

С 342 г 1904

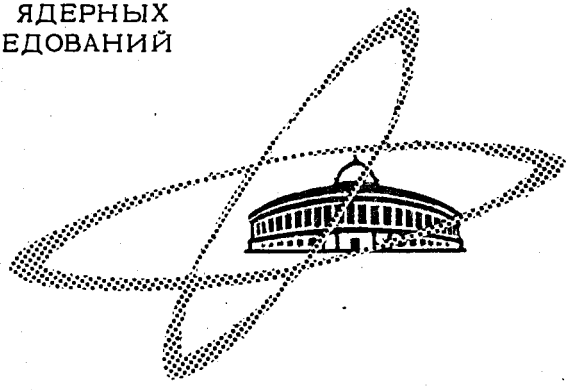
Б-186

75

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P-1904



А. Байорек, Т.А. Мачехина, К. Парлиньски

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРУПП
 NH_4^+ И H_2O В КРИСТАЛЛАХ

Представлено на Международный симпозиум
по неупругому рассеянию нейтронов в твердых
веществах и жидкостях. Бомбей, 1964.

*Inelastic scattering of
neutrons. Proc. of a sym.
1964 Bombay, 15-19 dec, 1964
v. 2. Vienna 1965 p 355-382.*

ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

А. Байорек, Т.А. Мачехина, К. Парлиньски

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРУПП
 NH_4^+ И H_2O В КРИСТАЛЛАХ

Представлено на Международный симпозиум
по неупругому рассеянию нейтронов в твердых
веществах и жидкостях. Бомбей, 1964.

2823/3 48

Общественный институт
Ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

1. Введение

Во многих химических соединениях атомы выступают в виде определенных структурных элементов — молекулярных групп, определяющих в значительной степени физические и химические свойства этих соединений. В кристаллах, образованных такими соединениями, можно ожидать существования низкоэнергетических ротационных колебаний молекулярных групп в дополнение к низкоэнергетическим трансляционным колебаниям, имеющим место в простых кристаллах.

Исследование динамических свойств молекулярных групп представляет собой значительный интерес и проводится различными способами — оптическими методами, методами ядерного и электронного резонансов, методами рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов.

Метод нейтронной спектроскопии особенно пригоден для исследования свойств водородосодержащих групп в соединениях, содержащих водород только в этих группах. Спектр рассеянных нейтронов в таких случаях содержит информацию о движении протонных групп в условиях окружения другими атомами или группами.

Существует целый ряд легко доступных соединений, содержащих аммониевый ион или кристаллизационную воду. Это дает возможность систематически исследовать движение этих групп в различных кристаллических структурах. В настоящей работе сообщаются данные такого исследования, выполненного для веществ, содержащих группу NH_4^+ , т.е. NH_4F ; NH_4Br ; NH_4Cl ; NH_4I ; NH_4CNS ; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$, а также $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащих кристаллизационную воду и проводится обсуждение полученных результатов, которое является пока предварительным.

II. Техника эксперимента

Измерения проводились на нейтронном спектрометре по времени пролета с фильтром перед детектором^{1/}, установленном при импульсном быстром реакторе ОИЯИ в Дубне^{2/}. Полученный импульс замедленных нейтронов имеет ширину на половине высоты 80 мксек. Нейтроны, выходящие из замедлителя, попадают на образец, пролетая базу $L_1 = 20$ м. Под углом 90° относительно падающего пучка установлен бериллиевый фильтр, охлаждаемый до температуры жидкого азота. Профильтрованные нейтроны регистрируются сцинтилляционным счетчиком. Расстояние образец-детектор L_2 равно примерно 0,7 м.

Импульсы детектора передаются на многоканальный временной анализатор.

Средняя энергия \bar{E} рассеянных нейтронов - 3,7 мэв определяется полосой пропускания Ве-фильтра. Энергию ϵ , потерянную нейтроном при рассеянии, можно определить из формулы:

$$T = \bar{\tau} + \frac{\alpha L_1}{\sqrt{\epsilon + E}} + \frac{\alpha L_2}{\sqrt{E}}$$

где T - время регистрации рассеянных нейтронов, отсчитываемое от середины вспышки быстрых нейтронов, $\bar{\tau}$ - среднее время жизни нейтронов в замедлителе.

Исследуемые вещества в виде кристаллических порошков помещались в плоско-параллельные герметические алюминиевые формы с тонкими стенками ($\sim 0,5$ мм) размером 180×200 мм². Толщина слоя веществ была примерно 1 мм, что соответствует пропусканию $\sim 85\%$.

Измерения ниже комнатной температуры проводились в криостате с большой теплоемкостью, охлаждаемом жидким азотом. Контроль температуры образца производился с помощью термосопротивления с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Для измерений при температурах выше комнатной, образец подогревался электроплиткой.

Поток нейтронов, падающих на образец, измерялся по методу времени пролета базы L_1 замедлитель-образец с помощью тонкого борного счетчика, установленного перед образцом.

Результаты измерений представлены ниже в двух видах:

1. В виде временного спектра рассеянных нейтронов, исправленного на просчеты анализатора и фон, но не нормированного к постоянному значению потока падающих на образец нейтронов. Поправка на просчеты не превышала 20%. Фон составлял $\sim 5\%$ от эффекта.

2. В виде частичного спектра колебаний протонов $p_H(\omega)$, т.е. произведения обычного спектра частот кристалла $g(\omega)$ и квадрата амплитуды колебаний протонов $|\xi_H(\omega)|^2$:

$$p_H(\omega) = g(\omega) |\xi_H(\omega)|^2,$$

вычисленного в однофононном приближении:

$$p_H(\omega) = \sqrt{\frac{E_0}{E'}} \frac{1}{\kappa^2} \epsilon (1 - e^{-\frac{\epsilon}{T}}) e^{Y_H \kappa^2} \frac{d^2 \sigma^{in\epsilon}}{d\Omega d\lambda_0} \frac{1}{n(\lambda_0)}$$

В последней формуле E_0 , E' - энергия падающего и средняя энергия рассеянного нейтрона, T - температура образца, $e^{Y_H \kappa^2}$ - фактор Дебая-Валера (принимался равным единице), $\frac{d^2 \sigma^{in\epsilon}}{d\Omega d\lambda_0}$ - дифференциальное сечение рассеяния нейтронов с длиной волны λ_0 , $n(\lambda_0)$ - поток падающих на образец нейтронов на единичный интервал длины волны.

Частичный спектр частот $P_N(\omega)$ использовался для определения значений энергии и относительных интенсивностей пиков, соответствующих энергетическим уровням кристалла, не искаженных формой спектра падающего на образец пучка нейтронов.

III. Результаты измерений и их обсуждение

А. Соединения, содержащие аммониевые группы.

А-1. Галогены аммония.

Простейшими соединениями, содержащими аммониевые группы, являются галогены аммония, — аммоний иодистый, бромистый и хлористый. Они выступают в разных кристаллографических фазах^{/3/} (таблица 1). В фазе I аммониевые ионы размещены на поверхности куба, созданного ионами галогенов, а в фазах II и III — в его центре. Нейтронно-графические исследования^{/4,5/} указывают, что в фазе III аммониевые пирамиды размещены в кристалле вполне упорядоченно: либо параллельно друг другу (тетрагональная структура), либо антипараллельно (структура типа CsCl), тогда как в фазе II размещение их хаотическое. Таким образом, непосредственно была подтверждена гипотеза Френкеля^{/6/}, согласно которой аномалия типа λ , наблюдаемая в поведении теплоемкости в галогенах аммония при переходе между II и III фазами, связана с нарушением упорядоченности ориентации ионов NH_4^+ .

Теория фазовых переходов в этих соединениях была создана Нагамией^{/7/}. Он указал, что упорядочение ионов NH_4^+ определяется взаимодействием октупольных моментов. На основе этой теории можно вычислять высоту потенциального барьера V , зная частоту ν_T торсионных колебаний ионов. Частоты ν_T могут быть определены косвенным путем с помощью инфракрасной^{/8,9/} и рамановской^{/10/} спектроскопии, а непосредственно — методом неупругого рассеяния нейтронов^{/11,12,13/}. Динамика аммониевых групп в галогенах исследовалась методом протонного резонанса^{/14-16/} и путем измерения полных нейтронных сечений^{/17/}. Все вышеприведенные методы указывают на сильно заторможенный характер вращений ионов NH_4^+ в фазах II и III и относительно свободный в фазе I.

Спектры рассеяния нейтронов на NH_4J , NH_4Cl , NH_4Br , полученные в данной работе в диапазоне температур от температуры жидкого азота до комнатной и представленные на рисунках 1-3, подтверждают эту точку зрения. Спектры для всех соединений при низких температурах образцов очень похожи друг на друга: в каждом наблюдаются низкоэнергетические акустические пики при энергиях $\epsilon = 22,2$ мэв, $\epsilon = 20$ мэв, $\epsilon = 18$ мэв соответственно для Cl, Br и J; далее при энергиях $\epsilon = 49,2$ мэв; 42,5 мэв; 36,5 мэв; видны узкие интенсивные пики заторможенных вращений, а также ряд пиков при больших энергиях.

Форма спектров, как и энергия пиков, довольно хорошо согласуются с данными, полученными др. авторами ^{/11,12,13/}. Форма вращательных пиков с большой точностью отражает вид кривой разрешающей способности установки, что указывает на малую истинную ширину этих линий. С увеличением температуры интенсивность вращательных пиков постепенно падает, одновременно уменьшается и интенсивность упругого рассеяния, температурный ход которого показан на рис. 4.

Общий характер спектров не меняется при переходах через точки λ . При увеличении температуры форма вращательных пиков несколько меняется: со стороны меньших энергий появляются изломы, растущие с температурой; они указывают на присутствие неразрешенных дополнительных пиков с энергией, меньшей основного пика на 4-7 мэв. Это хорошо видно в спектрах для NH_4Cl и NH_4Br (рис. 1-2). Эти пики можно интерпретировать как переходы между возбужденными уровнями ионов NH_4^+ , колеблющихся в потенциальном поле с уже заметным ангармонизмом.

Структура NH_4J при температуре -19°C из структуры типа CsCl превращается в кубическую - типа NaCl . При этом переходе спектр рассеянных нейтронов меняется: в неупругой части исчезает пик заторможенного вращения, так что при более высоких температурах эта часть имеет вид широкого плавного распределения; интенсивность же упругой части спектра скачкообразно уменьшается (рис. 4). Подобные скачкообразные изменения в полном сечении нейтронов наблюдались Рашем и др. ^{/17/}. Эти факты указывают на значительное увеличение свободы вращения при переходе в кубическую фазу.

Спектр нейтронов, рассеянных на NH_4F (рис. 5), имеет особенности, отличающие его от спектров других галогенов аммония. Особенности эти обусловлены структурой соединения NH_4F , имеющего решетку типа вюрцита, и наличием сильной водородной связи $\text{N}-\text{H}-\text{F}$ между всеми ионами NH_4^+ и ионами F .

Пики акустического и заторможенного вращения проявляются при энергиях больших по сравнению с другими галогенами аммония ($\epsilon = 31,5$ мэв, $\epsilon = 72$ мэв). Кроме этих пиков наблюдается низкоэнергетическая полоса с максимумом при энергии 8,5 мэв. Так как подобные полосы имеют место в нейтронных спектрах веществ с водородными связями типа $\text{N}-\text{F}$ ^{/18/}, то можно предположить, что низкоэнергетическая полоса в спектре NH_4F объясняется межмолекулярными колебаниями ионов с водородной связью.

Более слабая температурная зависимость интенсивности как пиков, так и упругой части в спектрах NH_4F указывает на большую величину барьера заторможенного вращения ионов NH_4^+ в этом соединении по сравнению с остальными галогенами аммония.

А-2. NH_4NO_3

Азотнокислый аммоний выступает в пяти кристаллографических конфигурациях (таблица II). Особенности типа λ выступают при температурах -160° и 60°C /18/.

Результаты рентгенографических исследований /20/ указывают на свободное вращение иона NO_3^- в кубической фазе и заторможенное в фазах низшей симметрии. Относительно мало изучено поведение аммониевого иона в NH_4NO_3 . Предполагается /21/, что переход из гексагональной фазы в тетрагональную ($T = -18^\circ\text{C}$), а также λ - переход при -60°C связан с поведением именно этого иона.

Нейтронный спектр этого соединения показан на рис. 6а, в. При низких температурах кроме акустического пика при энергии $\epsilon = 24,5$ мэв наблюдаются два близко расположенных оптических пика различных интенсивностей при энергиях $\epsilon = 42$ мэв и $\epsilon = 50$ мэв. Оптические пики остаются при переходе через λ - точки при -160°C и -60°C и исчезают в диапазоне от -20° до 0°C , т.е. в области перехода от гексагональной фазы к тетрагональной.

Неупругая часть спектра нейтронов, рассеянных на образце в фазах с IV по I, имеет плавный вид. В температурном поведении упругой части наблюдается скачкообразное изменение интенсивности при переходах между фазами IV-III и II-I. При переходе в кубическую структуру (фаза I) создаются условия для одновременного свободного вращения обеих молекулярных групп. Об этом свидетельствует наблюдаемое скачкообразное уменьшение интенсивности упругой части спектра при переходе в фазу I (рис. 7).

А-3. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Сульфат аммония имеет ромбическую слоистую решетку с параметрами $a = 5,84 \text{ \AA}$, $b = 10,80 \text{ \AA}$, $c = 7,70 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка содержит 8 аммониевых ионов, расположенных в двух неэквивалентных положениях. Расстояние между атомами кислорода и аммониевыми ионами меняется от $2,66 \text{ \AA}$ до $3,60 \text{ \AA}$. При температуре примерно -50°C соль становится сегнетоэлектриком и это состояние объясняется существованием водородной связи типа $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ /22/. В районе этой температуры обнаружены аномальные поведения теплоемкости /23/, диэлектрической проницаемости /24, 25/ и инфракрасного поглощения /26/.

Результаты наших исследований представлены на рис. 8. В области передач энергии $\epsilon = 50$ мэв виден широкий интенсивный пик нерегулярной формы, состоящий, по всей вероятности, из неразрешенных близко расположенных пиков. Эти пики могут возникнуть в результате неэквивалентного положения аммониевых ионов в решетке. Энергия пика мало отличается от наблюдаемой к инфракрасному спектру линия с частотой 447 см^{-1} /28/.

С увеличением температуры этот пик уменьшается и уширяется, постепенно сливаясь с подложкой. В районе температуры перехода через λ - точку интенсивность упругой части спектра быстро, но не скачкообразно уменьшается.

А-4. NH_4CNS

Аммоний роданистый имеет моноклинную слоистую структуру с четырьмя молекулами в элементарной ячейке^{/29/}. Вокруг каждого иона NH_4^+ расположены два атома азота, связанные с ним водородными связями $\text{N}-\text{H}-\text{F}$, и два атома серы с ионными связями. Данные о динамике ионов NH_4^+ в этом соединении известны из измерений полных сечений Раши и др.^{/17/} и протонного резонанса.^{/27,16/}

Сравнивая величину наклона линейной части зависимости полного сечения рассеяния нейтронов от их длины волны λ при комнатной температуре образца с аналогичной величиной для других аммониевых солей, Раши и др.^{/17/} высказали предположение, что динамическое поведение группы NH_4^+ в роданистом и бромистом аммонии должно быть похожим.

Наблюдаемая нами энергия пика торсионных колебаний иона NH_4^+ в NH_4CNS (рис. 9а, в) действительно близка к величине энергии, полученной для основного пика NH_4Br . Однако форма пика для NH_4CNS имеет несколько иной вид, а его ширина значительно больше ширины пика в NH_4Br . Это различие может быть вызвано либо нарушением тетраэдрической симметрии группы NH_4^+ ввиду несимметричной водородной связи, либо влиянием ангармонических колебаний группы CNS^- . Интересно заметить, что метод протонного резонанса также дает для NH_4CNS и NH_4Br близкие результаты для значений ширины линии и температуры, при которой она скачкообразно меняется^{/16,27/}.

А-5. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Кристаллографическая структура этих соединений, как и результаты, полученные методом протонного резонанса, свидетельствуют об относительно свободном вращении аммониевых групп в этих веществах. Оба вещества имеют моноклинную структуру с большими размерами элементарной ячейки ($\sim 8 \text{ \AA}$). Геометрия решеток определяется, главным образом, размерами разветвленных анионных групп, создающих ряд "ловушек", в которых помещены группы NH_4^+ .

Исследования структуры $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^{/30/} указывают, что 12 атомов кислорода размещены почти симметрично на поверхности шара с радиусом $\sim 3,18 \text{ \AA}$ вокруг каждого иона NH_4^+ . Благодаря этому ионы NH_4^+ находятся в силовом поле высокой симметрии, вследствие чего их движение должно быть слабо заторможенным. Эту точку зрения подтверждают данные протонного резонанса^{/16,31/}, указывающие на величину барьера тормозного вращения меньшую, чем 700 кал/моль . На барьер такой же величины указывают измерения полных нейтронных сечений^{/17/}.

Спектры нейтронов, неупруго рассеянных на образце, при температурах 348°K и комнатной по данным Браевича и др.^{/32/} не имеют пиков, характерных для заторможенного вращения.

Однако в полученных нами спектрах нейтронов, рассеянных на образце при низкой температуре (рис. 10), довольно четко виден пик при энергии $\epsilon = 35,5$ мэв. Как нам известно, частота этого пика ниже всех наблюдаемых частот в аммониевых солях. Изменение формы неупругой части спектра и интенсивности упругой, возникающие при увеличении температуры образца, указывают на происходящее увеличение свободы вращения атомов. Пик заторможенного вращения исчезает при температуре 250°K . При высоких температурах форма спектра совпадает с формой, полученной Браевичем^{/32/}.

Аналогичные результаты получены для $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_7$ (рис.11). Пик заторможенного вращения, как и в случае $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, накладывается на широкую довольно интенсивную подложку. Его энергия выше чем у $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, и равна $\epsilon = 40$ мэв, что указывает на высоту барьера, ближе подходящую к оценке в 1000 кал/моль данной Морфи^{/31/}, нежели к данным Шафера - 700 кал/моль^{/18/}. Пик заторможенного вращения исчезает в области температуры 230°K . При более высоких температурах неупругая часть спектра имеет вид широкого распределения, интенсивность же упругой части быстро падает, так что при температурах 350°C становится почти незаметной.

А-6. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$.

В настоящее время имеется мало данных о структуре и динамике аммониевых групп в указанных соединениях.

Результаты наших измерений, представленные на рис. 12, 13, указывают на сильно заторможенные вращения ионов NH_4^+ в этих соединениях в широком диапазоне температур. Пики заторможенных вращений выступают при высоких энергиях $\epsilon = 51,5-56,5$ мэв для $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $\epsilon = 59$ мэв для $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$. Их интенсивность, как и интенсивность упругой части, мало меняется с температурой.

В спектре нейтронов, рассеянных на $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$, с повышением температуры наблюдается асимметрия пика заторможенного вращения, как и в случаях с NH_4Cl и NH_4Br . С другой стороны, пик заторможенного вращения для $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ имеет явно выраженную тонкую структуру во всем исследуемом диапазоне температур. Относительные положения ($\Delta E = 5$ мэв) и интенсивность пиков тонкой структуры не меняются с температурой.

В. Соединения, содержащие группу H_2O

Вторая исследованная нами молекулярная группа H_2O выступает в соединениях, как в связанном, так и в свободном состояниях. Динамика молекул H_2O в ее собственном окружении исследовалась разными методами, в том числе и нейтронными^{/33-35/}.

Полученные нами спектры нейтронов, неупруго рассеянных на льде и воде (рис. 14), в общих чертах совпадают с ранее полученными результатами /33-35/

В спектре льда видны три характерные полосы, а именно: интенсивный пик с максимумом при $\epsilon = 78$ мэв, связанный с заторможенным вращением молекул H_2O в поле соседей; далее полоса нерегулярной формы ($\epsilon = 25-35$ мэв), определяемая оптически-ми ветвями трансляционных движений молекул и, наконец, широкая интенсивная полоса с максимумом при 8 мэв, т.е. в области проявления низкоэнергетических оптических и акустических колебаний решетки и водородной связи. При переходе через точку плавления упругая часть спектра скачкообразно уменьшается - появляется уширение, связанное с диффузионным движением молекул воды. В неупругой части спектра пик перемещается в сторону меньших энергий (примерно на 15 мэв) и значительно уширяется. Спектр становится более сглаженным, но все-таки содержит особенности, характерные для спектра льда, что отражает квазикристаллическую структуру воды.

Нейтронный спектр для льда дает характерную картину динамики групп H_2O в относительно сложной кристаллической структуре.

Очевидно, подобные картины должны наблюдаться и в случае кристаллогидратов, так как внутренняя структура H_2O в них, особенно угол $H-O-H$, мало меняется, что следует из нейтронографических исследований /36-37/. Это обстоятельство подтверждают также спектроскопические исследования кристаллогидратов, дающие похожие, а в некоторых случаях более простые спектры, чем для льда /38,39/.

Измерения для кристаллогидратов $BaCl_2 \cdot 2H_2O$; $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и др. проводились аналогично исследованиям аммониевых солей в интервале температур от жидкого азота до комнатной. Ввиду того, что во всех случаях не наблюдалось температурной зависимости в спектрах рассеянных нейтронов, приводятся результаты для самой низкой температуры, мало искаженные многофонными процессами.

В-1. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

Кристаллы $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ имеют моноклинную структуру с 4 молекулами в элементарной ячейке /40,41/. В ячейках удается выделить по две группы ионов Cl и H_2O и одну группу Ba . Кристалл состоит из слоев параллельных плоскостей ac , связанных между собой сильными взаимодействиями.

Молекулы воды первой группы $(H_2O)_I$ связаны водородными связями с атомами Cl_I , а вода второй группы $(H_2O)_{II}$ - с атомами хлора своего слоя Cl_{II} и с атомами кислорода молекул воды соседнего слоя $(H_2O)_I$. Незэквивалентно размещенные молекулы воды I и II групп имеют разные частоты заторможенного вращения как вокруг осей a , так и вокруг c , на что указывает инфракрасный спектр /42/. Обе частоты

вращений молекул $(\text{H}_2\text{O})_{\text{II}}$ больше частот $(\text{H}_2\text{O})_{\text{I}}$. Это положение отражается и в нейтронном спектре (рис. 15), в котором область, соответствующая заторможенным вращениям, обладает четко выраженной тонкой структурой.

Пики 2 и 4 с энергиями $\epsilon = 75$ мэв и $\epsilon = 32$ мэв соответствуют вращениям $(\text{H}_2\text{O})_{\text{I}}$ вокруг осей а и с, тогда как изломы 1 и 3 при $\epsilon = 85$ мэв и $\epsilon = 68$ мэв связаны с заторможенным вращением воды второй группы вокруг обеих осей. Двойной пик 5-8 с максимумами при $\epsilon = 29$ мэв и $\epsilon = 25$ мэв связан с трансляционным движением молекул воды относительно соседних ионов. Кроме этих пиков наблюдаются переходы в полосе проявления водородных связей 7, 8 при $\epsilon = 11$ мэв и $\epsilon = 6$ мэв. Полученные результаты согласуются с результатами Боутина и др. /43/, проведенными для комнатной температуры.

В-2. $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Кристаллы $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуют ромбоэдрическую систему. Элементарная ячейка содержит одну молекулу. По Енсену /44/ атомы составляют столб $\text{Sr}-\text{Sr}-\text{Sr} \dots$, каждый член которого окружен 9 молекулами H_2O , выступающими в 2-х группах: "плоского" типа (3 атома кислорода O_{I} и ион Sr находятся в одной плоскости) и тетраэдрического типа с атомом Sr в одном из узлов. Молекулы воды обеих типов образуют водородные связи с соседними атомами хлора, расположенными на расстояниях $\text{O}_{\text{I}}-\text{Cl}=3,17\text{\AA}$ и $\text{O}_{\text{II}}-\text{Cl}=3,10\text{\AA}$. Существование двух групп молекул воды приводит, как и в случае $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, к тонкой структуре спектра рассеянных нейтронов (рис. 16).

Полоса заторможенного вращения содержит как минимум 5 пиков: хорошо разрешены пик 1 при $\epsilon = 87$ мэв и четыре пика (2-5) в диапазоне энергий $\epsilon = 51-69$ мэв. Вторую группу пиков 7, 8 видно в области энергии $\epsilon = 20-40$ мэв с разрешенным переходом $\epsilon = 21$ мэв (пик 8) и перазрешенную группу пиков 7 в области энергий $\epsilon = 25-39$ мэв. Они связаны с трансляционными вибрациями молекул $(\text{H}_2\text{O})_{\text{I,II}}$ относительно атомов Cl . Между ними проявляется пик 6 с максимумом при $\epsilon = 37$ мэв, не наблюдаемый в случае $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; он обусловлен, по всей вероятности, движениями молекул H_2O , связанными с вибрационными колебаниями решетки /45/. В низкоэнергетической части спектра выступает полоса 9 при $\epsilon = 15$ мэв. Энергия этой полосы совпадает с энергией линий 11,4 и 13,8 мэв спектра комбинационного рассеяния света, обнаруженными Коршуновым и др. /46/ и объясняемыми авторами вращательными колебаниями октаэдров кристаллизационной воды.

В-3. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Распределение молекул воды в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ более сложное, нежели в веществах, описанных ранее. Они образуют водородные связи как между собой, так и с атомами

кислорода иона SO_4^{2-} . Некоторые из молекул воды находятся, кроме того, в сфере координации иона Cu^{2+} . Эти обстоятельства отражаются как в инфракрасном ^{/48/}, так и в нейтронном спектрах ^{/43/}. Хотя общий вид спектра нейтронов (рис. 17), рассеянных на $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, похож на спектры, полученные для $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, однако, в нем не удалось выделить отдельные пики. Полоса 1 пиков, связанных с заторможенными вращениями молекул H_2O , выступает в этом случае при энергиях $\epsilon = 59-80$ мэв, пики 3-5 трансляционных вибраций H_2O относительно соседей - при $\epsilon = 29$ мэв (пик 3) и $\epsilon = 20-17$ мэв (пик 4,5), а широкая полоса 2 при $\epsilon = 34-40$ мэв соответствует наблюдаемой в $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ полосе 6 при $\epsilon = 37$ мэв. В полосе проявления водородных связей виден пик 6 с энергией $\epsilon = 8$ мэв.

В ы в о д ы

Несмотря на большую разницу в структурах исследуемых веществ нейтронные спектры, получаемые как для соединений с группой NH_4^+ , так и для кристаллогидратов довольно схожи между собой. Во всех них при низких температурах проявляются в узкой области энергий характерные пики, связанные с торсионными колебаниями молекулярных групп. Энергия этих пиков зависит как от самой группы, так и от свойств кристаллической решетки соединения, содержащего эту группу. Энергия пиков заторможенных колебаний молекул H_2O , как правило, больше, нежели для NH_4^+ .

Вид пиков чувствителен к форме потенциального поля, имеющегося в месте расположения ионов. Энергетически неэквивалентное размещение групп в кристаллической решетке, как и ангармонизм потенциалов, приводят к тонкой структуре линий, иногда не разрешаемой ввиду недостаточной разрешающей способности установки.

Результаты исследования динамики аммониевых групп показали, что характер движения ионов NH_4^+ не меняется при переходе через λ точку. Во всех случаях пики заторможенного вращения наблюдались при температурах выше и ниже температуры перехода. В области этого перехода в большинстве случаев не наблюдалось скачкообразных изменений в температурном ходе интенсивности упругой части спектра.

С другой стороны, скачкообразные изменения имели место при переходах в фазу кубической структуры из фаз более низкой симметрии.

Более подробный анализ полученных результатов ограничен современным состоянием теории динамики кристаллических решеток сложных молекулярных соединений.

Авторы выражают свою благодарность коллективу Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ за помощь в проведении работы, Ф.Л. Шапиро и Е.А. Янику за проявленный интерес к работе и полезные обсуждения, а также Ф.А. Рябовой, В.Б. Дучицу, Г.А. Варенику, Б.И. Киселеву за техническую помощь.

Л и т е р а т у р а

1. А. Байорек, Т.А. Мачехина, К. Парлиньски, Ф.Л. Шапиро. Препринт ОИЯИ Р-1899, 1964.
2. Г.Е. Блохин и др. Атомная энергия, 10, 437 (1961).
3. R.Stevenson. J.Chem. Phys., 34, 1757 (1961).
4. H.A.Levy, S.W.Peterson. Phys. Rev., 83, 1270 (1951); 86, 766 (1952);
J.Chem. Phys., w21, 366 (1953);
J.Am. Chem. Soc., 75, 1536 (1953).
5. C.G.Shull, E.O.Wollan; Solid State Phys., 3, 154 (1956).
6. J.Frenkel. Acta Physicochimica, 3, 23 (1953).
7. T.Nagamiya. Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 24, 137 (1952);
Changements de Phase (Société de chimie Physique) Paris, 1952.
8. F.D.Wagner, D.F.Horning. J.Chem. Phys., 18, 296 (1950); 18, 305 (1950).
9. L.F.Bovey. J.Opt. Soc. Amer., 41, 836 (1951).
10. R.S.Krishnan. Proc Ind. Acad. (A) 26, 432 (1947); (A) 27, 321 (1948).
11. K.Mikke, A.Kroh. Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, IAEA, Vienna 1963.
12. G.Venkataraman, K.Usha, P.K.Iyengar, P.R.Vijayarashavan, A.P.Roy. Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, IAEA, Vienna 1963.
13. A.D.B.Woods, B.N.Brockhause, M.Sakamoto, R.N.Sinclair. Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, IAEA Vienna 1961.
14. H.S.Gutowsky, G.E.Pake, B.Berschn; J.Chem. Phys., 22, 643 (1954).
15. A.H.Cocke, L.E.Drain. Proc. Phys. Soc. (London) A65, 894 (1952).
16. R.E.Richards, T.Schaefer. Trans. Faraday Soc., 57, 210 (1961).
17. J.J.Rush, T.I.Taylor, W.W.Havens. Jr. Phys. Rev. Letters, 5, 507 (1960);
Bull. Am. Phys. Soc., 6, 261 (1961);
J.Chem. Phys., 35, 2265 (1961);
J.Chem. Phys., 37, 234 (1962).
18. H.Boutin, D.J.Safford, V.Brajuovic. J.Chem. Phys., 39, 3135 (1963).
19. Joffray. Compt. Rend., 244, 2346 (1947).
20. Y.Shinnaka. J.Phys. Soc. Japan, 11, 393 (1956), 14, 1073 (1959), 14, 1707 (1959).
21. J.Morand. Ann. Chim., 10, 1018 (1955).
22. B.T.Matthias, J.P.Remeika. Phys. Rev., 103, 262 (1956).
23. I.L.Crenshaw, I.Retter. Z.Physik. Chem., B16, 143 (1932).
24. R.Guillien. Compt. Rend., 208, 980 (1939).
25. Kori-Ichi Kaniyoshi, Toshiniko Miyamoto. J. Chem. Phys., 22, 756 (1954).
26. G.Hettner, F.Simon. Z.Physik. Chem., B1, 293 (1921).
27. H.S.Gutowsky, G.E.Pake. J.Chem. Phys., 16, 1164 (1948).
28. J.I.Horvath. J.Chem. Phys., 16, 851 (1948).
29. З.В.Звонкова, Г.С.Жданов. Ж.Физ.Хим., 23, 1495 (1949).

30. W.H.Xachariassen, R.C.L.Mooney, Z.Krist., 88, 63 (1934).
31. Morfee, Staveley, Walters, Wigley. J.Phys. Chem. Solids, 13, 132 (1960).
32. V.Brajovic, H.Boutin, C.J.Safford, H.Palevsky. J.Phys. Chem. Solids, 24, 617 (1963).
33. C.Eisenhauer, I.Pelah, D.J.Hughes, H.Palevsky. Phys. Rev., 109, 1046 (1958).
34. K.F.Larsson, U.PDahlborg. Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, IAEA, Vienna 1963.
35. В.В. Голиков, И.Жуковская, Ф.Л.Шапиро, А.Шкатула, Е.Яник. Препринт ОИЯИ, P-1003,1964.
36. Р.П.Озеров. Сборник статей - Водородная связь, Москва, 1964 г.
37. M.Atoji, R.E.Rundle. J.Chem. Phys., 29, 1306 (1958).
38. W.Lyon, E.L.Kinsey. Phys. Rev., 61, 482 (1942).
39. E.Dronard. C.R. Acad. Sci. Fr., 240, 1700 (1955).
40. A.A.Silvidi, J.W.Mc.Grath. J.Chem. Phys., 32, 924 (1960).
41. A.T.Jensen. Math. Physiske Meddelelser Ac. Copenhaque, 1945-1946, 22,1.
42. J.Van der Elsen, D.W.Roblnson. Spectrochim. Acta, 17, 1248 (1961).
43. H.Boutin, G.J.Safford, H.R.Danner. J.Chem. Phys., 40, 2648 (1964).
44. A.T. Jensen. Math. Physiske Meddelelser Ac. Copenhaque, 1939-1949, 12, 24.
45. T.Springer. Nukleonik, 3, 110 (1961).
46. А.В.Коршунов, А.А.Коловский,, Р.И.Подгаецкая. Оптика и спектроскопия-11. АН СССР, 1963.
47. G.E.Vason, N.A.Curry. Proc. Roy. Soc. (London) A266, 95 (1962).
48. П.С.Ландсберг, Ф.С.Баришонская. Сборник - Памяти С.И.Вавилова, АН СССР,1952.

Рукопись поступила в издательский отдел
30 ноября 1964 г.

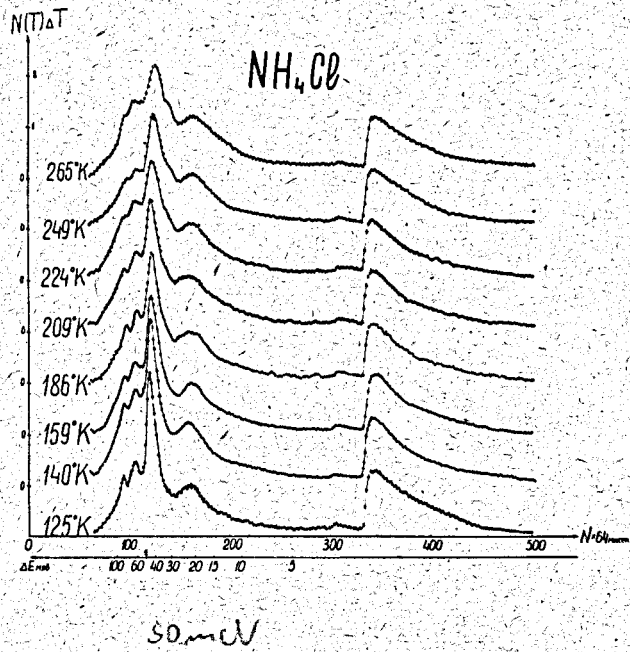


Рис. 1. Спектр нейтронов, рассеянных на NH4Cl при различных температурах образца.

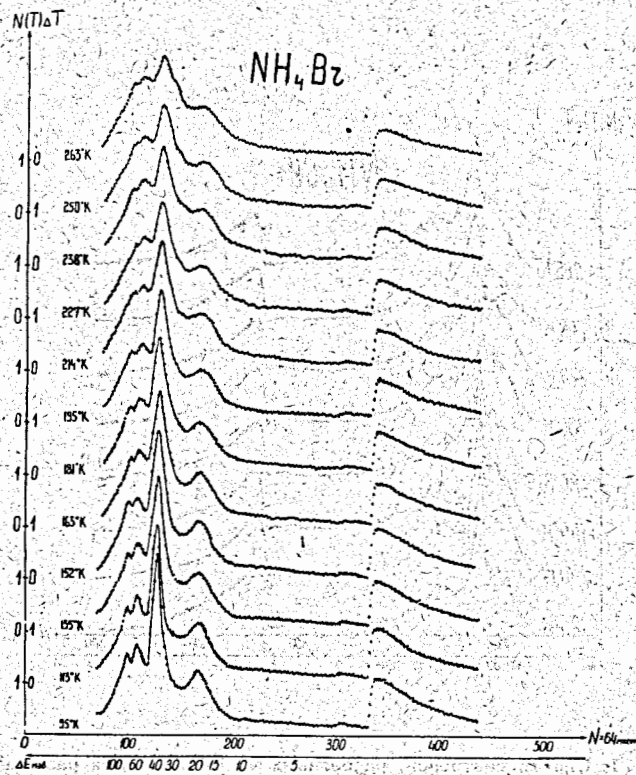


Рис. 2. Спектр нейтронов, рассеянных на NH_4Br при различных температурах образца.

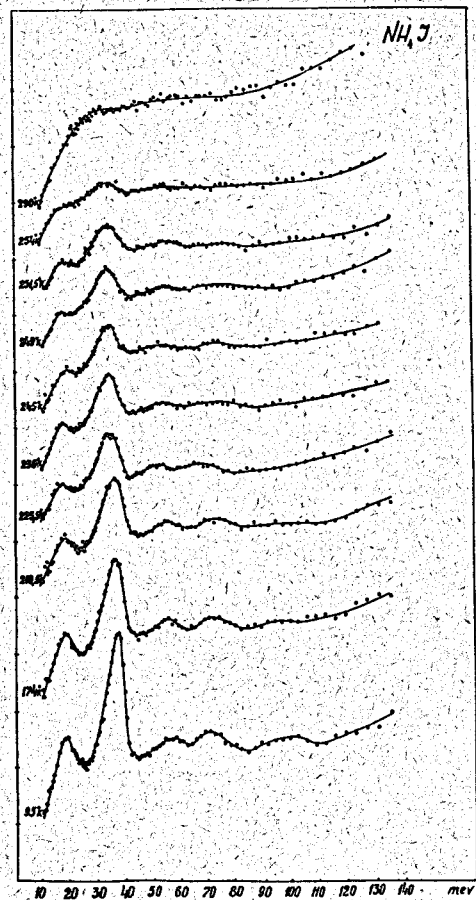
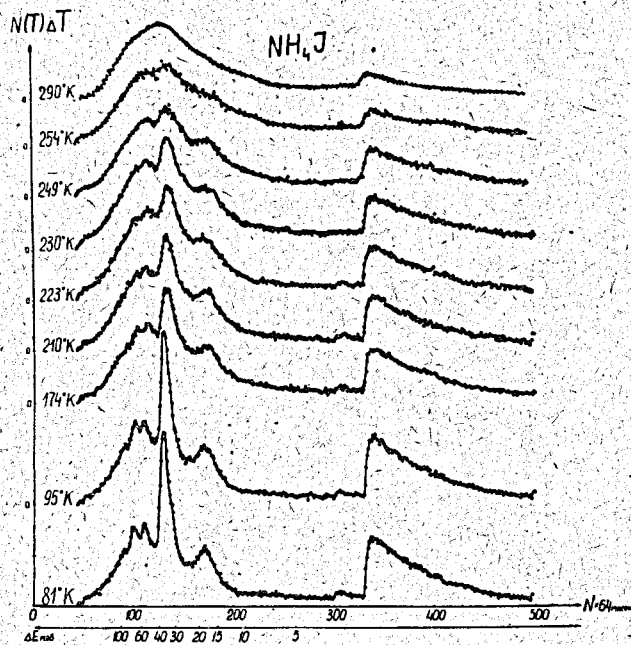


Рис. 3. а) спектр нейтронов, рассеянных на на NH_4J при различных температурах образца.

в) спектр частот $\rho_H(\omega)$ для NH_4J при различных температурах образца.

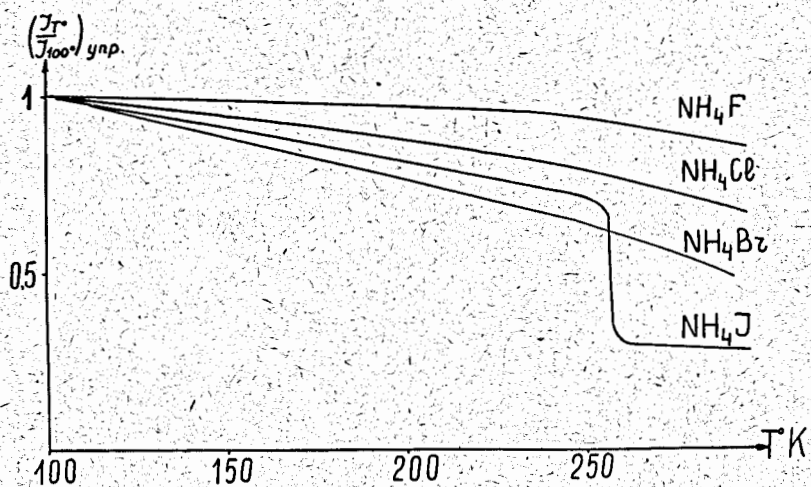


Рис. 4. Зависимость интенсивности упругой части спектра от температуры образцов NH_4F , NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I .

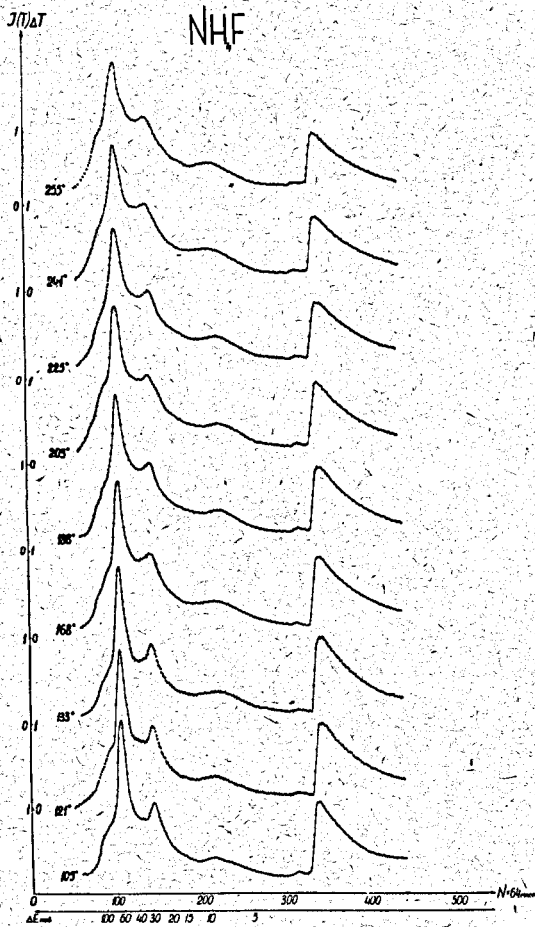


Рис. 5. Спектр нейтронов, рассеянных на NH_4F при различных температурах образца (в $^\circ\text{K}$).

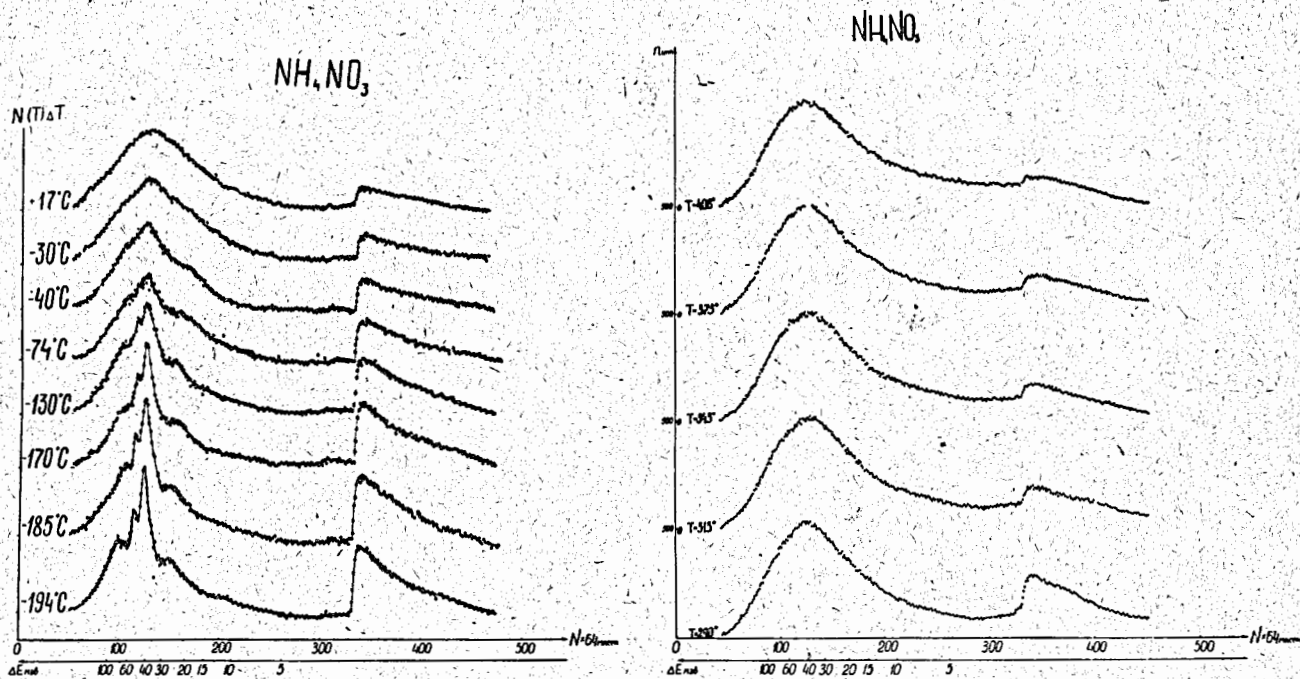


Рис. 6. а) спектр нейтронов, рассеянных на NH_4NO_3 при температурах образца ниже комнатной.
 в) спектр нейтронов, рассеянных на NH_4NO_3 при температурах образца выше комнатной (в $^{\circ}\text{K}$).

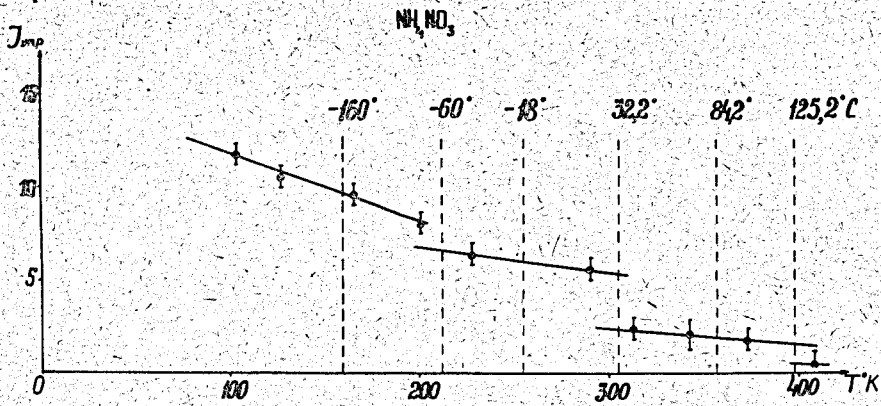


Рис. 7. Зависимость интенсивности упругой части спектра нейтронов рассеянных на NH_4NO_3 от температуры образцов.

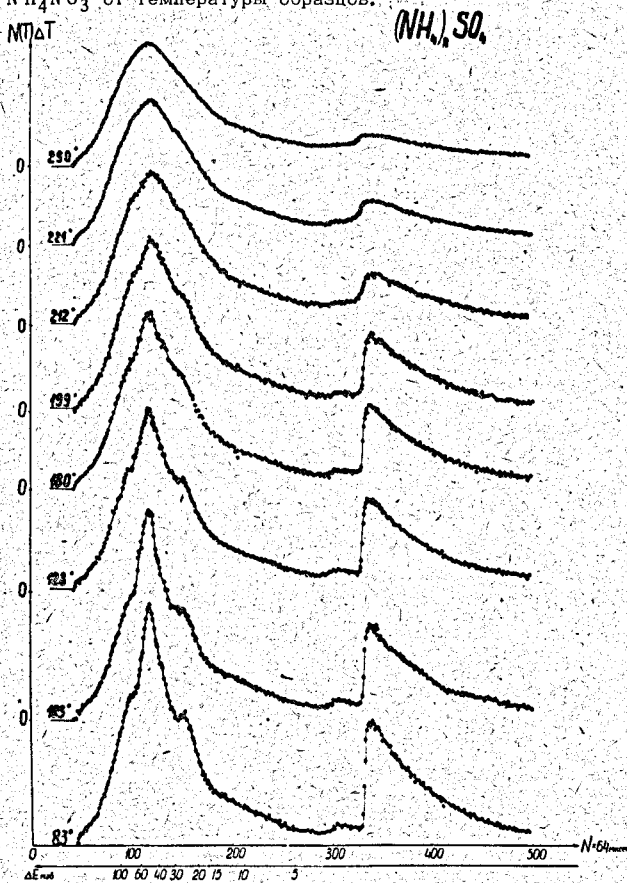


Рис. 8. Спектр нейтронов, рассеянных на $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при различных температурах (в $^{\circ}\text{K}$).

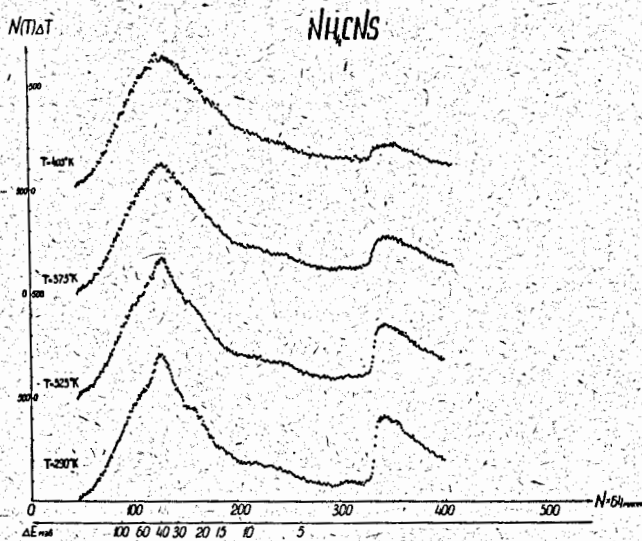
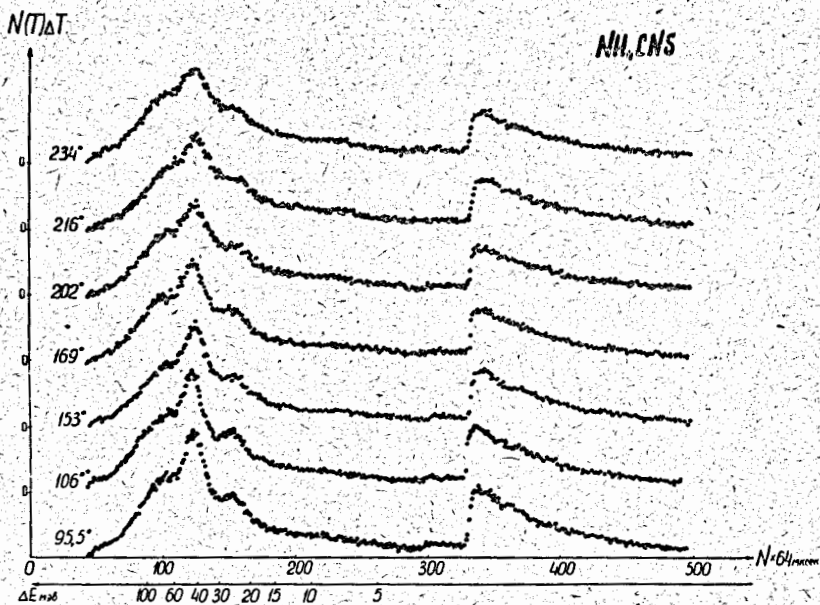


Рис. 9. а) спектр нейтронов, рассеянных на NH_4CNS при температурах образца ниже комнатной ($^{\circ}\text{K}$).
 в) спектр нейтронов, рассеянных на NH_4CNS при температурах образца выше комнатной.

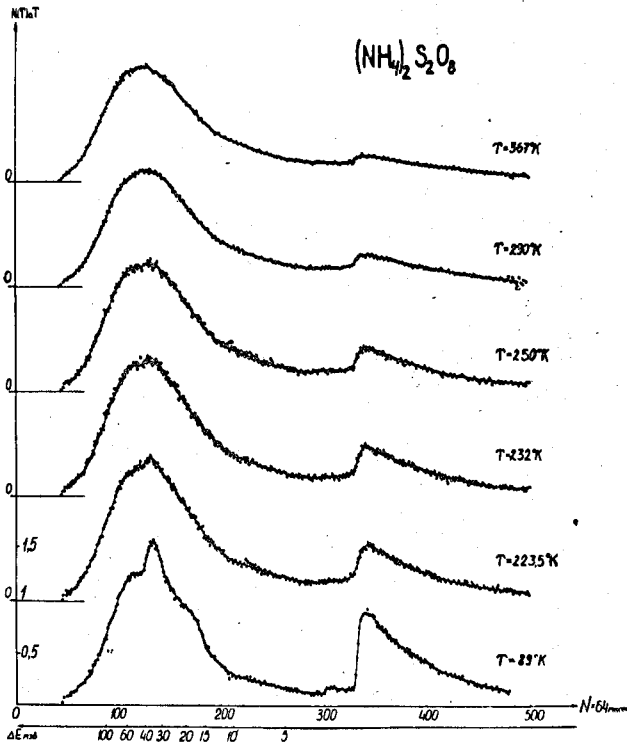


Рис. 10. Спектр нейтронов, рассеянных на $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при различных температурах образца.

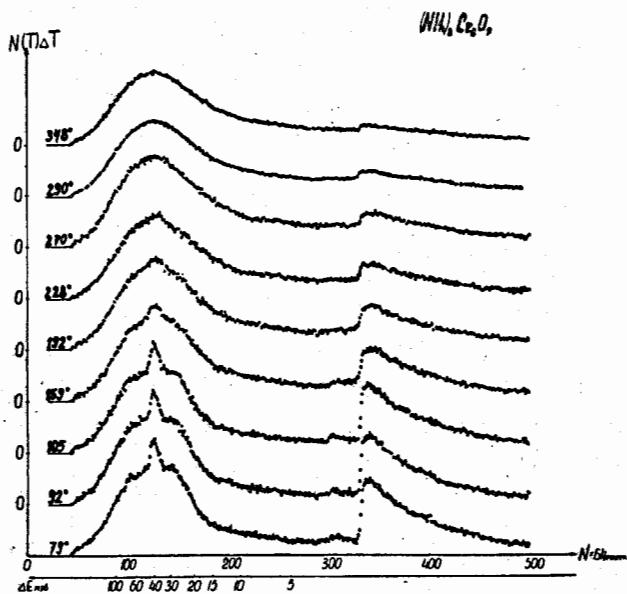


Рис. 11. Спектр нейтронов, рассеянных на $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_7$ при различных температурах образца (в $^{\circ}\text{K}$).

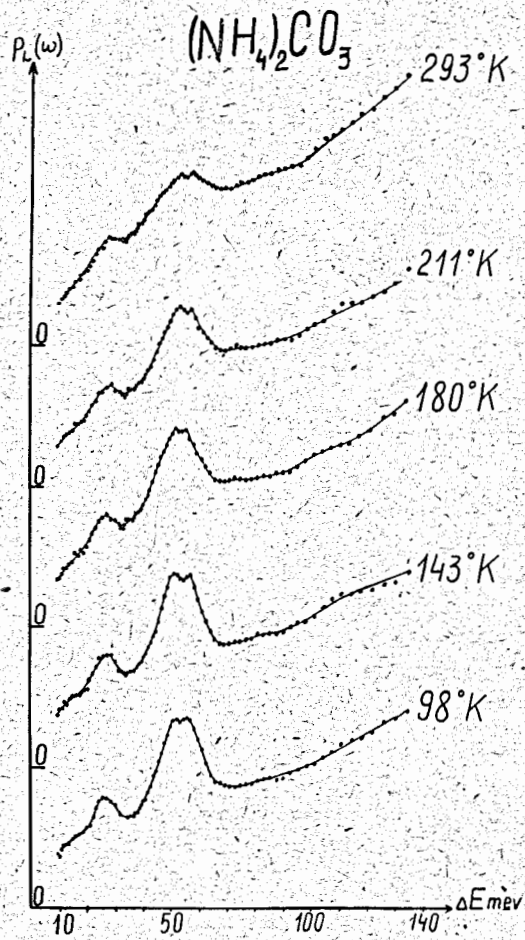


Рис. 12. Спектр частот $P_L(\omega)$ для $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при различных температурах образца.

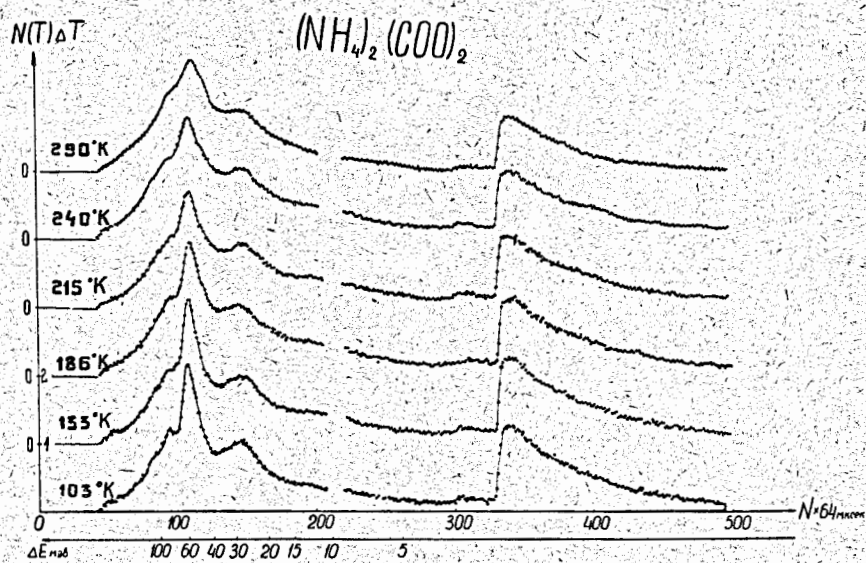


Рис. 13. Спектр нейтронов, рассеянных на $(NH_4)_2(COO)_2$ при различных температурах образца.

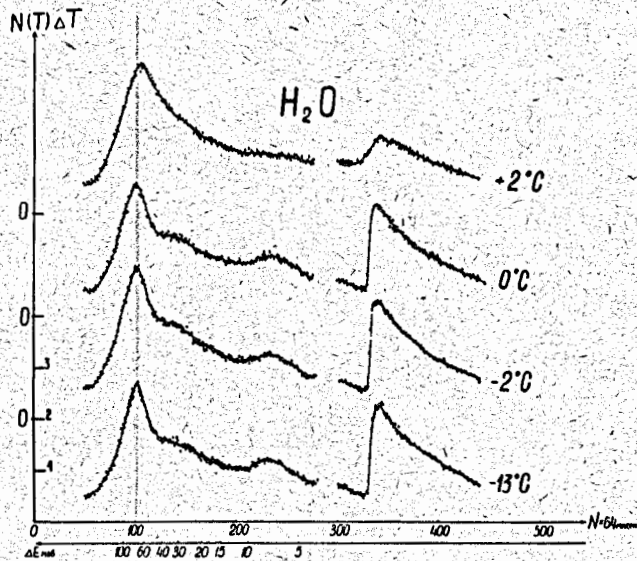


Рис. 14. Спектр нейтронов, рассеянных на льду и воде.

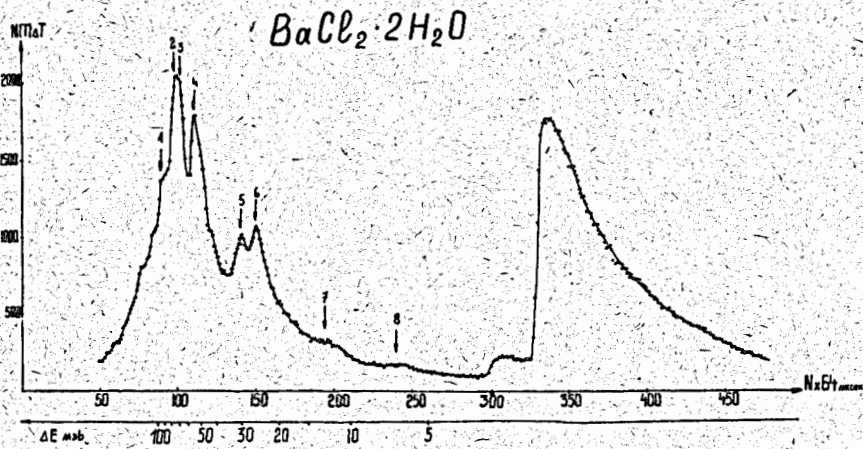


Рис. 15. Спектр нейтронов, рассеянных на $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ при температуре жидкого азота.

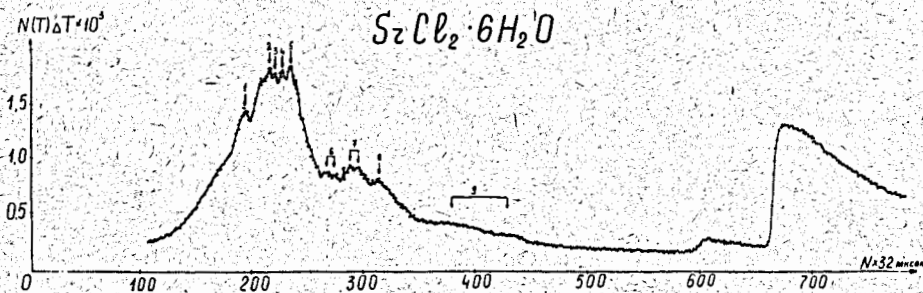


Рис. 18. Спектр нейтронов, рассеянных на $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ при температуре жидкого азота.

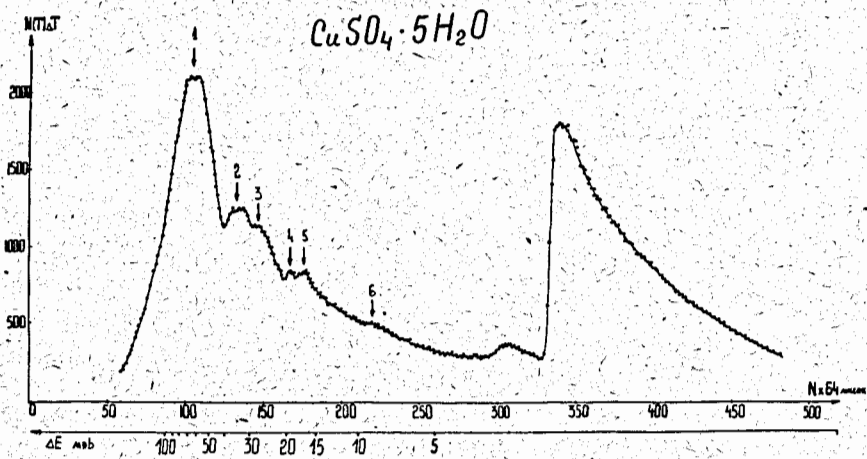


Рис. 17. Спектр нейтронов, рассеянных на $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при температуре жидкого азота.

Таблица I

Температуры фазовых переходов в галогенах аммония (при атмосферном давлении)

Вещество	I → II		II → III	II → III	III
	(NaCl)	(CsCl)	(CsCl) (тетрап)	(CsCl) (CsCl)	(тетрап) (CsCl)
NH_2Cl	458°K	243°K	...
NH_4Br	411°K	...	235°K	...	100°K
NH_4I	254°K	...	227°K

Таблица II

Температуры фазовых переходов для NH_4NO_3

Фаза	I	II	III	IV	V
Структура	кубическая	тетрагональная	орторомбическая	орторомбическая	гексагональная
Температура перехода	125,2°С	84,2°С	32,3°С	...	-18°С

Таблица III

Энергия пиков (в мэв) в спектрах частот аммониевых солей при температуре = 100°K

Вещество	Энергия наблюдаемых пиков в мэв				
	*				
NH_4Cl	22,2	49,2	71	96	112
NH_4Br	20	42,5	67	88	...
NH_4I	18	36,5	56	89	98
NH_4F	31,5	72
NH_4NO_3	24,5	42	50	62	78
NH_4CNS	24,5	42,5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	29	49,5
$(\text{NH}_4)_2\text{Si}_2\text{O}_8$	19	35,5	52
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	27,5	39,5
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	28,5	51,5-56,5
$(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$	28	59	83

*) пики торсионных колебаний.