Partielle molare Lösungsgrößen	102
5.3.2.	Wärmekapazität	109
6.	Zusammenfassung	121
Anhang		
A.1.	Tabelle der experimentellen Daten der Isothermenmessungen	123
A.2.	Tabelle der Polynomkoeffizienten	132
Literaturverzeichnis		134
Danksagung		140

1. Einleitung

1.1. Wasserstoff in Metallen als wechselwirkendes Gittergas

Viele Metalle oder Legierungen reagieren mit Wasserstoffgas, indem adsorbierte Moleküle an der Oberfläche dissoziieren und sich atomar auf die Zwischengitterplätze des Metalls einlagern. Die Zwischengitterplätze spannen ein Untergitter auf, in dem die Wasserstoffatome mit großer Geschwindigkeit diffundieren. Bei geringen Konzentrationen und hohen Temperaturen sind die Atome statistisch auf den Zwischengitterlagen verteilt. Mit zunehmender Konzentration wird ihr Verhalten immer stärker von untereinander herrschenden Wechselwirkungen beeinflusst, so daß es schließlich bei niedrigen Temperaturen zu Phasentrennungen und zur Ausbildung von Ordnungszuständen im Untergitter der Wasserstoffatome kommt. Metall-Wasserstoffsysteme entsprechen in dieser Hinsicht der in der Theorie diskutierten Vorstellung eines wechselwirkenden Gittergases /1.1, 1.2/.

Eine interessante Gruppe innerhalb der bekannten Metall-Wasserstoffsysteme bilden die Hydride der Übergangsmetalle V, Nb und Ta. Bei höheren Temperaturen lagern sich Wasserstoffatome in diesen Metallen auf Tetraederzwischengitterplätzen ein. Obwohl sechs Tetraederlagen pro Metallatom zur Verfügung stehen, beobachtet man in der α - und α' -Phase einen starken Anstieg des Gleichgewichtsdruckes (chemische Potential des Wasserstoffs) mit dem Wasserstoffgehalt in der Nähe von Metall-Wasserstoff-Verhältnissen $\frac{H}{M} = 1$, und nicht bei dem erwarteten Wert von sechs.

Man hat vermutet /1.3/, daß die unerwartet geringe Löslichkeit darauf zurückzuführen ist, daß den Wasserstoffatomen tatsächlich nur ein Tetraederplatz pro Metallatom zur Verfügung steht. Wahrscheinlicher ist, daß stark abstoßende, kurzreichweitige Wechselwirkungskräfte zwischen Wasserstoffatomen bestehen, und somit durch die Besetzung eines Platzes benachbarte Zwischengitterplätze blockiert werden. Als mögliche Ursache dieser Wechselwirkungen kommen Effekte elektronischer /1.4-1.6/ oder elastischer Natur /1.7/ in Frage. Für die Stärke und Reichweite derartiger Wechselwirkungen existieren bislang keine zuverlässigen Berechnungen. Man geht deshalb von der Vorstellung aus, daß sich der in den Übergangsmetallen der Gruppe Vb auf Tetraederzwischengitterplätzen gelöste Wasserstoff wie

eine "harte Kugel" verhält, die eine bestimmte Anzahl von Nachbarplätzen vollständig von der Besetzung ausschließt.

Bisher ist nicht geklärt, bis zu welchen Nachbarplätzen die Blockierung reicht. Die Problematik wird besonders deutlich am System V-H. Bandstrukturechnungen /1.6/ und empirische Beobachtungen an vielen Metall-Wasserstofflegierungen /1.8/ deuten an, daß eine stark abstoßende Wechselwirkung zwischen H-Atomen bei Verringerung des Abstandes unter $2.1 \text{ \AA}$ einsetzt. Vergleicht man diesen Wert mit den Abständen benachbarter Tetraederzwischenengitterplätze in reinem Vanadium, so sollte ein besetzter Platz die nächsten, zweit nächsten und drittnächsten Nachbarplätze blockieren. Demgegenüber folgerte Boureau /1.9/ aus einem Vergleich zwischen theoretisch berechneter und experimentell bestimmter Konfigurationsentropie des Wasserstoffs, daß der Radius der "harten Kugel" in den Hydriden aller drei Übergangsmetalle der Gruppe Vb, d.h. auch im V-H-System, nur die nächsten und zweit nächsten Nachbarplätze einschließt.

Neben stark abstoßenden, kurzreichweitigen Wechselwirkungen existieren weitreichendere elastische Wechselwirkungen, die indirekt durch die lokalen Verzerrungen und die Ausdehnung des Wirtsgitters bei der Lösung von Wasserstoffatomen vermittelt werden /1.4, 1.10/. Sie sind verantwortlich für Entmischungsphasenumwandlungen, die in einigen Metall-Wasserstoffsystemen beobachtet werden, spielen aber auch eine wesentliche Rolle für das Verständnis anderer thermodynamischer Eigenschaften. Aufgrund theoretischer Berechnungen der indirekten elastischen Wechselwirkungen gelang es in verschiedenen Untersuchungen, die α - α' -Phasentrennung im System Nb-H zufriedenstellend zu beschreiben /1.5, 1.11/. Eine andere Arbeit zeigt, daß die Ergebnisse von Wärmekapazitätsmessungen am System V-D auf der Basis eines Gittergasmodells diskutiert werden können, welches von D-D-Wechselwirkungen elastischer Natur ausgeht /1.12/.

Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen, unabhängig von ihrer Natur, bewirken, daß makroskopische thermodynamische Eigenschaften von Metall-Wasserstoffsystemen durch die mikroskopische Verteilung oder Konfiguration der Atome auf dem Untergitter der Zwischenengitterplätze beeinflusst werden - ein Einfluß, der mit zunehmendem Wasserstoffgehalt deutlicher wird. Die experimentelle Bestimmung thermodynamischer Größen eignet sich daher

zur Überprüfung der Voraussagen oder zur Entwicklung von Gittergasmodellen /1.9, 1.12-1.16/.

1.2. Zielsetzung der Arbeit

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit besteht darin, thermodynamische Eigenschaften der Systeme V-H und V-D anhand von Gittergasmodellen zu diskutieren. Die Legierungen V-H und V-D erscheinen deswegen interessant, da in ihnen das oben skizzierte Problem der Platzblockierung deutlicher zu Tage tritt als in den Hydriden der anderen Übergangsmetalle der Gruppe Vb.

Für die Untersuchung ist folgende Vorgehensweise geplant:

Aus Messungen der Druck-Konzentrationsisothermen werden die chemischen Potentiale von H und D in der α - und α' -Phase der Legierungen V-H und V-D bestimmt, wobei ein größerer Konzentrationsbereich als in den bislang bekannten Arbeiten erfaßt werden soll. Die chemischen Potentiale sind die Ausgangspunkte für die Bestimmung der partiellen molaren Lösungsentropien und -enthalpien.

Von den partiellen molaren Lösungsgrößen werden die konfigurationsabhängigen Anteile abgetrennt. Diese Anteile bilden die Grundlage des Vergleichs mit den Ergebnissen von Modellrechnungen, die für Gittergase mit H(D)-Wechselwirkungen durchgeführt werden.

Darüberhinaus werden die Wärmekapazitäten einer Reihe von V-H(D)-Legierungen gemessen, wobei ein größerer Konzentrations- und Temperaturbereich als in den bislang erfolgten Untersuchungen erfaßt werden soll. Durch Abtrennung der konfigurationsabhängigen Anteile von den experimentellen Daten ist die Möglichkeit gegeben, die Modellrechnungen zusätzlich aus einem anderen Gesichtspunkt zu überprüfen.

2. Die Systeme V-D und V-H: Phasendiagramme und Strukturen

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden als Modellsubstanzen die Metall-Wasserstofflegierungen V-D und V-H gewählt. In diesem Kapitel werden die Phasendiagramme und wesentlichen Strukturen beider Systeme kurz vorgestellt. Eine umfassende Übersicht ist in /2.1/ zu finden.

Während Wasserstoff- oder Deuteriumatome in den Übergangsmetallen Nb und Ta in allen bekannten Phasen ausschließlich Tetraederzwischenlagerplätze besetzen, beobachtet man in Vanadium auch die Besetzung von Oktaederzwischenlagerplätzen /2.1/. Abb. 2.1 zeigt die Lage beider Platztypen in der Einheitszelle kubisch-raumzentrierter Metalle. Pro Metallatom existieren sechs Tetraeder (T)- und drei Oktaeder (O)-Zwischenlagerplätze.

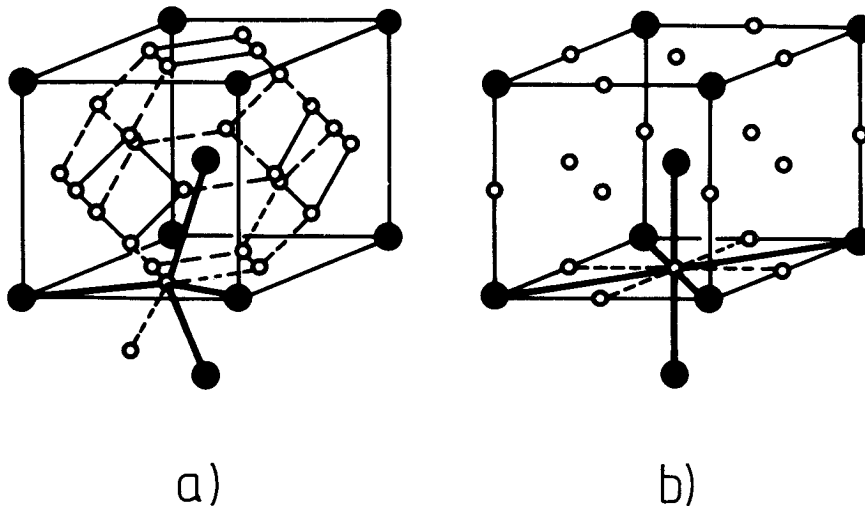


Abb. 2.1. Tetraederlagen (a) und Oktaederlagen (b) in der Einheitszelle von k.r.z. Metallen (offene Kreise: Zwischenlagerlagen)

Quantenmechanischen Berechnungen zufolge wird die relative Stabilität der Platzbesetzung in k.r.z. Metallen, gemessen am Energieunterschied ΔE_{O-T} zwischen Oktaeder- und Tetraederlagen, prinzipiell durch den Gitterparameter bestimmt /2.2/; mit kleiner werdendem Gitterparameter verringert sich die Energiedifferenz ΔE_{O-T} . Vanadium besitzt unter den Übergangsmetallen der Gruppe Vb den kleinsten Gitterparameter. Phasenumwandlungen, die von einer Umbesetzung zwischen T-Lagen und O-Lagen begleitet

werden, sind in diesem Sinne konsistent mit den theoretischen Ergebnissen. Die Umbesetzung zwischen T-Lagen und O-Lagen in Vanadium-Wasserstofflegierungen ist mit einer Energieänderung verbunden, die für die Isotope Wasserstoff und Deuterium verschieden ist, da die Lage der Grundzustände der lokalisierten Schwingungen von der Masse abhängt /2.3, 2.4/. Darauf kann die teilweise drastische Veränderung des Phasendiagramms beim Wechsel der Isotope zurückgeführt werden. Die Unterschiede zeigt Abb. 2.2, in der die Phasendiagramme der Systeme V-H und V-D gegenübergestellt sind (entnommen /2.5/).

Bei hohen Temperaturen findet man in beiden Systemen eine ungeordnete α - und α' -Phase mit sehr breitem Existenzbereich. Die H- oder D-Atome verteilen sich statistisch auf die T-Zwischengitterplätze des Wirtskristalls Vanadium. Die Einlagerung führt zu einer homogenen Aufweitung des Grundgitters, d.h. die kubische Symmetrie bleibt erhalten. Die relative Volumenzunahme $\Delta V/V$ verläuft bei geringem Wasserstoffgehalt linear mit der Konzentration x , d.h. $\Delta V/V = x \cdot \Delta v/\Omega$. Die Konzentration x ist hierbei definiert als das Verhältnis der Zahl der Wasserstoffatome zur Zahl der Vanadiumatome; Δv ist die Volumenzunahme pro Wasserstoffatom, Ω das mittlere Volumen eines Metallatoms im unbeladenen Kristall. Aus verschiedenen Untersuchungen ergibt sich bei geringen Konzentrationen für $\Delta v/\Omega$ ein Wert von 0.19 ± 0.01 , der für beide Isotope gleich ist /2.6/. Erst bei hohen Konzentrationen werden Abweichungen von der Linearität beobachtet.

Ab Konzentrationen $x_H \approx 0.4$ tritt im V-H-System bei Temperaturen unterhalb etwa 200 °C die β' -Phase auf. Wie in Bild 2.3 für $x_H = 1$ dargestellt, sind in der β' -Phase im wesentlichen nur Oktaederplätze mit einheitlicher Symmetrierichtung, hier z-Richtung, besetzt. Die Vorzugsachse ist durch die Kräfte, die die H-Atome auf die umliegenden Metallatome ausüben, stark verlängert. Theoretischen Berechnungen zufolge führt das zu einer kooperativen elastischen Wechselwirkung zwischen den H-Atomen, die für die Stabilisierung der O_z -Platzbesetzung verantwortlich gemacht werden kann /2.7/. Aus Abb. 2.3 ist zu entnehmen, daß in der β' -Phase ein O_z -Platz pro Metallatom zur Verfügung steht. Im Existenzbereich der Phase zwischen $x_H = 0.4$ und $x_H = 1$ werden diese Plätze statistisch besetzt.

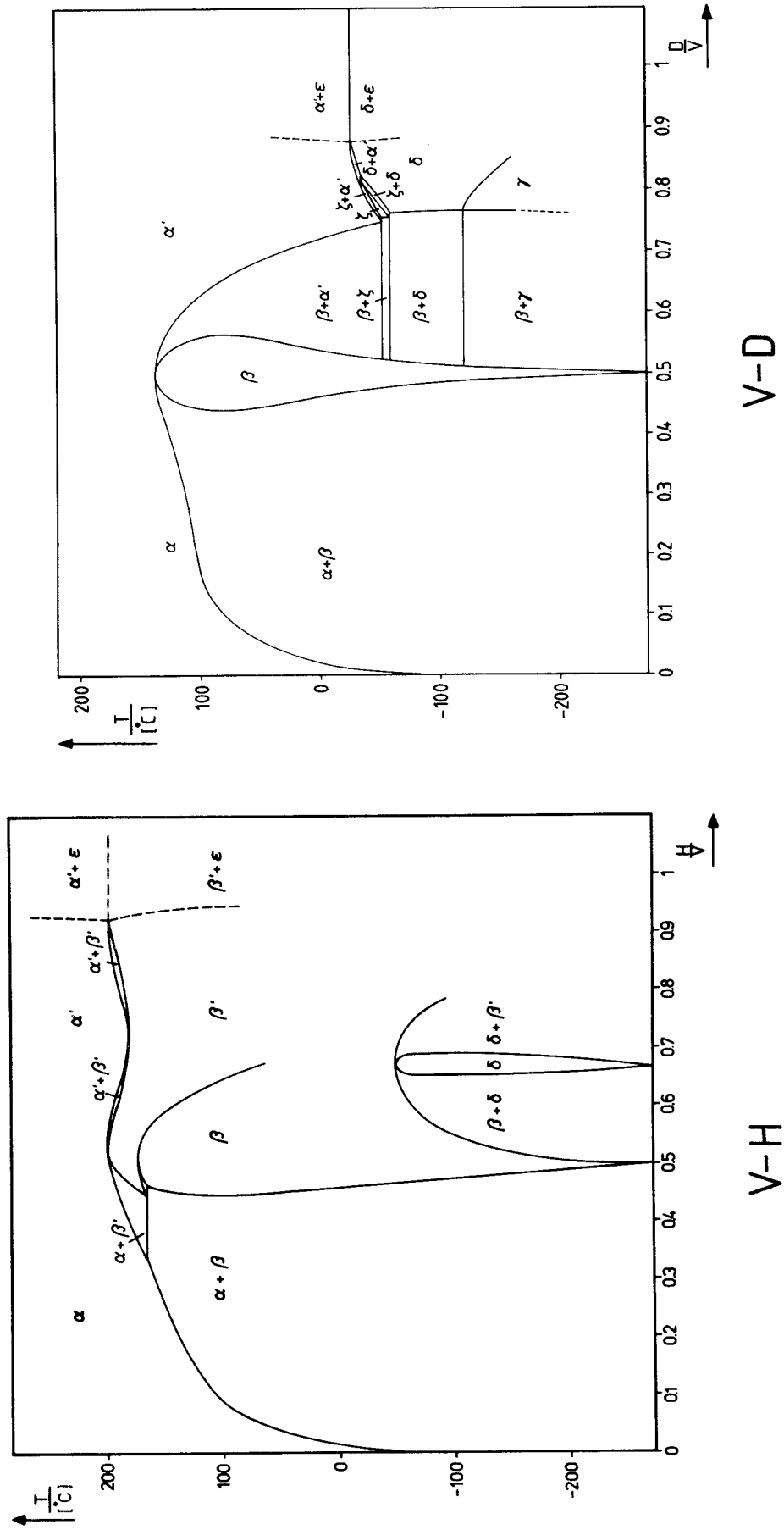


Abb. 2.2. Phasendiagramme der Systeme V-H und V-D (aus /2.5/).

β' -VH

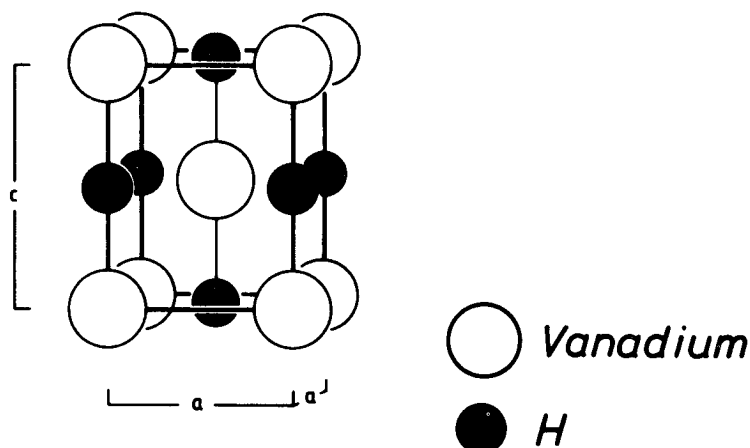


Abb. 2.3. Tetragonale Elementarzelle der β' -Phase bei der H-Konzentration $x = 1$.

In der β -Phase, die im Konzentrationsbereich um $x_H \approx 0.5$ auftritt, spalten die O_z -Plätze in zwei energetisch unterschiedliche Lagen O_{z1} und O_{z2} auf /2.8/. Die ideale β -Struktur ist dann gegeben, wenn eines dieser Untergitter, z.B. O_{z1} , vollständig besetzt ist, während das andere vollständig entleert ist. Dieser Fall liegt bei der Konzentration $x_H = 0.5$ vor. Die monokline Elementarzelle der β -Phase ist für die stöchiometrische Struktur in Abb. 2.4 dargestellt.

Bei einer Temperaturerhöhung werden die H-Atome aus den O_{z1} -Plätzen in die O_{z2} -Plätze angeregt. Der energetische Unterschied zwischen beiden Lagen wird allmählich kleiner und es kommt schließlich zur Phasenumwandlung $\beta \rightarrow \beta'$, die durch die Aufhebung der Energiedifferenz gekennzeichnet ist /2.8/. Schober /2.9/ findet für die Umwandlungstemperatur $\beta \rightarrow \beta'$ 173 ± 1 °C (bei $x_H = 0.5$). Es scheint sich hierbei um einen Phasenübergang von 2. Ordnung zu handeln /2.10/. Bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt eine Umwandlung der β' -Phase in die α -Phase. Die Phasenübergangstemperatur ist 197 ± 1 °C (bei $x_H = 0.5$) /2.9/. Die Umwandlung $\beta' \rightarrow \alpha$, bei der ein Wechsel von Oktaederplatzbesetzung zur Tetraederplatzbesetzung stattfindet, ist ein Phasenübergang 1. Ordnung /2.11/.

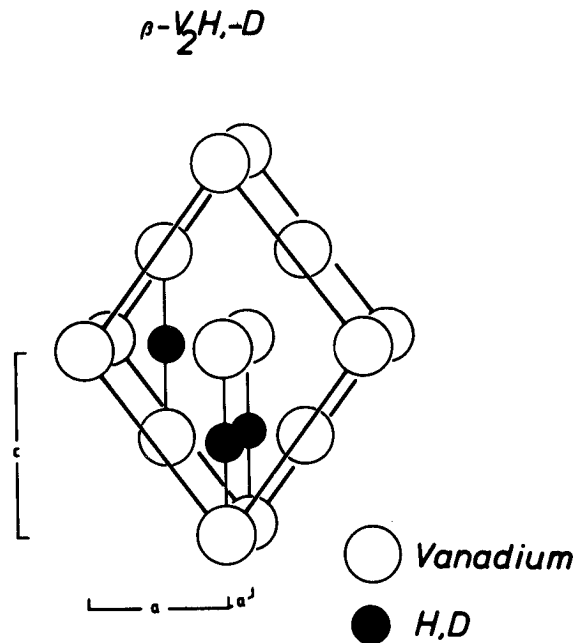


Abb. 2.4. Monokline Elementarzelle der β -Phase bei der Konzentration $x_{\text{H,D}} = 0.5$.

Die auffälligsten Unterschiede zwischen den Phasendiagrammen der Legierungen V-H und V-D bestehen bei Konzentrationen, die größer als 0.6 sind. Im V-D-System existiert bei Raumtemperatur noch die α' -Phase, während im V-H-System die β' -Phase auftritt. Weitere starke Abweichungen, besonders bei niedrigen Temperaturen, sollen hier nicht diskutiert werden. Ausführliche Darstellungen sind in /2.1, 2.9/ enthalten.

Die β -Phase des V-D-Systems ist strukturell isomorph zur β -Phase des V-H-Systems. Da jedoch bei nicht zu hohem Druck keine dem V-H-System verwandte β' -Phase vorhanden ist, erfolgt ein direkter Übergang $\beta \rightarrow \alpha$. Die Phasenumwandlungstemperaturen liegen allerdings wesentlich tiefer als bei V-H. Für die Konzentration $x_{\text{D}} = 0.5$ findet man z.B. eine Temperatur von 133.5 °C /2.9/.

3. Thermodynamische Grundlagen

Das einfachste Modell zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von Metall-Wasserstofflegierungen ist das Modell der idealen Zwischen-gitterlösung, die durch Fehlen jeglicher Wechselwirkungen zwischen den eingelagerten Wasserstoffatomen gekennzeichnet ist. Das Auftreten von Wechselwirkungen in realen Systemen führt zu meßbaren Abweichungen gegenüber den Voraussagen des Modells idealer Lösungen. Die thermodynamischen Eigenschaften werden abhängig von der mikroskopischen Verteilung oder Konfiguration der Wasserstoffatome auf dem Untergitter der Zwischengitterplätze. Die Bestimmung thermodynamischer Größen von Metall-Wasserstoff-Legierungen, z.B. des chemischen Potentials oder der Wärmekapazität, eignet sich daher zur Überprüfung von Gittergasmodellen, wenn eine Unterteilung dieser Größen in konfigurationelle und nicht-konfigurationelle Anteile möglich ist.

In dieser Arbeit wurden die Druck-Konzentrationsisothermen und die Wärmekapazität der Systeme V-H und V-D gemessen. Die folgenden Kapitel behandeln die theoretischen Grundlagen, die zur Auswertung der experimentellen Daten nötig sind.

Die Kap. 3.1 bis 3.3 befassen sich mit Modellen, mit denen das chemische Potential des Wasserstoffs in Metallen berechnet werden kann. Das chemische Potential wird unterteilt in einen konfigurationellen Beitrag, der auf Wechselwirkungen mikroskopischer Reichweite zurückgeführt werden kann, und nicht-konfigurationelle Beiträge, die sich aus den thermischen Anregungen des Systems und weitreichenden elastischen Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen ergeben. Kap. 3.4 beschreibt, wie die entsprechenden partiellen molaren Größen aus der Messung von Druck-Konzentrationsisothermen bestimmt werden können.

In ähnlicher Weise kann auch die Wärmekapazität von Metall-Wasserstofflegierungen in konfigurationelle und nicht-konfigurationelle Beiträge aufgeteilt werden. Ein diesbezüglicher Ansatz, der eine Interpretation der experimentellen Daten ermöglicht, wird in Kap. 3.5 diskutiert.

3.1. Das chemische Potential des Wasserstoffs in Metallen

Die Einlagerung von Wasserstoffatomen in Metallen erfolgt in mehreren Schritten. Gasförmige Wasserstoffmoleküle werden an der Metalloberfläche adsorbiert und können dort aufgrund von Wechselwirkungen mit der Oberfläche dissoziieren. Danach lagern sie sich atomar auf den Zwischengitterplätzen des Metalls ein. Den Lösungsprozeß kann man in vereinfachter Form mit folgender chemischer Reaktionsgleichung beschreiben:



Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale (partielle molare freie Enthalpie) der gelösten Wasserstoffatome und des gasförmigen Wasserstoffs gleich.

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}} \text{ (im Metall)} \quad (3.2)$$

Wasserstoffgas verhält sich in einem großen Druckbereich wie ein ideales Gas. Es gilt dann:

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^0 + RT \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}^0} \right) \quad (3.3)$$

$\mu_{\text{H}_2}^0$ ist das chemische Potential im Standardzustand bei der Temperatur T und dem Druck $p_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2}^0 = 1 \text{ atm.}$

Metall-Wasserstoff-Systeme gehören zu den sogenannten Einlagerungslegierungen. Zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften stehen die Methoden der "Thermodynamik der Legierungen" zur Verfügung.

Das chemische Potential des im Metall gelösten Wasserstoffs ist definiert als die Änderung der gesamten freien Enthalpie der Metall-Wasserstofflegierung mit der Zahl gelöster Wasserstoffatome N_{H} , bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und konstanter Zahl der Metallatome N_{M} . Für Fest-

Körper ist die freie Enthalpie fast identisch mit der freien Energie, da der Term $p \cdot V$ in $G = U - T \cdot S + p \cdot V$ in vielen Experimenten - wie auch in dieser Arbeit - gegenüber $F = U - T \cdot S$ vernachlässigt werden kann. Daraus folgt

$$\mu_H = \left. \frac{\partial F(N_H, N_M, p, T)}{\partial N_H} \right|_{N_M, p, T} \quad (3.4)$$

Bezieht man sich auf ein Mol Metallatome, liefert eine Umformung der Gleichung (3.4)

$$\mu_H = \left. \frac{\partial F_m(x, p, T)}{\partial x} \right|_{p, T} \quad (3.5)$$

Die Wasserstoffkonzentration x ist definiert als das Verhältnis der Zahl der Wasserstoffatome zur Zahl der Metallatome N_H/N_M . Der Index m bedeutet die freie Energie einer Legierung, die ein Mol Metallatome enthält. Beide Beziehungen (3.4) und (3.5) erfassen die implizite Abhängigkeit der freien Energie von der Volumenänderung, die bei der Lösung von Wasserstoffatomen in Metallen auftritt.

Andere partielle molare Größen des Wasserstoffs, wie Entropie und Enthalpie, sind über thermodynamische Relationen direkt mit dem chemischen Potential μ_H verknüpft:

$$\bar{S}_H = - \left. \frac{\partial \mu_H}{\partial T} \right|_p \quad (3.6)$$

$$\bar{H}_H = \left. \frac{\partial(\mu_H/T)}{\partial(1/T)} \right|_p \quad (3.7)$$

Die partiellen molaren Größen können in einem atomaren Modell nach den Methoden der statistischen Thermodynamik berechnet werden. Die freie Energie eines Systems wird daher aus der Zustandssumme Z abgeleitet [3.1/:

$$F = -k \cdot T \cdot \ln Z(N_H, N_M, p, T) \quad (3.8)$$

Die Zustandssumme kann berechnet werden, wenn die Energie aller dem System möglichen Quantenzustände bekannt ist. Für die weitere Behandlung ist es üblich, die Energie eines bestimmten Quantenzustands in zwei Anteile zu zerlegen, einen konfigurationellen und einen thermischen Beitrag. Die konfigurationelle Energie ist die Energie, welche die Legierung besitzt, wenn sich alle Atome in absoluter Ruhe an ihrem Gitterplatz befinden und alle Elektronen im Grundzustand sind. Die thermische Energie ergibt sich aus den verschiedenen Anregungen des Systems in Bezug auf den konfigurationellen Grundzustand. Dies sind im wesentlichen die Schwingungsanregungen der Atome und die Anregungen der elektronischen Zustände. Bezüglich der Vibrationsanregungen umfaßt die thermische Energie auch den Beitrag der Nullpunktsschwingungen.

Entsprechend dieser Annahme wird die gesamte Zustandssumme in getrennte Anteile zerlegt:

$$Z = Z^c \cdot Z^{\text{vib}} \cdot Z^{\text{el}} \quad (3.9)$$

Z^c ist die konfigurationelle Zustandssumme; Z^{vib} ist der Beitrag, der sich aus den thermischen Anregungen der Gitterphononen ergibt; Z^{el} erhält man durch die thermischen Anregungen des Elektronensystems. Die beiden letzten Terme sind im Unterschied zu Z^c unabhängig von der mikroskopischen Verteilung der Wasserstoffatome auf dem Untergitter der Zwischen-gitterplätze. Sie werden unter dem Begriff nicht-konfigurationelle Zustandssumme Z^{nc} zusammengefaßt.

Jede Abhängigkeit der einzelnen Terme in Gleichung (3.9) von der Wasserstoffkonzentration liefert indirekt einen Beitrag zum chemischen Potential des Wasserstoffs. In den folgenden Kapiteln 3.2 und 3.3 wird kurz dargestellt, nach welchen vereinfachten Modellvorstellungen die kónfigurationsabhängigen und konfigurationsunabhängigen Beiträge, μ_H^c und μ_H^{nc} , berechnet werden können. Die Darstellung gilt für interstitiell gelöste H- und D-Atome.

3.2. Konfigurationsabhängiger Beitrag zum chemischen Potential

In konfigurationellen Modellen von Legierungen wird üblicherweise angenommen, daß die konfigurationelle Energie angenähert werden kann durch eine Summe von Paarwechselwirkungsenergien zwischen den Legierungsatomen zuzüglich eines Terms, der weitreichende Wirkungen der Valenzelektronen erfaßt. Die Summe aller Paarwechselwirkungen kann als potentielle Gitterenergie angesehen werden. Der andere Term ist ein Beitrag der elektronischen Bindungsenergie.

In Metall-Wasserstofflegierungen können beide Anteile mit dem Wasserstoffgehalt variieren und damit zum chemischen Potential des Wasserstoffs beitragen: Die Gitterenergie verändert sich zum einen, wenn die Stärke der Wechselwirkungsenergien konzentrationsabhängig ist, zum anderen, wenn sich die Verteilung der H-Atome auf dem Untergitter der Zwischengitterplätze ändert. Ein Beitrag der elektronischen Bindungsenergie zum chemischen Potential kann auftreten, wenn sich die Fermienergie bei der Lösung von H-Atomen verschiebt /1.14/. Dieser letzte Beitrag wird in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt (siehe Kap. 3.4.2.).

Die potentielle Gitterenergie einer Metall-Wasserstofflegierung läßt sich auf der Grundlage des von Horner und Wagner /1.4, 1.5/ entwickelten Gittergasmodells berechnen. Dazu betrachtet man ein Kristallsystem von N_M Metallatomen auf einem k.r.z.-Gitter, das N_H Wasserstoffatome enthält. Die H-Atome, besetzen die Tetraederzwischengitterplätze des Wirtsgitters, also ein Modell für die Lösungen des Wasserstoffs in den Übergangsmetallen der Gruppe Vb in der α - oder α' -Phase. Es wird angenommen /1.4/, daß die H-Atome ihr Elektron in das Leitungsband des Metalls abgeben und die nackten Coulombpotentiale durch Metallelektronen abgeschirmt werden.

Die Gitterenergie ist nach /1.4, 1.5/ die Summe dreier Teile: der Wechselwirkungsenergie $\phi_{MM}(\{Y\})$ zwischen den Metallionen, der Wechselwirkungsenergie $\psi_{MH}(\{X\}, \{Y\})$ zwischen Metallionen und Protonen und der direkten elektronischen Wechselwirkung $U_{HH}(\{X\})$ zwischen den Protonen. Die geometrischen Lagen der Metallionen und Protonen werden durch $\{Y\}$ und $\{X\}$ symbolisiert. ϕ_{MM} , ψ_{MH} und U_{HH} stehen für die Summe über alle

entsprechenden Paarwechselwirkungen.

Als konfigurationellen Grundzustand des Systems wählt man das ungestörte Gitter, d.h. die Metallatome befinden sich an den Positionen $\{Y_o\}$, die sie auch im unbeladenen Gitter einnehmen, und die H-Atome besetzen die idealen Zwischengitterlagen $\{X_o\}$ des ungestörten Grundgitters. Durch die zwischen Protonen und Metallionen wirkenden Kräfte relaxieren die Atome von ihren ursprünglichen Positionen in neue Gleichgewichtslagen $\{Y\}$ und $\{X\}$. Die damit verbundene Änderung der elastischen Energie - die Relaxationsenergie -, deren Ursache lokale Veränderungen der Wechselwirkungsenergien ϕ_{MM} und ψ_{MH} sind, ist nach der Theorie von Horner und Wagner mathematisch äquivalent zu einer Summe von indirekten, elastischen Wechselwirkungen zwischen Protonenpaaren. Dies wird unter folgendem Aspekt verständlich: Die gesamte Relaxationsenergie eines Paares von H-Atomen ist im allgemeinen nicht gleich der Summe der Relaxationsenergien zweier individueller Atome, wenn man als Relaxationsenergie eines individuellen Atoms die elastische Energieänderung bei der Einlagerung in einen sonst vollständig wasserstofffreien Kristall versteht. Der Unterschied kann als eine indirekte, elastische Wechselwirkung aufgefaßt werden.

Damit folgt für die Gitterenergie, wobei als Näherung nur Paarwechselwirkungen zwischen den Protonen berücksichtigt werden:

$$U^C = \phi_{MM}(\{Y_o\}) + \psi_{MH}(\{Y_o\}, \{X_o\}) + \frac{1}{2} \sum_{ab} (W_{ab} + U_{ab}) \tau_a \tau_b \quad (3.10)$$

τ_a ist die Besetzungszahl des Zwischengitterplatzes a ($\tau_a = 1$, wenn Platz a besetzt ist; $\tau_a = 0$, wenn Platz a unbesetzt ist). W_{ab} ist die indirekte elastische Wechselwirkung zwischen Protonen an den Plätzen a und b. Für $a = b$ erhält man die Selbstenergie oder Relaxationsenergie W_{aa} eines individuellen H-Atoms. Mit U_{ab} werden die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Protonen bezeichnet ($U_{aa} = 0$).

Jede Variation der Terme in Gleichung (3.10) mit der H-Konzentration ergibt indirekt einen Beitrag zum konfigurationellen chemischen Potential, so daß man schreiben kann:

$$\mu_H^C = \mu_H (M-M) + \mu_H (M-H) + \mu_H (H-H) \quad (3.11)$$

Horner und Wagner nehmen in ihrem Modell an, daß die Wechselwirkungsenergien ϕ_{MM} und ψ_{MH} im Referenzzustand und deren Ortsableitungen, die Wechselwirkungskräfte, unabhängig von der Wasserstoffkonzentration sind. In diesem Fall ist $\mu_H (M-M)$ gleich Null; ψ_{MH} wird proportional zur Zahl der gelösten H-Atome, so daß $\mu_H (M-H)$ als Normalisierungskonstante des konfigurationellen chemischen Potentials aufgefaßt werden kann. Konzentrationsbedingte Änderungen der konfigurationellen Energie U^C werden damit, wenn der Beitrag der elektronischen Bindungsenergie zusätzlich vernachlässigt wird, ausschließlich auf H-H-Wechselwirkungen zurückgeführt.

3.2.1. Elektronische Wechselwirkungen

Die elektronische Wechselwirkung U_{ab} zwischen den Protonen besitzt nach /1.4, 1.5/ wahrscheinlich die Form eines abgeschirmten Coulomb-Potentials. Die Wechselwirkungskräfte sind kurzreichweitig und stark abstoßend. Da keine zuverlässigen Berechnungen zugrunde liegen, werden sie durch ein "hartes Kugel"-Potential angenähert. Danach verhalten sich die in den Übergangsmetallen der Gruppe Vb auf Tetraederzwischengitterplätzen gelösten H-Atome wie harte Kugeln, die eine bestimmte Anzahl von Nachbarplätzen vollständig von der Besetzung ausschließen.

Kurzreichweitige abstoßende Wechselwirkungen zwischen H-Atomen können mit eine Ursache für das Auftreten von Ordnungsphasen in Metall-Wasserstoff-Systemen sein /1.2/. Darüberhinaus kann eine Platzblockierung für die Begrenzung der Wasserstofflöslichkeit in der α - und α' -Phase der Hydride V-H, Nb-H und Ta-H verantwortlich gemacht werden. Gittergasmodelle, die eine statistische Verteilung der sich überlappenden harten Kugeln im Untergitter der Zwischengitterplätze zugrunde legen und alle weiteren Wechselwirkungen vernachlässigen, sind im Rahmen von Monte-Carlo-Rechnungen /3.2/ und analytischen Näherungen /1.9/ diskutiert worden. Der Vergleich zwischen berechneter und experimentell bestimmter Konfigurationsentropie des Wasserstoffs zeigt, daß Blockierungseffekte eine realistische Annahme darstellen.

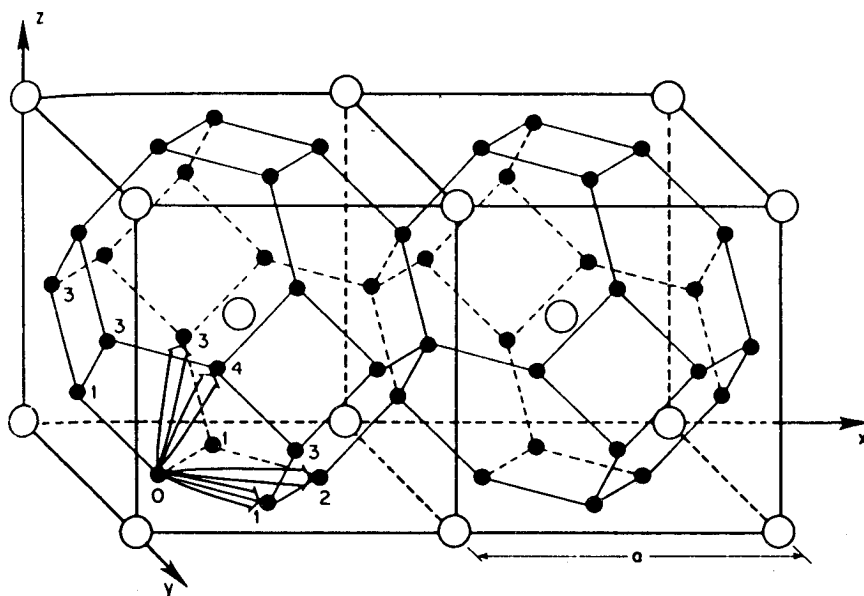


Abb. 3.1. Lage einiger der nächsten Nachbarplätze um einen zentralen Tetraederzwischengitterplatz in der Einheitszelle von k.r.z.-Metallen: o Metallatome; • Tetraederzwischengitterplätze (entnommen aus /1.11/).

Abb. 3.1 zeigt die Lage einiger der nächsten Nachbarplätze um einen zentralen Tetraederzwischengitterplatz in der Einheitszelle von k.r.z.-Metallen. Bisher ist nicht geklärt, bis zu welchem Nachbarplatz die Blockierung reicht. Horner und Wagner /1.5/ und Futran et al. /1.11/ nehmen bei ihren Berechnungen des Phasendiagramms für das System Nb-H an, daß die Ausdehnung der harten Kugel die Schale der drittnächsten Nachbarn erfaßt. Das bedeutet, wie man Abb. 3.1 (durch Hinzufügen weiterer Einheitszellen) entnehmen kann, eine Blockierung von 14 Zwischengitterplätzen durch einen besetzten Platz. Demgegenüber folgerte Boureau /1.9/ aus einem Vergleich zwischen berechneter und experimentell bestimmter Konfigurationsentropie, daß ein besetzter Platz in allen drei Systemen V-H, Nb-H und Ta-H nur die nächste und zweitnächste Schale von Nachbarplätzen blockiert, d.h. insgesamt sechs Plätze. Das wird für Nb-H durch eine neue experimentelle Untersuchung bestätigt /1.13/.

Bandstrukturechnungen /1.6/ deuten an, daß eine stark abstoßende Wechselwirkung zwischen H-Atomen bei Verringerung des Abstandes unter $2.1 \text{ \AA}$ einsetzt. Empirische Beobachtungen an einer Reihe von Metall-Wasserstoff-Systemen scheinen diese Annahme zu bestätigen /1.8/. Sieht man $2.1 \text{ \AA}$

tatsächlich als den kleinsten möglichen Abstand zwischen H-Atomen in Metallen an, wird die oben geschilderte Problematik noch deutlicher.

Nachbar	1	2	3	4
V	1.07	1.52	1.86	2.14
Nb	1.16	1.65	2.01	2.33
Ta	1.16	1.65	2.01	2.33

Tab. 3.1. Die Entfernungen (in Å) zwischen benachbarten Tetraederzwischengitterplätzen in reinem V, Nb und Ta.

In Tab. 3.1 sind die Entfernungen benachbarter Tetraederzwischengitterplätze in den Metallen V, Nb und Ta aufgeführt. Man erkennt, daß in jedem Fall die nächsten und zweitnächsten Nachbarn eines besetzten Platzes blockiert werden. Wird jedoch die Gitterausdehnung mit zunehmender H-Konzentration berücksichtigt, erscheint eine Blockierung auch der drittnächsten Nachbarn - wenigstens in den Systemen Nb-H und Ta-H - fragwürdiger. Eine Ausnahme bilden, wie schon in der Einleitung beschrieben, die Systeme V-H und V-D. Hier sollten auch die drittnächsten Nachbarplätze blockiert sein, obwohl dem die Untersuchung von Boureau /1.9/ widerspricht.

3.2.2. Indirekte elastische Wechselwirkungen

Die elastischen Wechselwirkungen W_{ab} spielen eine bedeutende Rolle für das Auftreten von Entmischungsphasenumwandlungen in Metall-Wasserstoffsystemen. Sie lassen sich nach der Theorie von Horner und Wagner in einem endlichen Kristall mit spannungsfreier Oberfläche als Summe zweier Terme darstellen:

$$W_{ab} = \tilde{W}_{ab} + \Delta W_{ab} \quad (3.12)$$

$\tilde{W}_{ab}$ sind die elastischen Wechselwirkungen zwischen Protonen in einem unendlich ausgedehnten Kristall. ΔW_{ab} ist eine Korrektur (indirekte Bildkraft-Wechselwirkung), deren Ursache die mittlere Ausdehnung des endlichen Kristalls bei der Lösung von H-Atomen ist.

Die Wechselwirkungsenergien $\tilde{W}_{ab}$ sind von mikroskopischer Reichweite und werden indirekt durch lokale Relaxationen der Metallionen, die einen besetzten Zwischengitterplatz umgeben, vermittelt. Sie können für verschiedene Abstände zwischen den H-Atomen in der harmonisch-linearen Näherung berechnet werden /1.4,1.5/, d.h. die Ortsabhängigkeit der Wechselwirkungsenergien zwischen den Metallionen wird als harmonisch, der Wechselwirkungsenergien zwischen den Metallionen und Protonen als linear angenommen. Da die Konzentrationsunabhängigkeit von ϕ_{MM} und ψ_{MH} im Horner-Wagner-Modell vorausgesetzt ist, werden die Wechselwirkungen $\tilde{W}_{ab}$ nicht vom Wasserstoffgehalt beeinflusst. Sie sind, je nach Abstand und Orientierung des beteiligten Protonenpaares, abstoßend oder anziehend.

Die Wechselwirkungsenergien ΔW_{ab} sind von makroskopischer Reichweite. Horner und Wagner zeigten, daß ihr Beitrag zur gesamten freien Energie des Metall-Wasserstoff-Systems im Rahmen einer "mittleren Feld"-Näherung behandelt werden kann. Man erhält:

$$F^{vol} = \frac{1}{2} \left(\frac{N_H}{N_i} \right)^2 \cdot \sum_{ab} \Delta W_{ab} \quad (3.13)$$

N_i ist die Zahl der Zwischengitterplätze.

Der Beitrag der weitreichenden Wechselwirkungen ΔW_{ab} , der Volumenwechselwirkungsenergie oder Bildkraft-Wechselwirkungsenergie genannt wird, ist unabhängig von der mikroskopischen Verteilung der Protonen auf dem Untergitter der Zwischengitterplätze. Das entsprechende chemische Potential

$$\mu_H^{vol} = \frac{N_H}{N_i^2} \cdot \sum_{ab} \Delta W_{ab} = \frac{N_H}{N_i^2} \cdot \sum_{ab} (W_{ab} - \tilde{W}_{ab}) \quad (3.14)$$

hängt nur noch von der H-Konzentration ab und wird dem konfigurationsunabhängigen chemischen Potential μ_H^{nc} zugeschrieben. $\sum W_{ab}$ ist für einen endlichen Kristall mit spannungsfreier Oberfläche exakt bekannt, $\sum \tilde{W}_{ab}$ läßt sich in der harmonisch-linearen Näherung berechnen /1.4,1.5/. Eine andere Möglichkeit, μ_H^{vol} zu bestimmen, wird in Kap. 3.3.3. behandelt. μ_H^{vol}

stellt einen negativen Beitrag zum chemischen Potential des Wasserstoffs dar (siehe Kap. 3.3.3.).

Die konfigurationelle Zustandssumme lautet schließlich:

$$Z^c = \sum_{\{\tau_a\}} \exp \left(- \frac{1}{2kT} \sum_{ab} (\tilde{W}_{ab} + U_{ab}) \tau_a \tau_b \right) \quad (3.15)$$

Die Summe erstreckt sich über alle möglichen Verteilungen der N_H H-Atome auf dem Untergitter der N_i Zwischengitterplätze. Die konfigurationellen thermodynamischen Größen können im Rahmen eines Ising-Modells eines wechselwirkenden Gittergases bestimmt werden. Als Methoden stehen analytische Näherungen oder Monte-Carlo-Verfahren zur Verfügung, die bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit besprochen werden.

3.3. Konfigurationsunabhängige Beiträge zum chemischen Potential

Jede konzentrationsbedingte Änderung der freien Energie der thermischen Anregungen einer Metall-Wasserstofflegierung, das sind im wesentlichen die Anregungen der Gitterphononen und des Elektronensystems, trägt zum nicht-konfigurationellen chemischen Potential μ_H^{nc} bei. Ein weiterer Beitrag kommt durch die indirekten elastischen Wechselwirkungen makroskopischer Reichweite (Volumenwechselwirkungsenergie) zwischen den H-Atomen zustande. Diese Anteile werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

3.3.1. Thermische Anregungen der Gitterphononen

Bei der Lösung von H-Atomen in Metallen verändert sich das gesamte Phononenspektrum in zweifacher Weise. Die akustischen Moden werden modifiziert und es treten neue, hochfrequente Moden auf. Die Ursache der hochfrequenten Moden sind die Schwingungen der interstitiell gelösten H-Atome im Käfig der sie umgebenden Metallatome. Aufgrund der kleinen Masse der H-Atome liegen die Frequenzen im allgemeinen oberhalb der maximalen Frequenz der akustischen Moden des Grundgitters. Man nennt diese Anregungen lokalisierte optische Moden. Ihr Beitrag zum chemischen Potential kann getrennt von den akustischen Moden behandelt werden.

a) Optische Moden

Die Beschreibung der lokalisierten optischen Moden läßt sich vereinfachen, wenn man für das Oszillatorpotential ein dreidimensionales, harmonisches Potential annimmt. Bei N_H Oszillatoren erhält man für die freie Energie im Einsteinmodell /3.1/

$$F^{op} = N_H \cdot \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\hbar\omega_i}{2} + kT \cdot \ln (1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}) \right) \quad (3.16)$$

ω_i ist die Oszillatorfrequenz des i-ten Freiheitsgrades.

Bei diesem Ansatz werden mögliche Anharmonizitäten der Potentiale /3.3/ vernachlässigt.

Bezieht man die freie Energie auf ein Mol Metallatome, folgt aus Gleichung (3.16) mit der H-Konzentration x

$$F_m^{op} = x \cdot R \cdot \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\hbar\omega_i}{2 \cdot k} + T \cdot \ln (1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}) \right) \quad (3.17)$$

Die Oszillatorfrequenzen können durch Neutronenstreuung bestimmt werden /3.4/. Für die Schwingungen von H-Atomen auf Tetraederzwischengitterplätzen in k.r.z.-Metallen ergeben sich aufgrund der tetragonalen Symmetrie zwei Frequenzen, von denen die höherenergetische zweifach entartet ist. Klauder et al. /3.5/ finden z.B. für Wasserstoff in Vanadium bei $x = 0.51$ ($VH_{.51}$) $\hbar\omega_1 \approx 113$ meV und $\hbar\omega_{2,3} \approx 180$ meV ($T = 225$ °C). Geht man davon aus, daß es sich bei den Schwingungen um harmonische Oszillationen handelt, sollten die Anregungsfrequenzen der Deuteriumatome wegen der doppelten Masse um $\sqrt{2}$ kleiner sein als die Anregungen des Wasserstoffs. Messungen von Rowe /3.6/ an einer Probe $VD_{.5}$ zeigen, daß diese Annahme in der α -Phase, d.h. bei der Lösung auf Tetraederzwischengitterplätzen, gut erfüllt ist.

Um das chemische Potential μ_H^{op} zu berechnen, müßte die Abhängigkeit der optischen Frequenzen ω_i von der H-Konzentration bekannt sein. Für H oder D in Vanadium sind diese nur bei sehr wenigen Konzentrationen gemessen worden. Damit ist eine Bestimmung von $\partial\omega_i/\partial x$ schwer möglich. Man kann aber davon ausgehen, daß in der α -Phase der Übergangsmetalle der Gruppe Vb fast kein oder nur ein geringer Einfluß der Wasserstoffkonzentration auf die Frequenzen der optischen Moden vorliegt /3.4/. Eine Konzentrationsabhängigkeit könnte sich z.B. durch Wechselwirkungen zwischen den H(D)-Atomen ergeben. Ein Maß dafür ist die Gestalt der Dispersionskurve (ω als Funktion des Wellenzahlvektors). Messungen von Rush et al. /3.7/ an einer Probe VD₇ (α -Phase) zeigen, daß die optischen Zweige nur eine geringe Dispersion aufweisen. Dies deutet auf schwache D-D-Wechselwirkungen hin /3.7/.

Falls die Frequenzen der lokalen optischen Moden konzentrationsunabhängig sind, erhält man aus (3.17) mit (3.5):

$$\mu_H^{\text{op}} = R \cdot \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\hbar\omega_i}{2 \cdot k} + T \ln (1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}) \right) \quad (3.18)$$

b) Akustische Moden

Ein Einfluß gelöster H- oder D-Atome auf die akustischen Moden eines Metalls beruht auf zwei Effekten /3.4/. Die Ausdehnung des Gitters hat die Tendenz, die Kraftkonstanten aufzuweichen. Der zweite Effekt ist elektronischer Natur. Wasserstoffatome können die Bandstruktur durch Hinzufügung neuer elektronischer Zustände verändern und einen Teil ihrer Elektronen in das Leitungsband abgeben. Damit beeinflussen sie die Abschirmung der Metallionen und Protonen und modifizieren insgesamt die Wechselwirkungskräfte. Wie wirksam die einzelnen Effekte sind, hängt von dem gewählten Material ab. Während im Pd-H-System eine Aufweichung der akustischen Moden beobachtet wird /3.8/, findet man bei den Hydriden oder Deuteriden der Übergangsmetalle eine Verschiebung der Phononenzustandsdichte zu höheren Energien (siehe z.B. für VD₇ in /3.7/).

Der Beitrag der akustischen Moden zur freien Energie ließe sich berechnen, wenn die gesamte Phononenzustandsdichte bekannt wäre. Zu einer Vereinfachung gelangt man unter Verwendung des Debye-Modells. Die freie Energie der akustischen Moden ist in dieser Näherung, auf ein Mol Metallatome bezogen,

$$F_m^{ac} = \frac{9}{8} R \cdot \theta + RT \left[3 \cdot \ln (1 - e^{-\theta/T}) - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad (3.19)$$

wobei θ die Debye-Temperatur und $D \left(\frac{\theta}{T} \right)$ die Debyefunktion

$$D \left(\frac{\theta}{T} \right) = \frac{3 \cdot T^3}{\theta^3} \int_0^{\theta/T} \frac{z^3 dz}{(e^z - 1)} \quad (3.20)$$

ist $/3.1/$.

Daraus folgt für μ_H^{ac} :

$$\mu_H^{ac} = \frac{9}{8} R \cdot \theta' + 3 \cdot RT \frac{\theta'}{\theta} D \left(\frac{\theta}{T} \right) \quad (3.21)$$

mit $\theta' = \frac{\partial \theta}{\partial x}$.

Zur Berechnung von μ_H^{ac} ist die Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit der Debye-Temperatur erforderlich. Allerdings liegen Messungen des akustischen Schwingungsspektrums von Metall-Wasserstoff-Systemen in vielen Fällen nur für einige H(D)-Konzentrationen vor, so daß θ' durch Interpolation der Daten bestimmt werden muß.

3.3.2. Thermische Anregungen des Elektronensystems

Die elektronischen Beiträge zur thermischen freien Energie einer Metall-Wasserstoff-Legierung entstehen durch die Anregungen der Leitungsbandelektronen in unbesetzte Zustände. Im Modell des freien Elektronengases bedeutet das eine "Aufweichung" der Fermifläche in der Größenordnung von einigen kT . Die freie Energie ist in dieser Näherung gegeben durch $/3.9/$

$$F_m^{el} = - \frac{1}{2} \gamma T^2 \quad (3.22)$$

γ ist eine temperaturunabhängige Konstante, die direkt proportional der elektronischen Zustandsdichte an der Fermifläche bei $T = 0$ K ist. In realen Metallen wird ein effektives γ durch die Messung der elektronischen Wärmekapazität bei niedrigen Temperaturen bestimmt:

$$C_m^{el} = \gamma \cdot T \quad (3.23)$$

Bei der Lösung von H-Atomen in Metallen kann ein Teil der Elektronen in das Leitungsband des Metalls abgegeben werden. Es ergibt sich eine Verschiebung der Fermienergie, die von einer Änderung der Zustandsdichte an der Fermifläche begleitet wird /3.10/.

Der Beitrag der elektronischen Anregungen zum chemischen Potential stammt daher aus der Konzentrationsabhängigkeit des Koeffizienten γ :

$$\mu_H^{el} = - \frac{1}{2} \frac{\partial \gamma}{\partial x} \cdot T^2 \quad (3.24)$$

Ohlendorf und Wicke /3.11/ finden z.B. in den Systemen N-H und V-H bis zu Konzentrationen $x_H \approx 0.8$ eine annähernd lineare Abnahme von γ mit der H-Konzentration.

Die Anwendung des Modells des freien Elektronengases auf reale Metalle wird problematisch durch die Annahme einer temperaturunabhängigen Konstanten γ . Gerade in den Übergangsmetallen beobachtet man eine starke Änderung dieser Größe mit der Temperatur (siehe z.B. Daten in /3.12/ für Vanadium). Da γ in den meisten Fällen bei extrem niedrigen Temperaturen bestimmt wird, kann die Verwendung der Werte zur Berechnung von μ_H^{el} bei hohen Temperaturen zu großen Fehlern führen. Zudem mißt man bei niedrigen Temperaturen oft in Bereichen, in denen zwei Hydridphasen koexistieren. Die Übertragung der Ergebnisse auf einphasige Gebiete ist daher mit weiteren Unsicherheiten verbunden.

3.5.3. Volumenwechselwirkungsenergie

Alefeld /1.10/ war der erste, der die Bedeutung der indirekten Bildkraft- oder Volumenwechselwirkungsenergie für das Verständnis der thermodynamischen Eigenschaften von Metall-Wasserstoff-Systemen erkannte. Die Volumenwechselwirkungsenergie ist das Resultat weitreichender, indirekter elastischer Wechselwirkungen zwischen gelösten H-Atomen, die in deformierbaren Kristallen mit spannungsfreier Oberfläche auftreten.

Wenn ein H-Atom in einem endlichen Kristall mit spannungsfreier Oberfläche gelöst wird, verursacht es eine Volumenänderung ΔV , die als Summe zweier Terme, ΔV^∞ und ΔV^{frei} angesehen werden kann. ΔV^∞ resultiert aus dem kurzreichweitigen Verschiebungsfeld in der direkten Umgebung des Defektes, welches annähernd gleich dem in einem unendlich ausgedehnten Kristall ist. Die entsprechenden Verzerrungen sind für die indirekten elastischen Wechselwirkungen $\tilde{W}_{ab}$ mikroskopischer Reichweite verantwortlich (siehe Kap. 3.2.2.). Wegen der Spannungsfreiheit der Oberfläche kommt es zu einem zusätzlichen, langreichweitigen Verschiebungsfeld, das eine mittlere Volumenaufweitung ΔV^{frei} bewirkt und der Grund für die indirekten elastischen Wechselwirkungen makroskopischer Reichweite ist. Dies ist folgendermaßen zu verstehen.

Die Defektkräfte der Wasserstoffatome wirken bezüglich des Kristalls wie ein negativer Innendruck $p = -B \cdot \Delta V/V$, wobei B der Kompressionsmodul und V das Kristallvolumen ist. Bei der Einlagerung eines einzelnen H-Atoms in einen vollständig wasserstofffreien Kristall erniedrigt sich seine Energie um die Relaxationsenergie E_R . Sind zwei H-Atome gelöst, erfährt jedes eine zusätzliche Energieabsenkung, da es, unabhängig von seiner Lage, die von dem anderen Atom verursachte mittlere Volumenaufweitung ΔV^{frei} spürt. Diese Absenkung läßt sich so interpretieren, als ob die H-Atome, bezogen auf ihre Energie im ungestörten Kristall, zusätzlich zur Relaxationsenergie E_R noch den Betrag $\frac{1}{2} p \cdot \Delta V^{\text{frei}}$ gewinnen. Die gesamte Relaxationsenergie eines Paares von H-Atomen unterscheidet sich damit von der Summe der Relaxationsenergien zweier individueller H-Atome, $2 \cdot E_R$, um $p \cdot \Delta V^{\text{frei}} = -B \cdot \Delta V \cdot \Delta V^{\text{frei}}/V$. Diese Differenz kann wie eine anziehende, indirekte elastische Wechselwirkung

makroskopischer Reichweite aufgefaßt werden, deren Folge die konfigurationsunabhängige Volumenwechselwirkungsenergie ist.

Auf der Basis des Kontinuumsmodells von Eshelby /3.13/ berechnete Alefeld /1.10/ das entsprechende chemische Potential für isotrope Defekte in isotropen Medien

$$\mu_H^{\text{vol}} = - \gamma' \frac{B \cdot V_H^2}{V_m} \cdot x = W_{HH}^{\text{vol}} \cdot x \quad (3.25)$$

$\gamma' = \frac{\Delta V^{\text{frei}}}{\Delta V} = 1 - B/C_{11}$ ist der Eshelby-Faktor, x die Wasserstoffkonzentration, V_m das Gesamtvolumen der Legierung für ein Mol Metallatome und $V_H = \partial V_m / \partial x$ das partielle molare Volumen des Wasserstoffs.

Probleme, den Ansatz (3.25) auf die Systeme V-H und V-D anzuwenden, liegen einerseits darin, daß H-Atome auf Tetraederzwischengitterplätzen tetragonale Defekte sind und Vanadium ein elastisch anisotropes Material ist, dessen elastische Eigenschaften bei der Lösung von H-Atomen modifiziert werden. Viel wesentlicher ist jedoch, daß der Eshelby-Faktor mit der H-Konzentration variiert, da die Metallrelaxationen bei hohen Konzentrationen verschieden sind von denen bei niedrigen Konzentrationen /3.14/. Mit zunehmender Auffüllung der Zwischengitterplätze sollte die lokale Relaxationsenergie, d.h. der Beitrag der elastischen Wechselwirkungen mikroskopischer Reichweite zur gesamten Relaxationsenergie, immer stärker abnehmen gegenüber dem Anteil der Volumenwechselwirkungsenergie, weil die Wahrscheinlichkeit, daß die ein Wasserstoffatom umgebenden Metallatome von weiteren Wasserstoffatomen umgeben sind, größer wird. Bei vollständiger Auffüllung des Untergitters ist die Volumenänderung daher nur noch eine Dilatation, da lokale Relaxationen unmöglich sind. Der Eshelby-Faktor γ' wird von seinem Wert in der unendlich verdünnten Lösung (Gleichung (3.25)) zu einem Wert von eins, wenn alle Zwischengitterplätze besetzt sind. Unter diesem Gesichtspunkt läßt sich das System Pd-H diskutieren /3.15/, da hier die tatsächliche maximale H-Konzentration bei der Lösung von H-Atomen auf Oktaederzwischengitterplätzen bekannt ist.

3.4. Thermodynamik der Metall-Wasserstofflösungen

Eine Methode, das chemische Potential des Wasserstoffs in Metallen experimentell zu bestimmen, ist die Messung von Druck-Konzentrations-Isothermen. Der Gleichgewichtsdruck des Wasserstoffgases wird bei konstanter Temperatur als Funktion der H-Konzentration gemessen. Die Ergebnisse können aufgrund der Gleichgewichtsbedingung (3.2) ausgewertet werden.

3.4.1. Verdünnte Lösungen

Es ist üblich, stark verdünnte Metall-Wasserstoff-Lösungen wie ideale Zwischengitterlösungen zu behandeln, in denen keine Wechselwirkungen zwischen den gelösten H-Atomen auftreten. Besetzen die H-Atome nur einen Typ von Zwischengitterplätzen, auf denen sie statistisch verteilt sind, berechnet sich die konfigurationelle Zustandssumme Z^C nach Gleichung (3.15) aus der Summe aller möglichen Verteilungen von N_H H-Atomen auf $\beta \cdot N_M$ Zwischengitterplätzen,

$$Z^C = \frac{(\beta \cdot N_M)!}{N_H! (\beta \cdot N_M - N_H)!} \quad (3.26)$$

N_M ist die Zahl der Metallatome und β die Zahl der Zwischengitterplätze pro Metallatom; $\beta = 6$ für Tetraederzwischengitterplätze in k.r.z.-Metallen. Zur konfigurationellen freien Energie idealer Zwischengitterlösungen trägt nur die ideale Mischungsentropie $S^{C,id}$ bei, da aufgrund fehlender H-H-Wechselwirkungen keine Mischungsenthalpie auftritt.

$$F^{C,id} = -T \cdot S^{C,id} \quad (3.27)$$

Unter Benutzung der Boltzmann-Beziehung $S = k \ln Z$ und Verwendung der Stirling'schen Näherung erhält man für die Mischungsentropie aus (3.26), auf ein Mol Metallatome bezogen,

$$S_m^{C,id} = R \cdot \left(\beta \ln \left(\frac{\beta}{\beta-x} \right) + x \ln \left(\frac{\beta-x}{x} \right) \right) \quad (3.28)$$

Mit (3.28), (3.27) und (3.5) ergibt sich das konfigurationelle chemische Potential

$$\mu_H^{c,id} = -T \cdot \bar{S}_H^{c,id} = RT \ln \left(\frac{x}{\beta-x} \right) \quad (3.29)$$

$\bar{S}_H^{c,id} = R \ln \left(\frac{\beta-x}{x} \right)$ ist die konfigurationelle partielle molare Entropie idealer Lösungen.

Als Referenzzustand des chemischen Potentials wählt man das nichtkonfigurationelle chemische Potential einer hypothetischen, unendlich verdünnten Lösung

$$\mu_H^{o,nc} = \left. \frac{\partial F_m^{nc}}{\partial x} \right|_{p,T,x \rightarrow 0} \quad (3.30)$$

$\mu_H^{o,nc}$ ist die Summe der Beiträge $\mu_H^{o,op}$, $\mu_H^{o,ac}$ und $\mu_H^{o,el}$ (siehe Kap. 3.3).

Um die Gleichgewichtsbeziehung (3.2) auszuwerten, werden die Energie der Wasserstoffmoleküle und der gelösten H-Atome auf die Energie eines freien, im Vakuum ruhenden H-Atoms bezogen. Aus Gleichung (3.3) folgt für das chemische Potential des Wasserstoffgases

$$\mu_{H_2} = \mu_{H_2}^o + RT \ln \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^o} \right) - D_{H_2} \quad (3.31)$$

wobei D_{H_2} die Dissoziationsenergie eines Mols Wasserstoffmoleküle ist.

Die Energie eines im Metall gelösten, vollständig ruhenden H-Atoms relativ zu einem freien, im Vakuum ruhenden H-Atom ist die absolute Lösungsenergie, die sich aus der chemischen Lösungsenergie beim Eintritt des H-Atoms in das ungestörte Wirtsgitter und der Relaxationsenergie zusammensetzt. Die absolute Lösungsenergie umfaßt nicht die Nullpunktsenergie der H-Vibrationen, da diese schon in μ_H^{op} (3.18) enthalten ist.

Das gesamte chemische Potential idealer Lösungen ist damit

$$\mu_H^{id} = \mu_H^o + RT \ln \left(\frac{x}{\beta - x} \right) \quad (3.32)$$

mit $\mu_H^o = \mu_H^{o,nc} - U_H^o$.

U_H^o ist die auf ein Mol H-Atome bezogene absolute Lösungsenergie der auf unendliche Verdünnung extrapolierten Lösung ($U_H > 0$ bei exothermer Lösung).

Die in der Literatur gebräuchliche Darstellung des relativen chemischen Potentials $\Delta\mu_H^{id}$ erhält man aus der Gleichgewichtsbedingung (3.2) und den Relationen (3.31) und (3.32). $\Delta\mu_H^{id}$ ist so definiert, daß der Referenzzustand der Standardzustand des Gases ist, d.h.

$$\begin{aligned} \Delta\mu_H^{id} &= \mu_H^{id} - \frac{1}{2} \left(\mu_{H_2}^o - D_{H_2} \right) \\ &= \Delta\mu_H^o + RT \ln \left(\frac{x}{\beta - x} \right) \\ &= RT \ln \sqrt{\frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^o}} \end{aligned} \quad (3.33)$$

mit $\Delta\mu_H^o = \mu_H^o - \frac{1}{2} \left(\mu_{H_2}^o - D_{H_2} \right)$

$\Delta\mu_H^o$ setzt sich aus der relativen partiellen molaren Lösungsenthalpie und Lösungsentropie bei unendlicher Verdünnung $\Delta\bar{H}_H^o$ und $\Delta\bar{S}_H^o$ zusammen.

$$\Delta\mu_H^o = \Delta\bar{H}_H^o - T \cdot \Delta\bar{S}_H^o \quad (3.34)$$

Bei geringen H-Konzentrationen ist $\beta \gg x$ und $\bar{S}_H^{c,id}$ geht über in $R \cdot \ln \left(\frac{\beta}{x} \right)$. Das bedeutet, wie man Beziehung (3.33) entnimmt, daß $\sqrt{p_{H_2}}$ proportional zu x wird:

$$\sqrt{\frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^0}} = \frac{x}{\beta} \cdot \exp (\Delta \mu_H^0 / RT) \quad (3.35)$$

Dieser Bereich der Löslichkeitsisothermen wird Sieverts-Bereich genannt. Aus der Steigung des Druckes mit der Konzentration kann $\Delta \mu_H^0$ bestimmt werden.

3.4.2. Exzeß-Größen in realen Lösungen

Die bisherige Behandlung der Wasserstofflösungen in Metallen ist nur für extrem verdünnte Systeme gültig. In realen Zwischengitterlösungen, d.h. bei höheren Konzentrationen, müssen Abweichungen des wirklichen chemischen Potentials μ_H gegenüber dem der idealen Lösung berücksichtigt werden. Diese faßt man in Bezug auf μ_H^{id} zu einem Exzeß-Potential μ_H^E zusammen, d.h. $\mu_H = \mu_H^{id} + \mu_H^E$.

Für das relative chemische Potential $\Delta \mu_H$ realer Wasserstofflösungen erhält man mit (3.33):

$$\begin{aligned} \Delta \mu_H &= \Delta \mu_H^0 + RT \ln \left(\frac{x}{\beta - x} \right) + \mu_H^E \\ &= RT \cdot \ln \sqrt{p_{H_2} / p_{H_2}^0} \\ &= \Delta \bar{H}_H - T \cdot \Delta \bar{S}_H \end{aligned} \quad (3.36)$$

$$\text{mit } \Delta \mu_H = \mu_H - \frac{1}{2} \left(\mu_{H_2}^0 - D_{H_2} \right)$$

Die Definition

$$\mu_H^E = \mu_H - \mu_H^{id} \quad (3.37)$$

bedeutet, daß μ_H^E Null wird, wenn die Konzentration x gegen Null geht.

μ_H^E setzt sich aus der partiellen molaren Exzeß-Enthalpie und -Entropie zusammen:

$$\mu_H^E = \bar{H}_H^E - T \cdot \bar{S}_H^E \quad (3.38)$$

Beide Größen sind im allgemeinen temperatur- und konzentrationsabhängig.

Ähnlich wie das ideale chemische Potential ist μ_H^E zerlegbar in einen konfigurationellen und nichtkonfigurationellen Anteil:

$$\mu_H^E = \mu_H^{E,nc} + \mu_H^{E,c} \quad (3.39)$$

Die konfigurationsunabhängigen Beiträge zum gesamten chemischen Potential wurden in Kap. 3.3 diskutiert. Exzeß-Größen treten dann auf, wenn μ_H^{nc} mit dem Wasserstoffgehalt variiert. Man erhält damit für die thermischen Exzeß-Beiträge

$$\mu^{E,th} = \mu_H^{th} - \mu_H^{o,th} \quad (3.40)$$

und für den Beitrag der Volumenwechselwirkungsenergie

$$\mu_H^{E,vol} = \mu_H^{vol} \quad (3.41)$$

da $\mu_H^{vol} = 0$ für $x = 0$.

Der konfigurationelle Exzeß-Beitrag kann auf der Basis des von Horner und Wagner /1.4, 1.5/ entwickelten Gittergasmodells behandelt werden. Aus der gesamten konfigurationellen Zustandssumme (siehe (3.10), (3.15))

$$Z^c = \exp \left(- \frac{1}{kT} (\phi_{MM} (\{Y_o\}) + \psi_{MH} (\{Y_o\}, \{X_o\})) \right) \cdot \sum_{\{\tau_a\}} \exp \left(- \frac{1}{2 kT} \cdot \sum_{ab} (\tilde{w}_{ab} + U_{ab}) \tau_a \tau_b \right) \quad (3.42)$$

folgt für die freie Energie F^C (mit (3.8))

$$F^C = \phi_{MM}(\{Y_o\}) + \psi_{MH}(\{Y_o\}, \{X_o\}) + \frac{1}{2} N_H \cdot \tilde{W}_{aa} +$$

$$-kT \cdot \ln \left(\sum_{\{\tau_a\}} \exp \left(- \frac{1}{2kT} \cdot \sum_{a \neq b} (\tilde{W}_{ab} + U_{ab}) \tau_a \tau_b \right) \right) \quad (3.43)$$

Der Beitrag der Selbstenergien $\tilde{W}_{aa}$ ist in (3.43) von der Summe abgetrennt worden, da er unabhängig von der Verteilung ist und damit proportional zum Wasserstoffgehalt wird.

Das konfigurationelle chemische Potential erhält man aus F^C durch Ableitung nach der Teilchenzahl N_H (3.4):

$$\mu_H^c = \mu_H(H-M) + \frac{\tilde{W}_{aa}}{2} + \mu_H^{\text{direkt}}(H-H) \quad (3.44)$$

Hierbei ist schon berücksichtigt, daß ϕ_{MM} nicht von N_H abhängt.

Da ψ_{MH} linear in der Teilchenzahl ist, wird $\mu_H(H-M)$ konstant und zusammen mit der Selbstenergie $\tilde{W}_{aa}/2$ der absoluten Lösungsenergie U_H^0 zugeschrieben. Im Horner-Wagner-Modell beruhen Abweichungen von μ_H^c gegenüber $\mu_H^{c,id}$ daher nur auf der Existenz "direkter" H-H-Wechselwirkungen mikroskopischer Reichweite. Mit "direkt" werden hier die elektronischen und indirekten elastischen Wechselwirkungen bezeichnet.

Bei diesem Ansatz wird eine Veränderung der M-M- oder M-H-Wechselwirkungen mit der H-Konzentration vollständig vernachlässigt. Ein weiterer Beitrag zum konfigurationellen chemischen Exzeß-Potential kann dann auftreten, wenn die Bindungsenergie der Valenzelektronen vom Wasserstoffgehalt beeinflusst wird. Unter einem derartigen Gesichtspunkt ist das System Pd-H diskutiert worden /1.14, 3.16/, indem das beobachtete starke Anwachsen des chemischen Exzeß-Potentials bei hohen H-Konzentrationen auf eine Verschiebung der Fermienergie zurückgeführt wird. Das Problem einer solchen Annahme liegt darin, daß dies in Bezug auf den Boden des Leitungsbandes

der Fall sein kann, der thermodynamische relevante Zustand eines Elektrons bei der Wasserstofflösung jedoch ein im Vakuum ruhendes Elektron ist /3.17/. Wie diese Schwierigkeit überwunden werden soll, ist, soweit bekannt, noch eine offene Frage.

Läßt man die Möglichkeit derartiger Beiträge unberücksichtigt, kann man sich auf die Existenz direkter H-H-Wechselwirkungen als Ursache der konfigurationellen Exzeß-Größen beschränken.

Wechselwirkungen zwischen H-Atomen rufen eine endliche Mischungsenthalpie H^C hervor. Die konfigurationelle partielle molare Exzeß-Enthalpie lautet damit:

$$\bar{H}^{E,C} = \frac{\partial H_m^C (H-H)}{\partial x} = \bar{H}_H^C (H-H) \quad (3.45)$$

Die konfigurationelle partielle molare Exzeß-Entropie kommt durch den Unterschied zwischen der realen und idealen Mischungsentropie, S^C und $S^{C,id}$, zustande:

$$\begin{aligned} \bar{S}_H^{E,C} &= \frac{\partial}{\partial x} (S_m^C (H-H) - S_m^{C,id}) \\ &= \bar{S}_H^C (H-H) - R \ln \left(\frac{\beta-x}{x} \right) \end{aligned} \quad (3.46)$$

Beide Größen können zur Überprüfung der Voraussagen von Gittergasmodellen verwendet werden, da sie den Einfluß der Wechselwirkungen auf das Verhalten thermodynamischer Eigenschaften widerspiegeln. Blockierungseffekte zeigen sich ausschließlich in der Konzentrationsabhängigkeit von $\bar{S}_H^{E,C}$, während Wechselwirkungen endlicher Stärke auch eine Variation von $\bar{H}_H^{E,C}$ hervorrufen.

Experimentell erhält man $\mu_H^{E,C}$, und damit $\bar{S}_H^{E,C}$ und $\bar{H}_H^{E,C}$, aus der Messung von μ_H^E und Abtrennung des nicht-konfigurationellen Anteils $\mu_H^{E,nc}$. Dieser muß gesondert berechnet werden. μ_H^E kann auf der Basis von Beziehung (3.36) durch Messung der Druck-Konzentrationsisothermen bestimmt werden.

3.5. Wärmekapazität von Metall-Wasserstofflegierungen

Im Unterschied zu den partiellen molaren Größen des Wasserstoffs ist die Wärmekapazität einer Metall-Wasserstofflegierung eine integrale Größe. Bei konstantem Volumen ist sie definiert als die Änderung der gesamten inneren Energie des Festkörpers mit der Temperatur

$$C_V = \left. \frac{\partial U_m}{\partial T} \right|_V \quad (3.47)$$

In unbeladenen Metallproben, d.h. bei $x_{H,D} = 0$, tragen zur Wärmekapazität im wesentlichen nur die Gitterphononen und freien Elektronen bei /3.18/.

$$C_V (x = 0) = C^{ac} (0) + C^{el} (0) \quad (3.48)$$

C^{ac} stammt von der Temperaturabhängigkeit der thermischen Energie der akustischen Phononen, C^{el} aus der Temperaturabhängigkeit der thermischen Energie des Elektronensystems.

Die Wärmekapazität einer Metall-Wasserstofflegierung wird sich von der des reinen Metalls unterscheiden, da zum einen C^{ac} und C^{el} modifiziert werden, zum anderen ein zusätzlicher Beitrag durch das Auftreten der lokalisierten optischen Moden entsteht. Erfasst man weitere Veränderungen zu einem Exzeß-Beitrag C^E zusammen, ist die Wärmekapazität einer Metall-Wasserstofflegierung näherungsweise in folgender Form darstellbar

$$C_V (x) = C^{ac} (x) + C^{el} (x) + C^{op} (x) + C^E (x) \quad (3.49)$$

C^{op} ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der thermischen Energie der lokalisierten optischen Moden.

Der Beitrag der H- oder D-Atome kann als Unterschied zwischen $C_V (x)$ und $C_V (0)$ definiert werden. Wenn sich $C_V (x)$ und $C_V (0)$ auf eine Legierung und ein Metall beziehen, die je ein Mol Metallatome enthalten,

erhält man den Wärmekapazitätsbeitrag eines Mols H- oder D-Atome durch Division der Differenz durch die Konzentration x :

$$C_H(x) = \frac{C_V(x) - C_V(0)}{x}$$

$$= C_H^{ac}(x) + C_H^{el}(x) + C_H^{op}(x) + C_H^E(x) \quad (3.50)$$

mit

$$C_H^i(x) = \frac{C^i(x) - C^i(0)}{x} \quad (i = ac, el, op, E)$$

Bei den ersten drei Termen in Gleichung (3.50) handelt es sich um nicht-konfigurationelle Beiträge zur Wärmekapazität. Da die Wärmekapazität über eine thermodynamische Relation mit der freien Energie verbunden ist,

$$C^i(x) = -T \left. \frac{\partial^2 F_m^i(x, V, T)}{\partial T^2} \right|_{V, x} \quad (3.51)$$

können diese Anteile mit den in Kap. 3.3 angegebenen Formeln berechnet werden. $C_H^{ac}(x)$ läßt sich in der Debye-Näherung abschätzen, wenn die Debye-Temperatur der Metall-Wasserstofflegierung und des reinen Metalls bekannt ist. $C_H^{op}(x)$ ist die Wärmekapazität der lokalisierten optischen Moden, die auf der Grundlage des Einsteinmodells abgeschätzt werden kann. Ein Beitrag $C_H^{el}(x)$ ist für den Fall vorhanden, daß die Koeffizienten der elektronischen Wärmekapazität der Legierung und des Metalls verschieden sind. Zur Berechnung steht als Näherung das Modell des freien Elektronengases zur Verfügung.

Der Exzeß-Term $C_H^E(x)$ erfaßt Wärmekapazitätsbeiträge der H- oder D-Atome, die nicht auf die akustischen, optischen oder elektronischen Anregungen zurückgeführt werden können. Diese Größe ist von Interesse, wenn Wärmekapazitätsmessungen im Rahmen von Gittergasmodellen diskutiert werden

sollen. Falls Wechselwirkungen endlicher Stärke zwischen den H- oder D-Atomen existieren, wird sich deren Verteilung auf dem Untergitter der Zwischengitterplätze mit der Temperatur verändern. Das bedeutet, daß die konfigurationelle Energie der Metall-Wasserstofflegierung temperaturabhängig wird und damit ein Beitrag zur Wärmekapazität entsteht, der durch $C_H^E(x)$ beschrieben wird.

Auch andere konfigurationelle Vorgänge, wie z.B. temperaturinduzierte Übergänge zwischen Zwischengitterplätzen verschiedenen Typs, sind am Auftreten einer Exzeß-Wärmekapazität beteiligt. Die Bestimmung von $C_H(x)$ eignet sich daher nur zur Überprüfung der Voraussagen von Gittergasmodellen, wenn derartige Beiträge, einschließlich der nicht-konfigurationellen Anteile, abgetrennt werden können.

4. Meßergebnisse und Auswertung

4.1. Isothermenmessungen

4.1.1. Experimentelle Methode

Zur Herstellung von Metall-Wasserstoff-Proben definierter Zusammensetzung und zur Messung von Druck-Konzentrationsisothermen (p-x-T-Diagramme) wurde eine Beladungs- und Analyseapparatur verwendet, deren Aufbau schematisch in Abb. 4.1 dargestellt ist. Da die Apparatur umfassend in /4.1/ besprochen wird, soll hier nur kurz auf die wesentlichen Punkte eingegangen werden.

Die verwendete Anlage ist eine Ganzmetall-Apparatur, die mittels eines Turbomolekularpumpstandes bis in den Hochvakuumbereich evakuiert werden kann. Die Beladungsgase H_2 und D_2 werden FeTi-Speicherflaschen /4.2/ entnommen, um höchstmögliche Reinheit zu erhalten. (H_2 : 99.9999 %, D_2 : 99.7 %, Rest H_2). Die verschiedenen Volumina der Anlage, die durch Faltenbalgventile voneinander getrennt sind, dienen dazu, definierte Gasmengen für die Beladungsmessungen zur Verfügung zu stellen oder der Beladungszelle zu entnehmen. Die Volumina wurden folgendermaßen kalibriert: Eine bestimmte Gasmenge wird aus einem Referenzvolumen, das in einem Fall einen Eichkörper enthält, im anderen Fall leer ist, in das zu bestimmende Volumen V expandiert. Da die Verhältnisse der Drücke vor und nach der Expansion für beide Fälle verschieden sind, erhält man unter Verwendung der Gasgleichung zwei Beziehungen, die nach V aufgelöst werden können. Auf diese Weise konnten die Volumina mit einem Fehler von etwa 1 % bestimmt werden.

Das Zentralstück der Anlage ist die Beladungszelle, deren Aufbau aus Abb. 4.2 ersichtlich wird. Es handelt sich um ein ultrahochvakuumdichtes Volumen aus einem doppelwandig ausgeführten Edelstahlrohr, das mit einem Doppelschneidenflansch abschließt. An diesem ist ein Quarzrohr befestigt, in dem sich die Proben befinden. Zur Heizung dient ein bifilar auf dem Quarzrohr aufgewickelter Molybdändraht. Die Temperaturmessung und Temperaturregelung erfolgt über NiCr-Ni-Mantelthermoelemente. Für die Druckmessung können, je nach vorgesehenem Bereich, verschiedene Druckaufnehmer an die Beladungszelle angeschlossen werden. Um während der Messung eine Aufwärmung anderer Komponenten der Apparatur zu vermeiden, werden die Wände der Beladungszelle

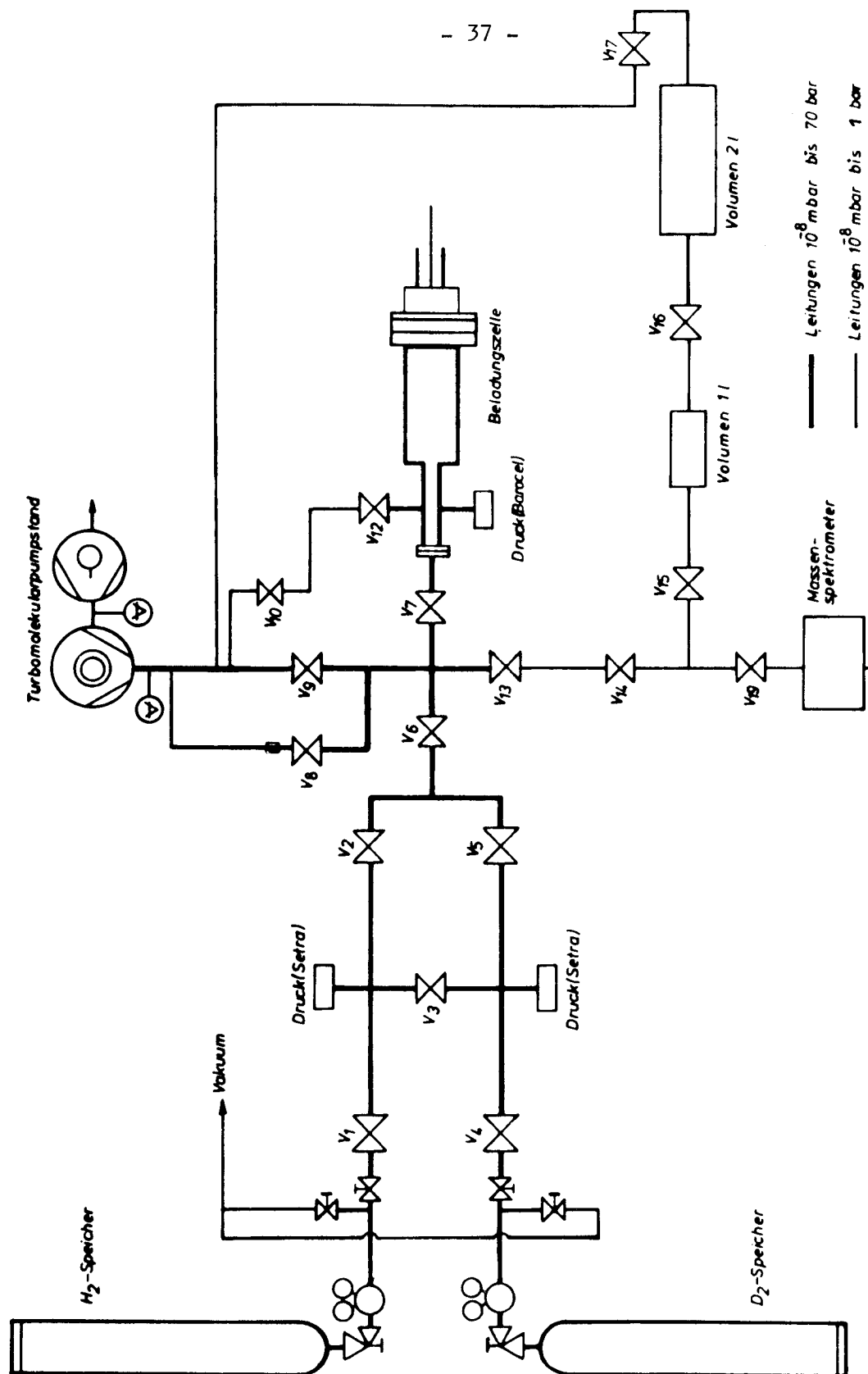


Abb. 4.1. Schematischer Aufbau der Beladungsapparat.

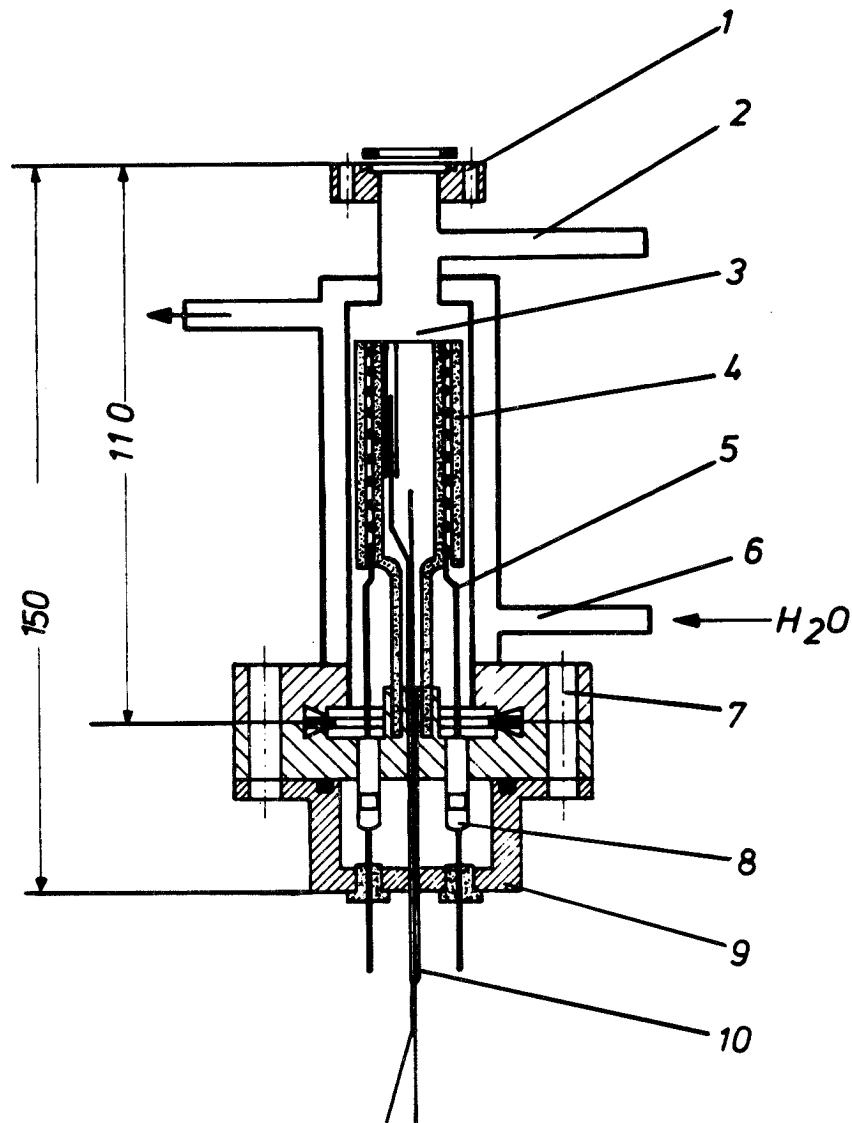


Abb. 4.2. Querschnitt durch die Beladungszelle

- 1 CF Flansch (Anschluß an die Beladungsapparatur)
- 2 Anschluß der Probenkammer für Druckmeßgerät
- 3 Volumen für Probenhalterung
- 4/5 Quarzrohr (4) mit bifilar aufgewickeltem Molybdän-Draht (5) zur Probenheizung
- 6 Wasseranschluß für doppelwandige Außenwand (Kühlung)
- 7 CF Doppelschneidenflansch
- 8/9 Schutzkappe (9) für UHV-Keramiken (8)
- 10 Mantelthermoelemente für Temperaturregelung und -messung

durch Wasserdurchfluß gekühlt. Die Steuerung der gesamten Anlage ist einem Prozeßrechner (PDP 11/34) übertragen, der eine Automatisierung der Experimentabläufe ermöglicht. Mit entsprechenden Meßprogrammen können die Temperaturmessung und -regelung, sowie die Druckmessung und der Gaseinlaß automatisch vollzogen werden. Die resultierenden Daten werden auf Platten speichern abgelegt und stehen für die weitere Auswertung zur Verfügung.

Zur Bestimmung der p - x - T -Diagramme wurden in dieser Arbeit nicht direkte Isothermenmessungen (Messung bei konstanter Temperatur) durchgeführt, da ein entsprechender Meßablauf schwer zu automatisieren ist, sondern Isoplethenmessungen (Messung bei konstanter Gasmenge). Hierzu wird zu Anfang der Messung der Wasserstoff in Form einer definierten Gasmenge in die Probenkammer eingelassen und solange gewartet, bis sich die Probe mit der Gasphase ins Gleichgewicht gesetzt hat. Der Rechner fährt anschließend eine vorgegebene Probentemperatur an und bestimmt, wann sich der Gasgleichgewichtsdruck eingestellt hat. Dies geschieht, indem der Druck zu verschiedenen Zeiten gemessen und durch Anlegen einer Ausgleichsgeraden die Druckänderung pro Zeiteinheit berechnet wird. Unterschreitet diese einen vorgegebenen Wert, d.h. erfolgt im Rahmen der Meßgenauigkeit keine wesentliche Gasaufnahme mehr, werden die Druck- und Temperaturdaten als Gleichgewichtswerte abgespeichert. Daraufhin wird die nächste Temperatur angefahren und die gesamte Gleichgewichtsbestimmung wiederholt. Auf diese Weise ergibt sich bei einem Meßdurchlauf je ein Meßpunkt für verschiedene p - x -Isothermen. Der Nachteil des Verfahrens ist, daß zur Bestimmung einer ganzen Schar von Isothermen ein erheblicher Zeitaufwand nötig ist. Die Vorteile liegen in der guten Automatisierbarkeit und der Vielzahl von Meßpunkten, die im Verlaufe einer Messung gewonnen werden.

Die Wasserstoffkonzentration erhält man aus der Differenz zwischen der im Gleichgewicht vorhandenen Gasmenge und der ursprünglich eingelassenen Gasmenge. Da an verschiedenen Stellen der Probenkammer unterschiedliche Temperaturen vorliegen, kann die vorhandene Gasmenge aus der Gasgleichung nur bei Kenntnis der effektiven Temperatur innerhalb der Probenkammer berechnet werden. Zur Bestimmung der Effektiv-Temperatur wird ein Blindversuch ohne Probe durchgeführt, der den gleichen Bedingungen wie denen der eigentlichen Messung unterliegt.

Dazu wird eine bestimmte Gasmenge in die Probenkammer eingelassen und der Druck p_0 bei isothermer Temperatur T_0 innerhalb der Probenkammer gemessen. Anschließend wird die Probentemperatur T_p erhöht, was zu einem größeren Druck p führt. Die Effektivtemperatur kann daraus mittels der Gleichung

$$T_{\text{eff}}(T_p) = T_0 \cdot \frac{p}{p_0} \quad (4.1)$$

berechnet werden, da die Gasmenge in der Probenkammer konstant bleibt.

Auf diese Weise erhält man T_{eff} in Abhängigkeit von T_p . Die Messungen zeigten, daß eine zusätzliche schwache Abhängigkeit zwischen T_{eff} (bei festgehaltenem T_p) und der Umgebungstemperatur T_R bestand. T_R wurde mit einem Thermoelement gemessen, das am CF-Flansch 1 (Abb. 4.2) der Probenkammer befestigt war.

An alle gemessenen Datenpunkte $T_{\text{eff}} = T_{\text{eff}}(T_p, T_R)$ konnte ein Polynom 3. Grades in T_p angepaßt werden mit linear von T_R abhängigen Polynomkoeffizienten. Dieser funktionelle Zusammenhang stand dem Meßprogramm für die Auswertung zur Verfügung. Die Fehler in der Effektivtemperatur liegen in der Größenordnung von 1 %.

Als Ausgangsmaterial für die Isothermenmessungen an den Systemen V-H und V-D wurde Reinstvanadium der Fa. Metal Crystals LTD (Button, End, Harston, Cambridge, England) verwendet. Es handelte sich um einen Einkristall der Reinheit besser als 99,95 %, aus dem funkenerosiv eine quaderförmige Probe mit den Maßen $10 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$ herausgeschnitten wurde. Die Probe wurde nach Ätzen in einer $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (1 : 1 : 1) unter UHV-Bedingungen bei einer Temperatur von etwa 1650 °C für mehrere Stunden entgast.

Anschließend wurde die Probenoberfläche in einem UHV-System durch Ionenbeschuß (Argon) gesputtert und mit einer etwa 500 Å dicken Pd-Schicht bedampft. Die Pd-Schicht verhindert die Ausbildung einer Oxidschicht und ermöglicht infolge ihrer katalytischen Eigenschaften eine schnelle Wasserstoffaufnahme. Dies erleichtert den Aktivierungsprozeß, der aus einer Zerkleinerung der Probe und die damit verbundene Schaffung von oxidfreien

Oberflächen besteht. Die Aktivierung erfolgte, indem die Probe vor den eigentlichen Messungen durch wiederholten schnellen Temperaturwechsel zwischen etwa 20 °C und 650 °C hydriert und dehydriert wurde, wobei die auftretenden Spannungen zur Rißbildung führen. Der Prozeß wurde abgeschlossen, als keine merkliche Änderung der maximalen Gasaufnahme mehr beobachtet werden konnte. Nach Beendigung der Messungen zeigte sich, daß diese Methode zu einer grobkörnigen Zerkleinerung geführt hatte. Während der Aktivierung und aller folgenden Messungen befand sich die Probe selber in einem gesinterten Edelstahlfilter mit 10 µm Porendurchmesser, der über das Thermoelement für die Temperaturmessung geschoben war. Hierdurch wird verhindert, daß Probenpartikel in die Anlage gelangen.

4.1.2. Isothermen von Vanadium-Protium und Vanadium-Deuterium

Die Resultate der Isothermenmessungen an den Metall-Wasserstoffsystemen V-H und V-D sind in den Abb. 4.3 und 4.4 in der Form von Isothermenscharen dargestellt. Entsprechend den gewählten Temperaturen, die als Parameter (in °C) die einzelnen Isothermen kennzeichnen, befinden sich beide Systeme im gesamten untersuchten Bereich in der α - oder α' -Phase (Abb. 2.2). Zur Bestimmung der Gleichgewichtsdrücke wurden hauptsächlich Desorptionsmessungen durchgeführt, da im Einphasen-Gebiet im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Unterschied zwischen Desorptions- und Absorptionsverhalten beobachtet werden konnte. Der Druck erstreckte sich von etwa 1 mbar bis zu 4000 mbar. Zur Messung wurde ein Kapazitätsmanometer der Fa. Barocel (Typ 572 A) verwendet. Der Gesamtfehler der Druckmessung beträgt ca. 0.5 %.

Die Konzentrationen $x_{H,D}$ wurden folgendermaßen berechnet:

$$x_{H,D} = \frac{2 (n_o - n) \cdot M_V}{m_V} \quad (4.2)$$

n_o ist die ursprünglich in die Probenkammer eingelassene Gasmenge, n die während der Messung im Gasraum vorhandene Gasmenge (Mole), M_V das Molekulargewicht von Vanadium und m_V die Probenmasse in Gramm.

Die vorhandene Gasmenge n erhält man aus der Gasgleichung:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T_{\text{eff}}} \quad (4.3)$$

p ist der gemessene Gleichgewichtsdruck, V das Probenkammervolumen und T_{eff} die Effektivtemperatur, die für die bei der Messung vorliegende Proben- und Raumtemperatur bestimmt wurde.

Aufgrund der Unsicherheit, mit der die verschiedenen Größen in (4.2) und (4.3) behaftet sind, liegt der Fehler der Konzentrationsbestimmung in der Größenordnung von einigen Prozent. Systematische Fehler, die bei der Berechnung auftreten können, sind hierunter nicht erfaßt, da sie schwer abzuschätzen sind.

Die Meßdaten sind in den Abb. 4.3 und 4.4 als offene Kreise wiedergegeben. Numerische Werte der Meßdaten findet man in tabellarischer Form in Anhang A1. Die durchgezogenen Kurven stellen Isothermen dar, die mittels Beziehung (3.36) berechnet wurden, nachdem die partiellen molaren Lösungsgrößen $\Delta \bar{H}_{H,D}$ und $\Delta \bar{S}_{H,D}$ bestimmt worden waren (Kap. 4.1.3).

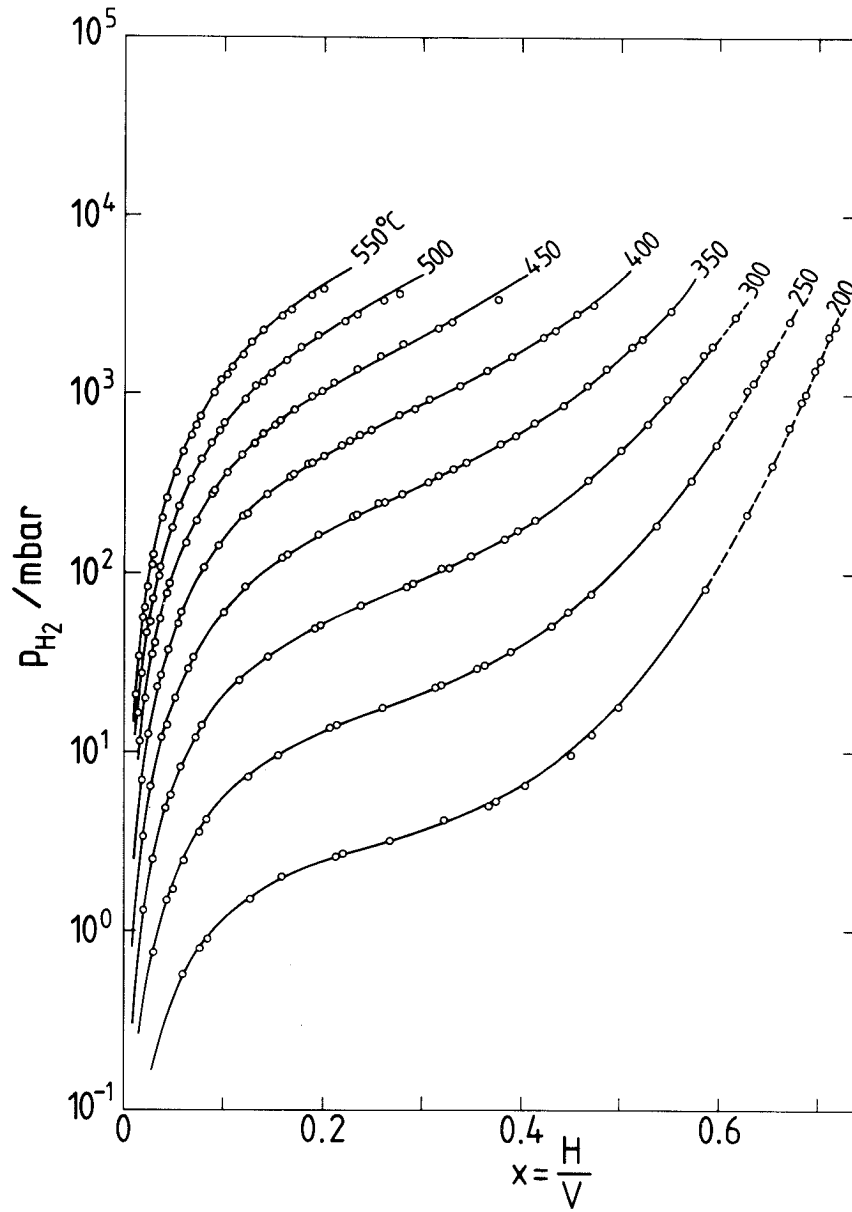


Abb. 4.3. Druck-Konzentrationsisothermen in der α -Phase des Systems V-H (o: gemessen, —: berechnet, ---: mit dem Auge durch die Meßwerte gelegt).

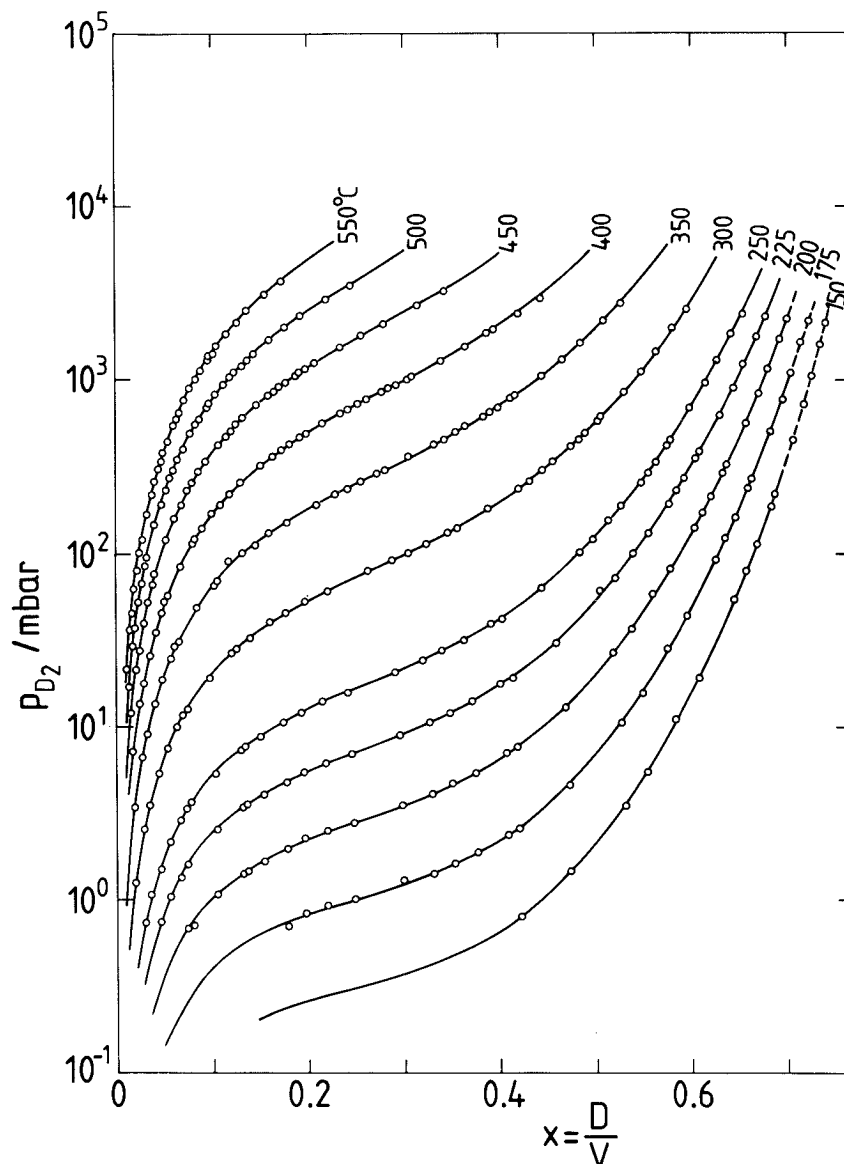


Abb. 4.4. Druck-Konzentrationsisothermen in der α -Phase des Systems V-D (o: gemessen, —: berechnet, ---: mit dem Auge durch die Meßwerte gelegt).

Demgegenüber sind die gestrichelten Kurven bei hohen Konzentrationen von Hand durch die Meßpunkte gelegt worden, da für diesen Bereich keine Auswertung erfolgte (siehe Kap. 4.1.3.).

Der Verlauf der Löslichkeitsisothermen ist typisch für die Metall-Wasserstofflegierungen der Übergangsmetalle der Gruppe Vb in der α - oder α' -Phase [4.3 - 4.5]. Die Abflachung der Kurven bei mittleren Konzentrationen

entspricht einer anziehenden Wechselwirkung zwischen den H- oder D-Atomen. Der steile Anstieg bei hohen Konzentrationen weist darauf hin, daß sich die Systeme in der Nähe der Löslichkeitsgrenze befinden, als deren Ursache Blockierungseffekte in Frage kommen. Zur Verdeutlichung dieser vorläufigen Interpretation trägt die Bestimmung der partiellen molaren Lösungsenthalpien und -entropien als Funktion der H(D)-Konzentration bei.

4.1.3. Partielle molare Lösungsenthalpie und -entropie in der α -Phase der Systeme V-H und V-D

Die thermodynamischen Lösungsgrößen $\Delta \bar{H}_{H,D}$ und $\Delta \bar{S}_{H,D}$ erhält man aus der Temperaturabhängigkeit des relativen chemischen Potentials $\Delta \mu_{H,D}$ ((3.36), (3.6), (3.7)). Da das Ziel der vorliegenden Arbeit die Bestimmung der partiellen molaren Exzeß-Größen $\bar{S}_{H,D}^E$ und $\bar{H}_{H,D}^H$ ist, wurde folgender Weg gewählt.

Die Abb. 4.5 und 4.6 zeigen die Größe $\Delta \mu_{H,D}^O + \mu_{H,D}^E$ als Funktion der Konzentration $x_{H,D}$ (Parameter : Isothermentemperatur). $\Delta \mu_{H,D}^O + \mu_{H,D}^E$ wurde unter Verwendung von Gleichung (3.36) aus den experimentellen Daten berechnet, z.B. für H:

$$\Delta \mu_H^O + \mu_H^E = R \cdot T \ln \left(\sqrt{\frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^O}} \cdot \frac{(6 - x_H)}{x_H} \right) \quad (4.4)$$

Bei dieser Größe handelt es sich um das chemische Potential abzüglich der konfigurationellen partiellen molaren Entropie $\bar{S}_{H,D}^{c,id}$ der idealen Zwischengitterlösung (3.29). Referenzzustand ist dabei, wie in Kap. 3.4.1. definiert, der Standardzustand der Gasphase bei $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$. Aus der Temperaturabhängigkeit werden die partielle molare Enthalpie $\Delta \bar{H}_{H,D}^O + \bar{H}_{H,D}^E$ ($= \Delta \bar{H}_{H,D}$) und Entropie $\Delta \bar{S}_{H,D}^O + \bar{S}_{H,D}^E$ ($= \Delta \bar{S}_{H,D} - \bar{S}_{H,D}^{c,id}$) ermittelt ((3.33) - (3.38)).

Um eine Auswertung bei beliebigen Konzentrationen zu ermöglichen, wurde an die Meßpunkte in Abb. 4.5 und 4.6 für jede Temperatur ein Ausgleichspolynom 3. Grades in der Konzentration angepaßt. Die Ausgleichspolynome

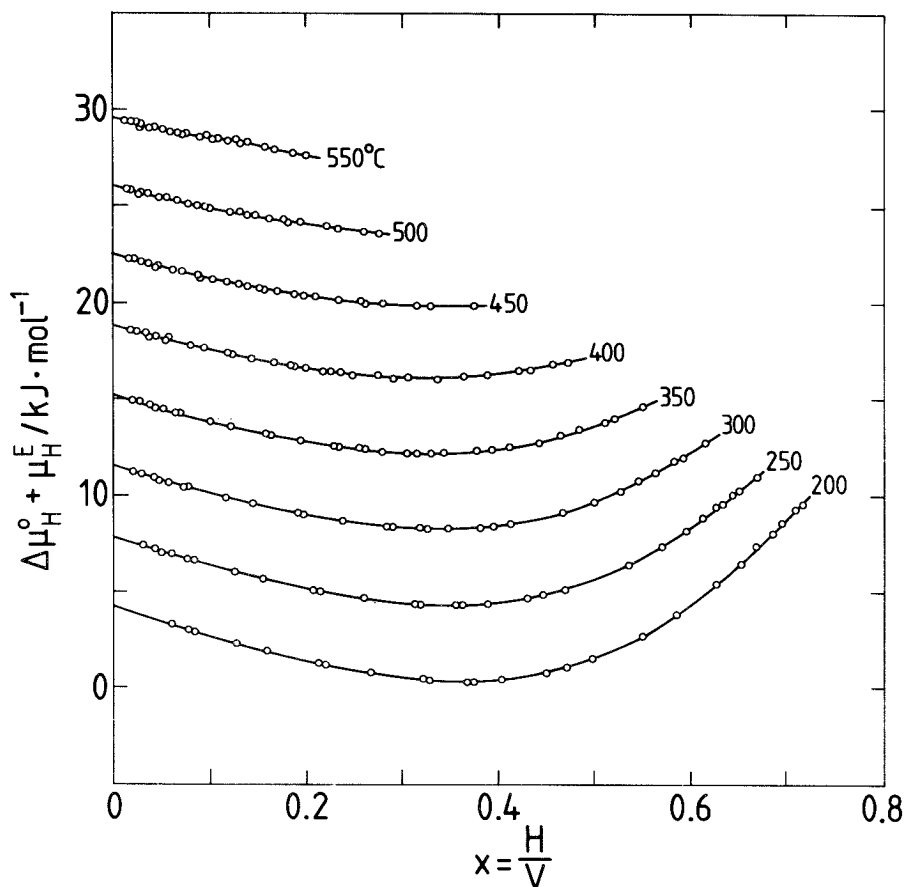


Abb. 4.5. $\Delta\mu_H^0 + \mu_H^E$ in der α -Phase des Systems V-H (pro Mol H)
(o: Meßpunkte, —: Ausgleichspolynome)

sind als durchgezogene Kurven in die Abb. 4.5 und 4.6 eingezeichnet worden. Numerische Werte der Polynomkoeffizienten gibt die Auflistung in Anhang A.2 wieder. Die mittleren Fehler der Anpassung liegen für die Daten des V-H-Systems jeweils unterhalb von 0.1 kJ/mol_H, während sie für die Daten des V-D-Systems bei allen Temperaturen kleiner als 0.05 kJ/mol_D sind.

Bei dieser Art der Auftragung erhält man die chemischen Referenzpotentiale $\Delta\mu_{H,D}^0$ annähernd durch die Schnittpunkte der Ausgleichspolynome mit der Ordinate bei $x_{H,D} = 0$. Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta\mu_{H,D}^0$ ist in Abb. 4.7 für beide Systeme V-H und V-D gemeinsam dargestellt. Aus dem Verlauf wird deutlich - siehe Gleichung (3.35) -, daß die Löslichkeit der Isotope Wasserstoff und Deuterium in Vanadium bei kleinen Konzentrationen verschieden sein kann. Unterhalb von etwa 300 °C muß zum Erreichen der gleichen

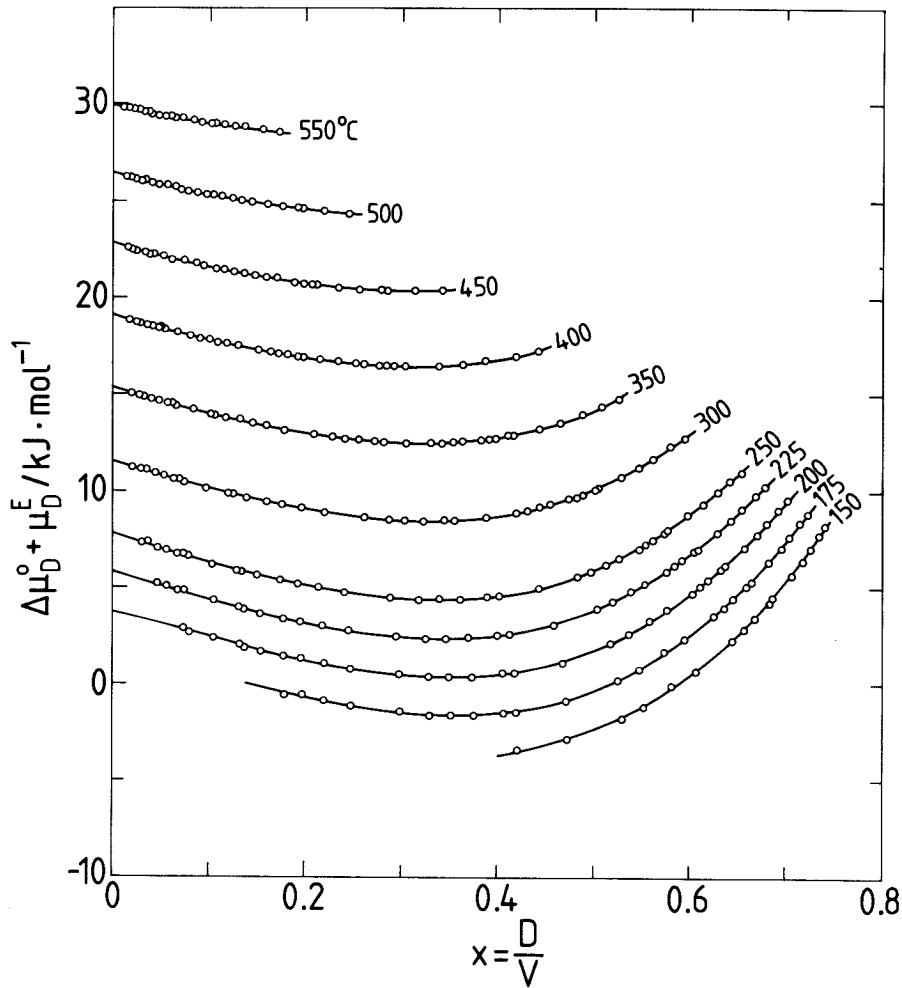


Abb. 4.6. $\Delta\mu_D^0 + \mu_D^E$ in der α -Phase des Systems V-D (pro Mol D)
(o: Meßpunkte, —: Ausgleichspolynome)

Konzentration ein höherer H_2 -Druck als D_2 -Druck vorliegen, während sich die Verhältnisse oberhalb von etwa 400 °C umkehren. Ein vergleichbarer Isotopieeffekt wird auch in /4.6/ beobachtet.

Wie Abb. 4.7 zeigt, verlaufen $\Delta\mu_H^0$ und $\Delta\mu_D^0$ im Rahmen der Meßgenauigkeit annähernd linear mit der Temperatur. Das läßt den Schluß zu, daß die partiellen molaren Referenzgrößen $\Delta\bar{H}_{H,D}^0$ und $\Delta\bar{S}_{H,D}^0$ im untersuchten Temperaturbereich nur eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen. Die Temperaturabhängigkeit ist also im wesentlichen vom Faktor T bei $\Delta\bar{S}_{H,D}^0$ geprägt (3.34). Aus der Steigung einer an $\Delta\mu_{H,D}^0$ angepaßten Regressionsgeraden erhält man $-\Delta\bar{S}_{H,D}^0$, während $\Delta\bar{H}_{H,D}^0$ der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate

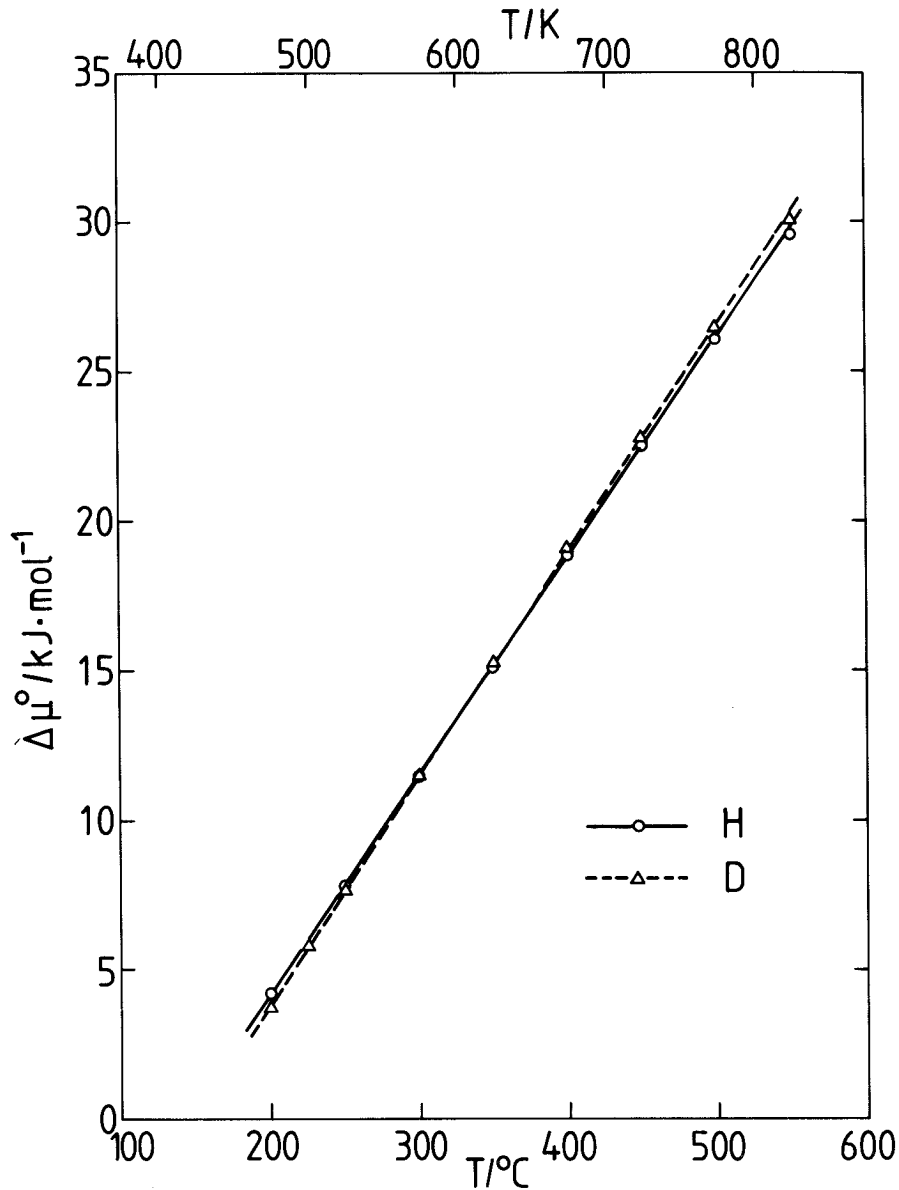


Abb. 4.7. Chemisches Referenzpotential $\Delta\mu_{H,D}^0$ in der α -Phase der Systeme V-H und V-D als Funktion der Temperatur (pro Mol H, D).

nate bei $T = 0$ K ist. Die auf diese Weise gewonnenen Daten, die für eine mittlere Temperatur von 375 °C gelten, stimmen gut mit den Daten überein, die aus anderen Arbeiten berechnet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

In gleicher Weise wurden $\Delta\bar{H}_{H,D}^0 + \bar{H}_{H,D}^E$ und $\Delta\bar{S}_{H,D}^0 + \bar{S}_{H,D}^E$ bei endlichen Konzentrationen bestimmt. Für eine vorgegebene Konzentration kann die Tem-

System	$\Delta \bar{H}_{H,D}^0$	$\Delta \bar{S}_{H,D}^0$	Temp.-Bereich/°C	
V-H	$-30.2 \pm 0.3^*$	$-72.7 \pm 0.4^*$	200 - 550	diese Arbeit
	-31.7 ± 1.6	-74.5 ± 3.7	180 - 550	/4.6/
	-29.0 ± 0.5	-72.6 ± 0.9	250 - 550	/4.3/
V-D	$-31.6 \pm 0.3^*$	$-75.1 \pm 0.4^*$	200 - 550	diese Arbeit
	-32.8 ± 1.6	-76.3 ± 3.7	180 - 550	/4.6/

Tab. 4.1. Relative partielle molare Entropie und Enthalpie von Wasserstoff und Deuterium in der α -Phase der Systeme V-H und V-D bei unendlicher Verdünnung ($\Delta \bar{H}_{H,D}^0$ in kJ/mol_{H,D}, $\Delta \bar{S}_{H,D}^0$ in J/(mol_{H,D} K)).

(* gibt den einfachen Vertrauensbereich für Anstieg und Achsenabschnitt der an die Meßpunkte angepaßten Regressionsgeraden an).

peraturabhängigkeit von $\Delta \mu_{H,D}^0 + \mu_{H,D}^E$ aus den Abb. 4.5 und 4.6 entnommen werden. Wie im Fall der unendlich verdünnten Lösung verläuft $\Delta \mu_{H,D}^0 + \mu_{H,D}^E$ bei allen Konzentrationen, für die eine Auswertung erfolgte, annähernd linear mit der Temperatur, so daß die partiellen molaren Größen wiederum durch Anpassung von Regressionsgeraden berechnet wurden. Da der Temperaturbereich, in dem Werte des chemischen Potentials zur Verfügung stehen, mit zunehmender Konzentration kleiner wird, ergeben sich zwei Konsequenzen. Zum einen ist die mittlere Temperatur, für die die thermodynamischen Größen gelten, abhängig von der jeweiligen Konzentration $x_{H,D}$. Zum anderen werden die Resultate bei höheren Konzentrationen zunehmend unsicherer, da weniger Meßpunkte zur Anpassung der Regressionsgeraden vorliegen. Die partiellen molaren Lösungsgrößen wurden bis zu den Konzentrationen bestimmt, bei denen noch drei Meßpunkte aus den Abb. 4.5 und 4.6 entnommen werden konnten, d.h. bis zu $x = 0.6$ für V-H und $x = 0.7$ für V-D. Die Fehlerbalken, die in den folgenden Abbildungen eingezeichnet sind, geben den einfachen Vertrauensbereich für den Anstieg und den Achsenabschnitt der an die Meßpunkte angepaßten Regressionsgeraden wieder.

In Abb. 4.8 ist der Verlauf der partiellen molaren Enthalpie in der α -Phase des V-H-Systems als Funktion der H-Konzentration dargestellt. Zum

Vergleich mit den eigenen Daten sind die Resultate einiger anderer Untersuchungen eingetragen worden, die sich jedoch nur bis zu $x_H = 0.5$ erstrecken. Der qualitative Verlauf stimmt gut mit den Messungen von Veleckis, Edwards /4.3/ und Kleppa et al. /4.5/ überein, während die Messungen von Fujita et al. /4.4/ größere Abweichungen erkennen lassen. Den Ergebnissen aus /4.3,4.4/ liegen ebenso wie den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit Isothermenmessungen zugrunde, die in einem vergleichbaren Temperaturbereich stattfanden. Demgegenüber wurden die Daten in /4.5/ durch eine Kombination von Kalorimetrie und Druckmessung bei $T = 300$ °C bestimmt.

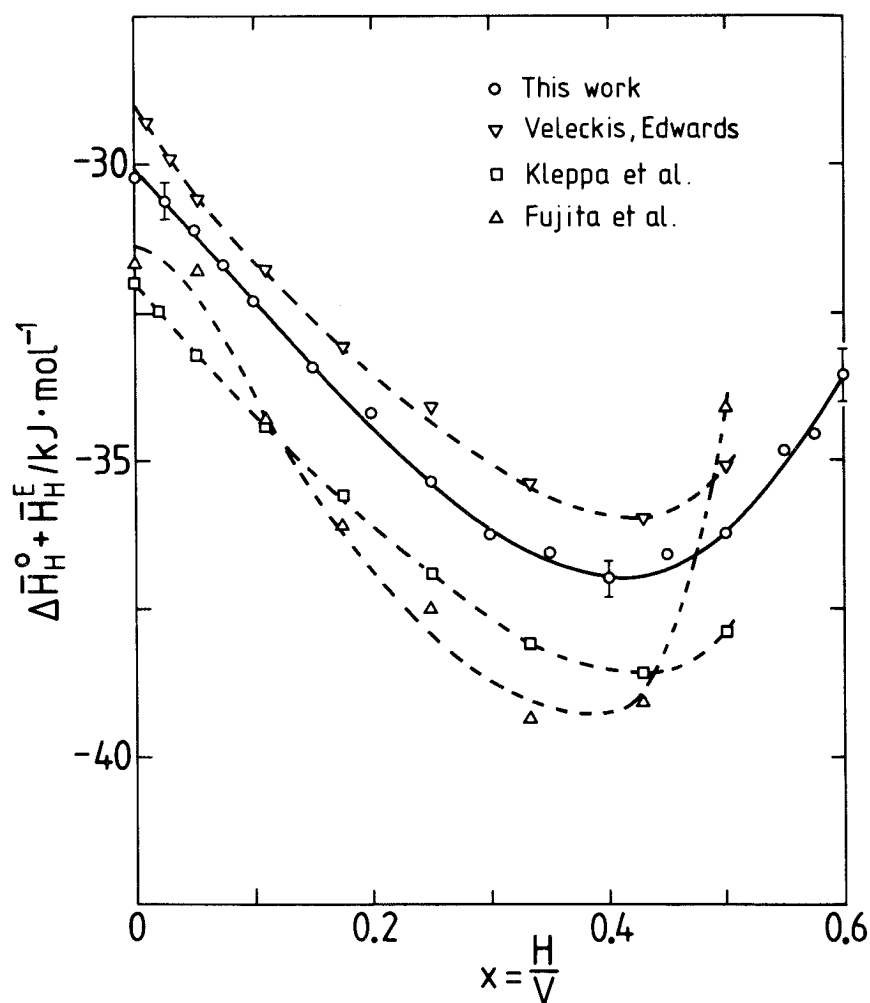


Abb. 4.8. $\Delta \bar{H}_H$ ($\Delta \bar{H}_H^0 + \bar{H}_H^E$) (pro Mol H) in der α -Phase des Systems V-H als Funktion der H-Konzentration (○: diese Arbeit (200 - 550 °C); ▽: entnommen aus /4.3/ (250 - 550 °C), □: aus /4.5/ (300 °C), △: aus /4.4/ (150 - 500 °C)).

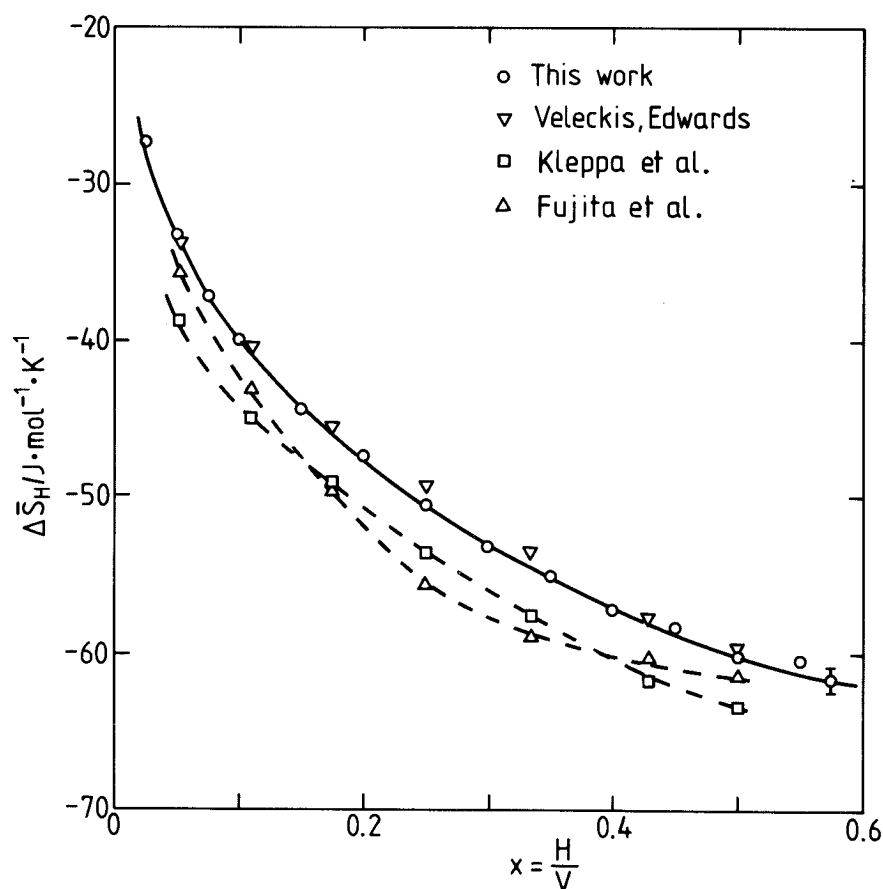


Abb. 4.9. $\Delta \bar{S}_H$ ($\Delta \bar{S}_H^0 + \bar{S}_H^E + \bar{S}_H^{c,id}$) (pro Mol H) in der α -Phase des Systems V-H als Funktion der H-Konzentration (o: diese Arbeit, ∇ : entnommen aus /4.3/, $\square$: aus /4.5/, Δ : aus /4.4/, Temp.-Bereich wie in Abb. 4.8).

Den eigenen Daten in Abb. 4.8 läßt sich entnehmen, daß $\Delta \bar{H}_H$ bis zu $x_H \approx 0.2$ fast linear mit der Konzentration abnimmt. Durch Anpassung einer Ausgleichsgeraden wurde die Steigung $\partial \Delta \bar{H}_H / \partial x = -21.3 \text{ kJ/mol}_H$ (bezogen auf Einheitsverhältnis $x_H = 1$) ermittelt. Eine Auswertung der Messungen von Veleckis, Edwards /4.3/ und Kleppa et al. /4.5/ in einem entsprechenden Konzentrationsbereich lieferte ähnliche Werte: -22.3 kJ/mol_H aus /4.3/ und -20 kJ/mol_H aus /4.5/. Zur Abnahme der Lösungsenthalpie im Bereich kleiner Konzentrationen trägt im wesentlichen die Volumenwechselwirkungsenergie bei (Kap. 3.3.3) /4.7/.

In der Nähe von $x_H \approx 0.4$ kehrt sich der Verlauf um, d.h. $\Delta\bar{H}_H$ steigt mit wachsender Konzentration an. Dieses Verhalten wird auch für die Metall-Wasserstofflegierung Nb-H beobachtet /1.13/. Als mögliche Ursache wird angenommen, daß stark abstoßende Wechselwirkungen zwischen den H-Atomen bestehen /1.13/.

In Bild 4.9 ist die relative partielle molare Lösungsentropie $\Delta\bar{S}_H$ ($= \Delta\bar{S}_H^O + \bar{S}_H^E + \bar{S}_H^{c,id}$) in der α -Phase des Systems V-H als Funktion der Konzentration dargestellt. Diese Größe wurde aufgetragen, um den Vergleich mit den Resultaten anderer Untersuchungen möglich zu machen. Die eigenen Daten stimmen sehr gut mit den Daten von Veleckis, Edwards /4.3/ überein. Der qualitative Verlauf entspricht den Messungen von Kleppa et al. /4.5/, während größere Unterschiede zu den Messungen von Fujita et al. /4.4/ auftreten.

Den Abb. 4.10 und 4.11 sind die partielle molare Lösungsenthalpie und -entropie der Metall-Wasserstofflegierung V-D zu entnehmen. Da die Löslichkeitsisothermen in einem größeren Temperaturbereich gemessen wurden, konnten $\Delta\bar{H}_D$ und $\Delta\bar{S}_D$ bis zu $x_D = 0.7$ bestimmt werden.

Die thermodynamischen Funktionen beider Systeme weisen qualitativ dieselbe Konzentrationsabhängigkeit auf. Abb. 4.10 zeigt sehr deutlich, wie stark $\Delta\bar{H}_D$ bei hohen Konzentrationen anwächst. Im Bereich kleiner Konzentrationen nimmt die Lösungsenthalpie annähernd linear mit x_D ab. Die Steigung $\partial\Delta\bar{H}_D/\partial x$ beträgt (bezogen auf das Einheitsverhältnis $x_D = 1$) -20.7 kJ/mol_D ($0 \leq x_D \leq 0.2$). Dieser Wert entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit dem Wert, der für die Lösung von Wasserstoff in Vanadium gefunden wurde (-21.3 kJ/mol_H). Falls für die Abnahme von $\Delta\bar{H}_{H,D}$ bei kleinen Konzentrationen anziehende Wechselwirkungen verantwortlich sind, ist die Schlußfolgerung berechtigt, daß diese für H- oder D- Atome gleich sind.

Zur Überprüfung der eigenen Messungen wurden in die Abb. 4.10 und 4.11 Ergebnisse von Fujita et al. /4.4/ übernommen. Die Resultate erstrecken sich, im Vergleich zur eigenen Untersuchung, nur bis $x_D \approx 0.5$. Soweit bekannt ist, ist dies die einzige Messung, die bisher am System V-D bei höheren Konzentrationen durchgeführt wurde. Die Unterschiede zu den in der

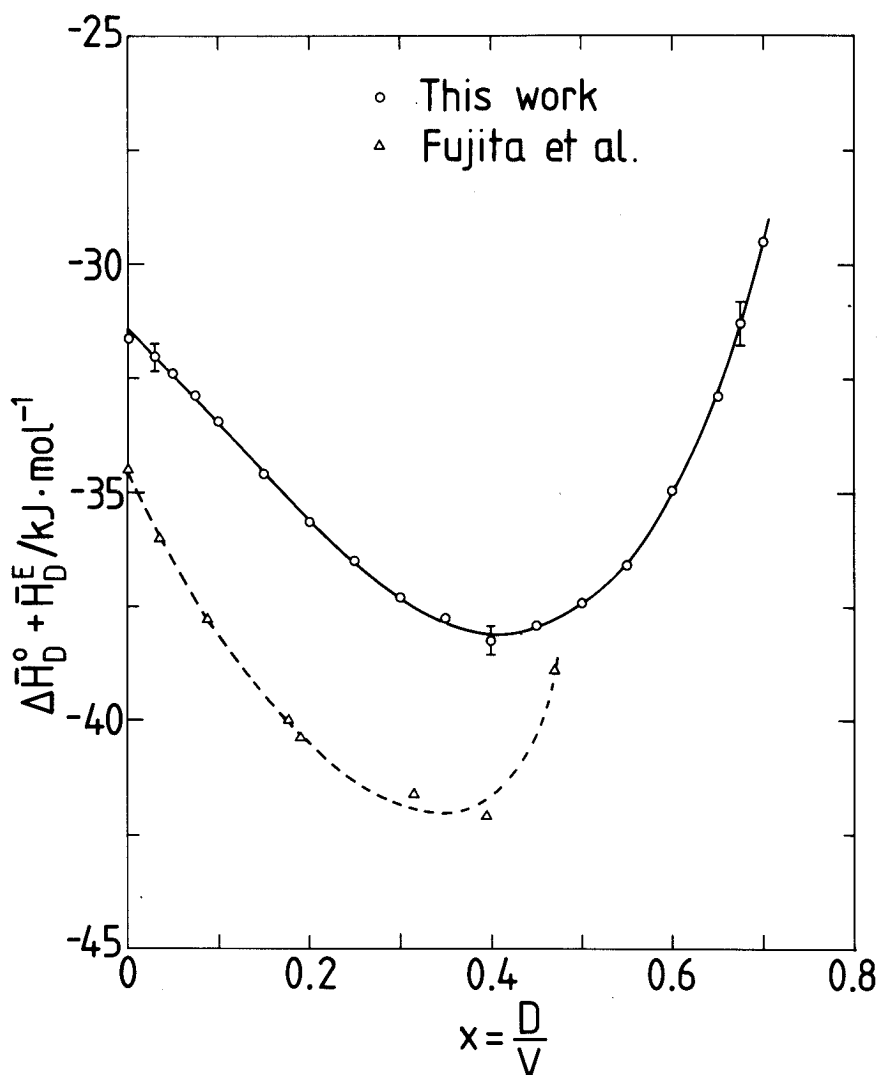


Abb. 4.10. $\Delta \bar{H}_D$ ($\Delta \bar{H}_D^0 + \bar{H}_D^E$) (pro Mol D) in der α -Phase des Systems V-D als Funktion in der D-Konzentration (o: diese Arbeit (150 - 550 °C), Δ : entnommen aus /4.4/ (150 - 500 °C)).

vorliegenden Arbeit bestimmten Lösungsgrößen sind beträchtlich; das gilt besonders für den qualitativen Verlauf.

Die partiellen molaren Exzeß-Enthalpien $\bar{H}_{H,D}^E$ erhält man, indem die Referenzenthalpien $\Delta \bar{H}_{H,D}^0$ (Tab. 4.1) von $\Delta \bar{H}_{H,D}$ (Abb. 4.8, 4.10) abgezogen werden. $\bar{S}_{H,D}^E$ ergibt sich aus den Daten in den Abb. 4.9 und 4.11 durch Abtrennung der Beiträge $\Delta \bar{S}_{H,D}^0$ (Tab. 4.1) und $S_{H,D}^{c,id}$ (3.29). Da sich die mittlere Temperatur, für die die thermodynamischen Größen in den Abb. 4.8 - 4.11

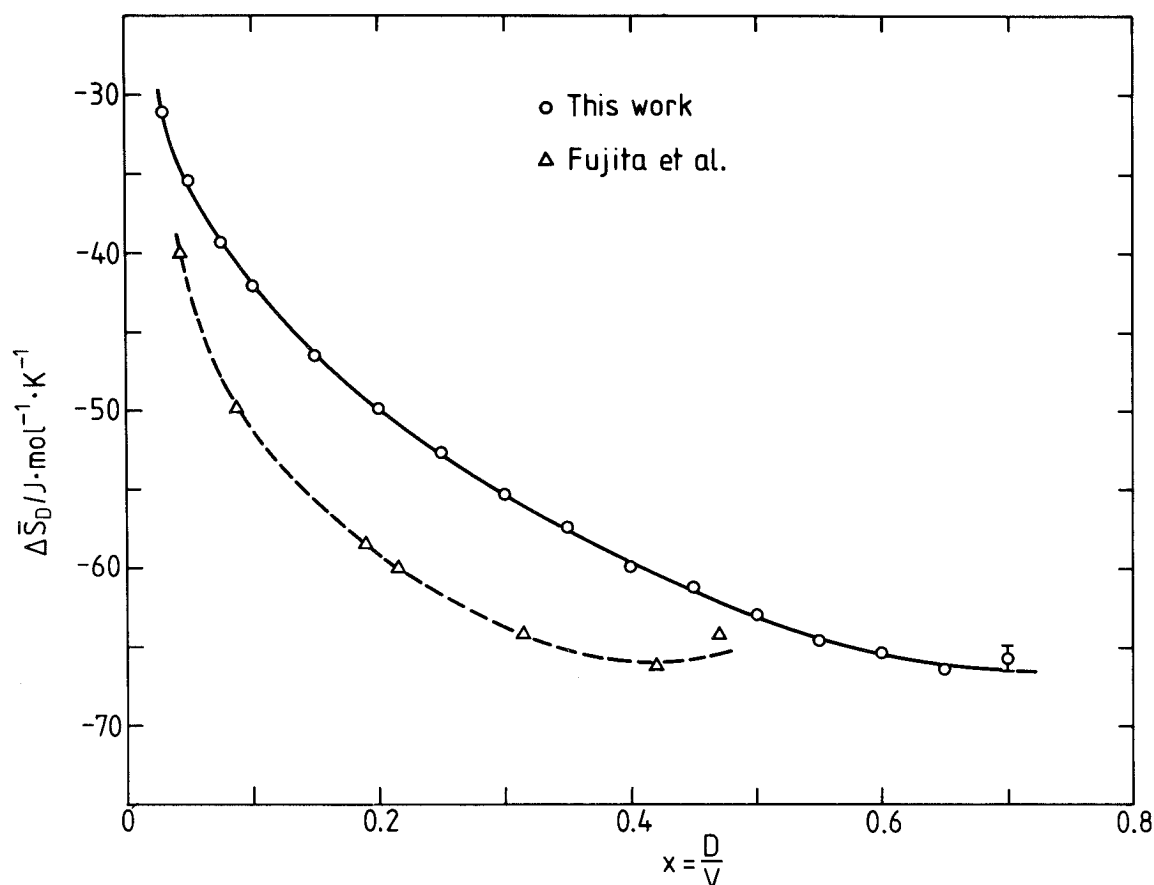


Abb. 4.11. $\Delta\bar{S}_D$ ($\Delta\bar{S}_D^0 + \bar{S}_D^E + \bar{S}_D^{C,id}$) (pro Mol D) in der α -Phase des Systems V-D als Funktion der D-Konzentration (o: diese Arbeit (150 - 550 °C), Δ : entnommen aus /4.4/ (150 - 500 °C)).

bestimmt sind, mit der Konzentration verändert, wird bei dieser Art der Auswertung vorausgesetzt, daß die Referenzgrößen $\Delta\bar{H}_{H,D}^0$ und $\Delta\bar{S}_{H,D}^0$ im gesamten untersuchten Temperaturbereich nahezu konstant sind. Die Resultate sind für einige Konzentrationen in Tab. 4.2 aufgeführt. Die Fehler werden mit zunehmender Konzentration größer. Man muß davon ausgehen, daß die Resultate bei hohen Konzentrationen im Vergleich zu denen bei niedrigen Konzentrationen unzuverlässiger sind. Dies ist durch die geringe Anzahl von Meßpunkten $\Delta\mu_{H,D}^0 + \mu_{H,D}^E$ bedingt, die zur Anpassung der Regressionsgeraden vorliegen.

Die Exzeßbeiträge, sind für die Lösungen von H oder D in Vanadium annähernd gleich. Aus diesem Grunde beschränkt sich die weitere Diskussion auf die Resultate für das System V-D, zumal hier Daten in einem größeren Konzentrationsbereich vorliegen.

$x_{H,D}$	$-\bar{H}_H^E$	$-\bar{S}_H^E$	$-\bar{H}_D^E$	$-\bar{S}_D^E$
0	0	0	0	0
0.05	0.9	0.4	0.8	0.2
0.10	2.1	1.3	1.9	0.9
0.15	3.2	2.2	3.0	1.9
0.20	4.0	2.6	4.0	2.8
0.25	5.1	3.9	4.9	3.6
0.30	6.1	5.0	5.7	4.7
0.35	6.4	5.4	6.1	5.4
0.40	6.8	6.5	6.7	6.7
0.45	6.4	6.5	6.3	7.0
0.50	6.0	7.3	5.8	7.7
0.55	4.6	6.8	5.0	8.5
0.60	3.3	7.2	3.3	8.5
0.65	-	-	1.3	8.7
0.70	-	-	-2.1	7.3

Tab. 4.2. Partielle molare Exzeß-Enthalpie $\bar{H}_X^E$ und -Entropie $\bar{S}_X^E$ ($X=H,D$) in der α -Phase der Systeme V-H und V-D für einige Konzentrationen ($\bar{H}_X^E$ in kJ/mol $_X$; $\bar{S}_X^E$ in J/(mol $_X$ K)).

Fehler in $\bar{H}_X^E$: ± 0.6 bis ± 0.8 für $0 \leq x \leq 0.7$

Fehler in $\bar{S}_X^E$: ± 0.8 bis ± 1.2 für $0 \leq x \leq 0.7$.

4.1.4. Konfigurationelle partielle molare Exzeß-Größen

Die experimentell bestimmten partiellen molaren Exzeß-Größen setzen sich aus einem konfigurationellen und einem nichtkonfigurationellen Anteil zusammen (3.39)

$$\bar{H}_D^E = \bar{H}_D^{E,c} + \bar{H}_D^{E,nc} \quad (4.5)$$

$$\bar{S}_D^E = \bar{S}_D^{E,c} + \bar{S}_D^{E,nc} \quad (4.6)$$

Gemäß den Ausführungen in Kap. 3.3 muß man mit folgenden Beiträgen zum nichtkonfigurationellen Anteil, z.B. zu $\bar{S}_H^{E,nc}$, rechnen:

$$\bar{S}_D^{E,nc} = \bar{S}_D^{E,op} + \bar{S}_D^{E,ac} + \bar{S}_D^{E,el} + \bar{S}_D^{E,vol} \quad (4.7)$$

Die gleiche Aufteilung gilt auch für $\bar{H}_D^{E,nc}$.

Die einzelnen Beiträge können mit den in Kap. 3.3 angegebenen Formeln unter Berücksichtigung der Definitionen (3.40) und (3.41) berechnet werden. Da für die Parameter, die in die Formeln eingehen, wenige experimentelle Daten zur Verfügung stehen, sind nur grobe Abschätzungen möglich. Es wird vorausgesetzt, daß Materialdaten, die für V-H-Legierungen gemessen wurden, auch für das System V-D verwendet werden können.

a) Optischer Beitrag

Weil sehr wenig über die Konzentrationsabhängigkeit der Schwingungsfrequenzen von H oder D in Vanadium bekannt ist, wird angenommen, daß diese in der α -Phase beider Systeme nur wenig mit dem H- oder D-Gehalt variieren. Die Ergebnisse in /4.6/ scheinen diese Annahme zu bestätigen. $\mu_{H,D}^{op}$ (3.18) wird sich daher bei endlichen Konzentrationen nur wenig oder überhaupt nicht von dem Wert bei unendlicher Verdünnung, $\mu_{H,D}^{o,op}$, unterscheiden. Damit treten keine wesentlichen Beiträge der optischen Moden zum nichtkonfigurationellen chemischen Exzeß-Potential $\mu_{H,D}^{E,nc}$ auf. Das gleiche gilt für $\bar{H}_D^{E,op}$ und $\bar{S}_D^{E,op}$.

b) Akustischer Beitrag

Die akustischen Exzeß-Beiträge können abgeschätzt werden, falls man die Veränderung der Debytemperatur θ mit der H- oder D-Konzentration kennt. Eine Möglichkeit, die Debeytemperatur von Festkörpern zu bestimmen, ist die Messung des mittleren thermischen Verschiebungsquadrates $\langle u^2 \rangle$ der Festkörperatome /4.8/. In der harmonischen Näherung gilt für kubische Kristalle folgende Beziehung zwischen $\langle u^2 \rangle$ und der Phononenzustandsdichte $g(\omega)$ /4.9/:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{3Nm} \cdot \int \frac{E(\omega, T)}{\omega^2} \cdot g(\omega) d\omega \quad (4.8)$$

$E(\omega, T)$ ist die mittlere Energie einer akustischen Mode mit der Frequenz ω bei der Temperatur T , m die Masse der Atome und $3N$ die Gesamtzahl der akustischen Moden.

Wenn $g(\omega)$ in (4.8) durch die Zustandsdichte der Debye-Näherung ersetzt wird ($g(\omega) \sim \omega^2$), kann die Debytemperatur bei bekannten $\langle u^2 \rangle$ berechnet werden ($T > \theta$):

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{3Nm} \cdot \int_0^{\omega_D} \frac{kT}{\omega^2} \cdot \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3} d\omega = \frac{3\hbar^2 T}{km\theta^2} \quad (4.9)$$

$$(E(\omega, T) \approx kT \text{ für } T > \theta, \omega_D = k \cdot \theta / \hbar)$$

Das mittlere thermische Verschiebungsquadrat wurde für eine Reihe von V-D-Legierungen (α -Phase) mittels Röntgenstreuung bestimmt /4.10-4.12/. $\langle u^2 \rangle$ nimmt - gegenüber dem Wert von reinem Vanadium - zunächst mit zunehmendem D-Gehalt ab, was auf eine Versteifung des Gitters hinweist. Im Konzentrationsbereich zwischen $x_D \approx 0.66$ und 0.75 kehrt sich der Verlauf um; $\langle u^2 \rangle$ steigt extrem stark an. Dies deutet eine ungewöhnliche Aufweichung des Kristallgitters an. Eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit wurde auch für die Legierung Nb-H gefunden /4.10, 4.11/. Da das mittlere thermische Verschiebungsquadrat nur eine "Gesamt"-Information über das dynamische Verhalten eines Festkörpers darstellt, gibt es für die drasti-

sche Veränderung von $\langle u^2 \rangle$ bei hohen Konzentrationen bisher keine eindeutige Erklärung auf atomistischer Ebene /4.10/.

Keppler /4.12/ berechnete aus den Werten des mittleren thermischen Verschiebungsquadrates (gemessen bei 200 °C) die Debyetemperaturen der entsprechenden V-D-Legierungen. Die Resultate sind in Abb. 4.12 als offene

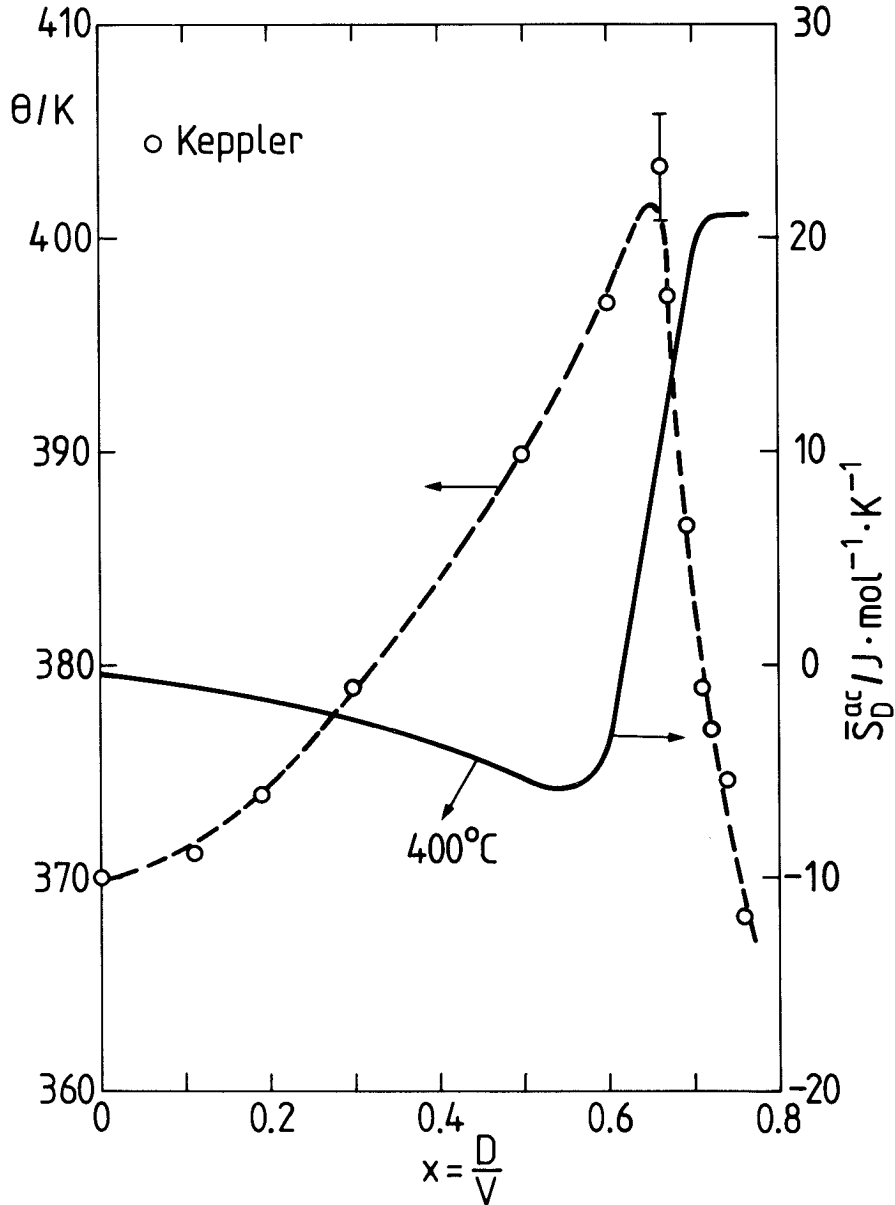


Abb. 4.12. Debyetemperatur θ in der α -Phase des Systems V-D als Funktion der D-Konzentration nach Keppler /4.12/ bei 200 °C (—: eigene Berechnung des entsprechenden Verlaufs von $\bar{S}_D^{ac}$ (pro Mol D) im Debyemodell bei $T = 400$ °C).

Kreise wiedergegeben. Die Debyetemperatur, die praktisch den umgekehrten Verlauf von $\langle u^2 \rangle$ widerspiegelt, steigt bis zu $x_D \approx 0.65$ an und nimmt bei weiter Konzentrationserhöhung extrem stark ab.

Diese Daten können verwendet werden, den Beitrag der akustischen Moden zur partiellen molaren Entropie des Deuteriums - $\bar{S}_D^{ac}$ - abzuschätzen.

Zu diesem Zweck wurde die integrale Entropie S_m^{ac} (aus (3.19)) aller V-D-Legierungen berechnet, für die eine Debyetemperatur in Abb. 4.12 vorliegt. Mit einem "Spline"-Programm wurde an den so erhaltenen Datensatz (x_D, S_m^{ac}) eine Funktion $f(x_D)$ angepaßt und aus der Ableitung $\partial f(x_D)/\partial x_D$ direkt $\bar{S}_D^{ac}$ als Funktion der Konzentration bestimmt.

Der Verlauf von $\bar{S}_D^{ac}$ ist in Abb. 4.12 als durchgezogene Linie dargestellt. Für die Berechnungen wurde eine Temperatur von 400 °C gewählt. Es handelt sich nur um eine grobe Abschätzung, die die wesentlichen Züge verdeutlichen soll.

Bedingt durch den Abfall der Debyetemperatur ändert sich $\bar{S}_D^{ac}$ zwischen $x_D \approx 0.6$ und 0.7 fast sprunghaft um ca. 25 J/(mol_D K). Eine derartig starke Änderung müßte sich in der partiellen molaren Lösungsentropie $\Delta\bar{S}_D$ bemerkbar machen, tritt aber, wie die Ergebnisse in Abb. 4.11 zeigen, nicht auf. Da das mittlere thermische Verschiebungsquadrat der Legierung Nb-H eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit aufweist, sollte ein vergleichbarer Effekt auch an diesem System beobachtet werden können. In /1.13/ ist die Lösungsentropie $\Delta\bar{S}_H$ des Systems Nb-H bis zu $x_H \approx 0.8$ gemessen worden. Die Daten deuten keine ungewöhnliche Veränderung bei hohen Konzentrationen an.

Daher ist die Schlußfolgerung berechtigt, daß der in Abb. 4.12 dargestellte Verlauf nicht den wirklichen Verlauf der Debyetemperatur des Systems V-D wiedergibt. Eine mögliche Ursache ist die folgende: Das mittlere thermische Verschiebungsquadrat (4.8) spiegelt die Phononenzustandsdichte nur ungenau wieder, da alle Moden bei hohen Temperaturen mit $1/\omega^2$ gewichtet werden und damit den niederenergetischen Moden ein höheres Gewicht zukommt. Eine Aufweichung der niederenergetischen Moden wird sich stark auf $\langle u^2 \rangle$ auswirken, das gesamte Phononenspektrum jedoch nur bei kleinen Frequenzen verändern (siehe auch Diskussion in /1.12/). Für die aus dem Verlauf von

$\langle u^2 \rangle$ berechnete Konzentrationsabhängigkeit der Debyetemperatur werden daher hauptsächlich akustische Moden kleiner Energie verantwortlich sein. Das bedeutet, daß die Daten in Abb. 4.12 wahrscheinlich wenig über die wirkliche Veränderung der gesamten Phononenzustandsdichte bei hohen Konzentrationen aussagen. Nach einer neutronenspektroskopischen Untersuchung an einer Probe VD₇ (α -Phase) liegen die Frequenzen der akustischen Moden (bis zu reduzierten Wellenzahlvektoren von 0.5) 10 - 20 % höher als in reinem Vanadium /3.7/. Man kann daraus folgern, daß die Debyetemperatur von VD₇ ca. 15 % höher ist als die von Vanadium. Dieser Wert ist wahrscheinlich realistischer als der Wert, der aus den Daten in Abb. 4.12 abgeleitet werden kann.

Andere Messungen des Phononenspektrums, aus denen θ bestimmt werden könnte, sind nicht bekannt. Um eine Abschätzung der akustischen Exzeß-Beiträge zu ermöglichen, wird daher angenommen, daß θ in erster Näherung linear mit der Konzentration (bis $x_D \approx 0.7$) ansteigt. Man erhält:

$$\theta(K) \approx 390 + 84 \cdot x_D \quad (4.10)$$

Die Debyetemperatur von reinem Vanadium (≈ 390 K) wurde /3.12,4.13/ entnommen.

Die mittlere Temperatur, für die die thermodynamischen Lösungsgrößen in den Abb. 4.10 und 4.11 (V-D-System) bestimmt sind, variiert zwischen 375° (x_D im Bereich um 0.1) und 225 °C (x_D im Bereich um 0.6). Da dies auch für $\bar{H}_D^E$ und $\bar{S}_D^E$ gilt, müssen die akustischen Exzeß-Beiträge $\bar{H}_D^{E,ac}$ und $\bar{S}_D^{E,ac}$ in einem entsprechenden Temperaturbereich berechnet werden.

Die Berechnungen mit (3.21), (3.40) und (4.10) ergeben eine vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit. Die Resultate sind ($225^\circ \text{C} \leq T \leq 375^\circ \text{C}$): $\bar{H}_D^{E,ac} \approx 0$ und $\bar{S}_D^{E,ac} \approx 1 \cdot x_D$ (J/(mol_D K)). $\bar{S}_D^{E,ac}$ liefert einen annähernd linear mit der Konzentration ansteigenden positiven Beitrag zu $\bar{S}_D^E$.

c) Elektronischer Beitrag

Der Koeffizient der elektronischen Wärmekapazität γ nimmt im V-H-System nahezu linear mit der Konzentration ab (bis $x_H \approx 0.8$) /3.11/. Obwohl dieses

Ergebnis aus Messungen stammt, die bei extrem niedrigen Temperaturen stattfanden, wird es für den vorliegenden Zweck auf den Bereich hoher Temperaturen übertragen. Eine lineare Abnahme bedeutet, daß μ_H^{el} (3.24) für alle Konzentrationen gleich ist ($\partial \gamma / \partial x$ konstant). Damit tritt kein Beitrag der elektronischen Anregungen zu den nichtkonfigurationellen thermodynamischen Exzeß-Größen auf.

d) Beitrag der Volumenwechselwirkungsenergie

Das aus der Volumenwechselwirkungsenergie resultierende chemische Potential ist nach Gleichung (3.25) (Kap. 3.3.3.):

$$\mu_D^{vol} = (1 - B / C_{11}) \cdot \frac{B \cdot V_D^2}{V_m} \cdot x_D = w_{DD}^{vol} \cdot x_D \quad (4.11)$$

Diese Beziehung gilt für verdünnte Lösungen /4.7/.

Die Materialgrößen, mit denen μ_D^{vol} ($= \mu_D^{E,vol}$) berechnet wird, hängen nur wenig von der Temperatur ab (siehe z.B. Daten für Vanadium in /4.20/). Der Beitrag der Volumenwechselwirkungsenergie zu $S_D^{E,nc}$ (4.7) kann daher vernachlässigt werden. Die Volumenwechselwirkungsenergie trägt aber wesentlich zu $\bar{H}_D^{E,nc}$ bei. Der entsprechende Anteil ist aus obigem Grunde annähernd gleich μ_D^{vol} , d.h.:

$$\bar{H}_D^{E,vol} \approx \mu_D^{vol} = w_{DD}^{vol} \cdot x_D \quad (4.12)$$

Für verdünnte Wasserstofflösungen in Vanadium ergibt sich folgender Wert des Koeffizienten w_{HH}^{vol} : -13.6 kJ/mol_H /4.7/. w_{HH}^{vol} wurde nach Gleichung (4.11) berechnet. Aufgrund der Ergebnisse in Kap. 4.1.3. wird angenommen, daß $w_{DD}^{vol} = w_{HH}^{vol}$ ist.

Um $\bar{H}_D^{E,vol}$ bei höheren Konzentrationen zu berechnen, müßte einerseits die Konzentrationsabhängigkeit der elastischen Konstanten des V-D-Systems bekannt sein und andererseits, was noch wichtiger ist, der prinzipielle Verlauf des Eshelby-Faktors als Funktion der Konzentration vorliegen (Kap. 3.3.3.). Da keine entsprechenden Daten verfügbar sind, muß man sich darauf beschränken, den oben angegebenen Wert auch für höhere D-Konzentrationen zu verwenden.

Ein anderer Wert des Koeffizienten w_{HH}^{vol} ist in /1.11/ zu finden: -16.6 kJ/mol_H . In diesem Fall erfolgte die Berechnung auf der Basis des Horner-Wagner-Modells nach Gleichung (3.14). Wegen der Voraussetzungen des Modells ist diese Größe von sich aus konzentrationsunabhängig (Kap. 3.2).

Die in den Abschnitten a) - d) vorgestellten Überlegungen stellen nur einen Versuch dar, die nichtkonfigurationellen Anteile in $\bar{H}_D^E$ und $\bar{S}_D^E$ abzuschätzen. Aufgrund der Verwendung vereinfachter theoretischer Ansätze und der eingeschränkten Verfügbarkeit experimenteller Daten sind die Resultate mit einer großen Unsicherheit behaftet. Es muß daher in Kauf genommen werden, daß man durch Abtrennung dieser Größen von $\bar{H}_D^E$ und $\bar{S}_D^E$ nur Näherungswerte für die konfigurationellen Exzeß-Beiträge $\bar{H}_D^{E,c}$ und $\bar{S}_D^{E,c}$ erhalten kann.

Dies gilt besonders für hohe Konzentrationen. Wie der Verlauf des mittleren thermischen Verschiebungsquadrates zeigt, finden gerade in diesem Bereich merkliche Veränderungen der dynamischen Eigenschaften von V-D-Legierungen statt. Es ist sicher, daß hierdurch thermodynamische Größen - und wahrscheinlich nicht nur die Beiträge der akustischen Phononen - wesentlich beeinflusst werden können. Obwohl keine quantitative Erfassung möglich war, sollte man sich dennoch vor Augen halten, daß derartige Veränderungen nicht ohne Auswirkungen auf $\bar{H}_D^{E,nc}$ und $\bar{S}_D^{E,nc}$ bleiben.

Zur Bestimmung der konfigurationellen Exzeß-Entropie $\bar{S}_D^{E,c}$ wurde als einziger Beitrag $\bar{S}_D^{E,ac}$ (Abschnitt b)) von den experimentellen Daten $\bar{S}_D^E$ (z.T. in Tab. 4.2) abgezogen. Die geglätteten Daten sind in Abb. 4.13 als durchgezogene Kurve dargestellt. Wegen der größeren Unsicherheit der experimentellen Werte $\bar{S}_D^E$ bei hohen Konzentrationen sollte die Glättung in diesem Bereich nur als grobe Abschätzung gesehen werden.

Es wird deutlich, daß die konfigurationelle partielle molare Entropie in der α -Phase des Systems V-D stark von der idealen Zwischengitterlösungen abweicht. Die Fehlerbalken geben die Genauigkeit wieder, mit der $\bar{S}_D^E$ aus den ursprünglichen Daten in Abb. 4.11 berechnet werden konnte (siehe z.B. Tab. 4.2). Sie sagen nichts über die Unsicherheit aus, die den Abschätzungen der nichtkonfigurationellen Größen anhaftet.

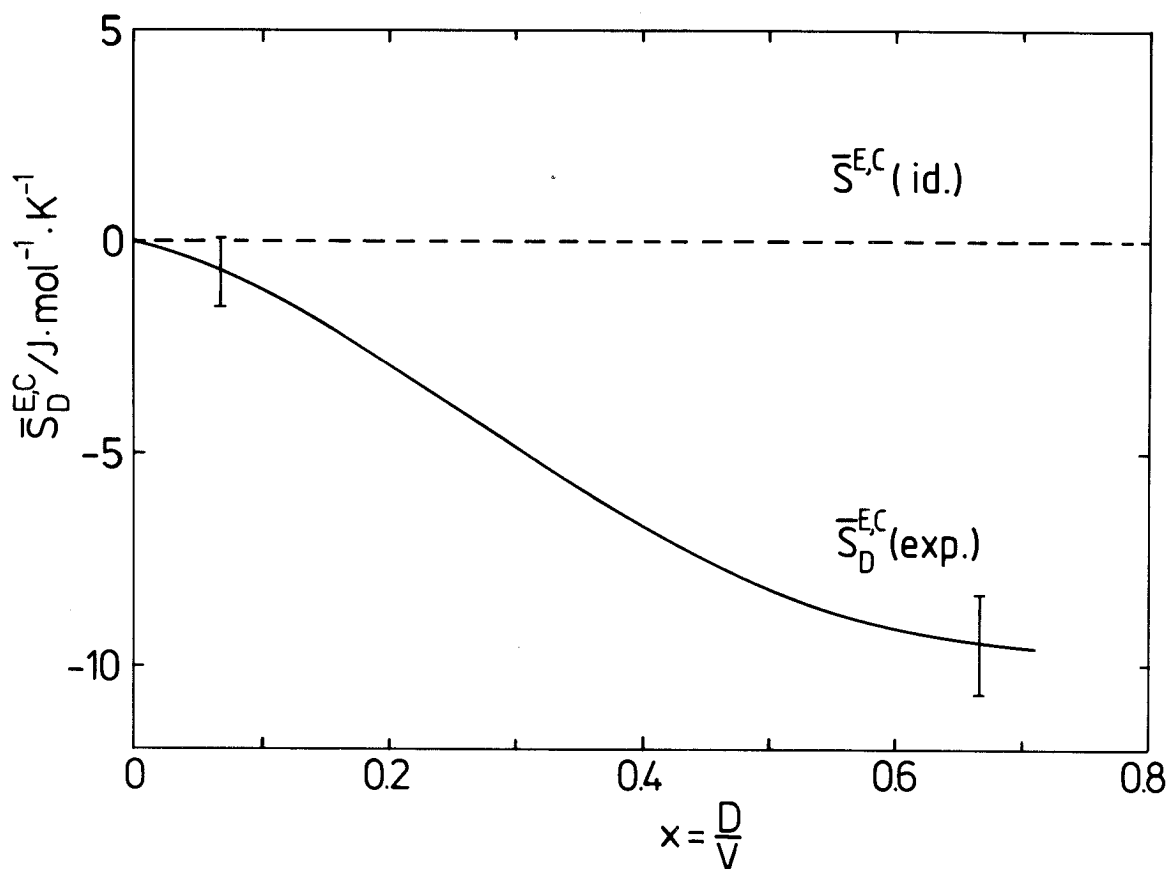


Abb. 4.13. Konfigurationelle partielle molare Exzeß-Entropie $\bar{S}_D^{E,C}$ (pro Mol D) in der α -Phase des Systems V-D als Funktion der D-Konzentration.

Abb. 4.14 zeigt die partielle molare Exzeß-Enthalpie $\bar{H}_D^E$ in der α -Phase des Systems V-D als Funktion der D-Konzentration. Der einzige wesentliche nicht-konfigurationelle Beitrag zu $\bar{H}_D^E$ ist $\bar{H}_D^{E,\text{vol}}$ (4.12). Beide in Abschnitt d) angegebenen Abschätzungen für $\bar{H}_D^{E,\text{vol}}$ und der resultierende Verlauf von $\bar{H}_D^{E,C}$ sind mit in die Abbildung übernommen worden. Man erkennt, daß die Volumenwechselwirkungsenergie in erster Linie für die Abnahme von $\bar{H}_D^E$ bei kleinen Konzentrationen verantwortlich ist. Der Anstieg von $\bar{H}_D^E$ bei hohen Konzentrationen (ab $x_D \approx 0.4$) ist hingegen auf den bedeutenden positiven Beitrag der konfigurationellen Exzeß-Enthalpie $\bar{H}_D^{E,C}$ zurückzuführen. Obwohl beide Abschätzungen von $\bar{H}_D^{E,\text{vol}}$ gerade bei hohen Konzentrationen sehr unsicher sind, würde diese Aussage wahrscheinlich auch bei Kenntnis der wirklichen Werte von $\bar{H}_D^{E,\text{vol}}$ bestehen bleiben.

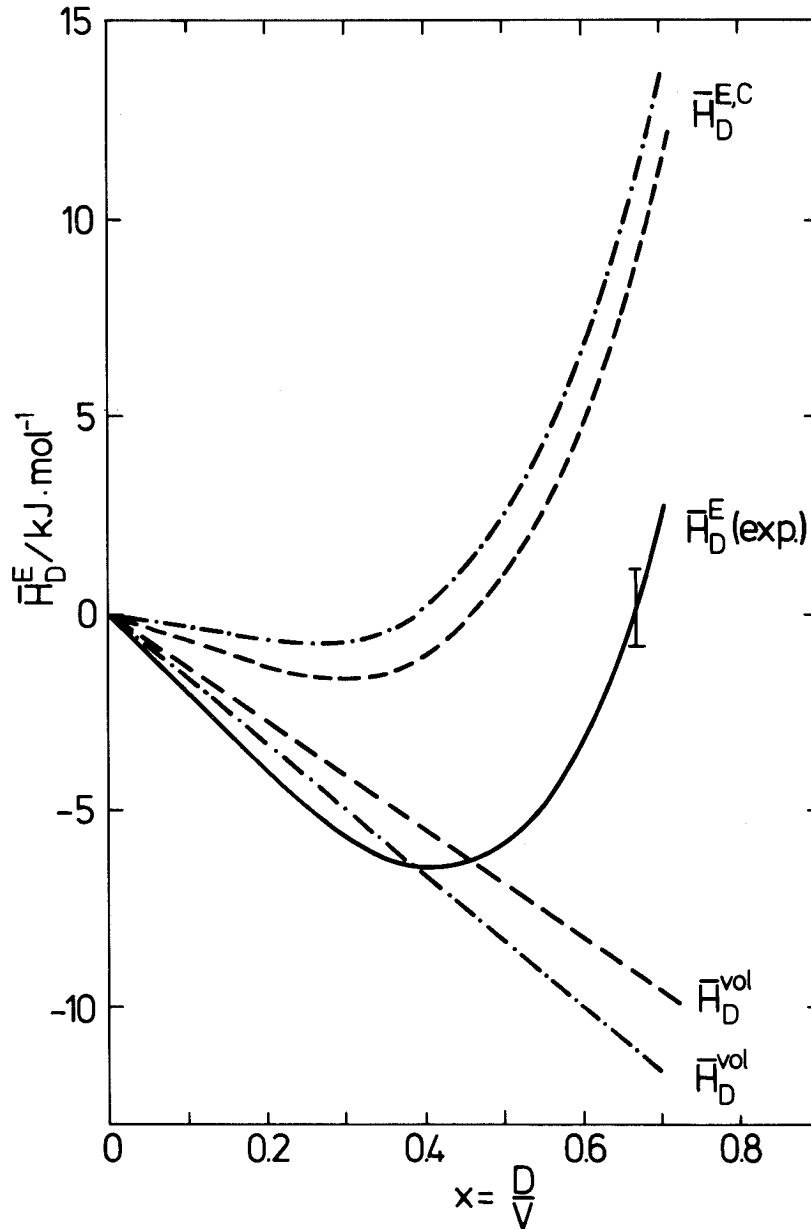


Abb. 4.14. Partielle molare Exzeß-Enthalpie $\bar{H}_D^E$ (pro Mol D) in der α -Phase des Systems V-D als Funktion der Konzentration: —: experimentell bestimmt; ---: Berechnung von $\bar{H}_D^{E,C}$ basierend auf w_{HH}^{vol} aus /4.7/; -.-.-: basierend auf w_{HH}^{vol} aus /1.11/).

In Kap. 5.3 wird versucht, die Konzentrationsabhängigkeit der konfigurationsellen partiellen molaren Exzeß-Enthalpie und -Entropie, wie sie in den Abb. 4.13 und 4.14 dargestellt sind, im Rahmen von Gittergasmodellen zu beschreiben.

4.2. Wärmekapazitätsmessung

4.2.1. Experimentelle Methode

Zur Messung der Wärmekapazität wurde ein dynamisches Differenz-Kalorimeter (DSC) der Fa. DuPont eingesetzt (DSC-System 910 und Thermal-Analysis-System DuPont 1090). Einen Querschnitt durch die DSC-Zelle zeigt Abb. 4.15. Die folgende kurze Beschreibung ist im wesentlichen /4.14/ entnommen.

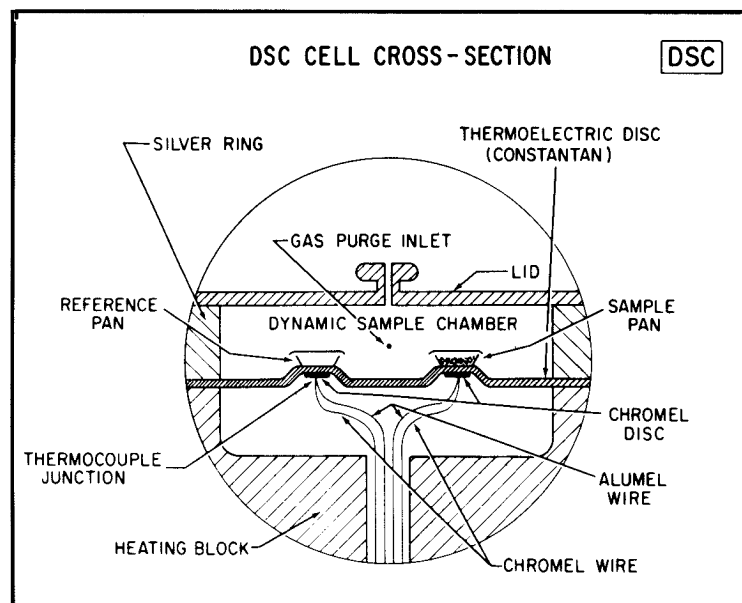


Abb. 4.15. Querschnitt durch die Meßzelle des DSC-Systems 910 der Fa. DuPont.

Beim Aufheizen der Zelle fließt die Wärme über eine Konstantanscheibe, die gleichzeitig ein Element der temperaturmessenden thermoelektrischen Verbindung ist, zur Probe und zur eventuell vorhandenen Referenzsubstanz. Probe und Referenzsubstanz befinden sich in Tiegeln, welche auf erhöhte Plattformen der Konstantanscheibe gesetzt sind. Der differentielle Wärme- fluß zur Probe und zur Referenz wird von Chromel-Konstantan-Flächenther- moelementen gemessen. Diese Thermoelemente werden durch die Verbindung der Konstantanscheibe mit einer Chromelplatte, die unter jeder Plattform sitzt, gebildet. An der Unterseite dieser Chromelplatte sind Chromel- und Alumel-Drähte angelötet. Das dadurch entstehende Chromel/Alumel-Ther- moelement wird zur direkten Messung der Probertemperatur verwendet.

Besitzen Probenseite und Referenzseite verschiedene Wärmekapazitäten, entsteht ein unterschiedlicher Wärmefluß, der sich in einer Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz äußert. Zur Bestimmung der Wärmekapazität einer Probe geht man so vor, daß zunächst die Basislinie des Systems aufgenommen wird, indem man eine Messung mit zwei leeren Tiegel durchführt (siehe schematisches Meßdiagramm in Abb. 4.16). Dadurch schaltet man für die weitere Auswertung alle Unsymmetrien der Meßzelle aus. Anschließend gibt man die Probe in den Probentiegel und mißt unter genau gleichen Bedingungen den differentiellen Wärmefluß der Probe gegenüber dem leeren Referenztiegel (Probensignal in Abb. 4.16). Der Unterschied zwischen Probensignal und Basislinie, S^{Probe} , ist proportional zur Wärmekapazität C^{Probe} . Diese kann berechnet werden, wenn man zur Kalibrierung in der gleichen Weise das Signal S^{Kal} einer Substanz mit bekannter Wärmekapazität C^{Kal} aufnimmt, d.h. $C^{\text{Probe}} = C^{\text{Kal}} \cdot S^{\text{Probe}}/S^{\text{Kal}}$, wobei S^{Probe} und S^{Kal} bei der gleichen Temperatur genommen werden.

In der oben dargestellten Weise wurde die Wärmekapazität $C(x)$ wasserstoffbeladener Vanadiumproben mit hohen H- oder D-Konzentrationen bestimmt. Der Wärmekapazitätsbeitrag der H- oder D-Atome ergibt sich aus der Differenz gegenüber der Wärmekapazität reinen Vanadiums (Kap. 3.5). Aufgrund der großen Unterschiede sind die Fehler, die man für $C(x) - C(0)$ bei der Differenzbildung erhält, trotz Unsicherheiten in der Bestimmung von $C(x)$ relativ klein. Zur Kalibrierung wurde eine Saphir-Probe (Al_2O_3) verwendet; die Wärmekapazität von Saphir ist gut bekannt, Daten wurden /4.15/ entnommen.

Die Wärmekapazität von Proben mit geringer H- oder D-Konzentration unterscheidet sich nur wenig von der reinen Vanadiums. Fehler in der Bestimmung von $C(x)$ würden daher zu extrem großen Fehlern bei der Differenzbildung $C(x) - C(0)$ führen. Dies konnte durch direkte Messung des Wärmekapazitätsunterschiedes vermieden werden, indem der Referenztiegel eine unbeladene Probe mit der gleichen Vanadiummasse wie die der beladenen Probe enthielt. Zur anschließenden Aufnahme der Basislinie wurde die VH_x -Probe durch eine bezüglich der Vanadiummasse gleichschwere unbeladene Probe ersetzt. Um eine Kalibrierung unter ähnlichen Bedingungen durchzuführen, kam nur Va-

nadium als Kalibrierungssubstanz in Frage. Hierzu wurde die im Probentiegel befindliche Probe mit einer Probe größerer Masse ausgetauscht.

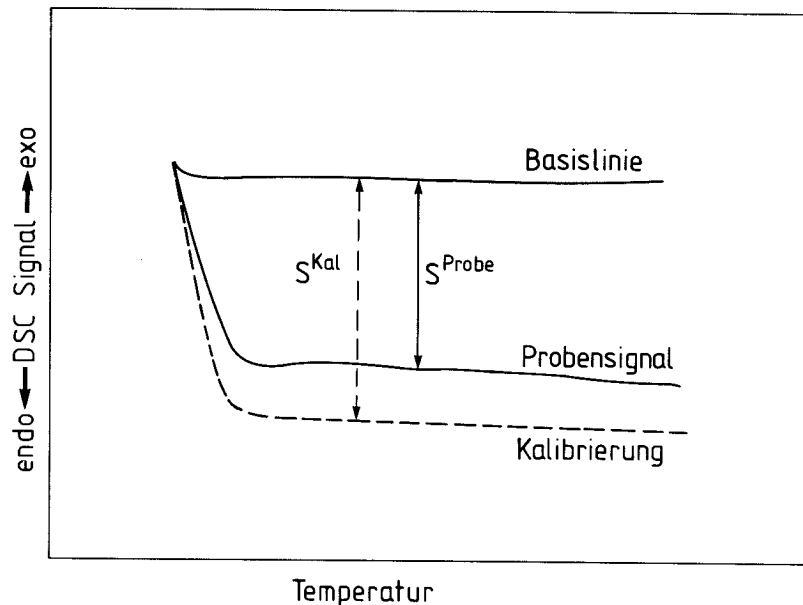


Abb. 4.16. Prinzipielle Darstellung eines Meßdiagramms für die Bestimmung der Wärmekapazität.

Alle Messungen wurden unterhalb der Temperatur von 250 °C durchgeführt, um eine Entgasung der Proben zu verhindern. Die verwendeten Proben sind schon nach der Beladung mit einer Oxidhaut überzogen, die zu einer Versiegelung führt. Daß diese bis etwa 250 °C wirksam war, bestätigte die Bestimmung der Probenmassen nach jedem Meßdurchlauf. Es konnte keine Gewichtsabnahme festgestellt werden. Während der Messungen wurde die DSC-Zelle ständig von N_2 -Gas durchströmt.

Als Ausgangsmaterial für die Proben stand derselbe Vanadiumeinkristall wie für die Isothermenmessungen zur Verfügung. Scheibenförmige Proben mit einem Durchmesser von etwa 5 mm und einer Höhe von etwa 1 mm wurden funkenerosiv aus dem Einkristall herausgeschnitten und anschließend in einer $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ -Lösung (1 : 1 : 1) geätzt. Direkt danach erfolgte

die Beladung der Proben in der Anlage, die in Kap. 4.1.1. beschrieben ist. Die H- oder D-Konzentration wurde aus der aufgenommenen Gasmenge und aus der Gewichtszunahme bestimmt. Nachdem die Wärmekapazitätsmessungen beendet waren, fand eine erneute Kontrolle der Konzentration durch Heißextraktion und Messung der Gewichtsabnahme statt. Die Ergebnisse stimmten innerhalb eines Fehlers von einigen Prozent mit den Werten überein, die bei der Beladung gemessen wurden.

4.2.2. Wärmekapazität in der α -Phase des Systems V-D

Die Resultate der Wärmekapazitätsmessungen in der α -Phase sind in Abb. 4.17 für eine Reihe von V-D-Legierungen dargestellt. Das System V-D wurde ausgewählt, um den im Vergleich zu V-H größeren Existenzbereich der Phase auszunutzen (Abb. 2.2). Alle Messungen fanden unter Atmosphärendruck statt, d.h. es wurde die Wärmekapazität bei konstantem Druck, C_p , bestimmt. Der von den D-Atomen verursachte Beitrag zur Wärmekapazität ist daher als Differenz $C_p(x) - C_p(0)$ in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die Daten beziehen sich auf Legierungen, die ein Mol Vanadiumatome enthalten. Wie Abb. 4.17 zeigt, ändern sich die von den D-Atomen hervorgerufenen Beiträge zur Wärmekapazität nur relativ wenig mit der Temperatur.

Bei allen Messungen betrug die Aufheizrate der DSC-Zelle 10 °C/min. Da mehrere Messungen für jede V-D-Legierung durchgeführt wurden, stellen die in Abb. 4.17 wiedergegebenen Daten Mittelwerte dar. Die Schwankungsbreite der Ergebnisse (etwa ± 10 %) wird durch die Fehlerbalken gekennzeichnet.

Sotzek et al. /1.12/ deuten an, daß die Meßergebnisse in der α -Phase durch Beiträge der latenten Wärme verfälscht werden können, wenn während des Meßvorgangs vor Erreichen der α -Phase eine Phasengrenze durchlaufen wird. Ein derartiger Effekt konnte in der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse waren im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig davon, ob die Wärmekapazitätsmessungen an einer Probe bei Temperaturen gestartet wurde, die unterhalb oder oberhalb der entsprechenden Phasengrenze lagen.

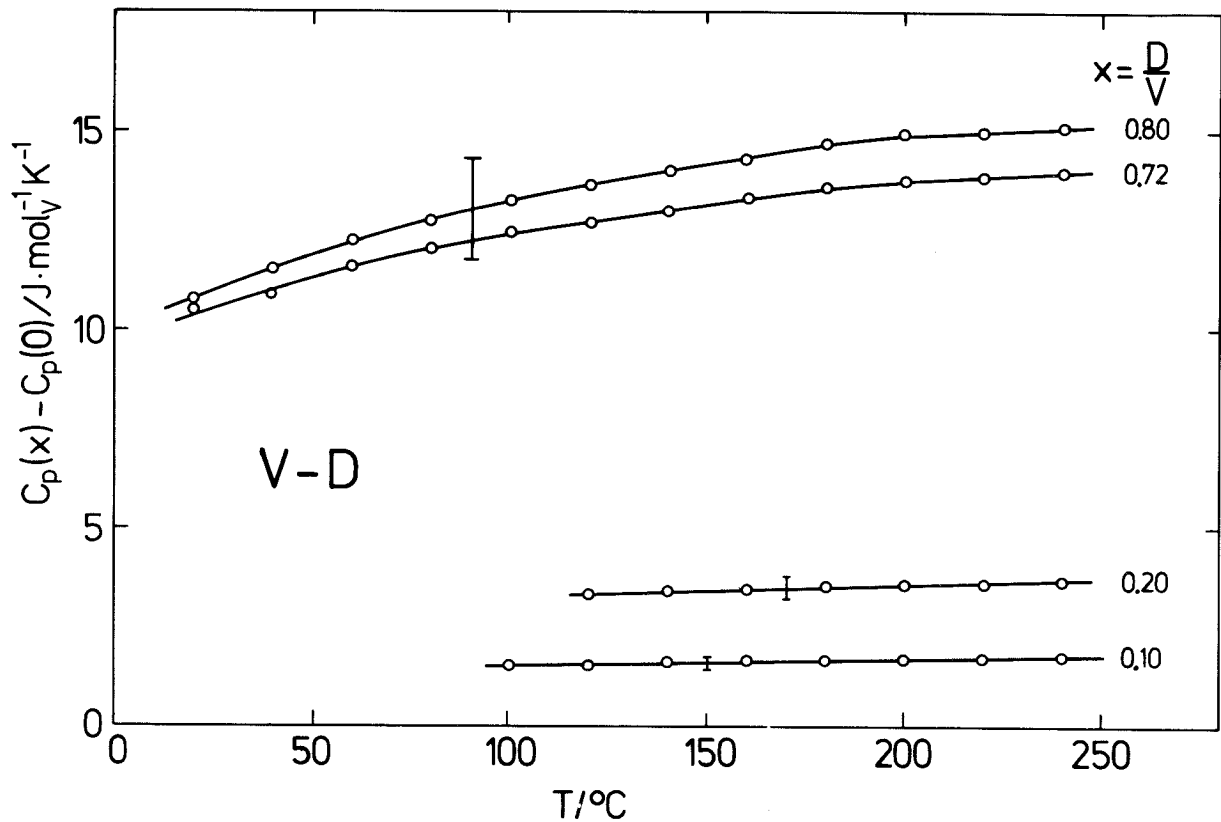


Abb. 4.17. Temperaturabhängigkeit des Wärmekapazitätsbeitrags der D-Atome, $C_p(x) - C_p(0)$, in der α -Phase verschiedener V-D-Legierungen.

Für theoretische Überlegungen ist der Wärmekapazitätsbeitrag der D-Atome bei konstantem Volumen, $C_V(x) - C_V(0)$ (3.50), von mehr Interesse als der Beitrag bei konstantem Druck, $C_p(x) - C_p(0)$. C_p und C_V sind über eine thermodynamische Relation miteinander verbunden /4.16/:

$$C_V(x) = C_p(x) - C^{\text{exp}}(x)$$

$$\text{mit } C^{\text{exp}}(x) = 9 \cdot T \cdot \alpha(x)^2 \cdot B(x) \cdot V_m(x) \quad (4.13)$$

- T: Temperatur in Kelvin
 $\alpha(x)$: linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
 $B(x)$: Kompressionsmodul
 $V_m(x)$: Volumen der Legierung für ein Mol Metallatome.

Die Ausdehnungskorrektur C^{exp} beträgt für Vanadium bei $T = 150^\circ\text{C}$ etwa $0.43 \text{ J}/(\text{mol}_V \text{ K})$. Zur Berechnung wurden folgende Daten verwendet: $\alpha(0) = 9.3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (eigene Messung, siehe unten), $K(0) = 157.3 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2 / 4.17/$, $V_m(0) = 8.33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}_V / 4.17/$.

Mit (4.13) erhält man für den Zusammenhang zwischen $\Delta C_V = C_V(x) - C_V(0)$ und $\Delta C_p = C_p(x) - C_p(0)$:

$$\Delta C_V = \Delta C_p - \Delta C^{\text{exp}} \quad (4.14)$$

mit $\Delta C^{\text{exp}} = C^{\text{exp}}(x) - C^{\text{exp}}(0)$.

Die in (4.13) eingehenden Materialgrößen der V-D-Legierungen weichen nicht drastisch von denen reinen Vanadiums ab (s.u.). Die Ausdehnungskorrektur $C^{\text{exp}}(x)$ hat aus diesem Grunde eine vergleichbare Größe wie der Wert $C^{\text{exp}}(0) = 0.43 \text{ J}/(\text{mol}_V \text{ K})$ reinen Vanadiums. Der Korrekturterm ΔC^{exp} , der aus der Differenz beider Größen gebildet wird, kann daher bei hohen Konzentrationen, wo ΔC_p relativ groß ist (siehe Daten in Abb. 4.17 für $x_D = 0.72, 0.8$), vernachlässigt werden. Für $x_D = 0.1, 0.2$ wurde ΔC^{exp} auf der Basis folgender Abschätzungen berechnet.

a) linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha(x)$

Mit einem Röntgendiffraktometer (Bond-Methode /4.18/) wurde der Gitterparameter einer Reihe von einkristallinen VD_x -Proben in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Messungen erfolgten in der α -Phase, der Temperaturbereich entsprach dem der Wärmekapazitätsmessungen. Da sich der Gitterparameter nahezu linear mit der Temperatur veränderte, konnte der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(x_D)$ aus dem Anstieg einer angepaßten Regressionsgeraden ermittelt werden.

In Abb. 4.18 ist die relative Änderung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten gegenüber dem reinen Vanadium, $[\alpha(x) - \alpha(0)] / \alpha(0)$, in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Die offenen Kreise geben die Resultate der eigenen Messungen wieder. Die durch Dreiecke gekennzeichneten Daten wurden aus Messungen von Keppler /4.12/, die durch Quadrate gekennzeichneten Daten aus Messungen von Maeland /4.19/ berechnet. Aus den eigenen Messungen ergab sich für den linearen Ausdehnungskoeffizienten reinen Vanadiums ein Wert von $9.3 \cdot 10^{-6}/K$ ($50 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$), der in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten /4.20/ ist.

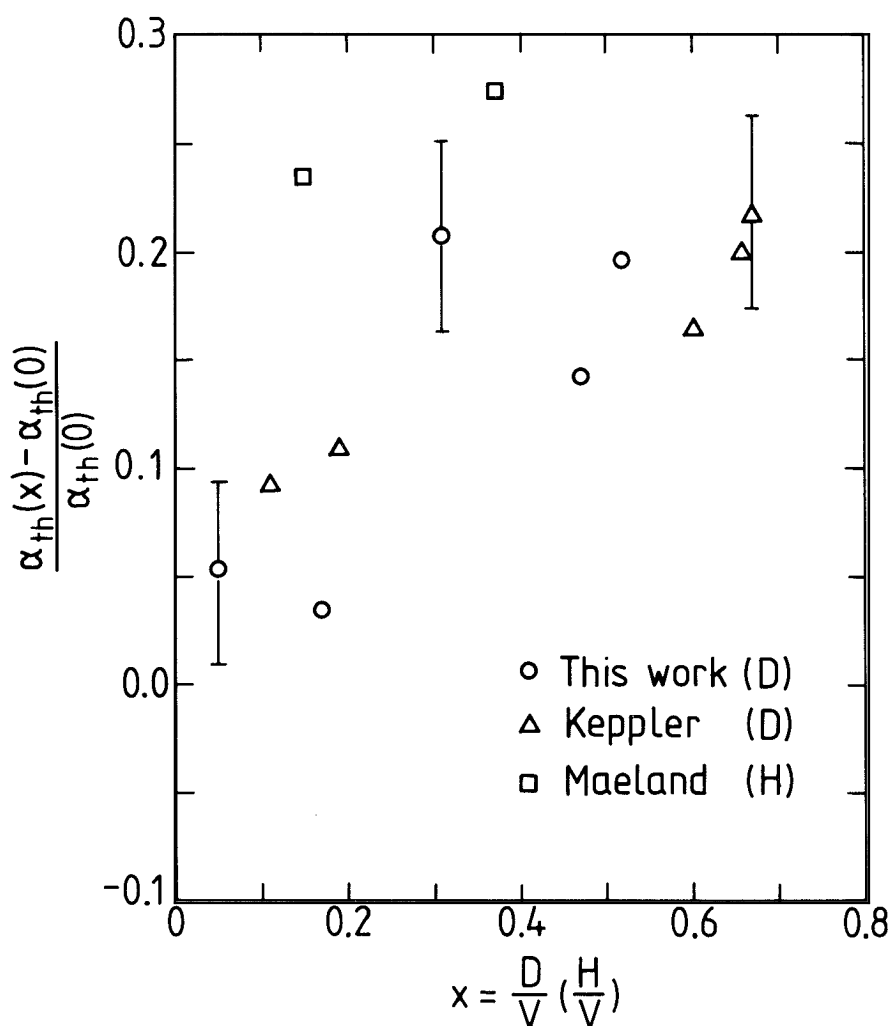


Abb. 4.18. Relative Änderung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(x)$ in der α -Phase der Systeme V-H und V-D in Abhängigkeit von der Konzentration (o: diese Arbeit, Δ : berechnet nach Daten in /4.12/, $\square$: berechnet nach Daten in /4.19/).

Aufgrund der großen Streuung der Daten wäre die Anpassung einer Funktion in der Konzentration rein willkürlich. Man kann aus Abb. 4.18 nur entnehmen, daß $\alpha(x_D)$ im Bereich zwischen $x_D \approx 0.1$ und $x_D \approx 0.2$ um etwa 10 % größer ist als $\alpha(0)$.

Nach Keppler /4.12/ steigt $\alpha(x_D)$ in der α -Phase des V-D-Systems bis zu $x_D \approx 0.66$ mit wachsender Konzentration an, nimmt jedoch bei weiterer Konzentrationserhöhung bis $x_D \approx 0.74$ stark ab. Ein ähnlicher Verlauf wird auch in der α -Phase des Systems Nb-D beobachtet /4.21/.

Nach /4.12/ ist $\alpha(x_D = 0.72)$ um etwa 4 % kleiner als der in der gleichen Untersuchung gefundene Wert für Vanadium. Eine eigene Messung des linearen Ausdehnungskoeffizienten einer Probe VD₈ (α -Phase) ergab einen Wert, der um etwa 4 % höher ist als der in dieser Arbeit gefundene Wert für Vanadium. Unterschiede zwischen $\alpha(x)$ und $\alpha(0)$ scheinen bei diesen Konzentrationen sehr klein zu sein. Da die Änderung von $\alpha(x)$ gegenüber $\alpha(0)$ wesentlich zur Größe von ΔC^{exp} beiträgt ($\alpha(x)$ geht quadratisch ein (4.13)), bestätigen die obigen Daten die Annahme, daß ΔC^{exp} für $x_D = 0.72, 0.8$ im Vergleich zu ΔC_p vernachlässigt werden kann.

b) Kompressionsmodul $B(x)$

Ultraschallmessungen von Magerl et al. /4.17/ zeigen, daß sich der Kompressionsmodul von Vanadium bis zu $x_{H,D} \approx 0.04$ kaum mit dem D- oder H-Gehalt verändert. Da keine Messungen bei höheren Konzentrationen bekannt sind, wird für die Berechnung von ΔC^{exp} angenommen, daß $B(x_D)$ bis zu $x_D \approx 0.2$ in erster Näherung konzentrationsunabhängig ist. Diese Annahme unterstützen Ergebnisse, die Mazzolai, Birnbaum /4.22/ für die vergleichbare Metall-Wasserstofflegierung Nb-H(D) (α -Phase) finden. Danach ändert sich der Kompressionsmodul zwischen $x_{H,D} = 0$ und $x_{H,D} = 0.2$ um weniger als 1 %.

c) Molvolumen $V_m(x)$

Bei kleinen Konzentrationen ist die von den H- oder D-Atomen verursachte Volumenzunahme proportional zur Konzentration /2.6/. Mit $\Delta V/V = 0.19 \cdot x$ /2.6/ erhält man: $V_m(x) = V_m(0) \cdot (1 + 0.19 \cdot x)$.

Um ΔC_V (4.14) aus den experimentellen Daten ΔC_p (Abb. 4.17) zu berechnen, wurden gemäß den obigen Annahmen und Abschätzungen folgende Korrekturterme ΔC^{exp} verwendet:

$$\Delta C^{\text{exp}} \approx 0.11 \text{ J}/(\text{mol}_V \text{ K}) \text{ für } x_D = 0.1 \quad (100 \leq T \leq 240 \text{ °C})$$

$$\Delta C^{\text{exp}} \approx 0.12 \text{ J}/(\text{mol}_V \text{ K}) \text{ für } x_D = 0.2 \quad (120 \leq T \leq 240 \text{ °C}).$$

$$\Delta C^{\text{exp}} \text{ vernachlässigbar für } x_D = 0.72 \text{ und } 0.8.$$

Die Ergebnisse sind in Abb. 4.19 dargestellt. Um einen Vergleich zwischen den verschiedenen Konzentrationen zu ermöglichen, wurde der auf ein Mol

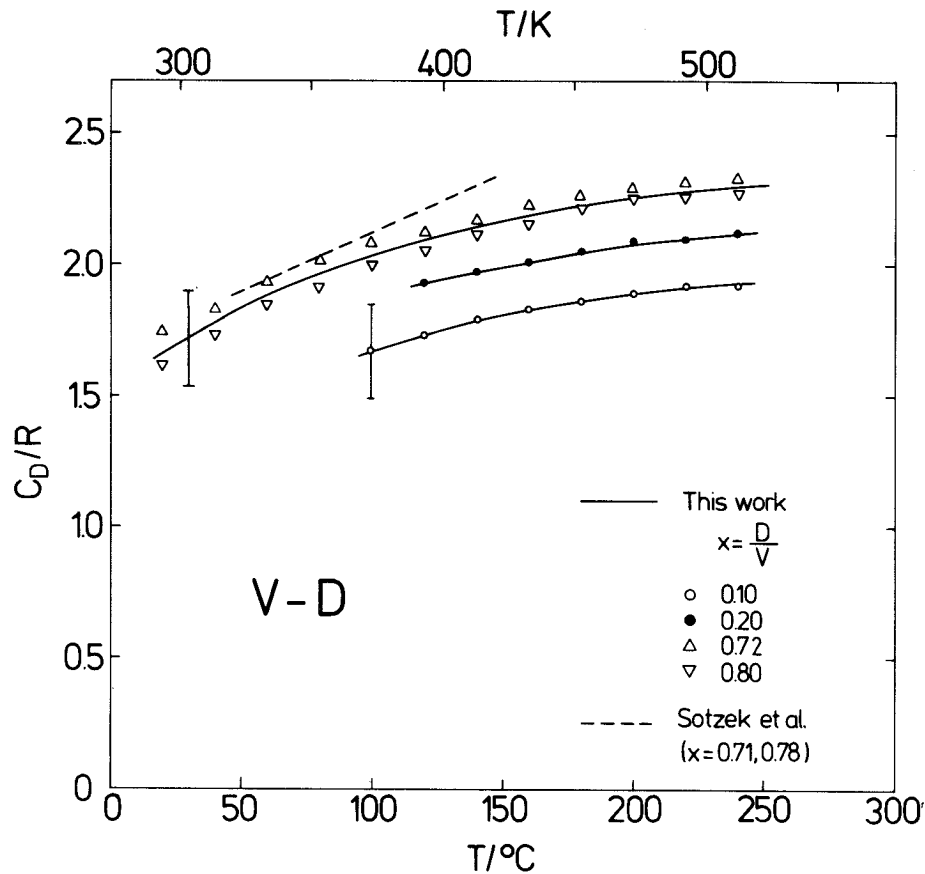


Abb. 4.19. Die von den D-Atomen verursachte Änderung der Wärmekapazität verschiedener V-D-Legierungen (α -Phase) gegenüber der reinen Vanadiums als Funktion der Temperatur: $C_D = (C_V(x) - C_V(0))/x$ (R bezogen auf ein Mol D) (—: diese Arbeit, ---: aus [1.12]).

D-Atome bezogene Wärmekapazitätsbeitrag C_D (3.50) als Funktion der Temperatur aufgetragen (Einheit: Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J/(K mol}_D\text{)}$). Wie man Abb. 4.19 entnimmt, ändert sich C_D nicht stark mit der Temperatur. C_D wächst z.B. für $x_D = 0.72$ von 1.74 R bis 2.33 R zwischen 20 und 240 °C und für $x_D = 0.2$ von 1.93 R bis 2.12 R zwischen 120 und 240 °C an. Weiterhin zeigt sich, daß C_D bei einer festen Temperatur nur wenig von der Konzentration abhängt. Dies wird besonders deutlich, wenn die Schwankungsbreite der experimentellen Resultate von etwa $\pm 10 \%$ bedacht wird. C_D ändert sich z.B. bei 200 °C nur von 1.89 R bei $x_D = 0.1$ bis 2.25 R bei $x_D = 0.8$, d.h. um etwa 20 %.

Zum Vergleich mit den eigenen Ergebnissen sind die Resultate von Sotzek et al. /1.12/ in Abb. 4.19 übernommen worden. Im Gegensatz zur vorliegenden Untersuchung wurde C_D jedoch nur bei hohen Konzentrationen ($x_D = 0.71, 0.78$) und in einem relativ kleinen Temperaturbereich gemessen. Trotz der etwas größeren Temperaturabhängigkeit ist die quantitative Übereinstimmung relativ gut, da in /1.12/ ein Meßfehler von etwa $\pm 0.13 \text{ R}$ angegeben ist.

Nach /1.12/ weisen beide Proben, VD_{.71} und VD_{.78}, nur geringe Unterschiede in C_D auf. Die Differenzen sind kleiner als der Meßfehler. Das entspricht auch dem Befund der vorliegenden Arbeit. Wie man Abb. 4.19 entnehmen kann, stimmen die C_D -Werte für die beiden Proben VD_{.72} und VD_{.8} im Rahmen der Meßgenauigkeit nahezu überein.

4.2.3. Exzeß-Beitrag zur Wärmekapazität in der α -Phase des V-D-Systems

Entsprechend den Ausführungen in Kap. 3.5 setzt sich der Gesamtbeitrag der D-Atome zur Wärmekapazität, C_D , näherungsweise aus den nichtkonfigurationellen Anteilen C_D^{op} , C_D^{ac} und C_D^{el} und einem Exzeß-Anteil C_D^{E} zusammen. Die nicht-konfigurationellen Anteile ergeben sich aus den vom D-Gehalt verursachten Veränderungen des Phononenspektrums, das sind C_D^{op} und C_D^{ac} , und der elektronischen Anregungen, das ist C_D^{el} . Eine Temperaturabhängigkeit weiterer, von den D-Atomen induzierter Änderungen der inneren Energie einer Metall- Wasserstofflegierung wird von C_D^{E} erfaßt.

Um C_D^E zu bestimmen, müssen die nichtkonfigurationellen Beiträge von C_D abgetrennt werden. Für das System V-D erhält man folgende Abschätzungen der Beiträge C_D^{op} , C_D^{ac} und C_D^{el} .

a) Phononenbeiträge

Einen wesentlichen Beitrag zum Unterschied zwischen der Wärmekapazität einer V-D-Legierung und der Vanadiums liefern die von den D-Atomen hervorgerufenen drei neuen optischen Phononen. Dieser Beitrag - C_D^{op} - kann auf der Grundlage des Einsteinmodells berechnet werden. Mit (3.17), (3.50) und (3.51) findet man:

$$C_D^{op} = R \cdot \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\hbar \omega_i}{kT} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega_i / kT)}{(\exp(\hbar \omega_i / kT) - 1)^2} \quad (4.15)$$

Nach neutronenspektroskopischen Messungen an einer Probe VD₅ sind die Schwingungsfrequenzen der D-Atome in der α -Phase $\hbar \omega_1 \approx 80$ meV und $\hbar \omega_{2,3} \approx 120$ meV /3.6/. Der Beitrag der optischen Phononen zu C_D , der mit diesen Frequenzen berechnet wurde, steigt zwischen 20 und 240 °C von 0.86 R bis auf 1.95 R an (R ist hier und im folgenden auf ein Mol D bezogen).

Ein weiterer Phononenbeitrag zu C_D entsteht dann, wenn die Frequenzen der akustischen Moden bei der Einlagerung von D-Atomen in Vanadium verändert werden:

$$C_D^{ac} = \frac{C^{ac}(x_D) - C^{ac}(0)}{x_D} \quad (4.16)$$

(Definition in (3.50)).

Für den Fall, daß die Debyetemperaturen der V-D-Legierungen und reinen Vanadiums bekannt sind, kann die Wärmekapazitätsdifferenz der akustischen Phononen im Debyemodell berechnet werden (C^{ac} erhält man aus (3.19) mit (3.51)).

Aufgrund der Überlegungen in Kap. 4.1.4 b) wird angenommen, daß die Debyetemperatur annähernd linear mit der Konzentration ansteigt, d.h.
 $\theta(x_D) \approx 390 + 84 \cdot x_D (K)$. C_D^{ac} ist daher ein negativer Anteil in C_D .

Es ergeben sich als Beispiel folgende Resultate: C_D^{ac} erstreckt sich für $VD_{.2}$ von etwa -0.10 R bei 20 °C bis zu -0.04 R bei 240 °C, für $VD_{.7}$ von etwa -0.11 R bei 20 °C bis zu -0.04 R bei 240 °C. Man kann davon ausgehen, daß die Fehler dieser Abschätzungen in der Größenordnung von 20 - 30 % liegen.

C_D^{ac} ist bei einer festen Temperatur fast konzentrationsunabhängig. In Betracht der Tatsache, daß C_D^{ac} im Vergleich zu C_D^{op} relativ wenig zu C_D beiträgt, folgt weiterhin, daß Unsicherheiten in der Abschätzung der Debeyetemperaturen nur von geringer Bedeutung für die Bestimmung der Exzeß-Wärmekapazität C_D^E aus den experimentellen Daten C_D sind.

b) Beitrag der elektronischen Anregungen

Das freie Elektronengas trägt zum Unterschied zwischen der Wärmekapazität einer V-D-Legierung und der Vanadiums bei, falls der Koeffizient γ der elektronischen Wärmekapazität (3.23) mit der D-Konzentration variiert. Mit (3.23) und der Definition (3.50) lautet dieser Beitrag zu C_D :

$$C_D^{el} = \frac{\gamma(x_D) - \gamma(0)}{x_D} \cdot T \quad (4.17)$$

Zur Berechnung müßte γ für die Temperaturen vorliegen, bei denen die Wärmekapazität C_D gemessen wurde. Die einzigen bekannten Daten stammen jedoch aus Tieftemperaturmessungen. Man ist daher auf folgende Abschätzung angewiesen.

Nach Tieftemperaturmessungen von Ohlendorf, Wicke /3.11/ nimmt γ im V-H-System - gegenüber dem Wert von Vanadium - bis zu $x_H \approx 0.8$ nahezu linear mit der H-Konzentration ab. Mit der Annahme, daß eine lineare Abnahme auch bei hohen Temperaturen auftritt, d.h. $\gamma(x) \approx \gamma(0) + \partial\gamma/\partial x \cdot x$ mit

$\partial\gamma/\partial x = \text{konstant}$, folgt aus (4.17):

$$C_D^{\text{el}} \approx \frac{\partial\gamma}{\partial x} \cdot T \quad (4.18)$$

Im Bereich von Kelvin-Temperaturen beträgt $\partial\gamma/\partial x$ (auf das Einheitsverhältnis $x = 1$ bezogen) etwa $-9 \text{ mJ}/(\text{mol}_D \text{ K}^2)$ (berechnet aus Daten in (3.11)).

Dieser Wert kann natürlich nicht für den Bereich hoher Temperaturen verwendet werden. Eine Untersuchung von Kohlhaas et al. /3.12/ zeigt nämlich, daß der Koeffizient der elektronischen Wärme von Vanadium bei Temperaturen von 300 bis 500 K etwa um den Faktor 2 bis 3 kleiner ist als der Tieftemperaturwert. Man kann davon ausgehen, daß der Koeffizient der elektronischen Wärme von V-H(D)-Legierungen eine vergleichbar starke Temperaturabhängigkeit aufweist (siehe auch Diskussion in /4.5/ bei der Berechnung von $\bar{S}_H^{\text{el}}$).

Damit läßt sich für die Temperaturen, bei denen die Wärmekapazitätsmessungen in der α -Phase durchgeführt wurden, folgender Wert für $\partial\gamma/\partial x$ abschätzen: $\partial\gamma/\partial x \approx -3$ bis $-4.5 \text{ mJ}/(\text{mol}_D \text{ K}^2)$.

Man erhält für C_D^{el} (4.18): $-0.14 \text{ R } (\pm 0.03) \geq C_D^{\text{el}} \geq -0.23 \text{ R } (\pm 0.05)$ im Bereich $20 \leq T \leq 240 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Beitrag der freien Elektronen zu C_D ist in dieser Näherung unabhängig von der Konzentration.

Der gesamte nichtkonfigurationelle Anteil im Beitrag der D-Atome zur Wärmekapazität einer V-D-Legierung ist die Summe aller drei Größen, die in den Abschnitten a) und b) abgeschätzt wurden: $C_D^{\text{nc}} = C_D^{\text{op}} + C_D^{\text{ac}} + C_D^{\text{el}}$ (3.50). Nach obigen Angaben wächst C_D^{nc} von 0.61 R bei 20 $^\circ\text{C}$ bis auf 1.62 R bei 240 $^\circ\text{C}$ an. Die Fehler liegen bei etwa $\pm 0.06 \text{ R}$; hierbei sind nur die Unsicherheiten in C_D^{ac} und C_D^{el} berücksichtigt.

In Abb. 4.20 ist C_D^{nc} (α -Phase) zusammen mit den experimentell bestimmten Beiträgen der D-Atome zur Wärmekapazität der Legierungen VD.₂ und VD.₇₂ dargestellt. Abb. 4.20 macht deutlich, daß die Summe aller nichtkonfigurationellen Anteile zu klein ist, die experimentellen Resultate zu erklären.

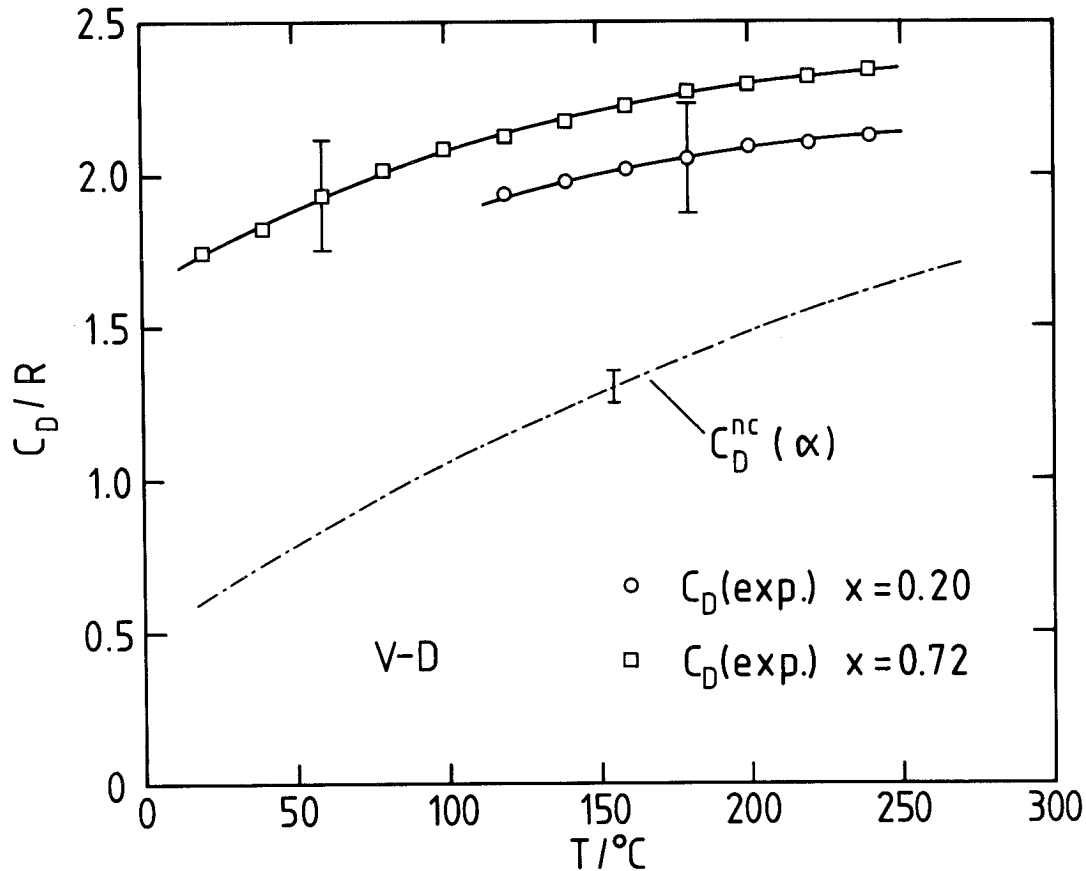


Abb. 4.20. Beitrag der D-Atome zur Wärmekapazität von $\alpha\text{-VD}_{.2}$ und $\alpha\text{-VD}_{.72}$, C_D (R bezogen auf ein Mol D), im Vergleich zum nicht-konfigurationsrationellen Beitrag $C_D^{nc} = C_D^{op} + C_D^{ac} + C_D^{el}$ (o, $\square$: experimentell bestimmt, -.-.-: berechnet in Kap. 4.2.3 a) und b)).

Trotz Unsicherheiten in den Daten C_D und den berechneten Werten C_D^{nc} bleibt ein relativ großer Exzeß-Anteil C_D^E übrig, der mit steigender Temperatur allmählich abnimmt. C_D^E ändert sich in $\text{VD}_{.2}$ von 0.78 R bei 120 °C bis auf 0.50 R bei 240 °C, in $\text{VD}_{.72}$ von 1.13 R bei 20 °C bis auf 0.71 R bei 240 °C. Wegen der Fehler in C_D (exp.) und C_D^{nc} (berechnet) liegen die Fehler der aus der Differenz bestimmten Werte C_D^E bei ca. ± 0.23 R.

Ein Exzeß-Anteil im Wärmekapazitätsbeitrag der D-Atome bedeutet, daß temperaturabhängige Veränderungen der inneren Energie von V-D-Legierungen stattfinden ($C = \partial U / \partial T$), die nicht auf die Veränderungen der thermischen Energie der Phononen und der freien Elektronen zurückgeführt werden können

(Kap. 3.5). Zur Erklärung gibt es verschiedene Möglichkeiten, die im folgenden kurz diskutiert werden sollen.

1) Übergänge zwischen Tetraederplätzen und Oktaederplätzen

Aufgrund der Ergebnisse von Neutronenstreuungsmessungen an α -VD₈ /4.23/ scheinen die D-Atome nicht ausschließlich Tetraederzwischengitterplätze, sondern mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit (etwa 10 % der Atome bei Raumtemperatur) auch Oktaederzwischengitterplätze zu besetzen. Das würde bedeuten, daß der Energieunterschied zwischen beiden Zwischengitterlagen in der Größenordnung von einigen kT liegt. Bei einer Temperaturerhöhung könnten daher D-Atome aus T-Zwischengitterplätzen in O-Zwischengitterplätze angeregt werden.

Derartige Platzwechselvorgänge sind mit einer Änderung der inneren Energie verbunden, da zum einen die Energiedifferenz aufgebracht wird, zum anderen die Schwingungsfrequenzen der D-Atome in beiden Lagen verschieden sind. Hierdurch würde ein Beitrag zur Wärmekapazität entstehen.

Dieser Fall wird als eine Möglichkeit in /1.12/ diskutiert, da dort ein den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit entsprechender Exzeß-Anteil im Wärmekapazitätsbeitrag der D-Atome beobachtet wird ($\approx 0.9 R$ zwischen 50 und 150 °C). Berechnungen in einem einfachen Modell ergeben, daß dieser erklärt werden kann, wenn man für die Energiedifferenz zwischen T- und O-Lagen 30 bis 50 meV annimmt (Differenz zwischen den entsprechenden Nullpunktsenergien der optischen Vibrationen). Energieunterschiede solcher Größenordnung führen jedoch zu unrealistisch hohen Besetzungswahrscheinlichkeiten der O-Zwischengitterplätze, die nicht im Einklang mit Ergebnissen von Neutronenstreuungsmessungen stehen (siehe Angaben in /1.12/). Die Autoren /1.12/ kommen zum Schluß, daß Platzwechselvorgänge zwischen T- und O-Lagen, wenn überhaupt, nur einen sehr kleinen Anteil am Wärmekapazitätsbeitrag der D-Atome besitzen.

2) Übergänge der D-Atome von lokalisierten in nichtlokalisierte Zustände

Man kann sich vorstellen, daß die H(D)-Atome nur relativ schwach an die Zwischengitterplätze des Wirtskristalls gebunden sind, d.h. bei niedrigen

Temperaturen verhalten sie sich wie lokalisierte Oszillatoren, während sie bei höheren Temperaturen in einen Zustand übergehen, in dem sie frei beweglich sind. Neutronenstreuungsmessungen von Mikovsky et al. /4.24/ in der α -Phase des V-H-Systems deuten z.B. darauf hin, daß der Streuquerschnitt der Protonen näher bei dem Wert für freie als für gebundene Teilchen liegt. Als weiterer Hinweis sei nur erwähnt, daß die beobachtete Aktivierungsenergie der Diffusion von H in Vanadium kleiner ist als die Anregungsenergie der Wasserstoffvibrationen /4.25/. Eine ausführlichere Darstellung ist in /4.7/ zu finden.

Nach Berechnungen von McLellan /4.26/ kann ein Übergang der H(D)-Atome aus einem lokalisierten Zustand in einen translatorischen Zustand den Wärmekapazitätsbeitrag der H- oder D-Atome so verändern, daß $C_{H,D}$ in einem bestimmten Temperaturbereich größer ist als der Wärmekapazitätsbeitrag, den man für lokalisierte Einsteinoszillatoren erhält. Ein derartiges Verhalten könnte also eine Ursache für die beobachtete Exzeß-Wärmekapazität sein.

Es stellt sich jedoch die Frage, ob die Berechnungen in /4.26/ die Realität wiedergeben. Zum einen ist das verwendete Modell eine extreme Vereinfachung, wobei die Wahl der Parameter zusätzlich einer Kritik unterworfen werden kann (aus der energetischen Höhe der Potentialschwelle wird die Schwingungsfrequenz berechnet). Zum anderen muß geklärt werden - was noch wichtiger ist -, ob die H(D)-Atome in dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Temperaturbereich tatsächlich translatorische Freiheitsgrade gewinnen können.

In diesem Fall müßte nämlich im chemischen Potential der H- oder D-Atome ein Term auftauchen, der zu einer direkten Massenabhängigkeit führt ($\frac{3}{2} RT \ln m_{H,D}$) /4.26-4.28/. Somit würde nicht nur die Massenabhängigkeit der Schwingungsfrequenzen der H- oder D-Atome, sondern auch dieser Term das Löslichkeitsverhalten beeinflussen. Erwartungsgemäß sollten sich Delokalisierungseffekte im Unterschied der Löslichkeit beider Isotope bemerkbar machen.

Der Isotopieeffekt in der Löslichkeit von H und D in Vanadium (α -Phase) wurde experimentell von Bleichert /4.6/ (zwischen etwa 40 und 800 °C) und Nakamura, Iizumi /4.29/ (zwischen etwa 250 und 550 °C) bestimmt. Nach beiden Untersuchungen kann der Isotopieeffekt im Rahmen der Meßgenauigkeit damit erklärt werden, daß sich die H- und D-Atome wie lokalisierte, dreidimensionale harmonische Oszillatoren verhalten.

Dies kann bedeuten, daß translatorische Freiheitsgrade, wenn überhaupt, nur eine vernachlässigbare Rolle spielen. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit darauf verzichtet, die Exzeß-Wärmekapazität unter dem Gesichtspunkt von Delokalisierungseffekten zu behandeln. Der Versuch einer theoretischen Beschreibung würde in jedem Fall die zusätzliche Frage aufwerfen, ob man tatsächlich von realistischen Modellvorstellungen ausgeht.

3) D-D-Wechselwirkungen

Die Existenz von D-D-Wechselwirkungen hätte zur Folge, daß temperaturinduzierte Veränderungen der Verteilung der D-Atome auf dem Untergitter der Zwischengitterplätze stattfinden. Die gesamte, durch Wechselwirkungen bedingte Energie des Gittergases - und damit die innere Energie des betrachteten Metall-Wasserstoff-Systems - würde in diesem Fall temperaturabhängig. Dies müßte zu einem zusätzlichen Anteil im Beitrag der D-Atome zur Wärmekapazität einer V-D-Legierung führen.

Dieser Fall wird in /1.12/ diskutiert. Obwohl die Ergebnisse theoretischer Berechnungen keine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigen, sehen die Autoren dennoch D-D-Wechselwirkungen als eine realistische Erklärung für die beobachtete Exzeß-Wärmekapazität an.

Gestützt auf diese Aussage wird auch in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen, die eigenen Meßergebnisse auf die Existenz von D-D-Wechselwirkungen zurückzuführen. Die entsprechenden Vorstellungen werden in Kap. 5.3 diskutiert.

4.2.4. Wärmekapazität in der β -Phase der Legierungen $\text{VH}_{0.5}$ und $\text{VD}_{0.5}$

Die Resultate der Wärmekapazitätsmessungen in der β -Phase der Legierungen $\text{VD}_{0.5}$ und $\text{VH}_{0.5}$ sind in Abb. 4.21 dargestellt. Aufgetragen ist der Wärmekapazitätsunterschied $C_p(x) - C_p(0)$ (bei konstantem Druck) als Funktion der Temperatur. Da gleichzeitig auch die Wärmekapazität in der α -Phase bestimmt wurde, sind die entsprechenden Daten mit in Abb. 4.21 übernommen worden.

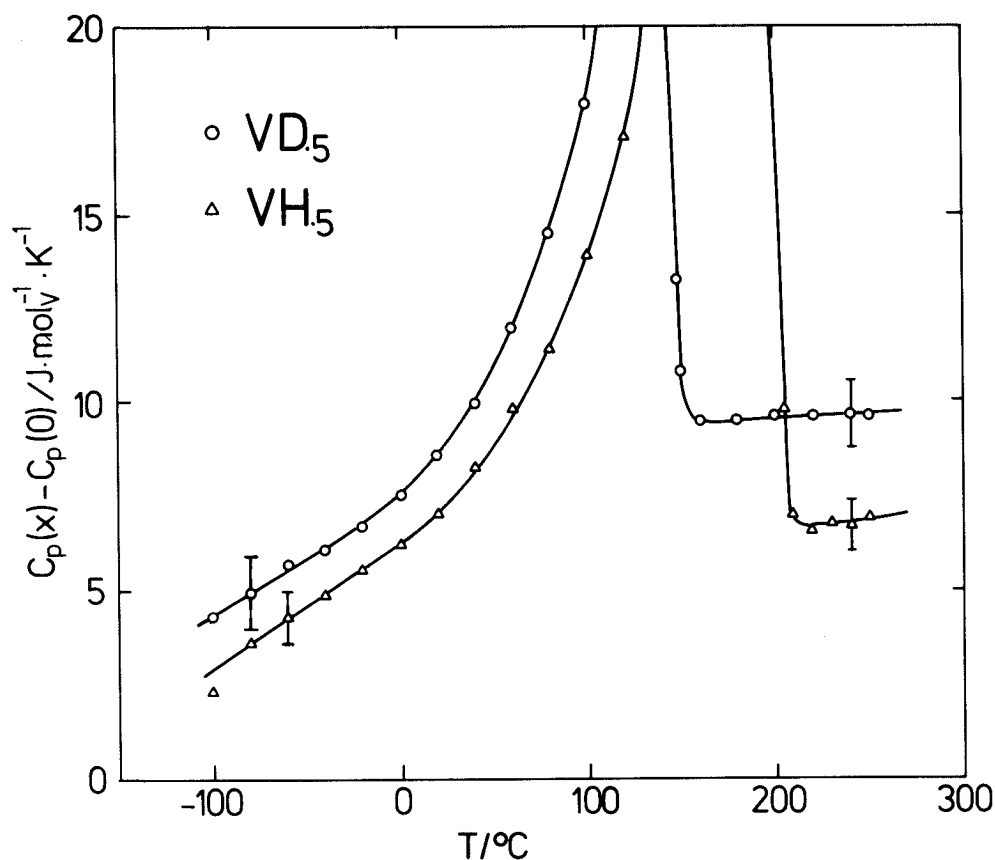


Abb. 4.21. Temperaturabhängigkeit des Wärmekapazitätsbeitrages der H(D)-Atome, $C_p(x) - C_p(0)$, in der β - und α -Phase der Legierungen $\text{VH}_{0.5}$ und $\text{VD}_{0.5}$ (auf ein Mol Vanadium bezogen).

Als Aufheizrate der DSC-Zelle wurde bei allen Messungen 10 °C/min gewählt. Da mehrere Messungen durchgeführt wurden, handelt es sich bei den Datenpunkten um Mittelwerte. Die Schwankungsbreite der Ergebnisse beträgt für die Daten in der β -Phase ± 20 bis ± 30 %, für die Daten in der α -Phase etwa ± 10 %.

Abb. 4.21 zeigt, daß die Wärmekapazität in der β -Phase beider Legierungen sehr stark ansteigt, wenn sich die Systeme den entsprechenden Phasenübergangstemperaturen annähern (Kap. 2). Demgegenüber ist, wie schon in Kap. 4.2.2. erwähnt wurde, die Wärmekapazität in der α -Phase nur schwach von der Temperatur abhängig.

Zur Bestimmung des Wärmekapazitätsbeitrages der H- oder D-Atome bei konstantem Volumen, $C_{H,D}$, kann der Korrekturterm ΔC^{exp} (4.14) in der gleichen Weise berechnet werden, wie in Kap. 4.2.2. dargestellt ist:

Für die in ΔC^{exp} eingehenden Materialgrößen der α -Phase wurden folgende Daten verwendet: $K(x_{H,D} = 0.5) \approx K(0) = 157.3 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$, $V_m(x_{H,D} = 0.5) \approx 9.12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}_V$ (4.2.2. c)), $(\alpha(x_{H,D} = 0.5) - \alpha(0))/\alpha(0) \approx 0.2$ (Abb. 4.18). Damit beträgt ΔC^{exp} ($x = 0.5$) in der α -Phase etwa $-0.28 \text{ J}/(\text{mol}_V \text{ K})$ ($160 \leq T \leq 240 \text{ }^\circ\text{C}$).

Das auf ein Mol Vanadiumatome bezogene Volumen der V-H(D)-Legierungen in der β -Phase ist nach den Gitterparametermessungen von Asano et al. /2.11/ $V_m(x_{H,D} = 0.5) \approx 8.98 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}_V$. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α kann einer Untersuchung von Westlake, Ockers /4.30/ entommen werden, in der α für die Legierung VH_{.45} (hauptsächlich β -Phase) und für Vanadium zwischen -160 und $70 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen wurde. In dem in der vorliegenden Arbeit interessierenden Temperaturbereich zwischen -100 und $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ändert sich der Ausdehnungskoeffizient von Vanadium nur von ca. $7.4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bis auf $9.0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, während der Ausdehnungskoeffizient von VH_{.45} von etwa $10 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ bis auf $17.5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ansteigt. Da der Temperaturverlauf in erster Näherung durch eine Gerade angepaßt werden kann, wurden zur Berechnung von ΔC^{exp} zwischen 70 und $100 \text{ }^\circ\text{C}$ extrapolierte Werte für α verwendet. Mit der zusätzlichen Annahme, daß der Kompressionsmodul in der β -Phase annähernd gleich dem von Vanadium ist, ergaben sich folgende Abschätzungen für ΔC^{exp} : ΔC^{exp} ändert sich in der β -Phase der Legierungen VD_{.5} und VH_{.5} von etwa $-0.11 \text{ J}/(\text{mol}_V \text{ K})$ bei $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ bis auf ungefähr $-1.31 \text{ J}/(\text{mol}_V \text{ K})$ bei $+100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Mit diesen Abschätzungen wurde der bei konstantem Volumen auftretende Beitrag der H- oder D-Atome zur Wärmekapazität der Legierungen VH_{.5} und

$VD_{.5}$ bestimmt (Gleichung (4.14)). Die Resultate sind in den Abb. 4.22 und 4.23 als Funktion der Temperatur dargestellt, wobei wiederum der auf ein Mol D- oder H-Atome bezogene Wärmekapazitätsbeitrag, $C_{D,H}$, aufgetragen ist.

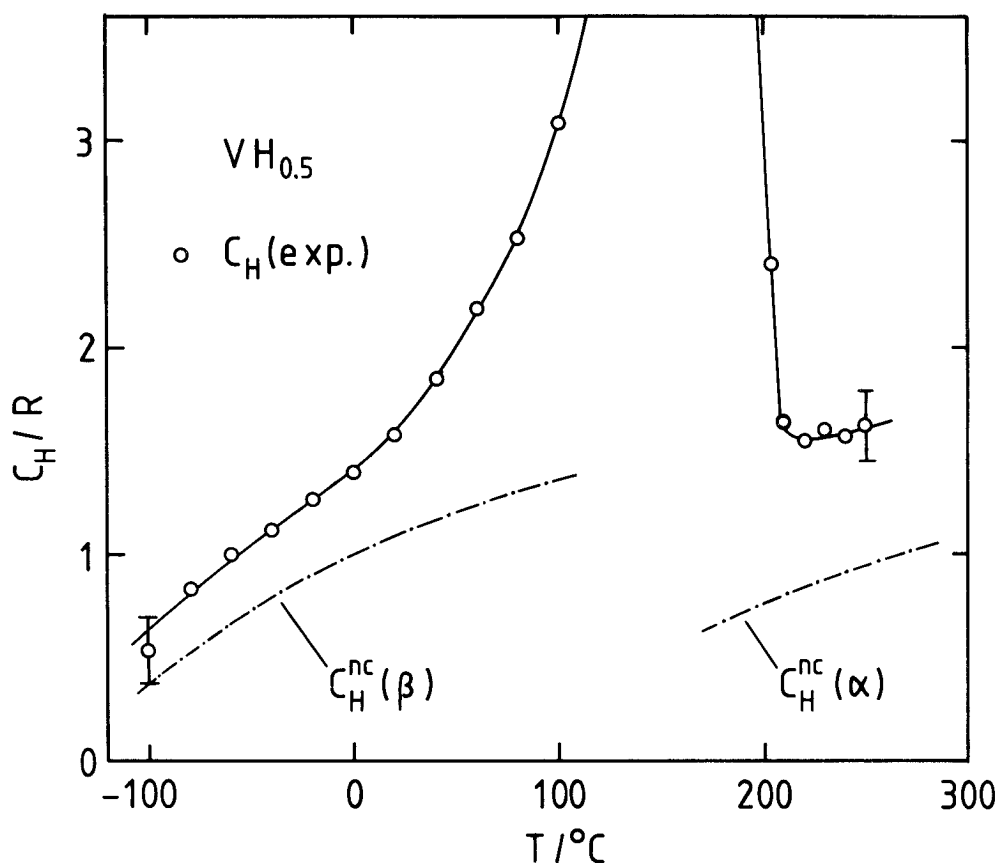


Abb. 4.22. Die von den H-Atomen verursachte Änderung der Wärmekapazität der Legierung $VH_{.5}$ in der β - und α -Phase gegenüber der reinen Vanadiums als Funktion der Temperatur: $C_H = (C_V(0.5) - C_V(0))/0.5$ (R bezogen auf ein Mol H); (o: aus experimentellen Daten, -.-.-: Summe der nicht-konfigurationellen Wärmekapazitätsbeiträge, siehe Kap. 4.2.4.).

Zum Vergleich mit den experimentellen Daten ist die Summe aller nichtkonfigurationellen Beiträge zu $C_{H,D}$ in die Abb. 4.22 und 4.23 eingezeichnet worden. Die nicht-konfigurationellen Anteile wurden auf der Grundlage der in Kap. 4.2.3. a) und b) angegebenen Abschätzungen berechnet. Bezüglich der akustischen und elektronischen Beiträge wurde hierbei kein Unterschied zwischen den Systemen V-H und V-D gemacht.

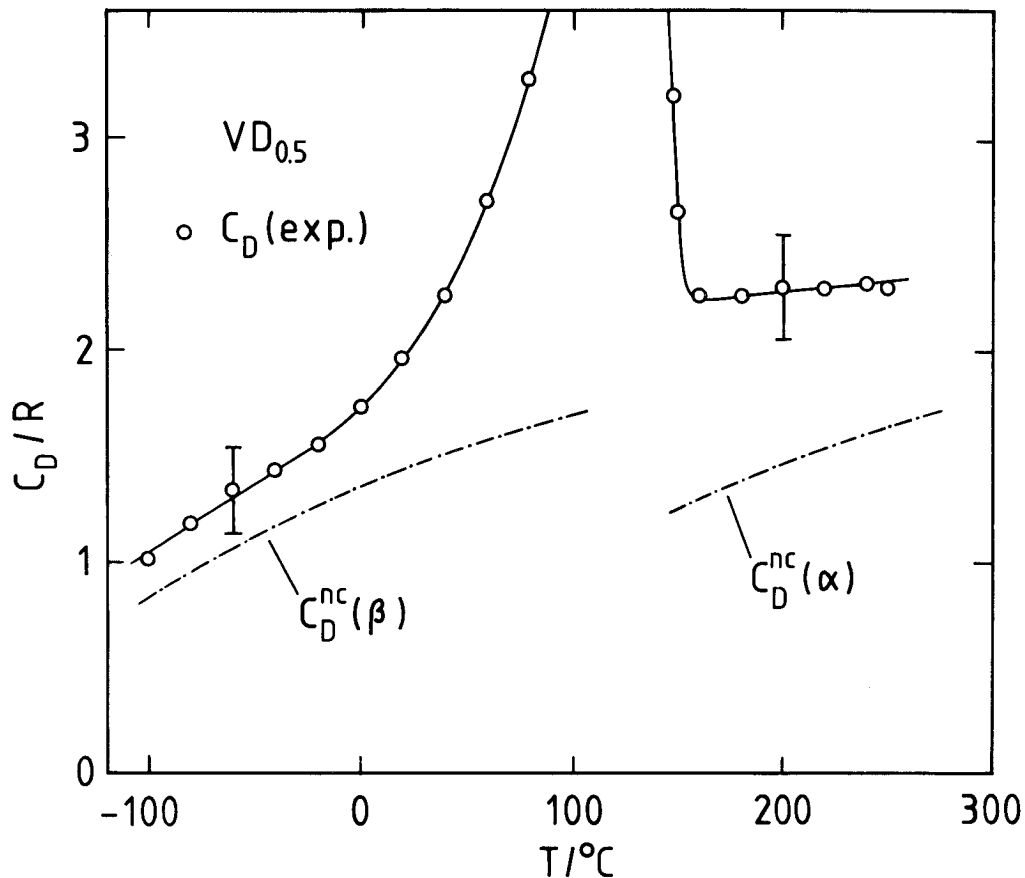


Abb. 4.23. Die von den D-Atomen verursachte Änderung der Wärmekapazität der Legierung $VD_{0.5}$ in der β - und α -Phase gegenüber der reinen Vanadiums als Funktion der Temperatur: $C_D = (C_V(0.5) - C_V(0))/0.5$ (R bezogen auf ein Mol D); (o: aus experimentellen Daten, -.-.-: Summe der nicht-konfigurationellen Wärmekapazitätsbeiträge, siehe Kap. 4.2.4.).

Die Größe der Anteile $C_{H,D}^{ac}$ und $C_{H,D}^{el}$ in der α -Phase kann direkt den Angaben in Kap. 4.2.3. entnommen werden. C_H^{op} und C_D^{op} unterscheiden sich jedoch, da die Schwingungsfrequenzen von der Isotopenmasse abhängen. Nach Messungen von Klauder et al. /3.5/ an $VH_{0.51}$ sind die Anregungsenergien der H-Oszillationen in der α -Phase $\hbar\omega_1 \approx 113$ meV und $\hbar\omega_{2,3} \approx 180$ meV. $C_H^{op}(\alpha)$ (4.15) ändert sich danach von 0.95 R bei 180 °C bis zu 1.25 R bei 260 °C (R ist hier und im folgenden auf ein Mol H, D bezogen).

Für die Anregungsenergien der H-Atome in der β -Phase derselben Probe finden Klauder et al. /3.5/: $\hbar\omega_{1,2} \approx 56$ meV und $\hbar\omega_3 \approx 221$ meV. Aufgrund einer neueren neutronenspektroskopischen Untersuchung /4.31/ läßt sich schließen,

daß die Anregungsenergien der D-Atome in der β -Phase etwa um den Faktor $\sqrt{2}$ kleiner sind, d.h. $\hbar\omega_{1,2} \approx 40$ meV und $\hbar\omega_3 \approx 157$ meV. Wenn sich die H- und D-Atome in der β -Phase wie dreidimensionale harmonische Einsteinoszillatoren verhalten, erhält man mit (4.15): $C_D^{OP} = 1.14$ R bei -100 °C bis 1.94 R bei 100 °C; $C_H^{OP} = 0.69$ R bei -100 °C bis 1.61 R bei 100 °C.

Zur Berechnung von $C_{H,D}^{ac}(\beta)$ und $C_{H,D}^{el}(\beta)$ wird angenommen, daß die Debyetemperatur und die Konzentrationsabhängigkeit des Koeffizienten der elektronischen Wärme ähnliche Werte besitzen, wie in Kap. 4.2.3. für die α -Phase geschätzt wurden. Daraus folgt:

$$C_{H,D}^{ac} \approx -0.24 \text{ R bei } -100 \text{ °C bis } \approx -0.07 \text{ R bei } 100 \text{ °C}$$

und

$$C_{H,D}^{el} \approx -0.07 \text{ R bei } -100 \text{ °C bis } \approx 0.17 \text{ R bei } 100 \text{ °C}.$$

Für die Summe aller nicht-konfigurationellen Anteile im Wärmekapazitätsbeitrag der H(D)-Atome in der β -Phase der Legierungen VH_{.5} und VD_{.5} erhält man mit diesen Abschätzungen: $C_H^{nc}(\beta)$ wächst zwischen -100 °C und 100 °C von etwa 0.38 R bis auf etwa 1.37 R an, $C_D^{nc}(\beta)$ von ca. 0.83 R bis auf ca. 1.70 R.

Wie die Abb. 4.22 und 4.23 zeigen, liegen die nichtkonfigurationellen Beiträge $C_{H,D}^{nc}(\beta)$ und $C_{H,D}^{nc}(\alpha)$ unterhalb der experimentell bestimmten Werte $C_{H,D}(\beta)$ und $C_{H,D}(\alpha)$. Während jedoch in der α -Phase ein Exzeß-Betrag zur Wärmekapazität auftritt, der für beide Proben etwa 0.7 R beträgt (bei 240 °C, vergleichbar mit dem Wert, der in Kap. 4.2.3. für α -VD_{.72} gefunden wurde), liegt $C_{H,D}^E$ in der β -Phase bei Temperaturen < 0 °C in der Größenordnung von $0.2 - 0.3$ R. Berücksichtigt man, daß sowohl die Abschätzung der Beiträge $C_{H,D}^{nc}(\beta)$ als auch die experimentellen Daten $C_{H,D}(\beta)$ mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet sind, ist die Schlußfolgerung berechtigt, daß der Wärmekapazitätsbeitrag der H- oder D-Atome in der β -Phase der Systeme V-H und V-D bei Temperaturen unterhalb von etwa 0 °C hauptsächlich auf den Anteil der lokalen optischen Moden zurückgeführt werden kann.

Diese Aussage wird unterstützt, wenn als einziger nicht-konfigurationeller Anteil in $C_{H,D}(\beta)$ der Beitrag der optischen Moden betrachtet wird. In die-

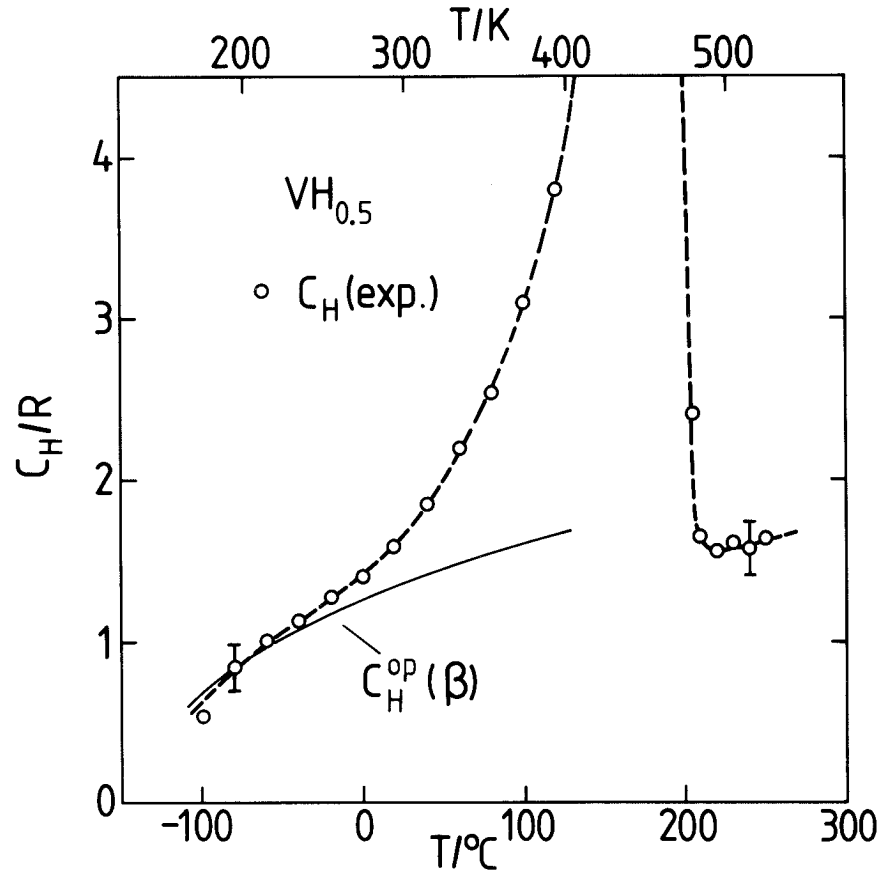


Abb. 4.24. C_H in der β -Phase der Legierung $VH_{0.5}$ im Vergleich zu $C_H^{op}(\beta)$ (R bezogen auf ein Mol H), (o: aus experimentellen Daten bestimmt, —: berechnet in Kap. 4.2.4.).

sem Fall ist bei Temperaturen zwischen etwa -100 und 0 °C eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten $C_{H,D}(\beta)$ und den berechneten optischen Beiträgen $C_{H,D}^{op}(\beta)$ vorhanden (Abb. 4.24 und 4.25). Gerade Unsicherheiten in der Abschätzung der akustischen und elektronischen Anteile können daher das Bild verfälschen.

Aufgrund der Ergebnisse verschiedener neutronenspektroskopischer Untersuchungen an V-D-Legierungen besetzen bei Raumtemperatur ca. 5 bis 15 % der D-Atome Tetraederzwischengitterplätze in der β -Phase (siehe Literatur-

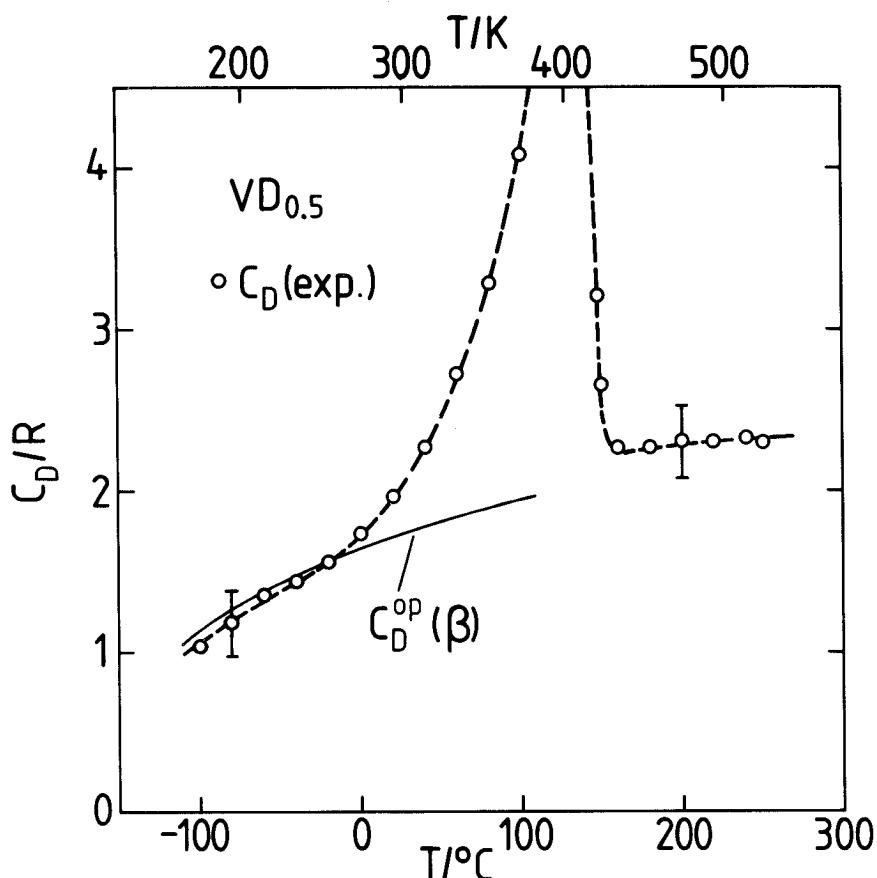


Abb. 4.25. C_D in der β -Phase der Legierung $VD_{0.5}$ im Vergleich zu $C_D^{op}(\beta)$ (R bezogen auf ein Mol D), (o : aus experimentellen Daten bestimmt, —: berechnet in Kap. 4.2.4.).

angaben in /4.32/). Nach diesen Angaben muß man also schon mit einer gewissen Umverteilung von O -Lagen in T -Lagen auch unterhalb von Raumtemperatur rechnen, die zu dem Exzeß-Anteil $C_D^E(\beta)$ (Abb. 4.23) in der Wärmekapazität beitragen könnte. Wahrscheinlich liegen ähnliche Verhältnisse beim System $V-H$ vor /2.8/.

Bei Annäherung an den Phasenübergang $\beta \rightarrow \beta'$ (Kap. 2) tritt in $VH_{0.5}$ ein stark zunehmender Exzeß-Betrag in der Wärmekapazität auf. Die Ursache sind im wesentlichen temperaturinduzierte Anregungen der H -Atome aus O_{z1} - in O_{z2} -Plätze /2.8/, wobei sicher auch Anregungen in T -Plätze (s.o.) beteiligt sind. Da $C_H^E(\beta)$ und $C_D^E(\beta)$ zwischen -100 °C und ca. 60 °C eine sowohl quantitativ als auch qualitativ vergleichbare Temperaturabhängig-

keit aufweisen (Abb. 4.22 - 4.25), ist die Vermutung begründet, daß auch in der β -Phase der Legierung $VD_{.5}$ eine vermehrte Umverteilung von O_{z1} in O_{z2} -Lagen stattfindet, obwohl an diesem System unter normalen Bedingungen kein β - β' -Phasenübergang beobachtet wird. Daß keine der β - β' -Umwandlung des V-H-Systems verwandte Umwandlung existiert, kann auf die für das V-D-System günstigeren Energieverhältnisse beim direkten Übergang in die α -Phase zurückgeführt werden.

Der starke Isotopieeffekt in den Umwandlungstemperaturen der Phasenübergänge beider Systeme (Kap. 2) wird durch die unterschiedlichen Beiträge der lokalisierten Schwingungen - aufgrund der verschiedenen Isotopenmassen - bei der Umverteilung von Oktaeder- auf Tetraederzwischengitterplätze erklärt /2.3, 2.4, 4.1/. Das könnte bedeuten, daß im V-D-System, im Gegensatz zum V-H-System, unter normalen Bedingungen schon vor einer möglichen β - β' -Umwandlung eine Umwandlung in die α -Phase stattfindet. Eine Untersuchung der Auswirkungen hoher hydrostatischer Drücke auf die Phasenübergänge in $VD_{.5}$ läßt tatsächlich vermuten, daß auch im V-D-System (bei Drücken größer als 1.5 GPa) eine β' -Phase möglich ist /4.33/.

In Anbetracht der obigen Überlegungen kann der Temperaturverlauf der Wärmekapazität in der β -Phase der Legierungen $VD_{.5}$ und $VH_{.5}$ prinzipiell verstanden werden. Dieser Punkt wird daher nicht weiter behandelt.

Wie Abb. 4.22 und 4.23 zeigen, sind die Exzeß-Anteile im Wärmekapazitätsbeitrag der H- und D-Atome, die in der α -Phase beider Proben auftreten, nahezu gleich. Deswegen ist anzunehmen, daß die gleiche Ursache in Frage kommt. $C_H^E(\alpha)$ und $C_D^E(\alpha)$ liegen bei Temperaturen um 240 °C bei etwa 0.7 R. Dieser Wert ist annähernd gleich dem Wert, den man bei 240 °C für α - $VD_{.72}$ erhält (Kap. 4.2.3.). Dadurch wird noch einmal deutlich, daß der Wärmekapazitätsbeitrag der D-Atome in der α -Phase von V-D-Legierungen relativ wenig von der Konzentration abhängt. Der Versuch einer Interpretation ist in Kap. 5.3. dargestellt.

5. Diskussion der experimentellen Ergebnisse im Rahmen von Gittergasmodellen

5.1. Einführung

In diesem abschließenden Kapitel wird der Versuch unternommen, die in Kap. 4 vorgestellten experimentellen Resultate auf der Grundlage von Gittergasmodellen zu interpretieren. Für den Vergleich mit Modellrechnungen werden nur die für das V-D-System bestimmten Daten hinzugezogen, da - wie in den entsprechenden Kapiteln erwähnt - für das V-H-System ähnliche Resultate gefunden wurden.

Es soll gezeigt werden, daß die Konzentrationsabhängigkeit der konfigurationellen partiellen molaren Exzeß-Größen in der α -Phase der Systeme V-D und V-H auf Wechselwirkungen zwischen den H(D)-Atomen zurückgeführt werden kann. Weiterhin soll deutlich gemacht werden, daß Wechselwirkungen für die in der α -Phase auftretenden Exzeß-Anteile im Wärmekapazitätsbeitrag der H(D)-Atome verantwortlich sein können.

Die Absicht der Diskussion ist nicht die Suche nach quantitativer Übereinstimmung zwischen Modellrechnungen und experimentellen Daten. Die Möglichkeit einer vollständigen Erklärung der thermodynamischen Eigenschaften auf der Basis von Wechselwirkungsmodellen ist aus folgenden Gründen eingeschränkt:

- 1) Zum einen sind die ursprünglichen Meßdaten mit einem Fehler behaftet. Zum anderen beruht die Abschätzung der nicht-konfigurationellen Beiträge auf vereinfachten theoretischen Ansätzen und wurde wegen der begrenzten Verfügbarkeit verschiedenster Materialdaten relativ unsicher. Bei Abtrennung dieser Anteile von den experimentellen Rohdaten konnten daher nur Näherungswerte für die konfigurationellen Anteile bestimmt werden (siehe Kap. 4.1.4., 4.2.3., und 4.2.4.).
- 2) Man kann nicht erwarten, daß die experimentell bestimmten konfigurationellen Exzeß-Größen ausschließlich das Vorhandensein von Wechselwirkungen zwischen den H(D)-Atomen widerspiegeln. Die gesamte konfigura-

tionelle Energie einer Metall-Wasserstofflegierung kann sich z.B. auch dann mit dem H(D)-Gehalt verändern, wenn die Stärke der M-M- oder M-H-Wechselwirkungen oder die Energie der Valenzelektronen (Verschiebung der Fermienergie) mit der Konzentration variiert (Kap. 3.2., 3.4.2.). Dies würde sich in der Konzentrationsabhängigkeit der konfigurationellen Exzeß-Enthalpie $\bar{H}_{H,D}^{E,C}$ niederschlagen.

Andere konfigurationelle Vorgänge, die z.B. für die Exzeß-Wärmekapazität $C_{H,D}^E$ verantwortlich sein könnten, wurden in Kap. 4.2.3. angesprochen.

Die Tatsache, daß derartige Beiträge schwer zu erfassen sind, führt zu weiteren Unsicherheiten in der Interpretation experimenteller Ergebnisse.

- 3) Zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften wechselwirkender Gittergase stehen analytische Näherungen oder Monte-Carlo-Verfahren zur Verfügung, die oft, wie auch in dieser Arbeit (Kap. 5.2.), nur Paarwechselwirkungen zwischen den H(D)-Atomen berücksichtigen. Bei diesem Ansatz werden "Viel-Teilchen"-Wechselwirkungen vernachlässigt, die gerade bei hohen Konzentrationen das Gittergasverhalten wesentlich beeinflussen können /3.14/.

Aufgrund dieser drei Punkte muß sich der Vergleich zwischen den Voraussetzungen von Gittergasmodellen und experimentellen Daten weitgehend auf eine qualitative Übereinstimmung beschränken. Trotzdem sollen die in Kap. 5.3. dargestellten Überlegungen mehr als eine Übung sein. Es wird versucht, eine gewisse Konsistenz bei der Interpretation zu erreichen. Die Analyse könnte darüberhinaus auch Informationen über Korrelationen zwischen den H(D)-Atomen liefern, die durch andere Messungen (z.B. diffuse Neutronenstreuung) aufgedeckt werden könnten. Eine derartige Information ist z.B. die Kenntnis der möglichen Stärke der Wechselwirkungen.

5.2. Methoden zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von Gittergasen

Die thermodynamischen Eigenschaften eines wechselwirkenden Gittergases können im Rahmen eines Ising-Modells berechnet werden. Der Ausgangspunkt ist die konfigurationelle Zustandssumme (3.15) (kanonische Gesamtheit):

$$Z^c = \sum_{\{\tau_a\}} \exp \left(- \frac{1}{2kT} \sum_{ab} V_{ab} \cdot \tau_a \cdot \tau_b \right) \quad (5.1)$$

V_{ab} soll hier allgemein die Wechselwirkungen zwischen H(D)-Atomen an den Plätzen a und b bezeichnen. $\{\tau_a\}$ bezeichnet eine bestimmte Verteilung der Gittergasatome auf dem zur Verfügung stehenden Gitter; die Summe erstreckt sich über alle diese möglichen Verteilungen.

Da eine exakte Lösung des dreidimensionalen Isingmodells nicht möglich ist, ist man auf Näherungsverfahren angewiesen. Die in dieser Arbeit angewendeten analytischen Näherungen und Monte-Carlo-Methoden werden in den folgenden Kapiteln 5.2.1. und 5.2.2. besprochen.

5.2.1. Analytische Näherungen

Im Gittergas auftretende Blockierungseffekte, d.h. unendlich starke, abstoßende Wechselwirkungen zwischen benachbarten H(D)-Atomen, beeinflussen nur die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen molaren Entropie. Sie tragen jedoch nicht zur partiellen molaren Enthalpie und zum Wärmekapazitätsbeitrag der H(D)-Atome bei. Die Gittergasenergie ist für den Fall ausschließlicher Blockierungseffekte unabhängig von der Konzentration und der Temperatur.

H(D)-Atome, die Tetraederzwischengitterplätze in k.r.z.-Metallen besetzen, blockieren sechs Plätze, wenn der Radius der harten Kugel bis zur Schale der zweitnächsten Nachbarplätze reicht, oder 14 Plätze, wenn auch die drittnächste Schale erfaßt wird. Unter der Annahme einer statistischen Verteilung der sich überlappenden harten Kugeln auf dem Untergitter der Zwischengitterplätze, d.h. keine Wechselwirkungen außerhalb des Kugelradius, erhielt Boureau /1.9/, basierend auf einer von Thorn, Winslow /5.1/ entwickelten Relation, für die partielle molare Entropie $\bar{S}_{H,D}^c$:

$$\bar{S}_{H,D}^c(x) = k \cdot \ln \frac{(6-4 \cdot x)^2}{(6-x) \cdot x} \quad (5.2)$$

wenn sechs Plätze blockiert werden, und

$$\bar{S}_{H,D}^c(x) = k \cdot \ln \frac{(6-5 \cdot x)^4 \cdot (6-4 \cdot x)}{(6-2 \cdot x)^3 \cdot (6-3 \cdot x) \cdot x} \quad (5.3)$$

wenn 14 Plätze blockiert werden.

Boureau /1.9/ fand eine gute Übereinstimmung zwischen seinen Ergebnissen und denen früherer Monte-Carlo-Rechnungen /3.2/. Eine neuere Untersuchung /5.2/ bestätigt diese Aussage.

Die konfigurationelle Exzeß-Entropie $\bar{S}_{H,D}^{E,c}$ erhält man aus (5.2) oder (5.3) durch Subtraktion der idealen konfigurationellen Entropie $\bar{S}_{H,D}^{c,id}$ (3.29).

$\bar{S}_{H,D}^{E,c}$ ist negativ, da bei einer Platzblockierung ($V_{ab} = \infty$ für bestimmte a,b) die Gesamtzahl aller möglichen Verteilungen reduziert wird.

Die von Boureau /1.9/ entwickelte Methode ist nur auf Gittergase anwendbar, in denen ausschließlich Blockierungseffekte auftreten. Zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften eines Gittergases, in dem beliebig viele Wechselwirkungen existieren, steht eine von Richards /5.3/ abgeleitete analytische Näherung zur Verfügung (im folgenden PR-Näherung genannt). Diese Methode erfaßt sowohl Blockierungseffekte als auch außerhalb dieses Bereiches vorhandene Paarwechselwirkungen. Richards /5.3/ zeigte z.B., daß seine für das Nb-H-System gefundenen analytischen Ergebnisse der kritischen Konzentration und der Phasenübergangstemperatur innerhalb von 10 % mit den Ergebnissen von Monte-Carlo-Rechnungen /1.11/ übereinstimmen (unter Verwendung der in /1.11/ angegebenen Paarwechselwirkungsenergien).

Die in die PR-Näherung eingehende grundlegende Beziehung ist in ihrer Form ähnlich den Beziehungen, die man bei der Anwendung "mittlerer-Feld"-Näherungen erhält. Sie stellt jedoch eine Verbesserung dar, da sowohl Fluktuationen in der Platzbesetzung berücksichtigt als auch Erwartungs-

werte in der passenden Gesamtheit berechnet werden. Wie in "mittleren-Feld"-Näherungen werden Korrelationen zwischen der Besetzung verschiedener Plätze vernachlässigt (siehe /5.3/).

Das konfigurationelle chemische Potential eines Gittergases, in dem sich die Atome wie harte Kugeln mit über den Kugelradius hinausreichenden endlichen Wechselwirkungen verhalten, ist nach /5.3/ näherungsweise in folgender Form gegeben:

$$\mu_{H,D}^c \approx kT \cdot \ln y - kT \cdot \ln v^{HK} - kT \cdot \ln v^0 \quad (5.4)$$

$$\ln v^0 = \sum_{j > j_{HK}} \ln v_j \quad (5.5)$$

$$v_j = \frac{1-y}{2} + \frac{1}{2} [(1-y)^2 + 4y \cdot \exp(-v_j/kT)]^{1/2} \quad (5.6)$$

Für H(D)-Atome auf Tetraederzwischengitterplätzen in k.r.z. Metallen ist $y = x/(6-x)$. Der Index HK bedeutet "Harte Kugel".

Der erste Term in (5.4) ist das chemische Potential der idealen Zwischengitterlösung, d.h. $-k \cdot \ln y$ ist die ideale konfigurationelle Entropie $\bar{S}_{H,D}^{c,id}$ (3.29).

Der zweite Term ist das konfigurationelle chemische Exzeß-Potential, wenn ausschließlich Blockierungseffekte auftreten. $k \cdot \ln v^{HK}$ ist damit die konfigurationelle Exzeß-Entropie $\bar{S}_{H,D}^{E,c}$ eines Gittergases harter Kugeln. Zur Bestimmung von v^{HK} gibt Richards /5.3/ ein Gleichungssystem an, das numerisch gelöst werden kann. Eine derartige Berechnung wurde in /5.2/ vorgenommen. Die Resultate für $\bar{S}_{H,D}^{E,c}$ zeigen eine im Vergleich zur Boureau-Näherung /1.9/ schlechtere Übereinstimmung mit Monte-Carlo-Ergebnissen. Dem analytischen Ansatz von Boureau /1.9/ ist daher bei der Berechnung thermodynamischer Eigenschaften eines Gittergases harter Kugeln der Vorzug gegenüber der PR-Näherung zu geben /5.2/.

Der dritte Term in (5.4) ist das konfigurationelle chemische Exzeß-Potential beim Vorhandensein von Paarwechselwirkungen außerhalb des Blockierungsbereiches. V_j (5.6) ist die Wechselwirkungsenergie zwischen einem H(D)-Atom und seinem j-ten Nachbarn. Die Summe (5.5) erstreckt sich über alle Nachbarplätze, die nicht vom Radius der harten Kugel erfaßt werden, d.h. $j > j_{HK}$.

Richards /5.3/ befaßte sich nur mit dem Vergleich zwischen seinen analytischen Berechnungen und Monte-Carlo-Berechnungen von Phasendiagrammen und benötigte dazu nur den Ausdruck für das chemische Potential ((5.4)-(5.6)). In dieser Arbeit wurde die PR-Näherung verwendet, um die konfigurationelle Wärmekapazität $C_{H,D}^C$ wechselwirkender Gittergase zu berechnen und die Ergebnisse mit dem experimentell bestimmten Exzeß-Anteil C_D^E im Wärmekapazitätsbeitrag der D-Atome zu vergleichen. Ein Ausdruck für $C_{H,D}^C$ läßt sich folgendermaßen ableiten:

Unter Benutzung der thermodynamischen Relation (3.7) erhält man aus (5.4) bis (5.6) die konfigurationelle partielle molare Energie $\bar{U}_{H,D}^C$:

$$\bar{U}_{H,D}^{E,C} = \sum_{j > j_{HK}} V_j \cdot \frac{y \cdot \exp(-V_j/kT)}{V_j \cdot (2V_j - (1-y))} \quad (5.7)$$

$\bar{U}_{H,D}^{E,C}$ ist identisch mit $\bar{U}_{H,D}^C$ (analoge Definition wie in (3.45)).

Die Ableitung von $\bar{U}_{H,D}^{E,C}$ nach der Temperatur ergibt die konfigurationelle partielle molare Wärmekapazität $\bar{C}_{H,D}^C$. Die integrale Wärmekapazität $C_{H,D}^C$ - das ist der durch Wechselwirkungen verursachte Anteil im gesamten Wärmekapazitätsbeitrag der H(D)-Atome (Kap.3.5.), der mit C_D^E (exp.) verglichen wird - erhält man durch Integration von $\bar{C}_{H,D}^C$:

$$C_{H,D}^C = \int_0^x \bar{C}_{H,D}^C dx' = \int_0^x \left. \frac{\partial \bar{U}_{H,D}^{E,C}}{\partial T} \right|_{x'} dx' \quad (5.8)$$

Bei Verwendung der PR-Näherung ist es wichtig, deren Gültigkeitsbereich zu kennen. Hierzu kann ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der analytischen Näherung und denen von Monte-Carlo-Rechnungen beitragen.

Die Abb. 5.1 und 5.2 zeigen als Beispiel die Resultate von Berechnungen für ein Gittergas, in welchem praktisch unendlich starke abstoßende Wechselwirkungen zwischen einem H-Atom und seinen nächsten und zweitnächsten

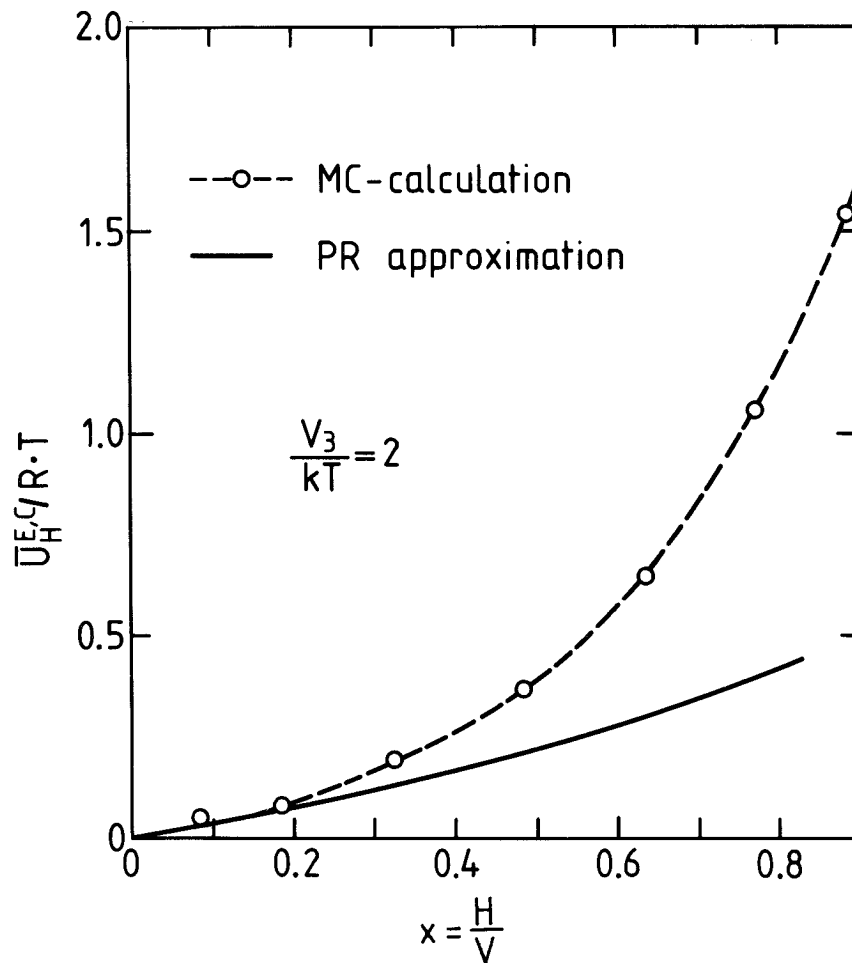


Abb. 5.1. Konzentrationsabhängigkeit der konfigurationellen partiellen molaren Exzeß-Energie $\bar{U}_H^{E,c}$ (R bezogen auf ein Mol H) eines Gittergases (H auf T-Lagen in k.r.z. Metallen) mit $V_3/kT = 2$ und $V_1 = V_2 \gg kT$, $V_i = 0$ für $i > 3$ (o: aus Monte-Carlo-Rechnungen, —: bestimmt mit der PR-Näherung).

Nachbarn herrschen, während die Wechselwirkung mit den drittnächsten Nachbarn, V_3 , abstoßend, aber endlich ist. Alle anderen Wechselwirkungen V_i (mit $i > 3$) sind gleich Null gesetzt.

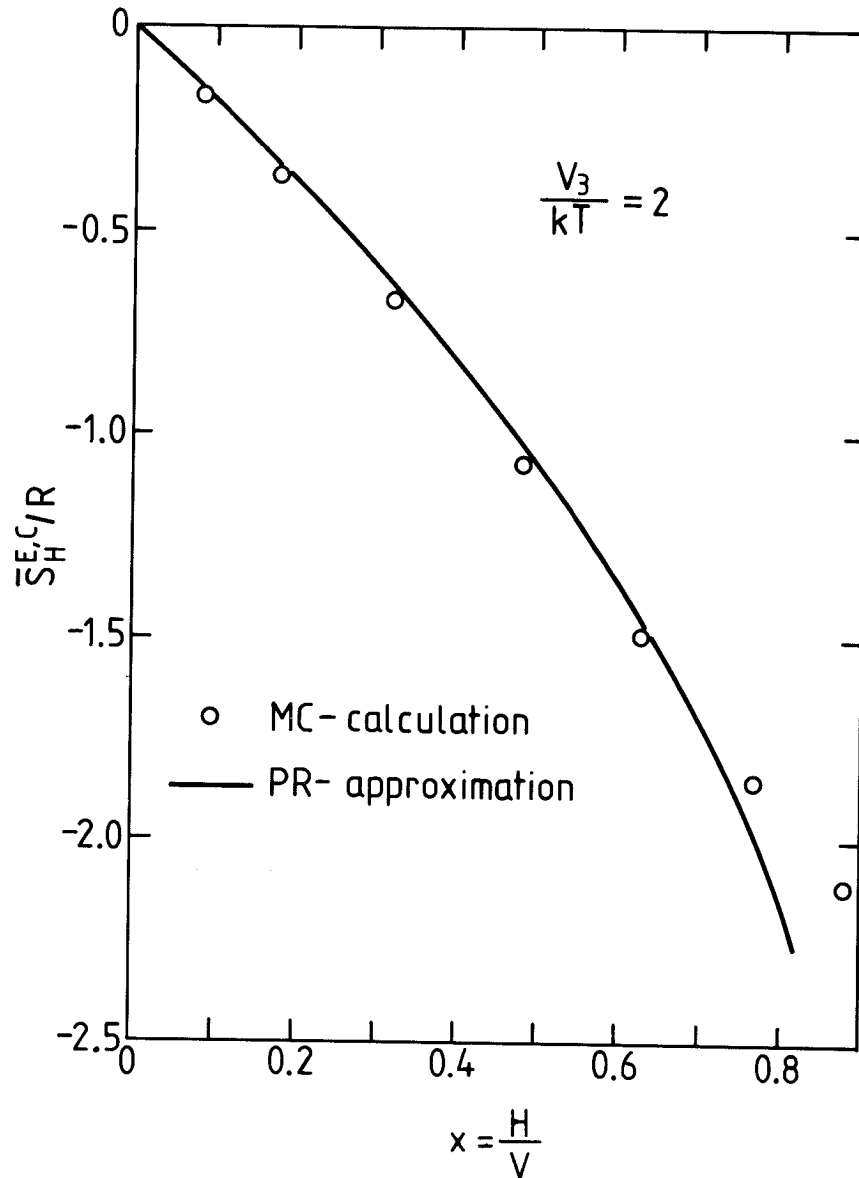


Abb. 5.2. Konzentrationsabhängigkeit der konfigurationellen partiellen molaren Exzeß-Entropie $\bar{S}_H^{E,c}$ (R bezogen auf ein Mol H) eines Gittergases (H auf T-Lagen in k.r.z. Metallen) mit $V_3/kT = 2$ und $V_1 = V_2 \gg kT$, $V_i = 0$ für $i > 3$ (o: aus Monte-Carlo-Berechnungen, —: bestimmt mit der PR-Näherung).

Um den Vergleich mit Monte-Carlo-Rechnungen zu ermöglichen (siehe Kap. 5.2.2.) wurde als Parameter die auf die Temperatur bezogene Wechselwirkung V_3/kT verwendet.

In Abb. 5.1 ist der Konzentrationsverlauf der partiellen molaren Energie $\bar{U}_H^{E,c}$ dargestellt, der sich bei $V_3/kT = 2$ aus der PR-Näherung (5.7) und aus Monte-Carlo-Rechnungen (Kap. 5.2.2.) ergibt. Bei niedrigen Konzentrationen stimmen die analytischen Resultate gut mit den Monte-Carlo-Resultaten überein, während bei hohen Konzentrationen Abweichungen auftreten. Diese werden, wie eine ausführlichere Untersuchung /5.2/ zeigt, bei Temperaturerniedrigung zunehmend größer.

In Abb. 5.2 werden die Ergebnisse für die konfigurationelle partielle molare Exzeß-Entropie $\bar{S}_H^{E,c}$ miteinander verglichen. $\bar{S}_H^{E,c}$ findet man in der PR-Näherung durch Ableitung von μ_H^c (5.4) nach der Temperatur, damit erhält man $\bar{S}_H^c$, und Abtrennung der idealen konfigurationellen Entropie $\bar{S}_H^{c,id}$. In dem dargestellten Beispiel liegt eine gute Übereinstimmung mit den Monte-Carlo-Ergebnissen vor. In /5.2/ wird jedoch gezeigt, daß auch für $\bar{S}_H^{E,c}$ Unterschiede bei zunehmender Konzentration und abnehmender Temperatur auftreten.

Die Abweichungen können darauf zurückgeführt werden, daß die PR-Näherung /5.3/ Korrelationen in der Platzbesetzung vernachlässigt, die natürlich bei hohen Konzentrationen und niedrigen Temperaturen immer mehr an Bedeutung gewinnen /5.2/. Bei der Verwendung der PR-Näherung muß man sich dieser Einschränkung bewußt sein.

5.2.2. Monte-Carlo-Rechnungen

Das allgemeine Ziel von Monte-Carlo (MC)-Verfahren ist die Berechnung thermischer Erwartungswerte von Observablen eines Systems. Dazu wird das thermische Verhalten des Systems anhand eines Computermodells simuliert (MC-Experiment).

Das in der vorliegenden Arbeit eingesetzte MC-Programm simuliert das Verhalten wechselwirkender Gittergase auf dem Untergitter der Tetraederzwi-

schengitterplätze von k.r.z. Metallen. Die benutzten Prozeduren entsprechen Standardmethoden, die im Überblick in /5.4/ zu finden sind. Daher werden im folgenden nur die wesentlichen Punkte besprochen. Die Darstellung stützt sich weitgehend auf /5.5/.

Eine Observable eines Gittergases, z.B. die konfigurationelle Energie, ist der thermodynamische Mittelwert über die Vielzahl aller dem System möglichen Zustände /3.1/:

$$\langle A \rangle = \sum_{\{\tau_a\}} P(\{\tau_a\}) \cdot A(\{\tau_a\}) \quad (5.9)$$

$P(\{\tau_a\})$ ist die Wahrscheinlichkeit, die Konfiguration $\{\tau_a\}$ im thermodynamischen Gleichgewicht zu finden. In der kanonischen Gesamtheit gilt für Gleichgewichtsverteilung:

$$P(\{\tau_a\}) = \frac{\exp \{-H(\{\tau_a\})/kT\}}{Z^C} \quad (5.10)$$

Hierbei ist Z^C die konfigurationelle Zustandssumme (5.1) und $H(\{\tau_a\})$ die Hamiltonfunktion

$$H(\{\tau_a\}) = \frac{1}{2} \sum_{ab} V_{ab} \tau_a \tau_b \quad (5.11)$$

In den meisten Fällen ist die exakte Mittelung (5.9) nicht durchführbar, da in großen Systemen extrem viele Konfigurationen möglich sind. $\langle A \rangle$ kann jedoch näherungsweise mit MC-Verfahren bestimmt werden, indem die Hauptbeiträge zu (5.9) in Computer-Simulationen gesucht werden (importance sampling).

Dieses Verfahren wird mit Hilfe eines Markov-Prozesses realisiert: Eine Kette von Konfigurationen $\{\tau_a\}_n \rightarrow \{\tau_a\}_{n'} \rightarrow \{\tau_a\}_{n''} \rightarrow \dots$ wird so konstruiert, daß die Übergangswahrscheinlichkeit $W(\{\tau_a\}_n \rightarrow \{\tau_a\}_{n'})$ der Bedingung des "detaillierten Gleichgewichts" genügt:

$$P(\{\tau_a\}_n) \cdot W(\{\tau_a\}_n \rightarrow \{\tau_a\}_{n'}) =$$

$$P(\{\tau_a\}_{n'}) \cdot W(\{\tau_a\}_{n'} \rightarrow \{\tau_a\}_n) \quad (5.12)$$

Für diesen Fall läßt sich zeigen, daß sich die Verteilung der so erzeugten Konfigurationen - unabhängig von der Ausgangskonfiguration - asymptotisch der Gleichgewichtsverteilung $P(\{\tau_a\})$ annähert. Der thermische Mittelwert (5.9) wird dann durch arithmetische Mittelung über die M insgesamt erzeugten Konfigurationen approximiert:

$$\langle A \rangle \approx \bar{A} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(\{\tau_a\}_i) \quad (5.13)$$

Für $M \rightarrow \infty$ folgt $\bar{A} \rightarrow \langle A \rangle$.

Im Computer erfolgt die Erzeugung einer neuen Konfiguration meistens durch die zufällige Veränderung der Koordinaten eines Gittergasatoms (Platzwechsel). Ob diese Konfiguration verworfen oder beibehalten wird, hängt von der Übergangswahrscheinlichkeit W (5.12) ab. Ein einfacher Ausdruck für W , der der "detaillierten Balance" genügt, ist

$$W = \begin{cases} \exp(-\delta H/kT) & \delta H > 0 \\ 1 & \delta H < 0 \end{cases} \quad (5.14)$$

wobei δH die Energieänderung des Gesamtsystems bei der Konfigurationsänderung ist.

An dieser Stelle kommen die Zufallszahlen zum Zuge. W wird mit einer Zufallszahl η (zwischen 0 und 1) verglichen. Ist $\eta < W$, wird die neue Konfiguration akzeptiert und zur Mittelung (5.13) zugelassen, andernfalls verworfen und die alte Konfiguration nochmals in (5.13) berücksichtigt.

Auf ähnliche Weise wurden in dieser Arbeit Computer-Experimente in der kanonischen (zur Bestimmung der Wärmekapazität des Gittergases) und in der großkanonischen Gesamtheit (zur Bestimmung der partiellen molaren Größen des Gittergases) durchgeführt. Bei allen Rechnungen wurde ein Gitter mit 2592 Plätzen verwendet. Das eingesetzte MC-Programm war in der Lage, Paarwechselwirkungen V_i bis zum 5.-nächsten Nachbarn ($i \leq 5$) eines Gittergasatoms zu berücksichtigen. Es wurde angenommen, daß die Paarwechselwirkungsenergien unabhängig von der Temperatur sind, so daß V_i/kT (diese Parameter gingen in das Programm ein) temperaturabhängig ist.

Bei den Experimenten in der großkanonischen Gesamtheit werden das konfigurationelle chemische Potential μ_H^C der H-Atome und die Temperatur (über V_i/kT) vorgegeben. Als Resultate erhält man den Näherungswert $\bar{x}_H$ der Konzentration der Gitteratome und den Näherungswert $\bar{U}^C$ der gesamten konfigurationellen Gittergasenergie im thermischen Gleichgewicht (5.13). Die partielle molare Energie $\bar{U}_H^C$ (die MC-Experimente setzten ein Gittergas mit konstantem Volumen voraus) ergibt sich auf zwei verschiedene Arten: bei einem Experiment wird $\bar{U}_H^C$ aus den Fluktuationen der Gittergasenergie und Konzentration um die Mittelwerte $\bar{x}_H$ und $\bar{U}^C$ berechnet, bei mehreren Experimenten aus der Ableitung von $\bar{U}^C$ nach $\bar{x}_H$ bestimmt. Die mit beiden Methoden gewonnenen Werte zeigten eine gute Übereinstimmung.

$\bar{U}_H^C$ ist identisch mit $\bar{U}_H^{E,C}$ (analog definiert wie in (3.45)). Die konfigurationelle partielle molare Entropie erhält man gemäß:

$$\bar{S}_H^C/k = (\bar{U}_H^C - \mu_H^C)/kT \quad (5.15)$$

Durch Abtrennung von $\bar{S}_H^{C,id}$ (3.29) findet man $\bar{S}_H^{E,C}$.

Bei den Experimenten in der kanonischen Gesamtheit werden die Konzentration und die Temperatur (V_i/kT) vorgegeben. Das Resultat ist der Näherungswert $\bar{U}^C$. Die integrale konfigurationelle Wärmekapazität C_H^C ergibt sich auf zwei Wegen: bei einem Experiment wird C_H^C aus den Fluktuationen um $\bar{U}^C$ berechnet, bei mehreren Experimenten durch Ableitung von $\bar{U}^C$ nach der Temperatur bestimmt. Wiederum wurde gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen beider Methoden gefunden.

Um sichere Werte für die Größen zu erhalten, die aus den Mittelwerten und den Fluktuationen um diese Mittelwerte berechnet werden, müssen im thermodynamischen Gleichgewicht viele Konfigurationsveränderungen in dem betrachteten System durchgeführt werden. Eine Größe, die gewöhnlich angegeben wird, ist die Zahl der MC-Schritte (Platzwechsellvorgang) pro Gitterplatz. Sie betrug bei allen Experimenten der vorliegenden Arbeit etwa 150 MCS pro Gitterplatz.

Ausgehend von einer beliebigen Startkonfiguration wurde dem System zunächst eine gewisse "Zeit" gegeben, sich dem Gleichgewicht anzunähern (20 Sequenzen mit jeweils 2000 MCS). Nach Erreichen des Gleichgewichts ist es notwendig, Daten in einem "Zeitraum" zu sammeln, der viel größer als die typische "Zeit" für Fluktuationen um die Gleichgewichtswerte (Selbst-Korrelation) ist /5.5/. Dazu wurden 200 Sequenzen mit jeweils 2000 MCS durchgeführt. Die am Ende jeder einzelnen Sequenz vorliegenden Werte der entsprechenden Größen wurden für die Mittelung (5.13) verwendet ($M = 200$). Da keine Korrelationen beobachtet wurden, kann man davon ausgehen, daß die Resultate relativ zuverlässig sind. Eine Bestätigung dafür ist auch der Vergleich zwischen den MC-Resultaten und denen der PR-Näherung bei kleinen Konzentrationen (Abb. 5.1, 5.2, siehe auch Abb. 5.6).

5.3. Vergleich zwischen Modellrechnungen und experimentellen Daten

5.3.1. Partielle molare Lösungsgrößen

Aus einem Vergleich zwischen experimentellen und berechneten konfigurationellen Entropien folgerte Boureau /1.9/, daß ein besetzter Platz (T-Zwischengitterplatz) in allen drei Legierungen V-H, Nb-H und Ta-H nur die nächste und zweitnächste Schale von Nachbarplätzen blockiert. Diese Aussage kann für das System V-D anhand der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Exzeß-Entropie $\bar{S}_D^{E,C}$ (Abb. 4.13) überprüft werden. Aufgrund der experimentellen Befunde in Kap. 4.1.3. wird angenommen, daß die konfigurationellen partiellen molaren Exzeß-Größen für H und D in Vanadium (α -Phase) annähernd gleich sind.

Abb. 5.3 zeigt die experimentell bestimmte Konzentrationsabhängigkeit von $\bar{S}_D^{E,c}$ im Vergleich zu den Voraussagen der Boureau'schen Näherung /1.9/ (Kap. 5.2.1.). Beide Ansätze sind nicht in der Lage, die Daten quantitativ zu beschreiben. $\bar{S}_D^{E,c}(\text{exp})$ verläuft zwischen den Kurven der konfigurationellen Exzeß-Entropien, die für die Blockierung bis zur zweitnächsten Nachbarschale aus (5.2) und bis zur drittnächsten Nachbarschale aus (5.3) berechnet wurden. Der etwas abweichende Verlauf von $\bar{S}_D^{E,c}(\text{exp.})$ bei hohen Konzentrationen kann auf Unsicherheiten bei der Abschätzung der nicht-konfigurationellen Anteile in $\bar{S}_D^E(\text{exp.})$ (Kap. 4.1.4.) und auf die größeren Fehler der experimentellen Rohdaten (Kap. 4.1.3.) zurückgeführt werden.

Der Vergleich in Abb. 5.3 berechtigt zur Annahme, daß sich die in Vanadium auf Tetraederzwischengitterplätzen gelösten D-Atome wie harte Kugeln verhalten, die alle nächsten und zweitnächsten Nachbarplätze blockieren, daß aber auch über diesen Bereich hinausgehende D-D-Wechselwirkungen endlicher Stärke existieren. Wegen des Verlaufs von $\bar{S}_D^{E,c}(\text{exp.})$ kann eine Blockierung bis zu den drittnächsten Nachbarn eines D-Atoms im untersuchten Temperaturbereich (150 - 550 °C) ausgeschlossen werden.

Die Blockierung der nächsten und zweitnächsten Nachbarplätze durch ein D-Atom trägt in erster Linie zum beobachteten Unterschied $\bar{S}_D^{E,c}$ (Abb. 4.13) zwischen der realen partiellen molaren konfigurationellen Entropie $\bar{S}_D^C$ (α -Phase) und der der idealen Zwischengitterlösung bei. Für die zusätzliche Differenz (siehe Abb. 5.3) können aber weitreichendere D-D-Wechselwirkungen endlicher Stärke verantwortlich sein, da diese eine weitere Verringerung von $\bar{S}_D^C(\text{real})$ gegenüber $\bar{S}_D^{C,id}$ verursachen würden.

In Kap. 4.1.4. wurde der konfigurationelle Anteil $\bar{H}_D^{E,c}$ in der experimentell bestimmten Exzeß-Enthalpie $\bar{H}_D^E$ abgeschätzt. Der mit zunehmender Konzentration stark anwachsende positive Beitrag $\bar{H}_D^{E,c}$ (Abb. 4.14) ist ein zusätzlicher Hinweis, daß außerhalb des Blockierungsbereiches endlich starke D-D-Wechselwirkungen bestehen können, und läßt vermuten, daß diese im wesentlichen abstoßend sind.

Ein dritter Hinweis ist der Exzeß-Anteil C_D^E im Wärmekapazitätsbeitrag der D-Atome (α -Phase) (Abb. 4.20), der mit steigender Temperatur kleiner

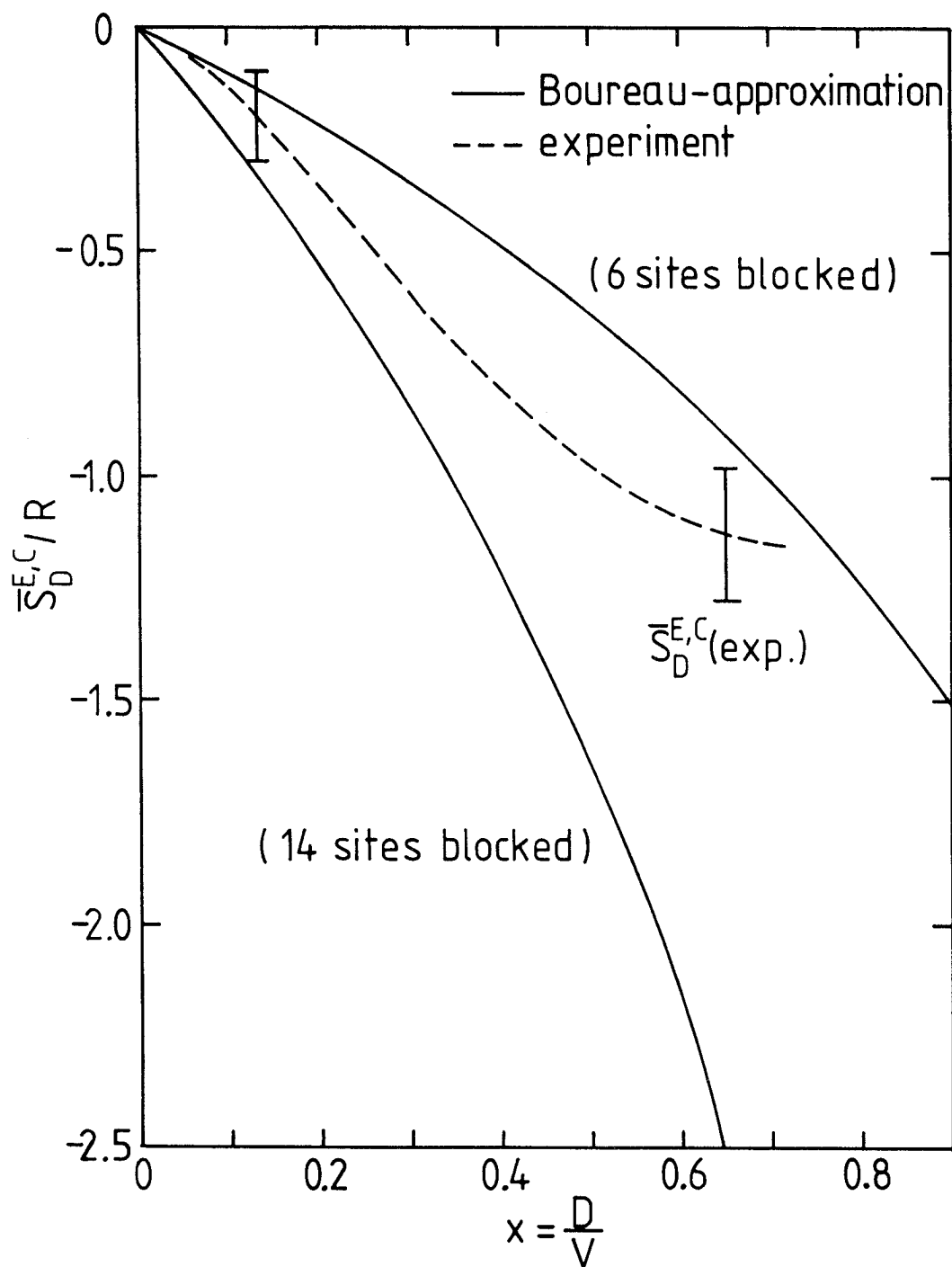


Abb. 5.3. Konzentrationsabhängigkeit der partiellen molaren Exzeß-Entropie $\bar{S}_D^{E,C}$ (R bezogen auf ein Mol D) (---: experimentell bestimmt in der α -Phase des Systems V-D, —: berechnet nach Boureau-Näherung [1.9] für ein Gittergas (D auf I-Lagen in k.r.z. Metallen) mit Blockierung bis zu zweitnächsten Nachbarn (6 Plätze blockiert) und drittnächsten Nachbarn (14 Plätze blockiert)).

wird. Auch hier könnten die Ursache D-D-Wechselwirkungen sein, die zu einer temperaturabhängigen D-Verteilung und folglich zu einer Temperaturabhängigkeit der gesamten Wechselwirkungsenergie (Gittergasenergie) führen würden.

Aufgrund dieser Hinweise ist anzunehmen, daß der Versuch einer Erklärung der experimentellen Befunde auf der Basis von Gittergasmodellen erfolgreich sein kann, wenn man endlich starke Wechselwirkungen zwischen H(D)-Atomen in der α -Phase der Systeme zugrunde legt. Das beobachtete Verhalten der thermodynamischen Eigenschaften läßt sich sicher mit den verschiedensten Ansätzen für die Wechselwirkungsenergien begründen. Da die experimentellen Daten jedoch Näherungswerte darstellen, ist es sinnvoll, zur qualitativen Beschreibung die geringstmögliche Zahl von Parametern zu verwenden.

Als einfache Modellvorstellung kommt ein Gittergas in Frage, in dem unendlich starke abstoßende Wechselwirkungen V_1 und V_2 zwischen H(D)-Atomen und ihren nächsten und zweitnächsten Nachbarn herrschen, eine endlich starke, abstoßende Wechselwirkung V_3 mit den drittnächsten Nachbarn besteht und alle anderen Wechselwirkungen V_i (mit $i > 3$) vernachlässigbar klein sind. Ein solches Gittergas befindet sich bei tiefen Temperaturen in einem Zustand, in dem die Platzblockierung durch ein H(D)-Atom bis zu den drittnächsten Nachbarn reicht (V_3/kT groß), und geht bei Temperaturerhöhung in einen Zustand über, in dem die Blockierung nur noch Plätze bis zu den zweitnächsten Nachbarn erfaßt (V_3/kT klein) /5.6/.

Zur Überprüfung dieser Modellvorstellung wurden eine Reihe von MC-Rechnungen in der großkanonischen Gesamtheit durchgeführt. Für die Wechselwirkungen V_1/kT und V_2/kT wurden extrem hohe Werte eingesetzt (praktisch Blockierung bis zu zweitnächsten Nachbarn), während V_3/kT zwischen 1 und 5 geändert wurde. Weitreichendere Wechselwirkungen wurden nicht berücksichtigt ($V_i = 0$ für $i > 3$).

Abb. 5.4 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Exzeß-Entropie $\bar{S}_D^{E,c}$ eines derartigen Gittergases bei Veränderung von V_3/kT . Zum Vergleich sind die experimentellen Daten (aus Abb. 4.13) eingetragen worden.

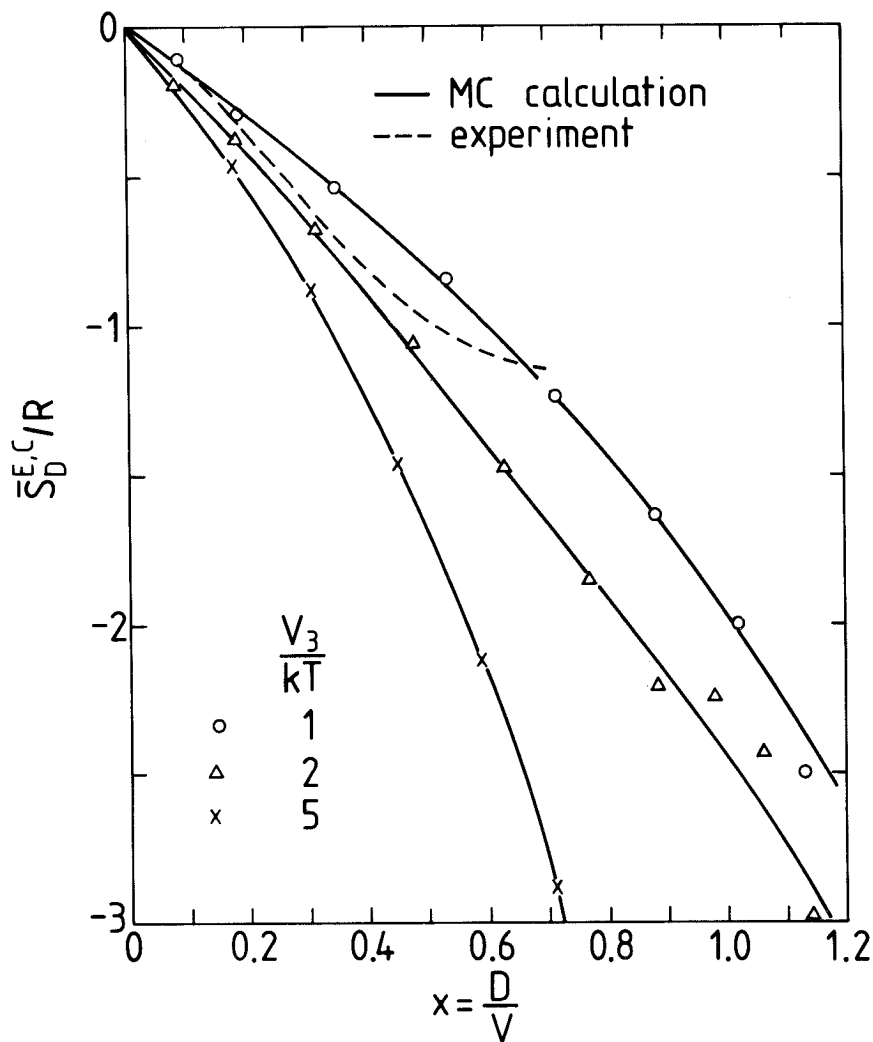


Abb. 5.4. Konzentrationsabhängigkeit der partiellen molaren Exzeß-Entropie $\bar{S}_D^{E,C}$ (R bezogen auf ein Mol D) (---: experimentell bestimmt in der α -Phase des Systems V-D, o, Δ , x: MC-Rechnungen für ein Gittergas (D auf T-Lagen in k.r.z.-Metallen) mit V_3/kT variabel und $V_1 = V_2 \gg kT$, V_i ($i > 3$) = 0).

Bei niedrigem V_3/kT , d.h. bei hohen Temperaturen, nähert sich $\bar{S}_D^{E,C}$ (MC) den Werten, die sich für ein Gittergas harter Kugeln ergeben, deren Radius bis zu den zweitnächsten Nachbarplätzen reicht. Bei tiefen Temperaturen ($V_3/kT = 5$) stimmt $\bar{S}_D^{E,C}$ (MC) fast mit den Resultaten überein, die man für ein Gittergas mit Blockierung bis zu den drittnächsten Nachbarplätzen erhält (siehe Abb. 5.3).

Die experimentellen Daten werden gut beschrieben, wenn V_3/kT zwischen 1 und 2 liegt. Die mittlere Temperatur, für die $\bar{S}_D^{E,c}$ (exp.) in Abb. 4.13 bestimmt ist, variiert von etwa 375 °C (bei $x_D = 0.1$) bis zu 225 °C (bei $x_D = 0.6$). Wählt man daher für den gesamten Konzentrationsbereich eine Temperatur von ca. 300 °C, könnte V_3 , wie aus dem Vergleich in Abb. 5.4 gefolgert werden kann, zwischen etwa 50 und 100 meV liegen.

Abb. 5.5 zeigt die MC-Resultate für die partielle molare Exzeß-Energie $\bar{U}_H^{E,c}$ wenn die Blockierung bis zu den drittnächsten Nachbarplätzen mit wachsender Temperatur übergeht in eine Blockierung, die nur noch die zweitnächsten Nachbarn einschließt. Wenn $V_3/kT = 0$ oder $V_3/kT = \infty$ ist, muß $\bar{U}_H^{E,c}$ bei allen Konzentrationen Null sein, da sich die gesamte Gittergasenergie nicht ändern kann. Für Werte von V_3/kT , die zwischen diesen Grenzen liegen, wird $\bar{U}_H^{E,c}$ zunächst anwachsen und anschließend wieder abnehmen (bei fester Konzentration). Dieser Zusammenhang ist aus Abb. 5.5 ersichtlich.

Bei höheren Temperaturen ($V_3/kT < 3$) werden die drittnächsten Nachbarplätze eines besetzten Platzes allmählich aufgefüllt, so daß $\bar{U}_H^{E,c}$ stetig mit der Konzentration x_H ansteigt. Bei tiefen Temperaturen ($V_3/kT > 5$) wird die Auffüllung solange vermieden, bis das System praktisch gezwungen ist, auch drittnächste Nachbarplätze zu besetzen. Daraus resultiert der abrupte Anstieg von $\bar{U}_H^{E,c}$ bei hohen Konzentrationen, wie man Abb. 5.5 für $V_3/kT = 5$ entnehmen kann.

Die Konzentrationsabhängigkeit von $\bar{U}_H^{E,c}$ entspricht bei höheren Temperaturen ($V_3/kT = 1,2$) qualitativ dem experimentell bestimmten Verlauf von $\bar{H}_D^{E,c}$, wie ein Vergleich zwischen Abb. 5.5 und Abb. 4.14 zeigt.

Die Suche nach einer quantitativen Übereinstimmung ist nicht sinnvoll, da gerade der Beitrag der Volumenwechselwirkungsenergie zu $\bar{H}_D^E$ (exp.) bei hohen Konzentrationen nur grob abgeschätzt werden konnte. Trotzdem läßt sich schließen, daß für den mit zunehmender Konzentration stark anwachsenden positiven Beitrag zu $\bar{H}_D^E$ (exp.) (Abb. 4.14) im wesentlichen abstoßende Wechselwirkungen zwischen D-Atomen und ihren drittnächsten Nachbarn verantwortlich sind. Demgegenüber ist die beobachtete Abnahme von $\bar{H}_D^E$ (exp.)

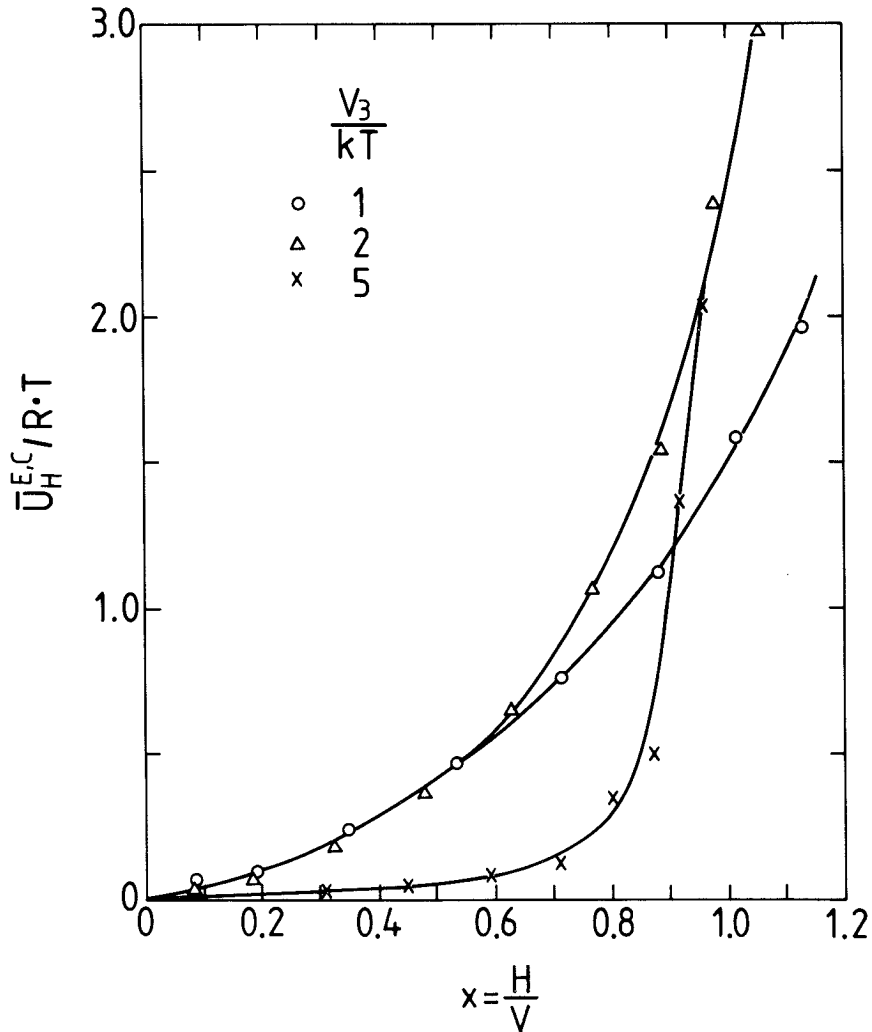


Abb. 5.5. Konzentrationsabhängigkeit der partiellen molaren Energie $\bar{U}_H^{E,c}$ (R bezogen auf ein Mol H) eines Gittergases (H auf T-Lagen in k.r.z.-Metallen) mit V_3/kT variabel und $V_1 = V_2 \gg kT$, V_i ($i > 3$) = 0 (o, Δ , x: aus MC-Rechnungen).

bei geringen Konzentrationen auf die indirekten, anziehenden Bildkraftwechselwirkungen (konfigurationsunabhängig) zurückzuführen.

Die qualitative Übereinstimmung zwischen $\bar{U}_D^{E,c}$ (Abb. 5.5) und $\bar{H}_D^{E,c}$ (exp.) (Abb. 4.14) und die gute Beschreibung der experimentell bestimmten Exzeß-Entropie $\bar{S}_D^{E,c}$ (Abb. 5.4) rechtfertigen folgendes Fazit:

Die Modellvorstellung eines Gittergases, in dem H(D)-Atome aller Nachbarplätze einschließlich der zweitnächsten blockieren und eine endlich starke, abstoßende Wechselwirkung mit den drittnächsten Nachbarn besitzen, beschreibt wesentliche Züge der experimentellen Befunde. Sie bietet damit eine realistische Erklärung für die Konzentrationsabhängigkeit der konfigurationellen partiellen molaren Exzeß-Enthalpie und -Entropie von Wasserstoff und Deuterium in der α -Phase der Systeme V-H und V-D.

Die Ursache einer endlichen abstoßenden Wechselwirkung V_3 kann durch einen Vergleich zwischen experimentellen thermodynamischen Daten und Modellvorstellungen natürlich nicht geklärt werden. Es könnte sich um eine elektronische Wechselwirkung handeln, für die das abgeschirmte Coulombpotential der Protonen verantwortlich ist (Kap. 3.2.1.). In diesem Fall würde es jedoch nicht die Form eines "harten Kugel"-Potentials besitzen.

Die Abstoßung könnte aber auch elastischer Natur sein. Vaks et al. /1.7/ schließen aus ihren Berechnungen, daß die Blockierungseffekte im Rahmen der harmonischen Näherung (Horner-Wagner-Modell) mit keinem realistischen abgeschirmten Coulombpotential beschrieben werden können. Sie nehmen an, daß für die Blockierung wahrscheinlich Anharmonizitäten der indirekten elastischen Wechselwirkungen $\tilde{W}_{ab}$ bei kleinen H-H-Abständen verantwortlich sind, die durch die starken Verzerrungen in der Nähe eines besetzten Platzes verursacht werden. Diese Vorstellung könnte auch zur Erklärung einer endlich starken, abstoßenden Wechselwirkung V_3 übernommen werden.

5.3.2. Wärmekapazität

In Abb. 5.6 ist die Wärmekapazität $C_{H,D}^C$ eines Gittergases dargestellt, daß bei einer Temperaturerhöhung aus einem Zustand, in dem die H(D)-Atome alle Nachbarplätze einschließlich der drittnächsten blockieren ($kT/V_3 = 0$), übergeht in einen Zustand, in dem nur noch die Plätze bis zu den zweitnächsten Nachbarn blockiert werden ($kT/V_3 \rightarrow \infty$). Die Resultate stammen aus MC-Rechnungen, die in der kanonischen Gesamtheit, d.h. bei vorgegebener Konzentration $x_{H,D} = 0.2$ und $x_{H,D} = 0.7$, durchgeführt wurden ($V_1 = V_2 \gg kT$, V_3/kT variabel, V_i ($i > 3$) = 0).

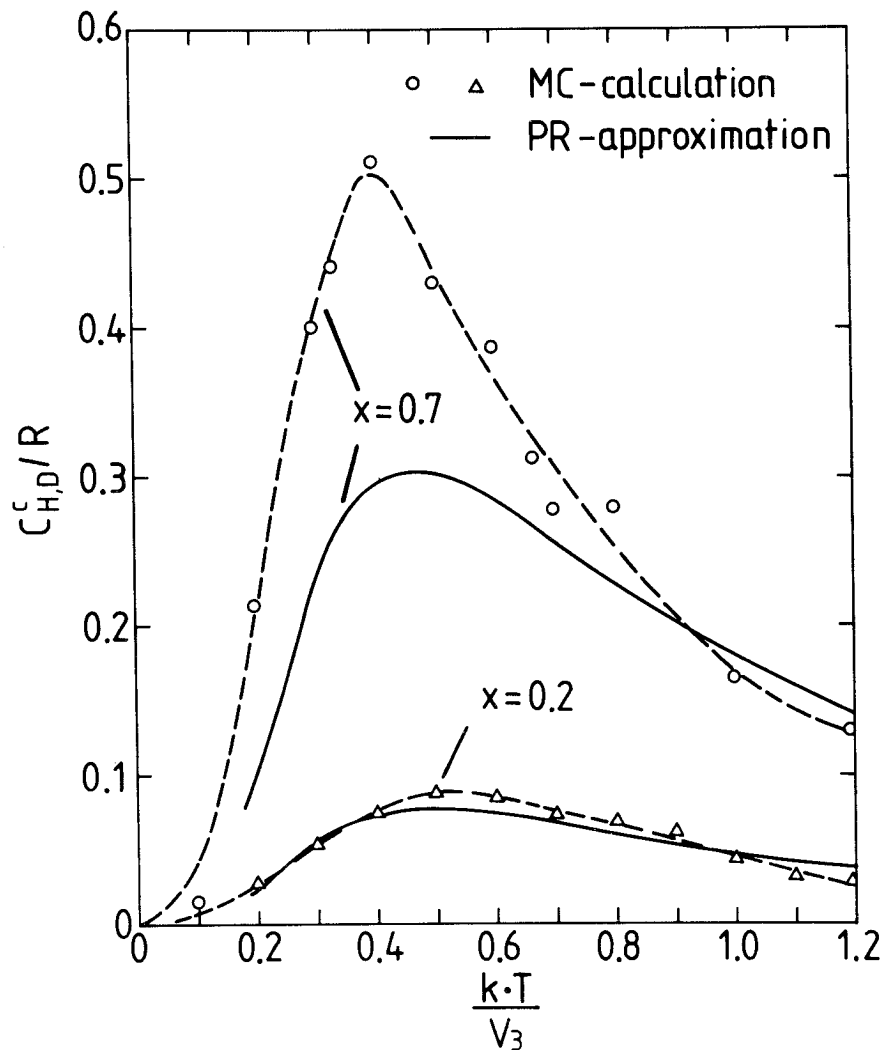


Abb. 5.6. Temperaturabhängigkeit der konfigurationellen Wärmekapazität $C_{H,D}^C$ (R bezogen auf ein Mol H,D) eines Gittergases (H,D auf T-Lagen in k.r.z.-Metallen) mit $V_1 = V_2 \gg kT$, V_i ($i > 3$) = 0 (o: aus MC-Rechnungen für $x = 0.7$, Δ : aus MC-Rechnungen für $x = 0.2$, —: berechnet mit PR-Näherung (Kap. 5.2.1.)).

Bei einem derartigen Übergang entsteht eine Anomalie in der Wärmekapazität. Hierbei handelt es sich jedoch um keinen Ordnungs-Unordnungs-Übergang, denn der Nahordnungsparameter verändert sich kontinuierlich mit der Temperatur /5.6/. Der Temperaturverlauf der Wärmekapazität ähnelt eher dem eines Schottky-Übergangs von "Zwei-Niveau"-Systemen.

Zum Vergleich mit den MC-Resultaten wurde die Wärmekapazität $C_{H,D}^C$ des gleichen Gittergases in der PR-Näherung (Kap. 5.2.1.) berechnet, und zwar unter Benutzung der Gleichung (5.8). Die Berechnung des Integrals erfolgte numerisch mit Hilfe der Simpson-Regel. Wie Abb. 5.6 zeigt, stimmen die MC-Ergebnisse und die der PR-Näherung bei hohen Temperaturen für beide Konzentrationen gut überein. Bei niedrigen Temperaturen findet man jedoch für $x = 0.7$ größere Unterschiede. Diese sind wahrscheinlich dadurch bedingt, daß die PR-Näherung Korrelationen in der Platzbesetzung vernachlässigt, die bei niedrigen Temperaturen und hohen Konzentrationen zunehmend an Bedeutung gewinnen /5.2/.

Die berechnete Wärmekapazität $C_{H,D}^C$ des vorgestellten Gittergasmodells weist oberhalb von $kT/V_3 \approx 0.4 - 0.5$ eine ähnliche Temperaturabnahme auf wie der in Kap. 4.2.3. experimentell gefundene Exzeß-Anteil C_D^E im Wärmekapazitätsbeitrag der D-Atome in der α -Phase von V-D-Legierungen. Das Gittergasmodell ist also wiederum in der Lage, wesentliche Züge der experimentellen Resultate zu beschreiben. Die berechneten Werte sind jedoch zu klein, wie ein Vergleich zwischen Abb. 5.6 und den in Kap. 4.2.3. angegebenen Daten für C_D^E (exp.) zeigt ($VD_{.2} : C_D^E$ (exp.) ≈ 0.78 R bei 120 °C bis ≈ 0.5 R bei 240 °C, $VD_{.72} : C_D^E$ (exp.) ≈ 1.13 R bei 20 °C bis ≈ 0.71 R bei 240 °C). Die Unterschiede sind für die Konzentration $x_D = 0.2$ besonders drastisch.

Nach Berechnungen von Kuji, Oates /1.13/ können es H(D)-Atome (auf Tetraederzwischengitterplätzen in k.r.z. Metallen) bis zur maximalen Konzentration $x_{H,D} = 0.75$ vermeiden, Plätze zu besetzen, die näher als die 7.-nächsten Nachbarplätze um einen besetzten Platz liegen. Das ist ein Hinweis darauf, daß eine bessere quantitative Beschreibung der beobachteten Exzeß-Wärmekapazität C_D^E anhand von Gittergasmodellen nur dann möglich ist - und zwar gerade bei kleinen Konzentrationen - wenn auch D-D-Wechselwirkungen zwischen weiter entfernten Nachbaratomen als den drittnächsten Nachbarn berücksichtigt werden. Mehr Wechselwirkungen bedeuten eine höhere Gittergasenergie und ergeben damit wahrscheinlich eine größere Wärmekapazität bei temperaturinduzierten Konfigurationsveränderungen.

In der Tat zeigt eine Untersuchung von Futran et al. /1.11/, daß im V-H-System elastische Wechselwirkungen $\tilde{W}_{ab}$ größerer Reichweite existieren können, die je nach Abstand und Orientierung des beteiligten Atompaars anziehend oder abstoßend sind. Die Berechnungen /1.11/ erfolgten auf der Grundlage des Horner-Wagner-Modells /1.4, 1.5/ (Kap. 3.2.). $\tilde{W}_{ab}$ wurde bis zu den 40.-nächsten Nachbarn eines H-Atoms (T-Lagen in Vanadium) ermittelt.

Futran et al. /1.11/ befassen sich mit der Berechnung von Phasendiagrammen der Systeme Nb-H und Nb-V-H. Für die direkte elektronische Wechselwirkung U_{ab} wählen sie ein "hartes Kugel"-Potential, das bis zu den drittnächsten Nachbarn reicht. Wenn man der Darstellung in /1.11/ folgt, nehmen die Autoren den gleichen Blockierungsbereich auch für das System V-H an. Damit ergibt sich nach /1.11/ das in Tab. 5.1 dargestellte Bild für die Wechselwirkungen V_i zwischen einem H-Atom und seinen i-ten Nachbaratomen auf Tetraederzwischengitterplätzen in Vanadium.

Aufgrund der experimentellen Resultate (Abb. 5.3, 5.4) ist die Annahme einer unendlich starken Abstoßung zwischen einem H-Atom und seinen drittnächsten Nachbarn nicht gerechtfertigt. Trotzdem können die in Tab. 5.1 angegebenen Daten verwendet werden, den Einfluß weitreichenderer Wechselwirkungen auf die Wärmekapazität $C_{H,D}^C$ eines Gittergases zu untersuchen.

Um derartige Berechnungen durchzuführen, wurde die analytische PR-Näherung eingesetzt (Kap. 5.2.1., Gleichung (5.8)), da das zur Verfügung stehende MC-Programm nur für maximal fünf Wechselwirkungsparameter ausgelegt war. Man kann aber erwarten, daß die Resultate bei niedrigen Konzentrationen relativ zuverlässig sind.

Abb. 5.7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der konfigurationellen Wärmekapazität $C_{H,D}^C$ eines Gittergases (bei $x = 0.2, 0.7$), in dem die von Futran et al. /1.11/ berechneten Wechselwirkungen (Tab. 5.1) herrschen, im Vergleich zu den experimentell bestimmten Exzeß-Anteilen C_D^E in der Wärmekapazität der Legierungen VD_{.2} und VD_{.72} in der α -Phase (aus Abb. 4.20). Es wurde darauf verzichtet, eine endliche, abstoßende Wechselwirkung V_3

Tab. 5.1. Wechselwirkungen V_i zwischen einem H-Atom und seinem i-ten Nachbarn in Vanadium (T-Lagen im k.r.z.-Gitter mit Gitterparameter a) nach /1.11/ ($\vec{R}_i$ ist der Vektor zwischen einem zentralen H-Atom und seinem i-ten Nachbarn in kristallographischen Einheiten, n_i ist die Zahl der Nachbaratome).

$4 \vec{R}_i/a$	V_i/k (K)	n_i
110	∞	4
200	∞	2
121	∞	8
022	-385	4
130	-264.5	8
222	-126	8
312	96.3	16
004	330.2	4
400	-100	2
114	441	8
303	393	4
204	565	4
240	- 27.9	4
332	- 76	8
422	1.67	8
134	- 4.43	16
150	16.5	8
125	56.8	16
044	- 30.6	4
404	104.3	8
530	138.1	8
343	- 87.1	8
244	- 59.9	8
600	45.6	2
352	30.3	16
161	- 43.4	8
026	- 23.6	8
154	- 2.17	16
226	- 10.1	16

Fortführung von Tab. 5.1.

$4 \frac{\vec{R}_i}{a}$	V_i/k (K)	n_i
622	- 8.19	8
316	14.7	16
444	- 40.1	8
170	- 44.9	8
534	- 14.5	16
550	58.5	4
604	- 2.21	4
640	69.3	4
712	- 16.9	16
336	16.4	8
525	33.7	8
426	43.9	8
462	- 14.7	8
307	- 1.01	8
372	- 8.92	16
165	12.9	16
008	- 15.2	4
800	- 38.6	2

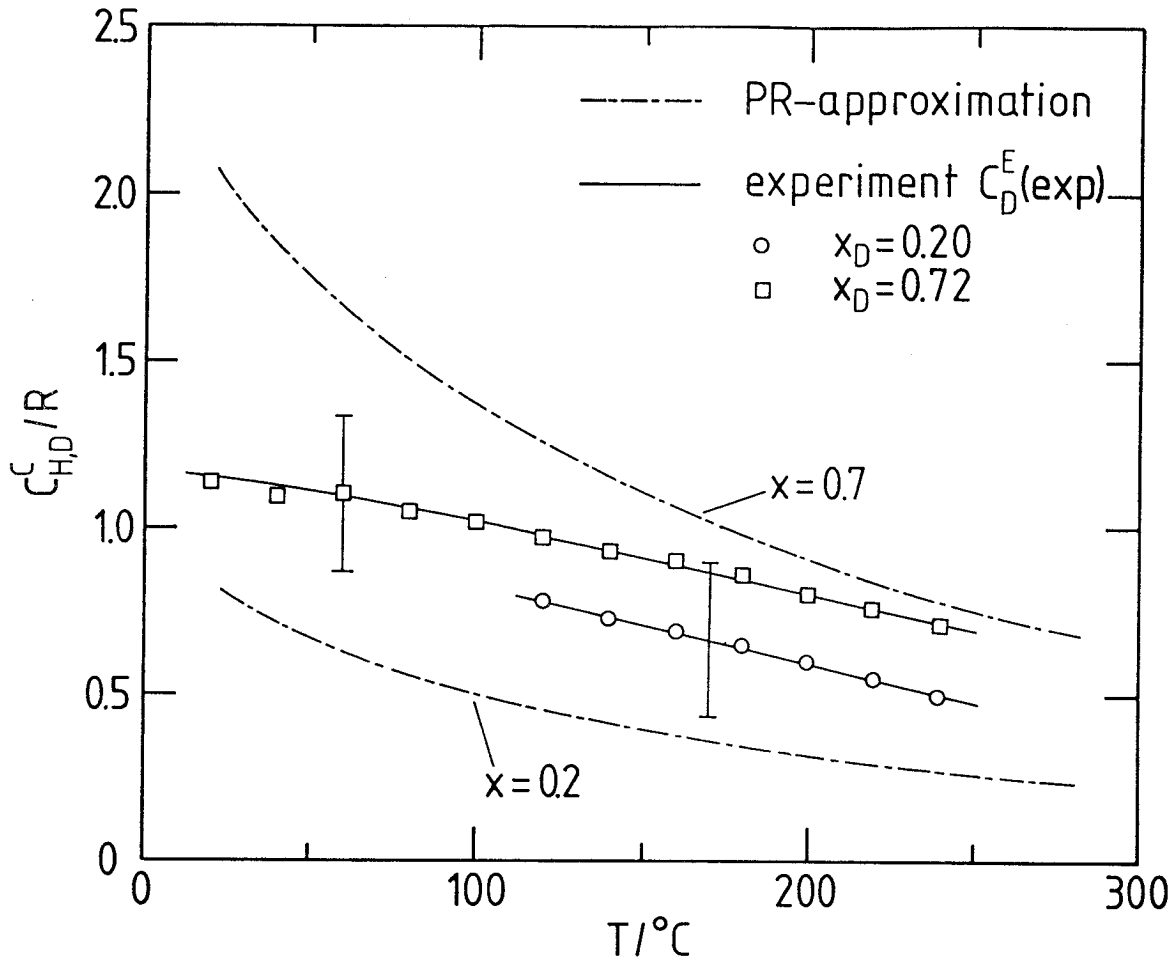


Abb. 5.7. Temperaturabhängigkeit der konfigurationellen Wärmekapazität $C_{H,D}^C$ (R bezogen auf ein Mol H,D) eines Gittergases (H,D auf T-Lagen in k.r.z. Metallen) mit $V_1 = V_2 = V_3 \gg kT$ und V_i ($i > 3$) aus /1.11/ (H in Vanadium) im Vergleich zu $C_D^E(\text{exp.})$ in der α -Phase von $\text{VD}_{.2}$ und $\text{VD}_{.72}$ (---: mit der PR-Näherung für $x = 0.2, 0.7$ berechnet, $\square$: $C_D^E(\text{exp.})$ für $\text{VD}_{.72}$, $\circ$: $C_D^E(\text{exp.})$ für $\text{VD}_{.2}$).

zu berücksichtigen. In der PR-Näherung setzt sich die gesamte konfigurationelle Wärmekapazität aus einer Summe von Termen zusammen, die jeweils nur einen Wechselwirkungsparameter enthalten (siehe (5.7) und (5.8)). Der Beitrag eines endlichen V_3 kann daher aus Abb. 5.6 entnommen werden.

Aus Abb. 5.7 ist ersichtlich, daß die Berücksichtigung der elastischen Wechselwirkungen, die über die drittnächsten Nachbarn eines H(D)-Atoms hinausgehen, zu einer erheblichen Vergrößerung von $C_{H,D}^C$ führt (siehe Werte in Abb. 5.7 im Vergleich zu Abb. 5.6). Auf den ersten Blick liegt eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den berechneten Werten vor, wenn man sowohl die Fehler in C_D^E (exp.) als auch die Näherungen in Betracht zieht, die in die theoretischen Berechnungen eingehen: der Temperaturverlauf der experimentellen Daten wird gut beschrieben, die experimentellen und berechneten Werte unterscheiden sich maximal nur um einen Faktor von etwa 2, bei Berücksichtigung einer endlich starken Wechselwirkung V_3 wird die für $x = 0.2$ berechnete Kurve noch näher an die experimentelle Kurve heranrücken (um ca. 0.05 - 0.1 R (siehe Abb. 5.6)).

Man muß jedoch folgende Punkte bedenken:

- a) Die PR-Näherung ergibt wahrscheinlich nur bei kleinen Konzentrationen relativ zuverlässige Werte für die Wärmekapazität. Bei hohen Konzentrationen können die Werte hingegen bedeutend kleiner sein als die, welche für das gleiche wechselwirkende Gittergas aus MC-Rechnungen folgen /5.2/ (siehe auch Abb. 5.6). Eine Verwendung der von Futran et al. /1.11/ berechneten Wechselwirkungsenergien in MC-Rechnungen wird daher wahrscheinlich bei hohen Konzentrationen erheblich größere Wärmekapazitäten ergeben als die in Abb. 5.7 dargestellten Resultate der PR-Näherung (besonders bei tiefen Temperaturen). Abb. 5.6 zeigt z.B., daß man für die Konzentration $x = 0.7$ bei Berücksichtigung nur einer Wechselwirkung V_3 schon Wärmekapazitätsbeiträge erhalten kann, die nur um den Faktor 2 bis 3 kleiner sind als die experimentellen Resultate für $x_D = 0.72$ (bei $V_3 \approx 65$ meV).
- b) Das von Futran et al. /1.11/ zur Berechnung der Wechselwirkungsenergien benutzte Horner-Wagner-Modell /1.4, 1.5/ setzt voraus, daß die Wechselwirkungskräfte zwischen den Metallionen und den Metallionen und Protonen konzentrationsunabhängig sind - daher werden die elasti-

schen Wechselwirkungen $\tilde{W}_{ab}$ nicht vom Wasserstoffgehalt beeinflusst. Darüberhinaus werden allein Paarwechselwirkungen zwischen den H-Atomen berücksichtigt. Somit gilt dieser Ansatz im Prinzip nur für verdünnte Lösungen /3.17/.

Zwei Effekte können jedoch die Wechselwirkungskräfte (M-M, H-M) verändern: a) die Ausdehnung des Gitters bei der Lösung von H-Atomen hat die Tendenz, die Kraftkonstanten aufzuweichen, b) Wasserstoffatome können die Bandstruktur des Metalls durch Hinzufügung neuer elektronischer Zustände verändern und einen Teil ihrer Elektronen in das Leitungsband abgeben. Damit beeinflussen sie die Abschirmung der Metallionen und Protonen und modifizieren insgesamt die Wechselwirkungskräfte.

Es ist also unwahrscheinlich, daß die Paarwechselwirkungen $\tilde{W}_{ab}$ nicht vom Wasserstoffgehalt beeinflusst werden. Theoretische Berechnungen von Oates und Stoneham /3.14/ zeigen z.B., daß die Werte von $\tilde{W}_{ab}$ sehr empfindlich von dem Wechselwirkungspotential zwischen den Metallionen und Protonen abhängen.

Oates und Stoneham /3.14/ gehen davon aus, daß die lokalen Relaxationen der Metallatome bei geringen H-Konzentrationen verschieden sind von denen bei hohen Konzentrationen: sie verändern sich in der Weise, daß die elastischen Wechselwirkungsenergien $\tilde{W}_{ab}$ (deren Ursache sind die lokalen Relaxationen) abnehmen, wenn das Untergitter der Zwischengitterplätze mit H-Atomen aufgefüllt wird. Dies ist ein weiterer Hinweis, daß man nicht mit konzentrationsunabhängigen Werten $\tilde{W}_{ab}$ rechnen kann. Nach /3.14/ kann sich zudem die gesamte Wechselwirkungsenergie von H-Clustern von der Summe alleiniger Paarwechselwirkungsenergien innerhalb des Clusters unterscheiden, d.h. auch "Viel-Teilchen-Effekte" spielen eine Rolle. Die Annahme reiner Paarwechselwirkungen ist wahrscheinlich nicht gerechtfertigt (siehe auch Diskussion in /5.7/).

- c) Aufgrund der experimentellen Befunde in Kap. 4.2.3. und 4.2.4. hängt die Größe des gesamten Wärmekapazitätsbeitrages der D-Atome in der α -Phase von V-D-Legierungen nur wenig von der Konzentration ab. Somit unterscheiden sich auch die Exzeß-Anteile C_D^E nicht drastisch voneinander (siehe z.B. Abb. 5.7).

Dieser Befund c) und die obigen Überlegungen a) und b) deuten an, daß die elastischen Wechselwirkungen zwischen H(D)-Atomen - wenn diese mit für die Exzeß-Wärmekapazität verantwortlich sind - bei hohen H(D)-Konzentrationen anders sein werden als bei niedrigen Konzentrationen. Bei geringem Wasserstoffgehalt können die von Futran et al. /1.11/ berechneten Werte verwendet werden (siehe Abb. 5.7 für $x = 0.2$), während bei hohen Konzentrationen wahrscheinlich davon abweichende Wechselwirkungen existieren.

Um diese Möglichkeit in einem Beispiel zu untersuchen, wurde ein abstoßendes Wechselwirkungspotential zwischen den H(D)-Atomen gewählt, das einem Born-Mayer-Potential ähnlich ist. Die erste Annahme war eine unendliche starke, abstoßende Wechselwirkung V_1 . Zur Bestimmung der Ortsabhängigkeit des Potentials bei größeren Entfernungen wurde als beliebige Wahl $V_2 = 4 \cdot V_3$ gesetzt. Da man die Abstände zwischen diesen Nachbaratomen kennt, erhält man schließlich:

$$V_i = \begin{cases} \infty & (i = 1) \\ V_3 \exp(-3.084 \cdot (d_i - \sqrt{6})) & (i > 1) \end{cases} \quad (5.16)$$

d_i ist der Abstand zwischen einem H(D)-Atom und seinem i -ten Nachbarn in kristallographischen Einheiten, d.h. $(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$.

Abb. 5.8 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität C_D^C eines Gittergases (für $x = 0.7$) mit den in (5.16) angegebenen Wechselwirkungen zwischen den H(D)-Atomen. Die Resultate stammen aus MC-Rechnungen in der kanonischen Gesamtheit, wobei nur Wechselwirkungen V_i (5.16) bis zu den 5.-nächsten Nachbarn eines Atoms ($i \leq 5$) berücksichtigt wurden (Begrenzung durch das verwendete Programm).

Es wird deutlich, daß die Hinzunahme einiger weniger Wechselwirkungen, die über die drittnächsten Nachbarn hinausgehen, zu einer erheblichen Vergrößerung von C_D^C (bei $x = 0.7$) führt (siehe Vergleich zwischen Abb. 5.6 und 5.8). Entsprechende Berechnungen für ein Gittergas mit der Konzentration $x = 0.2$ ergaben kaum größere Werte als die in Abb. 5.6 angegebenen Resultate (nur endliche Wechselwirkung V_3). Die in Abb. 5.8 dar-

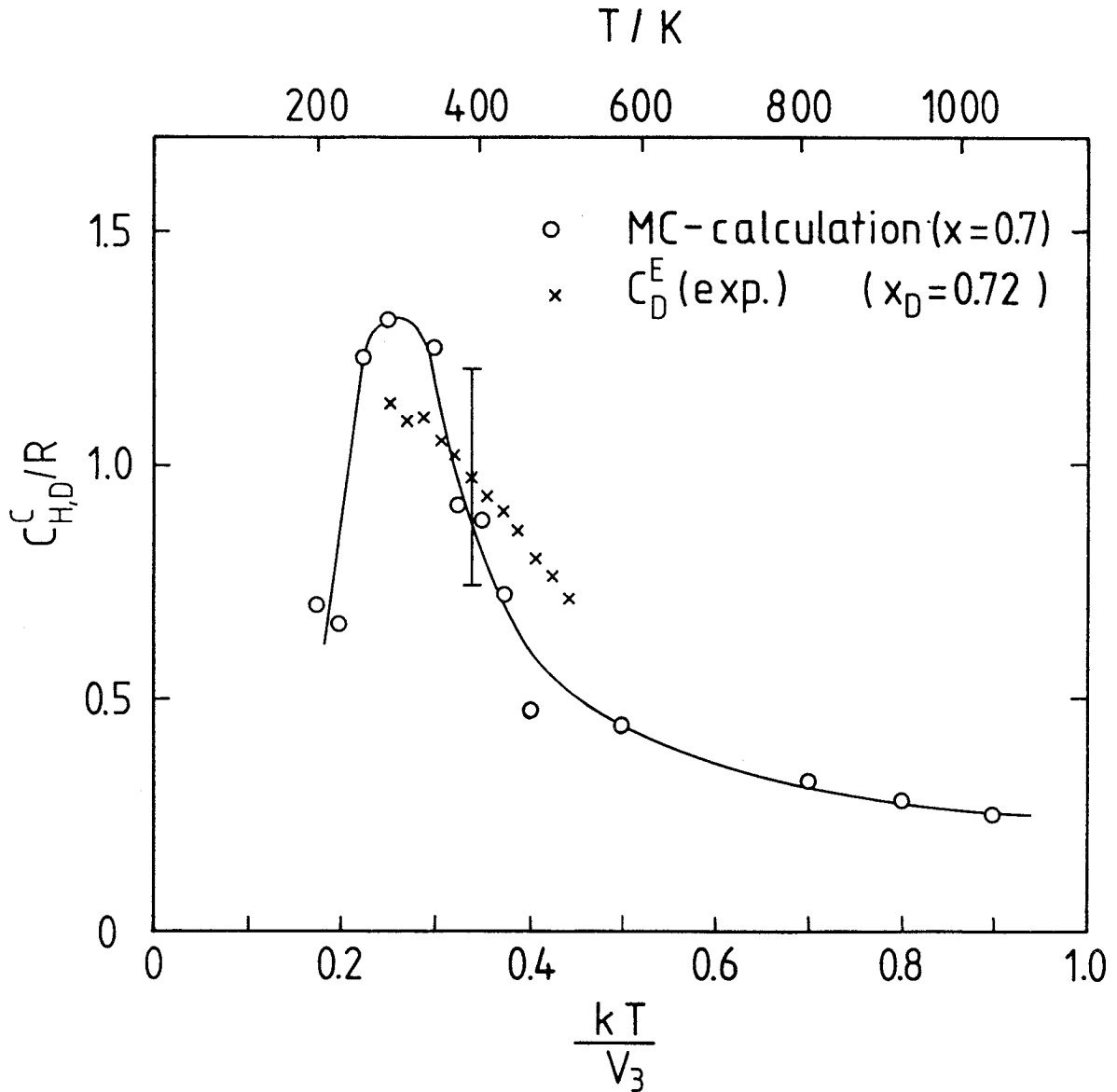


Abb. 5.8. Temperaturabhängigkeit der konfigurationellen Wärmekapazität $C_{H,D}^C$ (R bezogen auf ein Mol H,D) eines Gittergases (H,D auf T-Lagen in k.r.z. Metallen) mit $V_1 \gg kT$ und V_i ($1 < i \leq 5$) in Form eines Born-Mayer-Potentials im Vergleich zu C_D^E (exp.) in der α -Phase von $VD_{0.72}$ (o: MC-Berechnungen, x: experimentell bestimmt).

gestellte Wärmekapazitätsanomalie entspricht natürlich nicht mehr der des einfachen Übergangs von einer Blockierung, die alle Nachbarplätze einschließlich der drittnächsten erfaßt, in eine Blockierung, die nur noch Plätze bis zu den zweitnächsten Nachbarn erfaßt. Die Verhältnisse sind erst vergleichbar für den Teil der $C_{H,D}^C$ -Kurve (Abb. 5.8), wo die Wechselwirkungen V_i/kT (mit $i > 3$) gegen Null gehen, d.h. bei höheren Temperaturen.

In Abb. 5.8 ist der experimentell bestimmte Exzeß-Anteil C_D^E in der Wärmekapazität der Probe VD_{.72} (aus Abb. 4.20) mit eingetragen worden. Eine halbwegs zufriedenstellende quantitative und qualitative Übereinstimmung erzielt man, wenn für die Wechselwirkungsenergie V_3 ein Wert von etwa 100 meV gewählt wird. Damit ergibt sich die im oberen Teil der Abb. 5.8 dargestellte Temperaturskala.

Der Vergleich in Abb. 5.8 soll nur als eine Illustration angesehen werden. Es ist klar, daß die verschiedensten D-D-Wechselwirkungspotentiale zu Wärmekapazitäten führen können, deren Größe vergleichbar ist mit den experimentellen Werten. Er soll aber demonstrieren, daß man zur Beschreibung der Exzeß-Wärmekapazität anhand von Gittergasmodellen bei hohen Konzentrationen wahrscheinlich andere Wechselwirkungsenergien verwenden muß als die von Futran et al. /1.11/ berechneten Werte. Der Einfluß von "Viel-Teilchen"-Wechselwirkungen auf die Wärmekapazität eines Gittergases konnte in dieser Arbeit nicht untersucht werden.

Damit kann mit folgendem Fazit abgeschlossen werden: Das in Kap. 5.3.1. vorgestellte Gittergasmodell ist in der Lage, den Temperaturverlauf der experimentell bestimmten Exzeß-Anteile C_D^E im Wärmekapazitätsbeitrag der D-Atome in der α -Phase qualitativ zu beschreiben. Eine bessere quantitative Beschreibung ist nur bei Berücksichtigung von Wechselwirkungen möglich, die über die drittnächsten Nachbarn eines D-Atoms hinausgehen. Die Analyse deutet an, daß sich diese wahrscheinlich wesentlich mit dem D-Gehalt verändern können.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden thermodynamische Eigenschaften der Systeme V-H und V-D anhand von Gittergasmodellen diskutiert. Die Diskussionsgrundlage bilden die Lösungswärme $\Delta \bar{H}_{H,D}$ und die Lösungsentropie $\Delta \bar{S}_{H,D}$ von H und D in der α -Phase beider Systeme und die Wärmekapazität von V-H(D)-Legierungen in der α -Phase und β -Phase. Aus der experimentell bestimmten Konzentrationsabhängigkeit der partiellen molaren Exzeß-Größen, $\bar{H}_{H,D}^E$ und $\bar{S}_{H,D}^E$, und dem experimentell bestimmten Beitrag der H(D)-Atome, $C_{H,D}$, zur Wärmekapazität einer Reihe von V-H(D)-Legierungen konnten H-H(D-D)-Wechselwirkungen in den Legierungen V-H und V-D ermittelt werden.

Folgende Ergebnisse wurden gefunden:

- 1) Die relativen partiellen molaren Lösungsenthalpien und -entropien für unendliche Verdünnung (α -Phase) ($\Delta \bar{H}_H^0 = -30.2 \text{ kJ/mol}_H$, $\Delta \bar{S}_H^0 = -72.7 \text{ J/(mol}_H \text{ K)}$, $\Delta \bar{H}_D^0 = -31.6 \text{ kJ/mol}_D$, $\Delta \bar{S}_D^0 = -75.1 \text{ J/(mol}_H \text{ K)}$) stehen in gutem Einklang mit Literaturwerten.
- 2) Die Konzentrationsabhängigkeit der Exzeß-Enthalpien $\bar{H}_{H,D}^E$ und -Entropien $\bar{S}_{H,D}^E$ ist in der α -Phase der Systeme V-H und V-D annähernd gleich.
- 3) $\bar{H}_{H,D}^E$ nimmt bei geringen Konzentrationen mit wachsendem H(D)-Gehalt ab ($\delta \Delta \bar{H}_H^E / \delta x_H = -21.3 \text{ kJ/mol}_H$ und $\delta \Delta \bar{H}_D^E / \delta x_D = -20.7 \text{ kJ/mol}_D$ für $0 \leq x_{H,D} \leq 0.2$ pro Einheitsverhältnis $x_{H,D} = 1$). Die Abnahme ist hauptsächlich auf indirekte elastische Bildkraftwechselwirkungen zurückzuführen.

Bei höheren Konzentrationen (ab $x_{H,D} \approx 0.4$) erfolgt eine starke Zunahme mit steigender Konzentration. Dafür sind bedeutende positive Beiträge konfigurationellen Ursprungs verantwortlich.

- 4) Die mit zunehmender Konzentration abnehmende Exzeß-Entropie $\bar{S}_{H,D}^E$ weist auf starke Unterschiede zwischen den realen Lösungen von H und D in

Vanadium (α -Phase) und idealen Zwischengitterlösungen hin. Aufgrund der Abschätzung nicht-konfigurationeller Anteile in $\bar{S}_D^E$ sind diese im wesentlichen konfigurationellen Ursprungs.

- 5) Der Konzentrationsverlauf der konfigurationellen Anteile in $\bar{H}_{H,D}^E$ und $\bar{S}_{H,D}^E$ kann auf Wechselwirkungen zwischen den H(D)-Atomen zurückgeführt werden. Folgendes Gittergasmodell bietet eine qualitative Erklärung: die in Vanadium auf Tetraederzwischengitterplätzen gelösten H(D)-Atome blockieren die nächsten und zweitnächsten Nachbarplätze; demgegenüber besteht eine endliche abstoßende Wechselwirkung zu den drittnächsten Nachbaratomen. Die Modellvorstellung wurde im Rahmen von Monte-Carlo-Rechnungen überprüft.
- 6) In der α -Phase ist der Wärmekapazitätsbeitrag C_D der D-Atome nur wenig konzentrations- und temperaturabhängig. Nach Abtrennung der Beiträge der akustischen und optischen Phononen und der freien Elektronen bleibt ein allmählich mit der Temperatur abnehmender Exzeß-Beitrag C_D^E übrig (0.78 R bis 0.5 R für $120 \leq T \leq 240$ °C in VD_{.2}, 1.13 R bis 0.71 R für $20 \leq T \leq 240$ °C in VD_{.72}). Der Temperaturverlauf läßt sich qualitativ mit dem unter 5) dargestellten Modell beschreiben. Für eine bessere quantitative Beschreibung von C_D^E müssen Wechselwirkungen berücksichtigt werden, die über die drittnächsten Nachbarn hinausgehen. Aufgrund der Analyse verändern sich diese wahrscheinlich wesentlich mit dem H(D)-Gehalt.
- 7) Der Wärmekapazitätsbeitrag der H(D)-Atome in der β -Phase ist bei Temperaturen unterhalb von etwa 0 °C hauptsächlich auf den Beitrag der lokalen optischen Moden zurückzuführen. Bei Annäherung an die Phasenübergänge treten oberhalb von etwa 0 °C Exzeß-Anteile auf, deren Ursache Anregungen der H(D)-Atome aus O_{z1} -Lagen in O_{z2} -Lagen und auch in T-Lagen sind.

Anhang

A.1. Tabelle der experimentellen Daten der Isothermenmessungen

Tab. A.1.1: Gemessene Druck-Konzentrationswerte in der α -Phase des Systems V-H (Isothermentemperatur in $^{\circ}\text{C}$, H-Konzentration in %, H_2 -Druck in mbar)

TEMP. : 200. CELSIUS

H-KONZ. [%]	H2-DRUCK [MBAR]
6.05	0.5675E+00
7.74	0.7948E+00
8.41	0.8953E+00
12.75	0.1494E+01
15.88	0.1979E+01
21.27	0.2585E+01
21.95	0.2697E+01
26.71	0.3281E+01
32.20	0.4142E+01
32.87	0.4212E+01
36.68	0.4972E+01
37.41	0.5283E+01
40.34	0.6545E+01
44.98	0.9624E+01
47.08	0.1256E+02
47.08	0.1237E+02
49.81	0.1766E+02
58.46	0.8159E+02
62.65	0.2130E+03
65.29	0.3973E+03
66.85	0.6487E+03
66.91	0.6672E+03
67.13	0.6619E+03
68.17	0.9092E+03
68.57	0.1013E+04
69.54	0.1361E+04
70.14	0.1551E+04
71.01	0.2093E+04
71.05	0.2091E+04
71.67	0.2400E+04

TEMP. : 250. CELSIUS

H-KONZ. [%]	H2-DRUCK [MBAR]
2.96	0.7500E+00
4.33	0.1478E+01
4.86	0.1705E+01
5.96	0.2481E+01
7.61	0.3552E+01
8.25	0.4143E+01
12.47	0.7170E+01
15.51	0.9559E+01
20.74	0.1340E+02
21.41	0.1400E+02
26.02	0.1759E+02
31.29	0.2280E+02
31.94	0.2349E+02
35.51	0.2897E+02
36.21	0.2994E+02
38.91	0.3622E+02
43.00	0.5060E+02
44.74	0.6088E+02
44.77	0.6017E+02
46.99	0.7601E+02
53.55	0.1843E+03
57.13	0.3305E+03
59.58	0.5221E+03
59.63	0.5201E+03
61.28	0.7752E+03
61.37	0.7932E+03
62.72	0.1038E+04
63.30	0.1140E+04
64.41	0.1491E+04
65.10	0.1683E+04
67.03	0.2540E+04

Fortführung von Tab. A.1.1

TEMP. : 300. CELSIUS

H-KONZ. [%]	H2-DRUCK [MBAR]
2.05	0.1297E+01
2.88	0.2518E+01
4.17	0.4823E+01
4.67	0.5710E+01
5.69	0.8187E+01
7.22	0.1180E+02
7.78	0.1401E+02
11.64	0.2478E+02
14.37	0.3344E+02
19.07	0.4867E+02
19.65	0.5082E+02
23.76	0.6515E+02
23.76	0.6517E+02
28.41	0.8337E+02
28.95	0.8637E+02
31.91	0.1047E+03
32.59	0.1062E+03
34.83	0.1223E+03
38.16	0.1528E+03
39.50	0.1716E+03
41.32	0.1962E+03
46.75	0.3300E+03
50.02	0.4851E+03
50.19	0.4809E+03
52.68	0.6757E+03
52.69	0.6739E+03
54.59	0.9285E+03
54.77	0.9448E+03
56.29	0.1191E+04
58.34	0.1642E+04
59.19	0.1834E+04
61.53	0.2697E+04

TEMP. : 350. CELSIUS

H-KONZ. [%]	H2-DRUCK [MBAR]
1.95	0.3369E+01
2.70	0.6343E+01
3.84	0.1202E+02
4.28	0.1406E+02
5.13	0.2008E+02
6.41	0.2901E+02
6.87	0.3355E+02
9.99	0.6012E+02
12.13	0.8152E+02
15.77	0.1196E+03
16.26	0.1236E+03
19.38	0.1590E+03
22.86	0.2026E+03
23.33	0.2072E+03
25.51	0.2421E+03
26.12	0.2452E+03
27.86	0.2722E+03
30.46	0.3187E+03
31.55	0.3434E+03
33.00	0.3762E+03
34.32	0.4114E+03
37.82	0.5248E+03
37.90	0.5233E+03
39.31	0.5804E+03
41.18	0.6798E+03
44.18	0.8645E+03
46.45	0.1116E+04
46.75	0.1130E+04
48.49	0.1375E+04
51.11	0.1820E+04
52.08	0.2013E+04
55.04	0.2876E+04

Fortführung von Tab. A.1.1

TEMP. : 400. CELSIUS

H-KONZ. [%]	H2-DRUCK [MBAR]
1.79	0.6891E+01
2.42	0.1248E+02
3.34	0.2292E+02
3.71	0.2653E+02
4.35	0.3714E+02
5.36	0.5219E+02
5.66	0.6019E+02
7.97	0.1045E+03
9.44	0.1407E+03
11.93	0.2040E+03
12.26	0.2115E+03
14.33	0.2701E+03
16.62	0.3398E+03
16.92	0.3483E+03
18.42	0.3982E+03
18.81	0.4063E+03
19.99	0.4457E+03
20.00	0.4458E+03
21.83	0.5094E+03
22.58	0.5417E+03
23.61	0.5841E+03
24.85	0.6216E+03
27.48	0.7557E+03
29.06	0.8097E+03
30.56	0.9184E+03
33.73	0.1101E+04
36.37	0.1349E+04
36.72	0.1362E+04
38.94	0.1601E+04
42.08	0.2042E+04
43.31	0.2231E+04
45.75	0.2776E+04
47.15	0.3087E+04

TEMP. : 450. CELSIUS

H-KONZ. [%]	H2-DRUCK [MBAR]
1.58	0.1156E+02
2.08	0.2006E+02
2.80	0.3503E+02
3.09	0.4035E+02
3.56	0.5502E+02
4.31	0.7566E+02
4.53	0.8572E+02
6.15	0.1455E+03
7.15	0.1927E+03
8.78	0.2754E+03
9.05	0.2843E+03
10.35	0.3607E+03
11.80	0.4497E+03
11.98	0.4610E+03
12.96	0.5230E+03
13.18	0.5348E+03
13.88	0.5855E+03
13.92	0.5847E+03
15.08	0.6636E+03
15.58	0.7022E+03
17.03	0.8010E+03
18.79	0.9560E+03
19.81	0.1023E+04
21.04	0.1138E+04
23.42	0.1342E+04
25.69	0.1601E+04
26.12	0.1613E+04
28.02	0.1862E+04
31.47	0.2302E+04
32.90	0.2488E+04
37.54	0.3340E+04

Fortführung von Tab. A.1.1

TEMP. : 500. CELSIUS

H-KONZ. [%]	H2-DRUCK [MBAR]
1.37	0.1642E+02
1.76	0.2737E+02
2.31	0.4623E+02
2.56	0.5275E+02
2.88	0.7065E+02
2.89	0.7059E+02
3.46	0.9546E+02
3.60	0.1073E+03
4.80	0.1774E+03
5.48	0.2321E+03
6.62	0.3268E+03
6.82	0.3375E+03
7.69	0.4242E+03
8.69	0.5242E+03
8.76	0.5384E+03
9.46	0.6073E+03
9.57	0.6218E+03
10.01	0.6788E+03
10.06	0.6781E+03
12.09	0.9212E+03
13.12	0.1094E+04
13.89	0.1167E+04
14.65	0.1293E+04
16.24	0.1519E+04
17.65	0.1801E+04
18.12	0.1810E+04
19.37	0.2078E+04
22.10	0.2540E+04
23.28	0.2734E+04
26.00	0.3288E+04
27.63	0.3603E+04

TEMP. : 550. CELSIUS

H-KONZ. [%]	H2-DRUCK [MBAR]
1.18	0.2090E+02
1.49	0.3374E+02
1.92	0.5559E+02
2.13	0.6296E+02
2.36	0.8327E+02
2.83	0.1109E+03
2.92	0.1240E+03
3.84	0.2011E+03
4.33	0.2608E+03
5.17	0.3636E+03
5.33	0.3750E+03
5.94	0.4689E+03
6.66	0.5766E+03
6.69	0.5916E+03
7.24	0.6647E+03
7.29	0.6806E+03
7.59	0.7416E+03
9.03	0.1001E+04
9.68	0.1185E+04
10.28	0.1263E+04
10.77	0.1397E+04
11.86	0.1638E+04
12.69	0.1935E+04
13.10	0.1946E+04
13.89	0.2227E+04
15.83	0.2714E+04
16.74	0.2915E+04
18.66	0.3495E+04
19.96	0.3821E+04

Tab. A.1.2: Gemessene Druck-Konzentrationswerte in der α -Phase des Systems V-D (Isothermentemperatur in °C, D-Konzentration in %, D₂-Druck in mbar)

TEMP. : 150. CELSIUS

D-KONZ. [%]	D2-DRUCK [MBAR]
42.17	0.8016E+00
47.33	0.1442E+01
52.98	0.3456E+01
55.28	0.5442E+01
58.25	0.1102E+02
60.73	0.1908E+02
64.42	0.5359E+02
64.44	0.5325E+02
65.67	0.7908E+02
66.78	0.1124E+03
68.25	0.1877E+03
68.63	0.2173E+03
70.58	0.4520E+03
71.72	0.7190E+03
72.46	0.1052E+04
72.59	0.1080E+04
72.71	0.1128E+04
73.40	0.1604E+04
74.06	0.2143E+04

TEMP. : 175. CELSIUS

D-KONZ. [%]	D2-DRUCK [MBAR]
17.88	0.6979E+00
19.69	0.8435E+00
22.04	0.9159E+00
24.81	0.1013E+01
29.88	0.1289E+01
33.04	0.1416E+01
35.19	0.1618E+01
37.62	0.1869E+01
40.80	0.2350E+01
42.09	0.2561E+01
47.18	0.4572E+01
52.63	0.1042E+02
54.78	0.1549E+02
57.40	0.2806E+02
59.52	0.4344E+02
62.55	0.9166E+02
63.55	0.1223E+03
64.51	0.1590E+03
65.88	0.2371E+03
66.24	0.2673E+03
68.24	0.5033E+03
69.47	0.7716E+03
70.33	0.1105E+04
70.46	0.1134E+04
70.62	0.1181E+04
71.40	0.1660E+04
72.21	0.2202E+04

TEMP. : 200. CELSIUS

D-KONZ. [%]	D2-DRUCK [MBAR]
7.44	0.6832E+00
7.97	0.7106E+00
10.53	0.1067E+01
13.23	0.1435E+01
13.72	0.1442E+01
15.37	0.1646E+01
17.82	0.1962E+01
19.62	0.2249E+01
21.97	0.2499E+01
24.72	0.2765E+01
29.77	0.3516E+01
32.91	0.4115E+01
35.04	0.4684E+01
37.45	0.5363E+01
40.57	0.6959E+01
41.84	0.7563E+01
46.78	0.1274E+02
51.84	0.2650E+02
53.74	0.3661E+02
55.93	0.5801E+02
57.70	0.8072E+02
60.27	0.1385E+03
61.12	0.1726E+03
61.97	0.2118E+03
63.24	0.2927E+03
63.61	0.3230E+03
65.68	0.5599E+03
66.98	0.8293E+03
67.96	0.1164E+04
68.10	0.1192E+04
68.27	0.1240E+04
69.19	0.1721E+04
70.09	0.2266E+04

Fortführung von Tab. A.1.2

TEMP. : 225. CELSIUS

D-KONZ. [%]	D2-DRUCK [MBAR]
4.62	0.7399E+00
5.63	0.1036E+01
6.75	0.1337E+01
7.40	0.1593E+01
10.46	0.2524E+01
13.14	0.3391E+01
13.62	0.3517E+01
15.26	0.3987E+01
17.68	0.4738E+01
19.47	0.5374E+01
21.79	0.6082E+01
24.52	0.6900E+01
29.51	0.8817E+01
32.60	0.1046E+02
34.69	0.1185E+02
37.04	0.1380E+02
40.06	0.1744E+02
41.28	0.1906E+02
45.91	0.3049E+02
50.43	0.5549E+02
52.05	0.7143E+02
53.87	0.1005E+03
55.38	0.1286E+03
57.65	0.1933E+03
58.42	0.2291E+03
59.22	0.2710E+03
60.43	0.3526E+03
60.80	0.3834E+03
62.89	0.6217E+03
64.31	0.8913E+03
65.43	0.1226E+04
65.53	0.1256E+04
65.75	0.1302E+04
66.75	0.1786E+04
67.78	0.2334E+04

TEMP. : 250. CELSIUS

D-KONZ. [%]	D2-DRUCK [MBAR]
3.00	0.7304E+00
3.58	0.1061E+01
4.59	0.1519E+01
5.58	0.2141E+01
6.68	0.2836E+01
7.31	0.3352E+01
7.83	0.3649E+01
10.32	0.5318E+01
12.95	0.7290E+01
13.42	0.7620E+01
15.03	0.8738E+01
17.40	0.1055E+02
19.16	0.1189E+02
21.42	0.1381E+02
24.10	0.1563E+02
28.95	0.2040E+02
31.95	0.2383E+02
33.94	0.2745E+02
36.19	0.3126E+02
39.01	0.3905E+02
40.16	0.4227E+02
44.33	0.6322E+02
44.34	0.6302E+02
48.29	0.1001E+03
49.74	0.1196E+03
51.27	0.1550E+03
52.61	0.1868E+03
54.69	0.2556E+03
55.41	0.2930E+03
56.20	0.3355E+03
57.36	0.4190E+03
57.73	0.4500E+03
59.84	0.6899E+03
59.86	0.6896E+03
61.38	0.9595E+03
62.57	0.1295E+04
62.73	0.1325E+04
62.94	0.1371E+04
64.11	0.1856E+04
65.26	0.2406E+04

Fortführung von Tab. A.1.2

TEMP. : 300. CELSIUS

D-KONZ. [%]	D2-DRUCK [MBAR]
2.01	0.1257E+01
2.92	0.2533E+01
3.46	0.3521E+01
4.41	0.5326E+01
5.33	0.7417E+01
6.35	0.9812E+01
6.92	0.1162E+02
7.41	0.1256E+02
9.67	0.1910E+02
12.04	0.2642E+02
12.46	0.2789E+02
13.91	0.3238E+02
16.01	0.3981E+02
17.59	0.4498E+02
19.57	0.5267E+02
21.96	0.6056E+02
26.17	0.7867E+02
28.76	0.9081E+02
30.43	0.1010E+03
32.31	0.1131E+03
34.54	0.1331E+03
35.53	0.1397E+03
38.82	0.1794E+03
41.95	0.2344E+03
43.10	0.2602E+03
44.39	0.3015E+03
45.47	0.3392E+03
47.35	0.4133E+03
48.20	0.4485E+03
48.92	0.4929E+03
50.16	0.5766E+03
50.51	0.6085E+03
50.52	0.6080E+03
52.89	0.8469E+03
54.68	0.1115E+04
56.15	0.1451E+04
56.32	0.1480E+04
56.59	0.1526E+04
58.05	0.2013E+04
59.49	0.2567E+04

TEMP. : 350. CELSIUS

D-KONZ. [%]	D2-DRUCK [MBAR]
1.91	0.3404E+01
2.73	0.6646E+01
3.20	0.8979E+01
4.02	0.1354E+02
4.81	0.1859E+02
5.66	0.2457E+02
6.11	0.2896E+02
6.54	0.3123E+02
8.35	0.4729E+02
10.22	0.6543E+02
10.55	0.6884E+02
11.68	0.8009E+02
13.23	0.9943E+02
14.48	0.1115E+03
15.94	0.1306E+03
17.79	0.1502E+03
20.92	0.1913E+03
22.81	0.2184E+03
24.12	0.2361E+03
25.52	0.2591E+03
27.17	0.2914E+03
27.96	0.3028E+03
30.55	0.3574E+03
33.12	0.4255E+03
34.16	0.4539E+03
35.38	0.4975E+03
36.43	0.5359E+03
38.26	0.6123E+03
39.06	0.6492E+03
39.81	0.6939E+03
39.83	0.6923E+03
41.13	0.7775E+03
41.61	0.8065E+03
44.33	0.1042E+04
46.54	0.1305E+04
48.40	0.1637E+04
48.68	0.1665E+04
48.82	0.1714E+04
50.78	0.2199E+04
52.60	0.2752E+04

Fortführung von Tab. A.1.2

TEMP. : 400. CELSIUS

D-KONZ. [%]	D2-DRUCK [MBAR]
1.74	0.7077E+01
2.42	0.1329E+02
2.81	0.1757E+02
3.46	0.2590E+02
4.06	0.3483E+02
4.71	0.4529E+02
5.04	0.5256E+02
5.36	0.5697E+02
6.68	0.8398E+02
7.99	0.1142E+03
8.21	0.1202E+03
9.01	0.1387E+03
10.04	0.1696E+03
10.91	0.1901E+03
11.83	0.2208E+03
13.05	0.2544E+03
15.11	0.3192E+03
16.30	0.3616E+03
17.15	0.3893E+03
18.07	0.4230E+03
19.17	0.4677E+03
19.78	0.4835E+03
21.51	0.5569E+03
23.44	0.6400E+03
24.24	0.6740E+03
25.18	0.7244E+03
26.09	0.7663E+03
27.74	0.8483E+03
28.36	0.8887E+03
29.16	0.9319E+03
30.40	0.1020E+04
30.85	0.1050E+04
33.87	0.1282E+04
36.38	0.1543E+04
38.71	0.1869E+04
38.98	0.1898E+04
39.29	0.1944E+04
41.86	0.2422E+04
44.24	0.2973E+04

TEMP. : 450. CELSIUS

D-KONZ. [%]	D2-DRUCK [MBAR]
1.52	0.1186E+02
2.06	0.2127E+02
2.36	0.2755E+02
2.85	0.3948E+02
3.30	0.5190E+02
3.78	0.6623E+02
3.99	0.7609E+02
4.23	0.8240E+02
5.16	0.1183E+03
6.07	0.1576E+03
6.21	0.1654E+03
6.77	0.1894E+03
7.41	0.2293E+03
8.01	0.2559E+03
8.57	0.2949E+03
9.40	0.3377E+03
10.71	0.4195E+03
11.45	0.4722E+03
11.97	0.5075E+03
12.55	0.5493E+03
13.20	0.6043E+03
13.57	0.6256E+03
14.66	0.7152E+03
14.68	0.7133E+03
15.87	0.8137E+03
16.42	0.8537E+03
16.96	0.9138E+03
17.73	0.9589E+03
18.77	0.1056E+04
19.11	0.1103E+04
19.79	0.1149E+04
20.70	0.1246E+04
20.98	0.1280E+04
23.39	0.1529E+04
25.63	0.1799E+04
27.94	0.2129E+04
28.30	0.2157E+04
28.47	0.2206E+04
31.41	0.2684E+04
34.21	0.3233E+04

Fortführung von Tab. A.1.2

TEMP. : 500. CELSIUS

D-KONZ. [%]	D2-DRUCK [MBAR]
1.31	0.1682E+02
1.73	0.2899E+02
1.96	0.3695E+02
2.32	0.5164E+02
2.66	0.6685E+02
3.01	0.8400E+02
3.16	0.9534E+02
3.35	0.1030E+03
4.01	0.1453E+03
4.65	0.1910E+03
4.76	0.1997E+03
5.16	0.2274E+03
5.59	0.2726E+03
6.02	0.3034E+03
6.38	0.3471E+03
6.96	0.3961E+03
7.83	0.4886E+03
8.32	0.5479E+03
8.67	0.5870E+03
9.05	0.6338E+03
9.50	0.6938E+03
9.70	0.7188E+03
9.74	0.7187E+03
10.38	0.8195E+03
11.20	0.9275E+03
11.54	0.9730E+03
11.89	0.1038E+04
12.33	0.1091E+04
13.09	0.1195E+04
13.25	0.1246E+04
13.74	0.1298E+04
14.30	0.1404E+04
14.44	0.1441E+04
16.03	0.1711E+04
17.61	0.2000E+04
19.22	0.2350E+04
19.54	0.2380E+04
19.60	0.2432E+04
21.91	0.2929E+04
24.36	0.3495E+04

TEMP. : 550. CELSIUS

D-KONZ. [%]	D2-DRUCK [MBAR]
1.11	0.2139E+02
1.45	0.3565E+02
1.62	0.4487E+02
1.91	0.6154E+02
2.16	0.7879E+02
2.43	0.9806E+02
2.55	0.1104E+03
2.69	0.1192E+03
3.19	0.1656E+03
3.66	0.2157E+03
3.73	0.2253E+03
4.04	0.2553E+03
4.36	0.3036E+03
4.68	0.3371E+03
4.94	0.3839E+03
5.35	0.4372E+03
5.98	0.5363E+03
6.34	0.5995E+03
6.58	0.6413E+03
6.84	0.6912E+03
7.15	0.7552E+03
7.29	0.7817E+03
7.73	0.8892E+03
8.31	0.1004E+04
8.57	0.1052E+04
8.77	0.1121E+04
9.12	0.1178E+04
9.56	0.1289E+04
9.68	0.1342E+04
10.07	0.1397E+04
10.46	0.1508E+04
10.49	0.1548E+04
11.55	0.1834E+04
12.64	0.2137E+04
13.65	0.2505E+04
13.90	0.2591E+04
13.96	0.2535E+04
15.47	0.3111E+04
17.19	0.3701E+04

A.2. Tabelle der Polynomkoeffizienten

Tab. A.2.1: Koeffizienten der Ausgleichspolynome 3. Grades in der H-Konzentration für $\Delta\mu_H^O + \mu_H^E$ in der α -Phase des Systems V-H: $\Delta\mu_H^O + \mu_H^E = A0 + A1 \cdot x_H + A2 \cdot x_H^2 + A3 \cdot x_H^3$ ($\Delta\mu_H^O + \mu_H^E$ in kJ/mol, x_H in %)

Temp. [Cels.]	A0	A1	A2	A3	x-Bereich [%]
200.	0.4189085E+01	-0.1439190E+00	-0.1050482E-02	0.5781592E-04	0 - 73
250.	0.7788529E+01	-0.1403677E+00	-0.7005191E-03	0.5301285E-04	0 - 68
300.	0.1147219E+02	-0.1390361E+00	-0.3101945E-03	0.4739629E-04	0 - 63
350.	0.1516404E+02	-0.1393689E+00	0.1693120E-03	0.3973999E-04	0 - 55
400.	0.1883237E+02	-0.1385307E+00	0.6369144E-03	0.3059170E-04	0 - 48
450.	0.2247864E+02	-0.1409284E+00	0.1500464E-02	0.1046848E-04	0 - 38
500.	0.2605651E+02	-0.1423672E+00	0.3032138E-02	-0.4186972E-04	0 - 28
550.	0.2954848E+02	-0.1545166E+00	0.8035189E-02	-0.2619769E-03	0 - 20

Tab. A.2.2: Koeffizienten der Ausgleichspolynome 3. Grades in der D-Konzentration für $\Delta\mu_D^0 + \mu_D^E$ in der α -Phase des Systems V-D: $\Delta\mu_D^0 + \mu_D^E = A_0 + A_1 \cdot x_D + A_2 \cdot x_D^2 + A_3 \cdot x_D^3$ ($\Delta\mu_D^0 + \mu_D^E$ in kJ/mol, x_D in %)

Temp. [Cels]	A0	A1	A2	A3	x-Bereich [%]
150.	-0.1161040E+02	0.5178348E+00	-0.1346463E-01	0.1361249E-03	40 — 75
175.	0.1544929E+01	-0.8966003E-01	-0.2603912E-02	0.7269060E-04	15 — 75
200.	0.3696627E+01	-0.1159308E+00	-0.1718653E-02	0.6514844E-04	0 — 73
225.	0.5783560E+01	-0.1354375E+00	-0.1028013E-02	0.5908955E-04	0 — 70
250.	0.7700579E+01	-0.1382812E+00	-0.7539731E-03	0.5607600E-04	0 — 68
300.	0.1145500E+02	-0.1314430E+00	-0.5183419E-03	0.5192213E-04	0 — 60
350.	0.1523598E+02	-0.1282696E+00	-0.2428348E-03	0.4740915E-04	0 — 53
400.	0.1901681E+02	-0.1317570E+00	0.3940556E-03	0.3720915E-04	0 — 45
450.	0.2274749E+02	-0.1334741E+00	0.1137398E-02	0.2111709E-04	0 — 35
500.	0.2641098E+02	-0.1361364E+00	0.2512398E-02	-0.1805238E-04	0 — 25
550.	0.3001944E+02	-0.1493248E+00	0.6624682E-02	-0.1668633E-03	0 — 18

Literaturverzeichnis

- 1.1 G. Alefeld, Phys. Stat. Sol. 32, 67 (1969).
- 1.2 C.K. Hall, M. Futran, J. Less-Common Met. 74, 237 (1980).
- 1.3 M. O'Keeffe, S.A. Steward, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 1278 (1972).
- 1.4 H. Wagner, H. Horner, Adv. Phys. 23, 587 (1974).
- 1.5 H. Horner, H. Wagner, J. Phys. C: Solid State Phys. 7, 3305 (1974).
- 1.6 A.C. Switendick, Z. Phys. Chem. N.F. 117, 89 (1979).
- 1.7 V.G. Vaks, N.E. Zein, V.G. Orlov, V.I. Zinenko, J. Less-Common Met. 101, 493 (1984).
- 1.8 D.G. Westlake, J. Less-Common Met. 91, 1 (1983).
- 1.9 G. Boureau, J. Phys. Chem. Solids 42, 743 (1981).
- 1.10 G. Alefeld, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 746 (1972).
- 1.11 M. Futran, S.G. Coats, C.K. Hall, D.O. Welch, J. Chem. Phys. 77, 6223 (1982).
- 1.12 M. Sotzek, H. Siebler, H. Wipf, U. Leuthäuser, J. Less-Common Met. 104, 21 (1984).
- 1.13 T. Kuji, W.A. Oates, J. Less-Common Met. 102, 251 (1984).
- 1.14 E. Wicke, H. Brodowsky in: Hydrogen in Metals II, Editors: G. Alefeld, J. Völkl, Topics in Applied Physics, Vol. 29, Springer, Berlin (1978).
- 1.15 S.W. Stafford, R.B. McLellan, Acta Metallurgica 22, 1147 (1974).
- 1.16 S.W. Stafford, R.B. McLellan, Acta Metallurgica 22, 1391 (1974).

- 2.1 T. Schober, H. Wenzl in: Hydrogen in Metals II, Editors: G. Alefeld, J. Völkl, Topics in Applied Physics, Vol. 29, Springer, Berlin (1978).
- 2.2 Y. Fukai, Jpn. J. Appl. Phys. 22, 207 (1983).
- 2.3 I.R. Entin, V.A. Somenkov, S.Sh. Shil'shtein, Sov. Phys. Solid State 16, 1569 (1975).
- 2.4 H. Wenzl, P. Mecking, M.E. Prieto, Ann. Chim. Fr. 7, 517 (1982).
- 2.5 T. Schober in: Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals, Editors: P. Jena, C.B. Satterthwaite, Plenum Publishing Corporation (1983).
- 2.6 H. Peisl in: Hydrogen in Metals I, Editors: G. Alefeld, J. Völkl, Topics in Applied Physics, Vol. 28, Springer, Berlin (1978).
- 2.7 H. Sugimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 53, 2592 (1984).
- 2.8 Y. Fukai, S. Kazama, Acta Metallurgica, 25, 59 (1977).
- 2.9 T. Schober: Wasserstoff in Niob, Tantal und Vanadium: Strukturen, Phasendiagramme und Morphologien, erschienen als spezieller Bericht der KFA-Jülich, Nr. JÜL-Spez-17 (1978).
- 2.10 G. Bambakidis, R.L. Tober, J. Less-Common Met. 88, 35 (1982).
- 2.11 H. Asano, Y. Abe, M. Hirabayashi, Acta Metallurgica 24, 95 (1976).
- 3.1 T.L. Hill, An Introduction to Statistical Thermodynamics, Addison - Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, USA (1960).
- 3.2 W.A. Oates, J.A. Lambert, P.T. Gallagher, Trans. Met. Soc. AIME 245, 47 (1969).
- 3.3 K.M. Ho, H.J. Tao, X.Y. Zhu, Phys. Rev. Lett. 53, 1586 (1984).
- 3.4 T. Springer in: Hydrogen in Metals I, Editors: G. Alefeld, J. Völkl, Topics in Applied Physics, Vol. 28, Springer, Berlin (1978).

- 3.5 D. Klauder, V. Lottner, H. Scheuer, Solid State Comm. 32, 617 (1979).
- 3.6 J.M. Rowe, Solid State Comm. 11, 1299 (1972).
- 3.7 J.J. Rush, J.M. Rowe, C.J. Glinka, N. Vagelatos, H.E. Flotow, Phys. Rev. B 21, 5613 (1980).
- 3.8 J.M. Rowe, J.J. Rush, H.G. Smith, M. Mostoller, H.E. Flotow, Phys. Rev. Lett. 33, 1297 (1974).
- 3.9 L.A. Girifalco, Statistical Physics of Materials, John Wiley & Sons, New York (1973).
- 3.10 A.C. Switendick in: Hydrogen in Metals I, Editors: G. Alefeld, J. Völkl, Topics in Applied Physics, Vol. 28, Springer, Berlin (1978).
- 3.11 D. Ohlendorf, E. Wicke, J. Phys. Chem. Solids 40, 721 (1979).
- 3.12 R. Kohlhaas, M. Braun, O. Vollmer, Z. Naturforschg. 20a, 1077 (1965).
- 3.13 J.D. Eshelby, Solid State Physics 3, 79 (1956).
- 3.14 W.A. Oates, A.M. Stoneham, J. Phys. F: Met. Phys. 13, 2427 (1983).
- 3.15 R. Bass, W.A. Oates, H.R. Schober, A.M. Stoneham, J. Phys. F: Met. Phys. 14, 2869 (1984).
- 3.16 H. Brodowsky, Z. Phys. Chem. N.F. 44, 129 (1965).
- 3.17 T. Kuji, W.A. Oates, B.S. Bowerman, T.B. Flanagan, J. Phys. F: Met. Phys. 13, 1785 (1983).
- 3.18 C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag GmbH, München (1976).
- 4.1 P. Mecking-Schoetensack, Dissertationsarbeit an der RWTH-Aachen (1982), erschienen als Bericht der KFA Jülich Nr. 1779.
- 4.2 K.H. Klatt, S. Pietz, H. Wenzl, Zeitschrift für Metallkunde 69, 170 (1978).

- 4.3 E. Veleckis, R.K. Edwards, J. Phys. Chem. 73, 683 (1969).
- 4.4 K. Fujita, Y.C. Huang, M. Tada, J. Jpn. Inst. Met. 43, 601 (1979).
- 4.5 O.J. Kleppa, P. Dantzer, M.E. Melnichak, J. Chem. Phys. 61, 4048 (1974).
- 4.6 H.P. Bleichert, Dissertationsarbeit an der RWTH Aachen (1985), erschienen als Bericht der KFA Jülich Nr. 2005.
- 4.7 W.A. Oates, T.B. Flanagan, Prog. Solid State Chem. 13, 193-283 (1981).
- 4.8 M. Blackman, The specific Heats of Solids in: Handbuch der Physik, Band VII, Teil 1, Herausgeber: S. Flügge.
- 4.9 B.T.M. Willis, A.W. Pryor, Thermal Vibrations in Crystallography, Cambridge University Press (1975).
- 4.10 H. Behr, H.M. Keppler, H. Metzger, J. Peisl, Z. Phys. B - Condensed Matter 55, 95 (1984).
- 4.11 H. Behr, H.M. Keppler, G. Steyrer, H. Metzger, J. Peisl, J. Phys. Chem. Solids 44, 985 (1983).
- 4.12 H.M. Keppler, Diplomarbeit an der Ludwig-Maximilians Universität München (1982).
- 4.13 G.A. Alers, Phys. Rev. 119, 1532 (1960).
- 4.14 Technische Information der Fa. DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH, Abteilung Analytische Instrumente.
- 4.15 D.C. Ginnings, G.T. Furukawa, J. Am. Chem. Soc. 75, 522 (1953).
- 4.16 R.A. Swalin, Thermodynamics of Solids, John Wiley & Sons, New York (1972).
- 4.17 A. Magerl, B. Berre, G. Alefeld, Phys. Stat. Sol. (a) 36, 161 (1976).
- 4.18 W.L. Bond, Acta Cryst. 13, 814 (1960).

- 4.19 A.J. Maeland, J. Phys. Chem. 68, 2197 (1964).
- 4.20 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Vanadium, Teil A - Lieferung 2, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1968).
- 4.21 E. Burkel, H. Behr, H. Metzger, J. Peisl, G. Eckold, Z. Phys. B - Condensed Matter 53, 27 (1983).
- 4.22 F.M. Mazzolai, H.K. Birnbaum, J. Phys. F: Met. Phys. 15, 507 (1985).
- 4.23 A.Yu. Chervyakov, I.R. Entin, V.A. Somenkov, S.Sh. Shil'shtein, A.A. Chertkov, Sov. Phys. Solid State 13, 2172 (1972).
- 4.24 A. Miksovsky, H. Rauch, E. Seidl, W. Wachter, Z. Naturforsch. 39a, 1077 (1984).
- 4.25 J. Völkl, G. Alefeld in: Hydrogen in Metals I, Editors: G. Alefeld, J. Völkl, Topics in Applied Physics, Vol. 28, Springer, Berlin (1978).
- 4.26 R.B. McLellan, J. Phys. Chem. Solids 37, 433 (1976).
- 4.27 W.A. Oates, T.B. Flanagan, J. Chem. Soc., Faraday Transactions I, 73, 407 (1977).
- 4.28 W.A. Oates, A. Mainwood, A.M. Stoneham, Philosophical Magazine A 38, 607 (1978).
- 4.29 K. Nakamura, M. Iizumi, Proceedings Jimis-2, Hydrogen in Metals, p. 149 (1979).
- 4.30 D.G. Westlake, S.T. Ockers, J. Less-Common Metals 22, 225 (1970).
- 4.31 D. Richter, private Mitteilung (1985).
- 4.32 H. Metzger, H. Jo, S.C. Moss, D.G. Westlake, Phys. stat. sol.(a) 47, 631 (1978).
- 4.33 Y. Fukai, K. Watanabe, A. Fukizawa, J. Less-Common Metals 88, 27 (1982).

- 5.1 R. Thorn, G.H. Winslow, J. Chem. Phys. 44, 2632 (1966).
- 5.2 P. Meuffels, W.A. Oates, wird veröffentlicht.
- 5.3 P.M. Richards, Phys. Rev. B 28, 300 (1983).
- 5.4 Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Editor: K. Binder, Springer, Berlin (1979).
- 5.5 K. Binder, Phys. Bl. 40, 53 (1984).
- 5.6 W.A. Oates, M. Hasebe, P. Meuffels, H. Wenzl, Z. Phys. Chem. N.F. 146, 201 (1985).
- 5.7 W.A. Oates, J. Less-Common Met. 88, 411 (1982).

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. H. Wenzl für die interessante Aufgabenstellung und die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit.

Herr Dr. R. Lässer trug durch seine umfangreichen experimentellen und theoretischen Kenntnisse dazu bei, viele experimentelle Probleme und die Auswertung der Daten zu bewältigen.

In Zusammenarbeit mit Prof. Dr. W.A. Oates (University of Newcastle, Australien) wurde die theoretische Analyse der experimentellen Daten auf der Basis von MC-Rechnungen durchgeführt.

Weiterhin danke ich

den Herren Dr. H. Bleichert, E. Pörschke, Dr. T. Schober und Dr. J.-M. Welter für ihre ständige Bereitschaft zur Diskussion,

Herrn K.H. Klatt, von dem ich viel über das Gebiet der Ultrahochvakuumtechnik lernte,

Herrn H. Bierfeld, der wesentlich zur Probenpräparation beitrug und die Probenanalyse mittels Heißeextraktion durchführte,

Herrn K. Bickmann, der die Gitterparametermessungen vornahm,

Herrn B. Bischof für seine Hilfestellung bei den Wärmekapazitätsmessungen,

Herrn K.-H. Stange und Frau L. Gain für die Anfertigung der Zeichnungen und allen anderen Mitarbeitern, die mich auf irgendeine Weise unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Frau L. Jansen, die das Manuskript sehr sorgfältig geschrieben hat und große Geduld gegenüber meinen ständigen Textveränderungen aufbrachte.

