



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

96-157

P14-96-157

М.Длоуга*, С.Вратислав*, И.Натканец*, Л.С.Смирнов

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В $N(H/D)_4SCN$
МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

*CTU, Fac. of Nucl. Sci. & Phys. Eng, Dept. of Solid State Engineering,
Prague, Czech Republic

1996

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование фазовых переходов в NH_4SCN было начато Бриджменом одновременно с изучением фазовых переходов в KSCN , поскольку структуры этих соединений рассматривались как изоморфные [1]. Последующие термодинамические и рентгеноструктурные исследования KSCN и NH_4SCN подтвердили изоморфизм двух высокотемпературных фаз этих соединений, тетрагональной и ромбической, с температурами перехода 413 и 390K, соответственно, и фазовый переход из ромбической фазы в моноклинную в NH_4SCN при 360K [2-12].

Наиболее подробно тетрагональная и ромбическая фазы KSCN и NH_4SCN были изучены в работах [8,12]. Было подтверждено, что тетрагональная фаза этих соединений описывается пространственной группой $I4/mcm - D_{4h}^{18}$ с числом формульных единиц на элементарную ячейку $z=4$, а ромбическая пространственной группой $R\bar{3}cm - D_{2h}^{11}$ с $z=4$, и был проведен полный структурный анализ для выяснения механизма этого фазового перехода. Первоначально структурные изменения, происходящие при фазовом переходе из тетрагональной фазы в ромбическую, были определены в KSCN с помощью рентгеноструктурного метода исследования монокристаллов [8]. Было показано, что переход является переходом II рода типа порядок-беспорядок и связан с упорядочением трехатомных линейных анионов SCN^- . Сильный ангармонизм теплового движения катионов K^+ в тетрагональной фазе в процессе фазового перехода трансформируется в спонтанное смещение K^+ в ромбической фазе. Смещение катионов K^+ в ромбической фазе коррелирует с параметром порядка анионов SCN^- . Были высказаны соображения о необходимости учета взаимодействия между ориентационным беспорядком и фононами для объяснения механизма фазового перехода.

Кристаллическая структура NH_4SCN в тетрагональной и ромбической фазах была определена методом рентгеноструктурного

анализа монокристаллов в [12]. Ион аммония рассматривался сферическим с N-N длиной связи 0.97\AA и ориентационно разупорядоченным в обеих фазах. Атомные параметры KSCN, определенные в [8], послужили исходными для уточнения структуры NH_4SCN . Было показано, что в тетрагональной фазе ион SCN^- находится в разупорядоченном состоянии, занимая два эквивалентных положения с равной вероятностью 0.5, которые связаны друг с другом симметрией инверсии, образуя беспорядок типа "голова-хвост". Так же как в KSCN, в ромбической фазе NH_4SCN было установлено разупорядочение ионов SCN^- , которое увеличивалось по мере приближения к температуре фазового перехода в тетрагональную фазу. Степень разупорядоченности ионов SCN^- в ромбической фазе рассматривалась как параметр порядка. Было также отмечено смещение положения иона NH_4 в ромбической фазе вдоль a -направления от $(3/4, 1/4, 0)$, которое соответствует его положению в тетрагональной фазе. Спонтанное смещение иона NH_4 уменьшается с увеличением температуры по мере приближения к температуре фазового перехода в тетрагональную фазу. В NH_4SCN спонтанное смещение иона NH_4 и упорядочение иона SCN^- в ромбической фазе коррелируют между собой, аналогично KSCN. По аналогии с KSCN, фазовый переход из тетрагональной фазы в ромбическую авторы [8, 12] связывают с ориентационным беспорядком и фононными модами с волновыми векторами, расположенными в Z-точке границы бриллюэновской зоны тетрагональной решетки.

Кристаллическая структура моноклинной фазы NH_4SCN была первоначально расшифрована при комнатной температуре с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов в работах [9, 10]. Были определены параметры элементарной ячейки, пространственная группа $P2_1/c - C_{2h}^5$, число формульных единиц на элементарную ячейку $z=4$, положения атомов иона SCN^- и азота иона аммония.

Положение водорода оставалось неопределенным до исследования кристаллической структуры NH_4SCN , проведенного с помощью комбинированного анализа рентгеновской и нейтронной дифракции от монокристалла при 81K [11]. Были уточнены положения атомов иона SCN^- и азота и четырех атомов водорода иона аммония. В моноклинной фазе NH_4SCN ориентационное положение ионов NH_4 , как показано в [11], является полностью упорядоченным.

Авторы работы [13], анализируя результаты рамановских исследований вибрационных спектров NH_4SCN , полученных в широком температурном интервале моноклинной фазы, сообщили, что ими обнаружена аномалия в области 200K. Они пришли к выводу, что объяснение ее лежит в существовании фазового перехода из моноклинной фазы III в другую изоморфную моноклинную фазу IV. Этот фазовый переход объяснялся наличием водородной связи, вклад которой

во внутреннюю энергию кристаллической решетки увеличивается с понижением температуры.

Однако в изучении структурных перестроек при фазовых переходах в NH_4SCN остается еще невыясненным, каково ориентационное положение ионов NH_4 в ромбической фазе. Структурные исследования авторов [12] привели их к выводам, что в ромбической фазе, как и в тетрагональной, тетраэдры NH_4 разупорядочены. Но при фазовом переходе из тетрагональной фазы в ромбическую разупорядоченность ионов аммония может измениться, и это изменение можно было бы определить с помощью представления о вращательном структурном факторе [14].

В последнее время в литературе регулярно появляются работы, посвященные природе фазовых переходов в KSCN и родственных соединениях [15, 16]. Для определения природы фазовых переходов в этих соединениях широко используются резонансные методы [17-19]. Исследование фазовых переходов резонансным методом в NH_4SCN привело авторов [20] к заключению, что природа этих переходов такова, что переход из тетрагональной фазы в ромбическую является переходом II рода типа порядок-беспорядок и состоит в упорядочении ионов SCN^- и двух ионов NH_4 , с ними коррелирующими. Последующий переход из ромбической фазы в моноклинную заключается в упорядочении остальных двух ионов NH_4 . Выводы авторов работы [20] указывают на необходимость более детального исследования кристаллической структуры тетрагональной и ромбической фаз NH_4SCN .

Суммируя результаты структурных исследований NH_4SCN , можно заметить, что все они до сих пор проводились на протонированных образцах. Однако структурные исследования методом порошковой нейтрографии водородосодержащих веществ предпочтительно проводить на дейтерированных образцах. В настоящей работе приводятся результаты исследования методом порошковой нейтрографии кристаллической структуры тиоцианата аммония, полученные на протонированном и дейтерированном образцах.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Протонированный образец тиоцианата аммония был приготовлен из исходного материала высокой чистоты с содержанием примесей меньше чем 0.1%. Из-за высокой гигроскопичности тиоцианата аммония образец перед экспериментом был подвергнут сушке при 75°C . Дейтерированный образец тиоцианата аммония был получен стандартной методикой с помощью упаривания раствора в тяжелой воде. Степень дейтерирования, определение которой было проведено с помощью метода ЯМР, оценивается величиной 98%. Поскольку

тиоцианат аммония гигроскопичен, для избежания потери степени дейтерирования в процессе эксперимента образец был помещен в отпаиваемую ампулу из молибденового стекла.

Определение степени дейтерирования полученного образца было дополнительно проконтролировано с помощью рассеяния нейтронов. Используя факт, что сечения некогерентного рассеяния нейтронов на протоне и дейтерии имеют значительное различие ($\sigma_{in}(H)=79.91$ барн, $\sigma_{in}(D)=2.04$ барна [21]), можно с помощью неупругого некогерентного рассеяния нейтронов (ННРН) провести оценку степени дейтерирования. Такая оценка была проведена с помощью спектров ННРН, полученных от протонированного и дейтерированного образцов тиоцианата аммония на нейтронном спектрометре NERA-PR [22]. Полученные с помощью метода времени пролета спектры интенсивностей ННРН от NH_4SCN и ND_4SCN при 10 К, трансформированные в обобщенную плотность фоонных состояний $G(E)$ по программе, описанной в [23], представлены на рис. 1. На спектре $G(E)$ от NH_4SCN максимумы, соответствующие энергиям 318, 352, 380 и 409 cm^{-1} , принадлежат либрационным частотам протонированного иона аммония [24]. Максимумы, соответствующие энергиям 234.9, 255.6, 277.9 и 298.6 cm^{-1} на спектре $G(E)$ от ND_4SCN , принадлежат либрационным частотам от дейтерированного иона аммония и отличаются от либрационных энергий протонированного иона аммония с хорошей точностью в 1.4 раза в соответствии с теорией. Однако между либрационной модой с энергией 298.6 cm^{-1} дейтерированного тиоцианата аммония и модой внутренних колебаний ν_2^- иона тиоцианата SCN^- с энергией 473.4 cm^{-1} [25] выделяются небольшие максимумы с энергиями 321 и 346 cm^{-1} , которые можно отнести к либрационным частотам протонированного иона аммония. Интенсивность ННРН от либрационных мод с энергиями 380 и 409 cm^{-1} протонированного иона аммония дают меньший вклад в интенсивность ННРН по сравнению с вкладом от либрационных мод с энергиями 318 и 352 cm^{-1} и на спектре $G(E)$ для исследуемого образца ND_4SCN эти либрационные моды выделить трудно. Представленный спектр $G(E)$ от исследуемого образца ND_4SCN дает основание предполагать, что в приготовленном образце дейтерированного тиоцианата аммония могут присутствовать только следы протонированного иона аммония, и возможные приближенные оценки показывают, что их концентрация меньше 2%.

Температурные измерения порошковых нейтронограмм от протонированного образца проводились на нейтронном спектрометре NERA-PR, который позволяет одновременно с измерениями спектров ННРН проводить измерение спектров упругого когерентного рассеяния нейтронов, и некоторые из полученных нейтронограмм в температурном интервале от 10 до 401 К представлены на рис. 2. Измерения порошковых нейтронограмм от дейтерированного образца проводились на

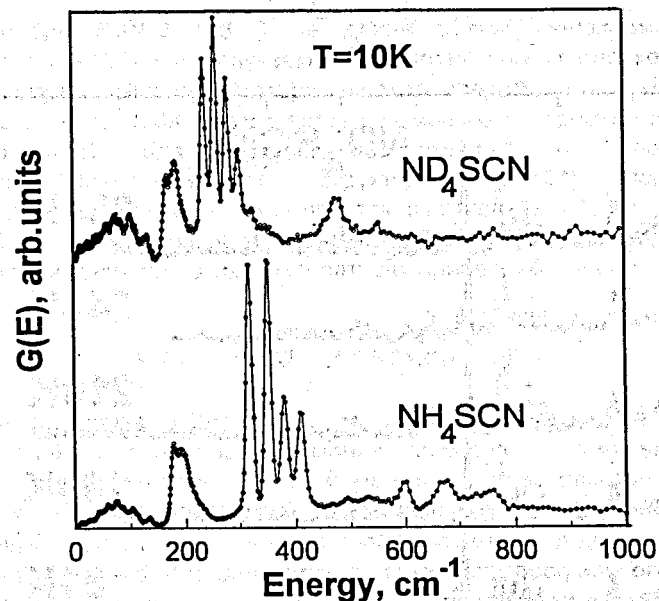


Рис. 1. Обобщенная плотность фоонных состояний $G(E)$ для ND_4SCN и NH_4SCN .

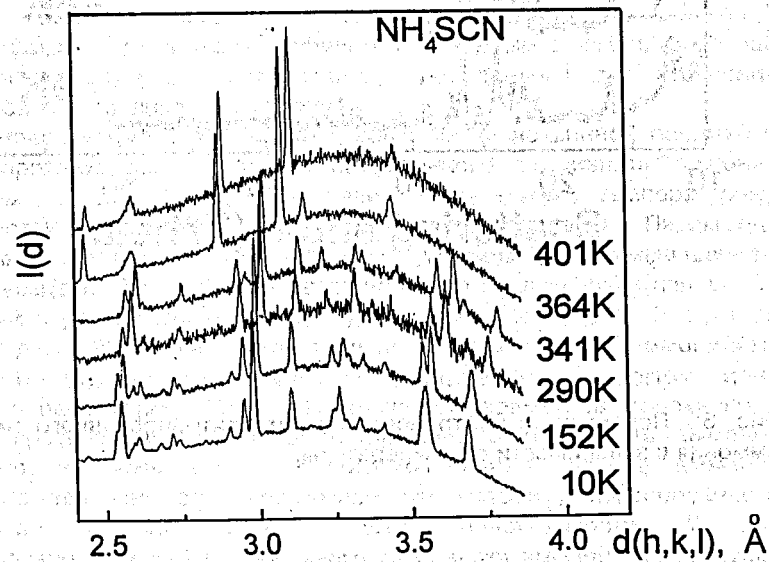


Рис. 2. Порошковые нейтронограммы от протонированного тиоцианата аммония в зависимости от температуры.

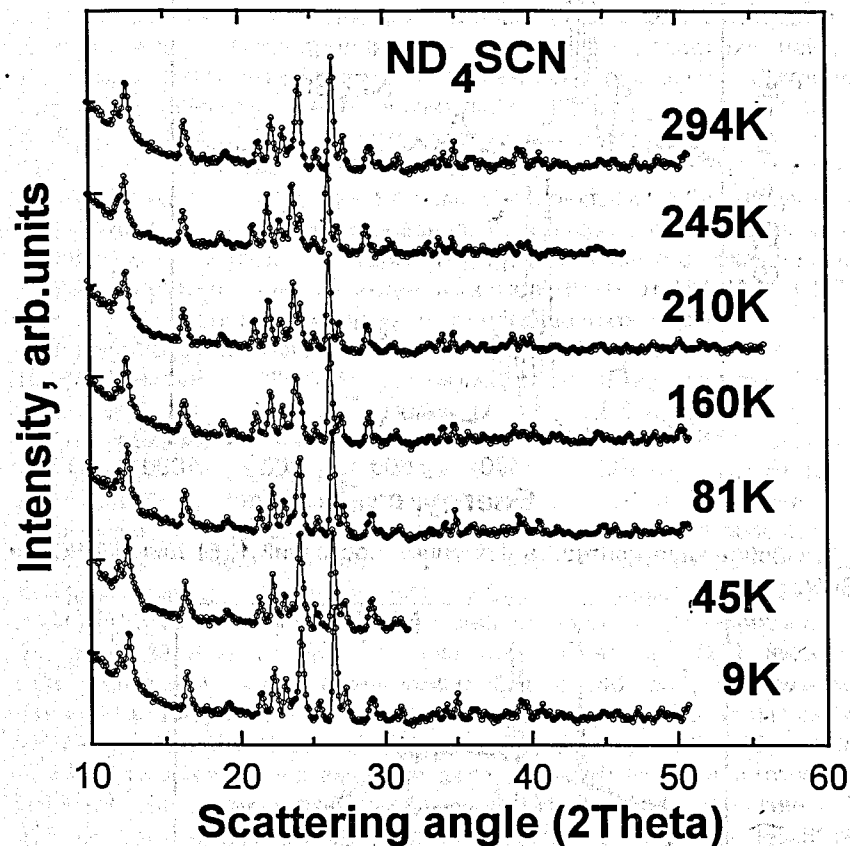


Рис. 3. Порошковые нейтронограммы от дейтерированного тиоцианата аммония в зависимости от температуры.

дифрактометре KSN-2 [26] на длине волны монохроматических нейтронов $\lambda = 0.1362$ нм, получаемых при отражении от плоскости (200) медного кристалла-монохроматора. Низкотемпературные измерения в диапазоне от 9 до 300К проводились с помощью криорефрижиратора с точностью 0.5К. Для определения температурной зависимости параметров кристаллической структуры ND_4SCN порошковые нейтронограммы были измерены при температурах 9, 45, 81, 160, 210, 245 и 294К. Полученные нейтронограммы от дейтерированного тиоцианата аммония при этих температурах приведены на рис. 3.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость параметров моноклинной решетки протонированного тиоцианата аммония получена с помощью набора рефлексов, заключенных в диапазоне межплоскостных расстояний от 2.4 до 3.8 Å с помощью программы автоматического индирования [27]. Структурные параметры моноклинной решетки дейтерированного тиоцианата аммония определялись с помощью профильного метода Ритвельда с использованием программы профильного анализа RIET-N [26]. На рис. 4 представлена порошковая нейтронограмма (верхняя кривая) от ND_4SCN , полученная при температуре 9 К, и разность (нижняя кривая) между профилем экспериментальной порошковой нейтронограммы и расчетным профилем, полученным с помощью метода Ритвельда в результате фитирования, проведенного для уточнения параметров кристаллической структуры.

Температурные зависимости параметров моноклинной решетки и объема протонированного и дейтерированного тиоцианата аммония приведены на рис. 5(а-д). Анализ полученных температурных зависимостей позволяет сделать следующие выводы. Параметры моноклинной элементарной ячейки a и b уменьшаются с уменьшением температуры (рис. 5а и 5б, соответственно) за исключением параметра c , который с уменьшением температуры увеличивается (рис. 5в). Такое температурное поведение параметров низкосимметричных аммонийных соединений описывается с учетом вращательной энергии иона аммония в работе [28]. Сравнение значений параметров моноклинной решетки протонированного и дейтерированного тиоцианата аммония показывает, что параметры a , b и c протонированного тиоцианата аммония больше по величине соответствующих параметров дейтерированного тиоцианата аммония. Однако угол моноклинности β для протонированного и дейтерированного тиоцианата аммония практически совпадает.

Из анализа температурной зависимости параметров моноклинной решетки протонированного тиоцианата аммония следует существование

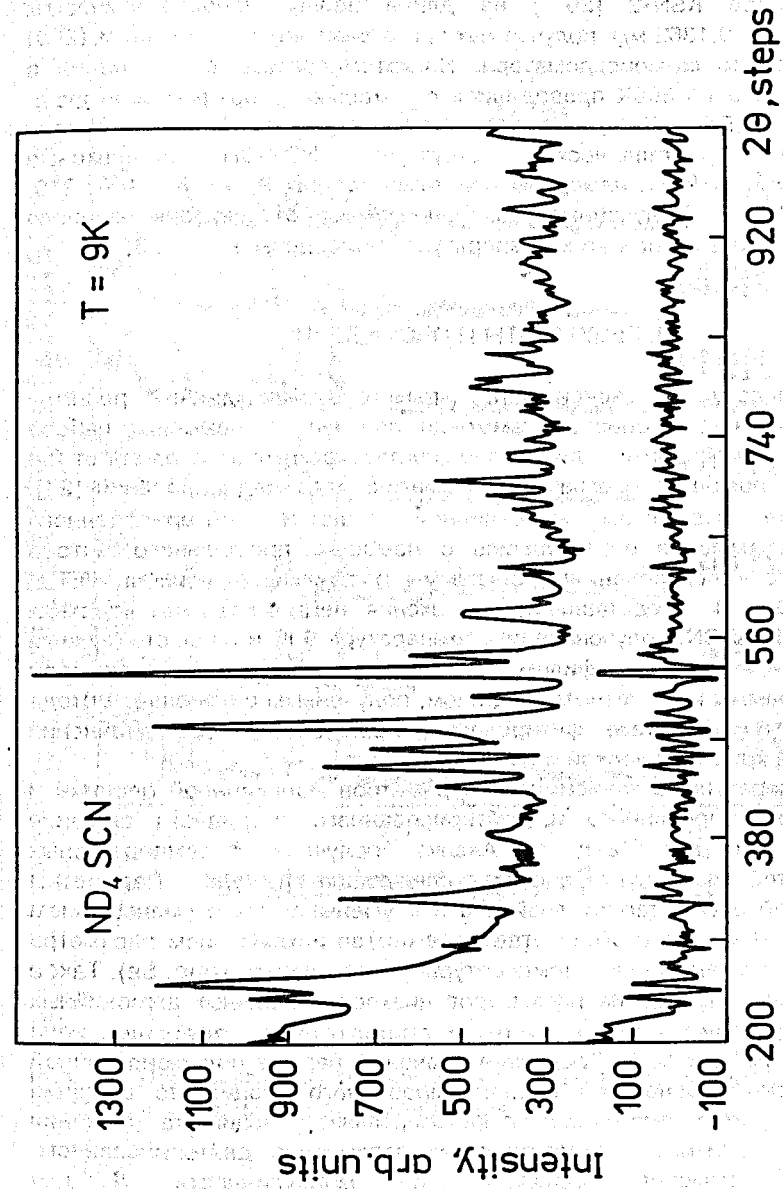


Рис. 4. Порошковая нейтронограмма от ND_4SCN при 9 К (верхняя кривая) и разность (нижняя кривая) между профилем экспериментальной кривой и расчетным профилем, полученным в результате фитирования методом Ритвельда при уточнении параметров кристаллической структуры.

изменения наклона в их температурной зависимости в области 200 К, что совпадает с выводами работы [13] о существовании в этой температурной области аномалии. Для определения природы этой аномалии были проведены измерения спектров ННРН от протонированного тиоцианата аммония на спектрометре NERA-PR.

Полученная одновременно со структурными исследованиями информация в виде спектров интенсивностей ННРН в зависимости от длины волны падающих нейтронов, полученных в температурном интервале от 150 до 364 К, представлена на рис. 6. Энергия рассеянных нейтронов на спектрометре NERA-PR определяется с помощью кристаллов-анализаторов из пиролитического графита на длине волны $\lambda_0 = 4.15 \text{ \AA}$. В соответствии с результатами оптической спектроскопии [13] спектры ННРН в области выше 1.5 \AA могут быть приписаны решеточным колебаниям NH_4SCN , причем в интервале $1.5 > \lambda > 1 \text{ \AA}$ расположены либрационные моды иона аммония. Увеличение температуры приводит к заметному изменению спектров ННРН, заключающемуся прежде всего в заметном росте ширины либрационных зон. С ростом температуры увеличение ширины зон приводит к слиянию либрационных четырех зон в одну зону и с последующим слиянием либрационных зон с оптическими трансляционными модами. Одновременно наблюдается рост квазиупругого рассеяния нейтронов вблизи упругой линии от кристаллов-анализаторов. Если при температурах 150 и 193 К квазиупругое рассеяние не наблюдается, то при температуре 236 К уже отмечается его появление. С повышением температуры квазиупругое рассеяние растет и перед фазовым переходом в ромбическую фазу оно перекрывается с рассеянием на акустических модах. Наблюдающаяся зависимость квазиупругого рассеяния нейтронов от температуры дает возможность высказать предположение, что аномалия в области 200 К в NH_4SCN объясняется "замораживанием" ориентационных перескоков NH_4 самих в себя (перестановочная переориентация). Симметрия места ионов NH_4 в моноклинной решетке NH_4SCN меньше собственной симметрии тетраэдрического иона. Ближайшим окружением иона аммония является соседство с четырьмя ионами тиоцианата, с двумя из которых ион аммония взаимодействует через водородную связь N-H-N и с двумя другими через водородную связь N-H-S. Анизотропия кристаллического поля и разные высоты барьеров вращательной потенциальной энергии тетраэдрических ионов аммония позволяют совершать ориентационные перестановки при высокой температуре, но с понижением температуры, когда минимальный барьер становится больше энергии теплового возбуждения порядка кТ, такая возможность исчезает. Таким образом, можно сделать заключение, что изменение наклона в температурной зависимости параметров моноклинной решетки тиоцианата аммония связано с "замораживанием" перестановочных переориентаций иона аммония, но не с фазовым переходом.

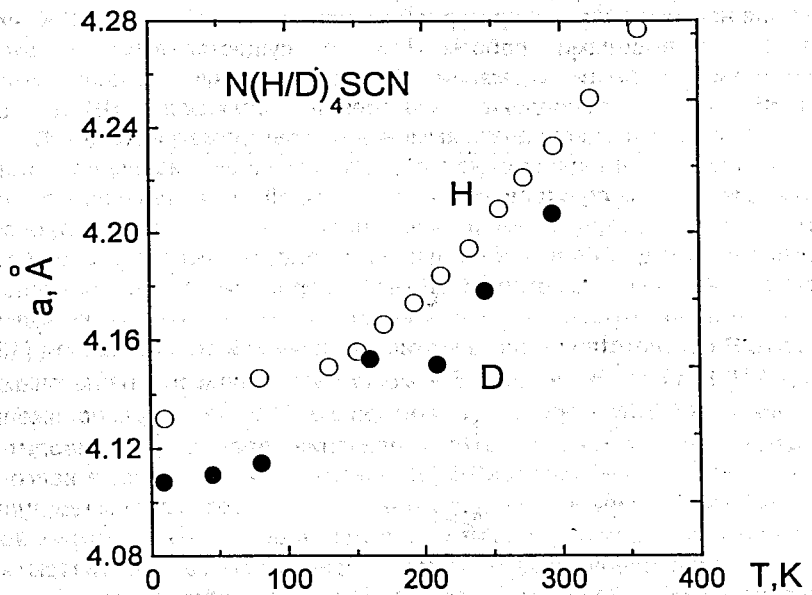


Рис. 5(а). Температурная зависимость параметра a моноклинной решетки ND_4SCN и NH_4SCN .

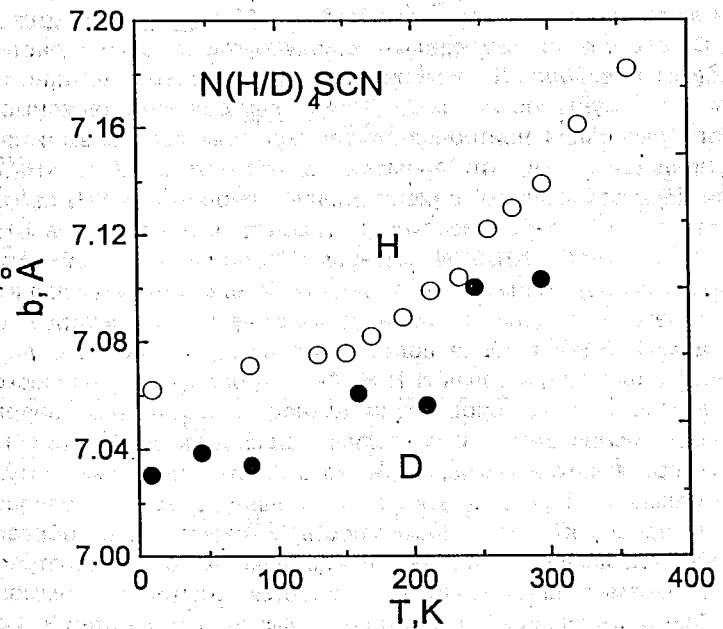


Рис. 5(б). Температурная зависимость параметра b моноклинной решетки ND_4SCN и NH_4SCN .

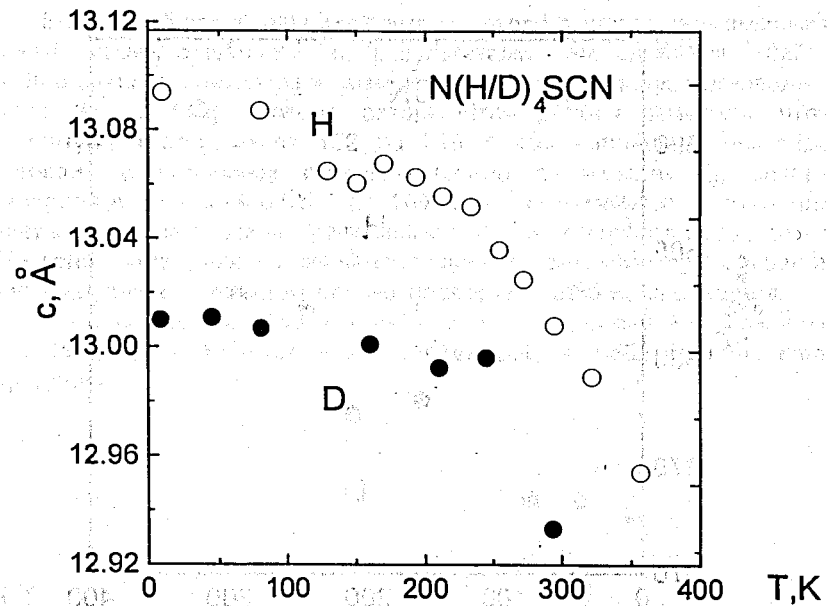


Рис. 5(в). Температурная зависимость параметра c моноклинной решетки ND_4SCN и NH_4SCN .

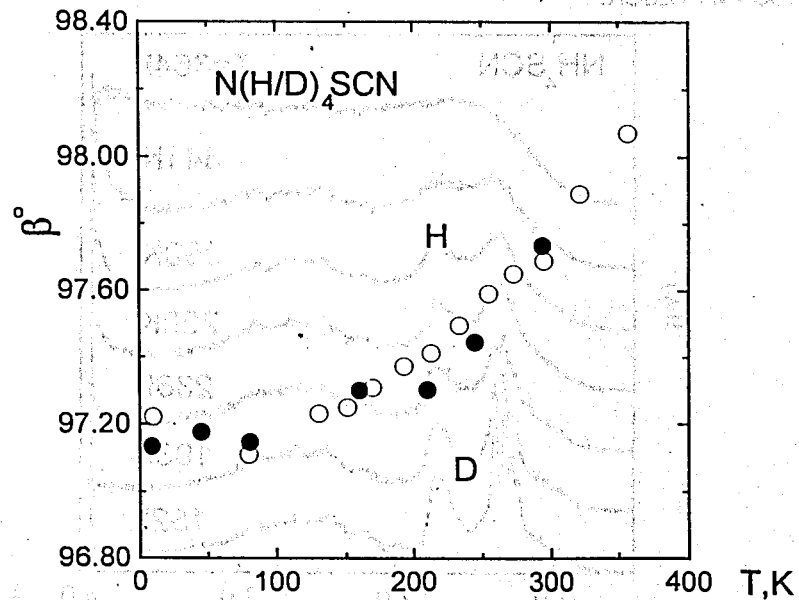


Рис. 5(г). Температурная зависимость параметра β моноклинной решетки ND_4SCN и NH_4SCN .

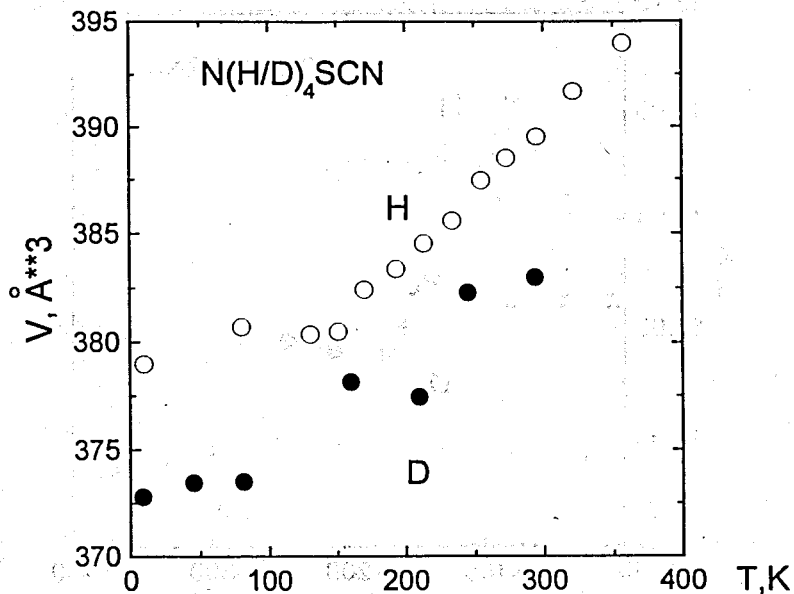


Рис. 5(д). Температурная зависимость объема V моноклинной решетки ND_4SCN и NH_4SCN .

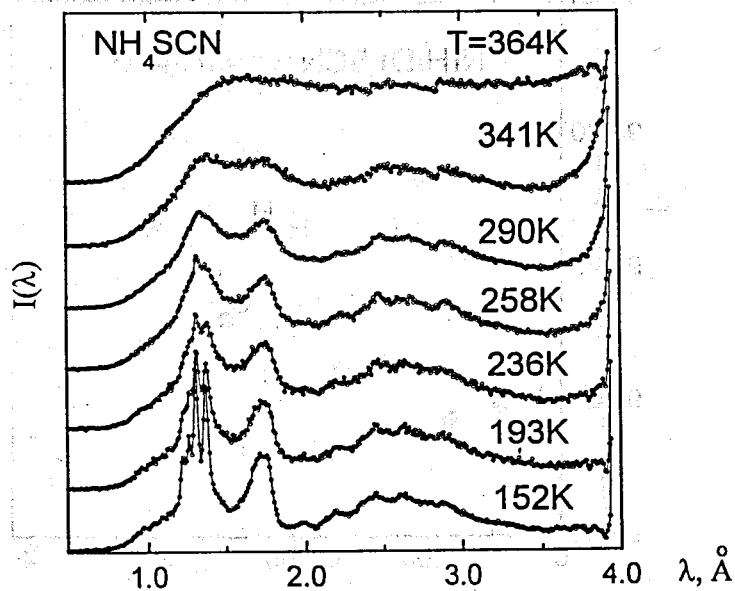


Рис. 6. Спектры интенсивностей неупругого некогерентного рассеяния нейтронов от NH_4SCN в зависимости от температуры.

Выводы об отсутствии фазового перехода в тиоцианате аммония в области 200K совпадают с результатами исследования ЯМР в дейтерированном тиоцианате аммония в температурном интервале от 125 до 352 K [18]. Причем авторы этой работы отметили, что в температурной области от 182 до 219 K они наблюдали некоторый гистерезис в величинах спин-решеточной релаксации T_1 , которые отличались в пределах от 5% до 10% при циклировании в указанном температурном интервале. Полученные в настоящей работе результаты по НМРН ясно показывают на связь наблюдаемого авторами [18] эффекта с "замораживанием" перестановочных переориентаций иона аммония.

Авторы выражают благодарность проф.Л.А.Шувалову, А.М.Балагурову, Б.Н.Савенко и А.И.Бескровному за интерес к работе и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Bridgman P.W., Proc.Am.Acad.Sci., 1915, 51, p.55.
2. Bridgman P.W., Collected Experimental Papers 2, 1964, 20, p.789.
3. Klement Jr. W., Pistorius C.W.F.T., Bull.Chem.Soc.Jpn., 1976, 49, p.2148.
4. Kinsho Y., Onodera N., Sakiyama M., Seki S., Bull.Chem.Soc.Jpn., 1979, 52, p.395.
5. Sakiyama M., Suga H., Seki S., Bull.Chem.Soc.Jpn., 1963, 36, p.1025.
6. Klug H.P., Kristallogr., 1933, 85, p.214.
7. Yamada Y., Watanabe T., Bull.Chem.Soc.Jpn., 1963, 36, p.1032.
8. Akers C., Peterson S.W., Willet R.D., Acta Crystallogr., 1968, B24, p.1125.
9. Yamamoto S., Sakuno M., Shinnaka Y., J.Phys.Soc.Jpn., 1987, 56, p.4393.
10. Zvonkova Z.V., Zhdanov G.S., Zh.Fiz.Chimii, 1949, 23, p.1495.
11. Zavodnik V.E., Zvonkova Z.V., Zhdanov G.S., Mirevich E.G., Sov.Phys.Crystallogr., 1972, 17, p.85.
12. Bats J.W., Coppens P., Acta Crystallogr., 1977, B33, p.1542.
13. Hamada A., Yamamoto S., Shinnaka Y., J.Phys.Soc.Jpn., 1990, 59, p.954.
14. Tewari G.P., Khandelwal D.P., Bist H.D., J.Chem.Phys., 1985, 82, p.5624.
15. Press W., Huller A., Acta Cryst. A, 1973, 29, p.252.
16. Press w., Acta Cryst. A, 1973, 29, p.257.
17. Schranz W., Phase Transitions, 1994, 51, p.1.
18. Fuith A., Schranz W., Warhanek H., Zikmund Z., Phase Transitions, 1994, 51, p.67.
19. Blinc R., Seliger J., Apih T., Dolinsek J., I.Zupancic I., Plyushch O., Phys.Rev B, 1991, p.569.
20. Gruwel M.L.H., Facey G., Wasylishen E., J.Chem.Phys., 1986, 85, p.6240.
21. Ramanathan K.V., J.Phys.Soc.Jpn., 1993, 62, p.2141.
22. Blinc R., Seliger J., Zagar V., Apih T., Dolinsek J., Warhanek H., Fuith A., Schranz W., Physical Review B, 1990, 42, p.8125.
23. Bee M., Quasielastic Neutron Scattering. Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Materials Science, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1988. 437p.
24. Natkaniec I., Bragin S.I., Brankowski J., Mayer J., ICANS-XII, Abingdon, 1993, RAL Report 94-025. V.I. P.89.
25. Шека Е.Ф., Маркичев И.В., Натканец И., Хаврюченко В.Д., Физика элементарных частиц и атомного ядра, 1996, 27, с.493.
26. Natkaniec I., Smirnov L.S., Soloviev A.I. - Physica B, 1995, 213&214, p.667.
27. Hassan Ali A.W., Indian Journal of Pure&Applied Physics, 1987, 25, p.480.
28. Dlouha M., Vratislav S., Janeba D., Boswich V., Proceedings of the Workshop 95, CTV, Prague, January 23-26, 1995, p.435.
29. Zlokazov V.B. J.Appl.Cryst., 1992, 25, p.69.
30. Smith D., J.Chem.Phys., 1983, 79, p.2995.

Рукопись поступила в издательский отдел

17 мая 1996 года.