

**сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
дубна**

P14-86-594

Р.А.Алиханов<sup>1</sup>, А.М.Балагуров, А.И.Бескровный,  
А.Н.Иванов<sup>1</sup>, Б.Н.Савенко, Д.Сангаа, Л.С.Смирнов<sup>2</sup>

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗ БРИДЖМЕНА  
МОДЕЛЬНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА  $CS_2$   
НА НЕЙТРОННОМ ДИФРАКТОМЕТРЕ  
ПО ВРЕМЕНИ ПРОЛЕТА**

---

<sup>1</sup> Институт физики высоких давлений им. Л.Ф.Верещагина АН СССР,  
г. Троицк

<sup>2</sup> Институт теоретической и экспериментальной физики, Москва

**1986**

Тетрахлорид углерода  $\text{CCl}_4$  - классический молекулярный объект, при повышении давления и изменении температуры последовательно проходящий ряд твердых кристаллических фаз. Тетраэдры  $\text{CCl}_4$  принадлежат к типу псевдосферических молекул<sup>/1/</sup> и связываются в кристалле только ван-дер-ваальсовыми силами, практически без искажения формы правильного многогранника<sup>/2/</sup>. Вращательные уровни таких молекул расположены весьма низко, и это обстоятельство приводит к ряду интересных физических явлений.

Фазовая Р-Т диаграмма  $\text{CCl}_4$  впервые и однажды изучалась Бриджменом<sup>/3/</sup> методом смещающегося поршня путем измерения сжимаемости. При  $T_{\text{комн.}}$  были выявлены три твердых фазы: I при  $I < P < 3$  кбар, II при  $3 < P < 7$  кбар, III при  $P > 7$  кбар<sup>/2, 4-7/</sup>. В последующих рентгеноструктурных работах установлено, что фаза I является ориентационно разупорядоченной /пластической/, фазы II и III упорядочены. Кристаллические данные твердых фаз  $\text{CCl}_4$  сведены в таблицу.

Помимо того, что кристаллические фазы  $\text{CCl}_4$  являются объектом изучения ван-дер-ваальсового взаимодействия, они представляют собой и модельный объект, удобный (благодаря близости кривой плавления  $\text{CCl}_4$  к нормальным условиям) для тестовых экспериментов с камерами высокого давления в широкой области температур.

Достоинства нейтронографии в исследованиях при высоких давлениях достаточно хорошо известны (см., напр., обзор<sup>/8/</sup>). Основное из них - высокая проникающая способность нейтронов и, соответственно, малое ослабление пучка и малые поправки на поглощение в окружающем образце материале камеры высокого давления. Для рентгеновских лучей ситуация обратная и, по-видимому, поэтому из большой серии рентгеновских дифракционных экспериментов по структуре твердых фаз метилхлорметановых  $(\text{CH}_3)_n \text{CCl}_{4-n}$ ,  $0 \leq n \leq 4$  соединений (см., напр.,<sup>/9/</sup>) только работы, описанные в<sup>/6,7/</sup>, выполнены при высоких давлениях.

Практически все нейтронографические работы при давлениях  $P \geq 20$  кбар проведены на дифрактометрах по времени пролета<sup>/10/</sup>, т.к. только в этом случае в камере высокого давления, кроме канала для первичного пучка нейтронов, достаточно иметь одну или несколько узких щелей для рассеянного пучка, как и было сделано в пионерских работах Браггера<sup>/11,12/</sup>. Если эксперименты ведутся при не очень высоких давлениях, возможно создание камеры с широкой горизонтальной щелью и использование обычного ( $\lambda = \text{const}$ )

		T = 253 + 493 K, P = 0 + 12 кбар		
		I	II	III
P.W.Bridgman <sup>/3/</sup> 1914				
R.Rudman, B.Fost <sup>/5/</sup> , 1966		T=293K, P=1,3 кбар hR, a = 14,27 Å α = 90°	T=299K, P=0 hR, a = 14,4 Å α = 90°	T=213K, P=0 hR, a = 20,3 Å, b = 11 Å c = 19,9 Å, β = 111°
C.E.Weir, G.J.Pietmarini, S.Block <sup>/6/</sup> 1969		T=293K, P=10 кбар hR, a = 14,27 Å α = 90°	T=293K, P=6 кбар hR, a = 22,10 Å, b = 11,05 Å, c = 25,0 Å β = 114°	T=293K, P=10 кбар hR, a = 11,16 Å, b = 14,32 Å, c = 5,74 Å
G.J.Pietmarini, A.B.Braun <sup>/7/</sup> 1973				T=293K, P=10 кбар hR, a = 9,079 Å b = 5,764 Å, c = 9,201 Å β = 104,29°
S.Cohen, R.Powers, R.Rudman <sup>/2/</sup> 1979			T = 195 K, P = 0 hR, a = 20,121 Å b = 11,350 Å c = 19,761 Å, β = 111,46°	

дифрактометра. В камере такого типа были проведены первые нейтронографические эксперименты<sup>/13/</sup> с  $\text{CCl}_4$  при давлениях до 12 кбар на тяжеловодном стационарном реакторе ИТЭФ<sup>/14/</sup> на модульном дифрактометре ИТЭФ - ИФВД, в которых были подтверждены кристаллографические данные для I-й фазы Бриджмена.

В настоящей работе приведены результаты предварительных нейтронографических экспериментов на различных кристаллических фазах  $\text{CCl}_4$ , выполненных по методу времени пролета. Эксперименты проведены на импульсном реакторе ИБР-2 с камерой высокого давления, имеющей широкую горизонтальную щель. При таком сочетании - камеры с широкой щелью и нейтронного дифрактометра по времени пролета - возникают два новых момента в постановке эксперимента. Во-первых, появляется возможность контролировать качество образца (моно- или поликристалл, текстура), во-вторых, становится доступным широкий интервал углов рассеяния и можно выбрать оптимальные условия для наблюдения той или иной области межплоскостных расстояний. Оба обстоятельства оказались исключительно важными в экспериментах с  $\text{CCl}_4$ .

## 2. ФОРМИРОВАНИЕ ОБРАЗЦА

Структура упорядоченных фаз II и III  $\text{CCl}_4$  была определена методом рентгеновского анализа монокристаллов<sup>/2,7/</sup>. Процессы, приводящие к образованию монокристалла в камере высокого давления, оказались сложными и длительными. Размеры кристаллов (диаметр 0,3 мм, толщина 0,025 мм<sup>/7/</sup>) годились для рентгеновского эксперимента, но являются слишком малыми для анализа на пучке нейтронов. Альтернативный путь - проведение измерений на поликристаллическом веществе с анализом дифракционных спектров по методу Ритвельда<sup>15/</sup>. Необходимым условием в этом случае является отсутствие текстуры в образце.

Наши эксперименты проводились на хроматографически чистом  $\text{CCl}_4$  и с целью выбора условий формирования образца были разбиты на две серии измерений. В первом случае проведены измерения после постепенного подъема давления до 5,8 кбар и последующего спуска до 2,0 кбар. Во второй серии спектры измерены при 11,0, 10,5, и 6,5 кбар, причем подъем и спуск давления происходил в возвратно-поступательном режиме: один цикл подъема и спуска (до 7 кбар) при получении 11,0 и 10,5 кбар, два цикла подъема и спуска (до 1 и 4,5 кбар) при получении 6,5 кбар.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТ

Дифракционные спектры  $\text{CCl}_4$  измерены на дифрактометре по времени пролета (ДВП)<sup>/16/</sup>, установленном на импульсном реакторе ИБР-2 ОИЯИ<sup>/17/</sup>.

ДВП позволяет провести сканирование вдоль радиуса-вектора обратного пространства кристалла при неизменной ориентации образца и детектора. В случае поликристаллического образца без текстуры этого достаточно для получения необходимой информации для расчета кристаллической структуры. Если же на ДВП имеется возможность смены угла рассеяния, то это, как показано ниже, позволяет надежно фиксировать текстурированность образца и существование в нем отдельных крупных монокристаллических блоков.

Регистрация рассеянного пучка на ДВП осуществлялась однокоординатным позиционно-чувствительным детектором, что позволило измерять двумерные дифракционные спектры с разверткой по длине волны и углу рассеяния. Рабочий интервал длин волн начинался с  $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ , а сверху был ограничен начинавшимся при  $\lambda \geq 12 \text{ \AA}$  быстрым спадом интенсивности, связанным как с уменьшением интенсивности первичного пучка ( $I_0 \sim \lambda^{-5,8}$  при  $\lambda \geq 12 \text{ \AA}$ )<sup>16/</sup>, так и с ростом поглощения нейтронов в материале камеры высокого давления. Детектор имел линейные размеры  $l = 20 \text{ см}$  и  $\phi = 3 \text{ см}$  и охватывал интервал углов рассеяния в горизонтальной плоскости от  $4$  до  $12^\circ$  в зависимости от расстояния образец - детектор. Средний угол рассеяния мог изменяться и в различных сериях измерений составлял от  $25$  до  $80^\circ$ . Время измерения одного дифракционного спектра составляло от  $6$  до  $11 \text{ ч}$ .

Давление на образце создавалось камерой типа цилиндр - поршень со вставкой из  $\text{Ti}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}$  сплава, имеющего нулевую когерентную амплитуду рассеяния ( $b_{\text{ког}} = -0,3438 \cdot 10^{-12} \text{ см}$  для  $\text{Ti}$  и  $b_{\text{ког}} = 0,716 \cdot 10^{-12} \text{ см}$  для  $\text{Zr}$ ). Камера имеет входной канал сечением  $1,4 \times 1,1 \text{ см}^2$  для прохождения прямого пучка и горизонтальную  $120$ -градусную щель для вывода рассеянных нейтронов (см.рис.1). Облучаемый объем образца составлял  $1,7 \text{ см}^3$ . Давление в камере создается прессом и фиксируется так, что камера становится автономной. Полная толщина  $\text{Ti} - \text{Zr}$  вставки составляет  $2 \text{ см}$ , а линейный коэффициент поглощения нейтронов  $\mu = (0,5 + 0,25\lambda) \text{ см}^{-1}$ . Соответственно, поглощение нейтронов увеличивается в  $5$  раз при  $\lambda \sim 4 \text{ \AA}$ , что, однако, компенсируется практически полным отсут-

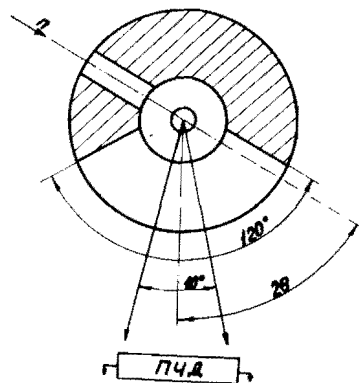


Рис.1. Горизонтальный разрез камеры высокого давления, примененный в настоящей работе. Образец, окруженный  $\text{Ti} - \text{Zr}$  вставкой, находится в центре камеры, поддержка имеет  $120$ -градусную горизонтальную щель высотой  $1,4 \text{ см}$ .  $2\theta$  - средний угол рассеяния, позиционно-чувствительный детектор охватывает интервал углов  $10^\circ$ .

ствием когерентных пиков, связанных с материалом камеры. Экспериментальные значения коэффициента пропускания сплава  $\text{Ti} - \text{Zr}$  представлены на рис.2.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Форма дифракционных пиков, измеряемых на ДВП с позиционным детектором, существенно зависит от состояния образца. Например, в случае поликристалла двумерная нейтронограмма в координатах  $\lambda, 2\theta$  ( где  $\lambda$  - длина волны нейтрона,  $2\theta$  - угол рассеяния) состоит из дифракционных полос (аналогичных дебаевским рентгеновским линиям), угловая ширина которых равна интервалу углов рассеяния, перекрываемых детектором, а ширина по длине волны определяется разрешающей способностью дифрактометра. Наклон полос относительно осей координат соответствует закону Брэгга-Вульфа, а их интенсивность (в случае идеального поликристалла) не зависит от ориентации образца.

В первой серии наших измерений (фаза II,  $P = 5,8 \text{ кбар}$ ) зарегистрирована дифракционная картина, состоящая из отдельных хорошо выделенных пиков (рис.3). Оценки показывают, что получившийся в этом случае кристалл состоит из крупных блоков с собственной мозаичностью не больше  $20'$  и объемом от  $0,002$  до  $0,2 \text{ мм}^3$ . Признаки поликристаллического состояния полностью отсутствуют, разориентация блоков друг относительно друга составляет не менее нескольких градусов. Постепенное понижение давления до  $2 \text{ кбар}$  не разрушило монокристаллического состояния. Более того, дифракционные пики стали более интенсивными, в частности, хорошо про-

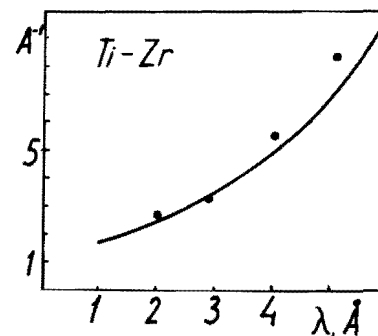


Рис.2. Зависимость коэффициента пропускания  $\text{Ti} - \text{Zr}$  сплава от длины волны нейтрона. Сплошная линия - расчет, точки - экспериментальные значения.

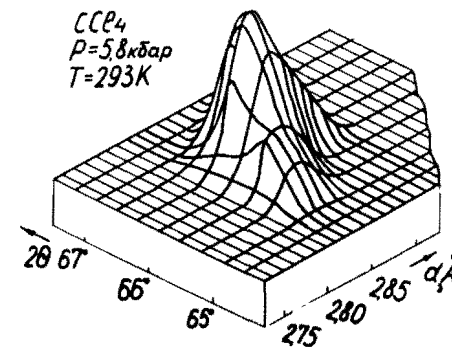


Рис.3. Пример дифракционного пика от  $\text{CCl}_4$  в фазе II. Сканирование по длине волны  $\lambda$  и углу рассеяния  $2\theta$  проведено без перемещений образца и детектора.

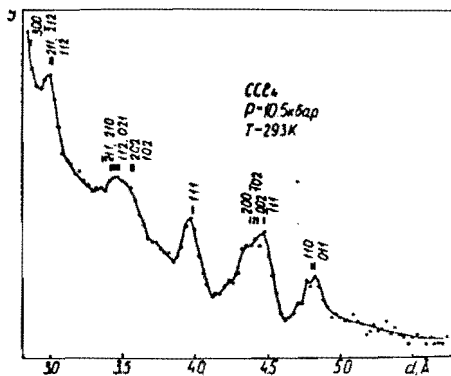


Рис.4. Участок нейтронограммы  $\text{CCl}_4$ -III в диапазоне межплоскостных расстояний от 3 до 5,5 Å. Положения и индексы Миллера дифракционных пиков проставлены по данным работы /7/.

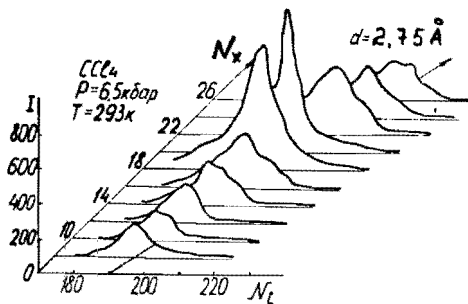


Рис.5. Участок двумерной нейтронограммы  $\text{CCl}_4$  после перехода III  $\rightarrow$  II.  $N_x$  и  $N_y$  - каналы анализатора по осям времени и угла рассеяния соответственно. Ширина временного канала - 64 мкс, ширина позиционной группы - 6 мм. Дифракционные пики располагаются на линии  $d = \text{const} = 2,75 \text{ Å}$ .

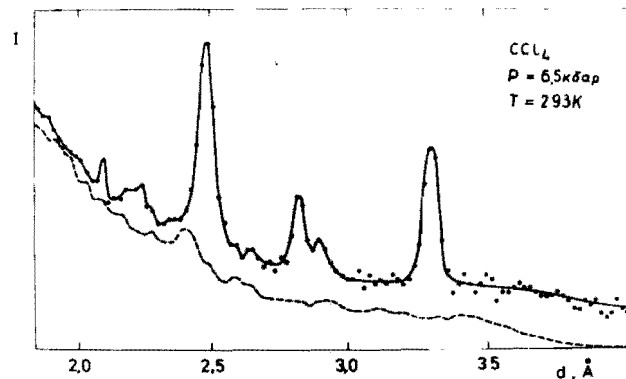


Рис.6. Пример нейтронограммы  $\text{CCl}_4$ -II (пунктирная линия - фон от камеры).

явились рефлексы в области  $d = 4,6 \text{ Å}$ , наблюдавшиеся в фазе II  $\text{CCl}_4$  работы /13/.

Совсем другое состояние образца возникало при повышении давления до 10 ÷ 11 кбар (фаза III). В этом случае двумерная нейтронограмма состояла из полос, причем в интервале углов рассеяния  $20^\circ$  (что соответствует изменению ориентации образца на  $10^\circ$ ) флуктуации интенсивности практически не превышали статистических, т.е. текстурированность образца отсутствовала. На рис.4 показан участок нейтронограммы, измеренный при  $P = 10,5$  кбар при угле  $2\theta = 40^\circ$ , после перекодирования интенсивности в одномерное представление. Отмеченные на рис.4 положения и индексы Миллера дифракционных пиков представлены по данным работы /7/.

При понижении давления до 6,5 кбар, т.е. с возвратом в фазу II, в образце возникла хорошо наблюдаемая текстура (рис.5), которая, однако, проявилась только на некоторых дифракционных полосах. Основная часть нейтронограммы в этом случае соответствует идеальному поликристаллическому состоянию образца. Один из участков нейтронограммы  $\text{CCl}_4$  в фазе II показан на рис.6 вместе с интенсивностью фонового рассеяния камеры в отсутствие образца.

Изложенные наблюдения свидетельствуют о сравнительной легкости образования монокристаллов  $\text{CCl}_4$  в фазе II ( $P < 7$  кбар) и их разрушении при переходе фазовой границы II-III. К такому же выводу пришли авторы работы /7/, которым удалось получить монокристалл в фазе III только с помощью одновременного увеличения давления и нагревания образца и перехода в фазу III непосредственно из фа-

зы I. Имея в виду последующий структурный анализ, можно, однако, утверждать, что в данном случае нет необходимости получения монокристалла в фазе III, т.к. объем элементарной ячейки  $\text{CCl}_4$ -III невелик, число независимых структурных переменных также невелико (15 позиционных и 5 изотропных тепловых параметров), и возможен анализ дифракционных спектров от поликристалла по методу Ритвельда. Противоположная ситуация имеет место для фазы II. Число только позиционных параметров  $\text{CCl}_4$ -II составляет 60 /2/, и структурный анализ возможен только при наличии монокристалла.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты настоящей работы можно свести к следующему:

Применение камеры высокого давления с широкой горизонтальной щелью в сочетании с регистрацией дифракционных спектров по методу времени пролета позиционно-чувствительной детекторной системой позволило контролировать состояние образца при изменении давления, четко различать поликристаллическое состояние, наличие текстуры и крупных монокристаллических блоков.

Образование монокристалла  $\text{CCl}_4$  в условиях высокого давления возможно в фазе II ( $P < 7$  кбар), при переходе фазовой границы II  $\rightarrow$  III возникает практически однородное поликристаллическое состояние, обратный переход III  $\rightarrow$  II приводит к образованию текстуры.

Дифракционный спектр, измеренный при  $P = 10,5$  кбар, качественно согласуется с данными работы /7/, для количественного анализа необходимо проведение измерений с лучшей (в несколько раз) разрешающей способностью.

## 6. ЗАМЕЧАНИЕ

Проблема получения монокристалла молекулярного вещества представляется нам фундаментальной методической задачей. Она была поставлена и решена, в частности, для  $\gamma$ -фазы кислорода /18/, граничащей с жидкостью, путем транспортирования кислорода в виде пара от жидкости к холодной точке за счет градиента. Вообще же в методе, где параметром является только температура, нет перспективы вырастить значительный по объему монокристалл фазы, следующей после граничащей с жидкостью. В случае, когда параметром является и давление, такая перспектива появляется. Как указано ранее /18/ и поддержано Ширане и др. /19/, получение крупных монокристаллов молекулярных веществ открыло бы совершенно новое поле исследования физических свойств их (P,T) диаграмм, и прежде всего дисперсионных кривых различного рода квазичастиц.

Авторы благодарят Н.В.Мухина и А.Н.Лебедева за безотказную помощь в экстренных доработках камеры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Timmermans J. J. Phys. Chem. Solids, 1961, 18, p.1.
2. Cohen S., Powers R., Rudman R. Acta Cryst. 1979, B35, p.1970.
3. Bridgman P.W. Phys. Rev., 1914, 3, p.153.
4. Post B. Acta Cryst., 1959, 12, p.349.
5. Rudman R., Post B. Science, 1966, 154, p.1009.
6. Weir G.E., Piermarini G.J., Block S. J. Chem. Phys., 1969, 50, p.2089.
7. Piermarini G.J., Brau A.B. J. Chem. Phys., 1973, 58, p.1974.
8. Carlile C.J., Salter D.C. Rutherford Lab. Rep., RL-79-096, 1975.
9. Powers R., Rudman R. J. Chem. Phys., 1980, 72, p.1629.
10. Buras B. Proc. Conf. Neutron Diffraction. Petten, 1975, p.307.
11. Brugger R.M. et al. Trans. Amer. Cryst. Assoc., 1969, 5, p.141.
12. Worlton T.G., Bennion R.B., Brugger R.M. Phys. Lett., 1967, 24A, p.653.
13. Смирнов Л.С. и др. Препринт ИТЭФ №137, М., 1979.
14. Alikhanov A.I. et al. In: Proc. of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, v.2, p.331.
15. Albinati A., Willis B.T.M. J. Appl. Cryst., 1982, 15, p.361.
16. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, 3-84-291, Дубна, 1984.
17. Frank I.M., Pacher P. Physica, 1983, 120B, p.31.
18. Аликханов Р.А., Павлов В.А. Препринт ИТЭФ № 460, М., 1966.  
Alikhanov R.A., Pavlov V.A. Acta Cryst., 1966, 21, pp. A92, A284.  
Аликханов Р.А., Павлов В.А. В сб: Рост кристаллов т. VII, "Наука", М., 1967, с.231.
19. Stephens P.W., Birgeneau R.J., Majkrzak C.F., Shirane G. Phys. Rev., 1983, B28, No1, p.452.

Рукопись поступила в издательский отдел  
3 сентября 1986 года.

Аликханов Р.А. и др.

P14-86-594

Исследование фаз Бриджмена модельного молекулярного кристалла  $\text{CCl}_4$  на нейтронном дифрактометре по времени пролета

На нейтронном дифрактометре по времени пролета на импульсном реакторе ИБР-2 проведены эксперименты по наблюдению дифракции нейтронов на фазах Бриджмена  $\text{CCl}_4$ . Давление на образце создавалось камерой типа цилиндр - поршень, имеющей 120-градусную горизонтальную щель и вставку из сплава Ti - Zr с нулевой когерентной амплитудой рассеяния нейтронов. Дифракционные спектры при комнатной температуре и давлениях от 2 до 11 кбар регистрировались позиционно-чувствительным детектором одновременно в интервалах длин волн нейтронов  $1 \div 10 \text{ \AA}$  и углов рассеяния  $\sim 10^\circ$  при переменном среднем угле рассеяния  $25^\circ \div 80^\circ$ . Указанный режим регистрации позволил наблюдать возникновение крупнооблочного монокристалла  $\text{CCl}_4$ , поликристаллизацию образца при переходе фазовой границы, а также появление в образце текстуры. Дифракционный спектр  $\text{CCl}_4$ , измеренный в фазе III ( $P \geq 7$  кбар), хорошо согласуется с опубликованными данными.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовской

Alikhanov R.A. et al.

P14-86-594

Study of Bridgman's Phases of  $\text{CCl}_4$  Model Molecular Crystal with the Time-of-Flight Neutron Diffractometer

Neutron diffraction study of Bridgman's phases of  $\text{CCl}_4$  has been performed with a time-of-flight diffractometer. In order to achieve high pressure a cell of cylinder-piston type was used. The cell has  $120^\circ$  horizontal window, the inside part of the cell was made of Ti-Zr alloy having the neutron, coherent scattering amplitude is equal to zero. The diffraction spectra at room temperature and pressure up to 11 kbar were measured by position-sensitive detector at  $1 \div 10 \text{ \AA}$  neutron wave-length interval and  $\sim 10^\circ$  scattering angle interval. The middle scattering angle was changed from  $25^\circ$  to  $80^\circ$ . Such mode of spectrum measurement allowed one to observe the creation of  $\text{CCl}_4$  single crystal with large blocks, polycrystallization of a sample during the phase boundary crossing and the appearance of texture. The diffraction spectrum of phase III  $\text{CCl}_4$  ( $P \geq 7$  kbar) is in good agreement with the data available.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986