



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

98-185

P14-98-185

В.П.Глазков*, Д.П.Козленко, Б.Н.Савенко,
В.А.Соменков*, С.Ш.Шильштейн*

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
В ГАЛОГЕНИДАХ АММОНИЯ ND_4I И ND_4F
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Направлено в журнал «Кристаллография»

*РНЦ «Курчатовский институт», Москва

1. Введение

Изучение влияния высоких давлений на галогениды аммония представляет интерес для выяснения природы фазовых переходов, происходящих в этих соединениях под давлением [1]. В работе [2] было найдено, что в бромиде аммония ND_4Br и хлориде аммония ND_4Cl ориентационный фазовый переход из фазы II (структура типа CsCl , в которой ионы аммония случайным образом распределены по двум возможным позициям) в фазу IV (структура типа CsCl , в которой ионы аммония параллельно упорядочены), происходит при определенных "критических" значениях позиционного параметра. Было высказано предположение о том, что такая же ситуация может иметь место и в других соединениях этого класса (ND_4I , ND_4F). Поэтому цель настоящей работы заключалась в проверке этого предположения и выяснении возможных причин такого поведения.

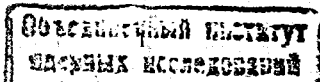
Иодид аммония NH_4I существует в фазе II при комнатной температуре и давлении $P > 0.5$ кбар [1]. Данные о переходе II-IV противоречивы. В [3] он был зафиксирован при давлении $P = 27$ кбар на основании слабых изменений в рамановских спектрах NH_4I . Согласно данным работы [4], реальная величина $P_{\text{II-IV}}$ должна быть существенно больше.

Как следует из рентгеновских данных, в отличие от других галогенидов, фторид аммония NH_4F имеет лишь одну модификацию со структурой типа CsCl - $\text{NH}_4\text{F(III)}$ с, по-видимому упорядоченным вплоть до температуры плавления, расположением ионов аммония предположительно параллельным, которая существует при комнатной температуре при давлениях $P > 11.5$ кбар [5].

Важной особенностью структуры галогенидов аммония, отличающей ее от аналогичных галогенидов щелочных металлов, является наличие позиционного параметра для атомов водорода. Это обстоятельство позволяет определить длины связей и соответственно радиусы катиона и аниона, а не их суммы, как в случае беспараметровых структур. Поскольку позиции атомов водорода почти не влияют на рассеяние рентгеновских лучей, то наиболее подходящим методом для получения информации о структурном поведении и особенностях фазовых переходов в ND_4I и ND_4F под давлением является метод нейтронной дифракции. В настоящей работе представлены результаты нейтронографического исследования структурных изменений дейтерированных галогенидов аммония ND_4I и ND_4F при высоких давлениях. Выбор дейтерированных соединений обусловлен, как обычно, лучшими фоновыми характеристиками при рассеянии нейтронов на ядрах дейтерия по сравнению с протонами.

2. Описание эксперимента

Эксперименты были выполнены на дифрактометре ДИСК [6] на реакторе ИР-8 в РИЦ "Курчатовский институт". Длина волны монохроматических нейтронов составляла 2.34 Å. Давление в камере высокого давления создавалось сапфировыми наковальнями [7] и измерялось с помощью лазера и оптического спектрометра по сдвигу рубиновой линии люминесценции с точностью 0.5 кбар. Все эксперименты



выполнены при комнатной температуре. Время измерения одного дифракционного спектра составляло в среднем около 20 ч при мощности реактора 4.5 МВт.

3. Основные результаты

Из дифракционных спектров ND_4I и ND_4F , полученных при высоких давлениях и обработанных по методу Ритвельда (рис.1, рис.2), определены тип решетки, параметр элементарной ячейки a и позиционный параметр атомов дейтерия u .

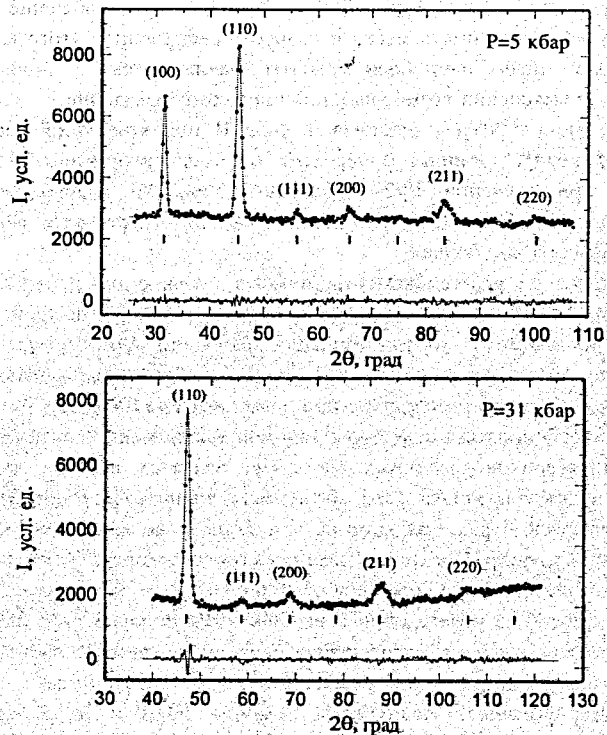


Рис.1. Участки дифракционных спектров ND_4I , измеренных при давлениях 5 кбар и 31 кбар и обработанных по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая

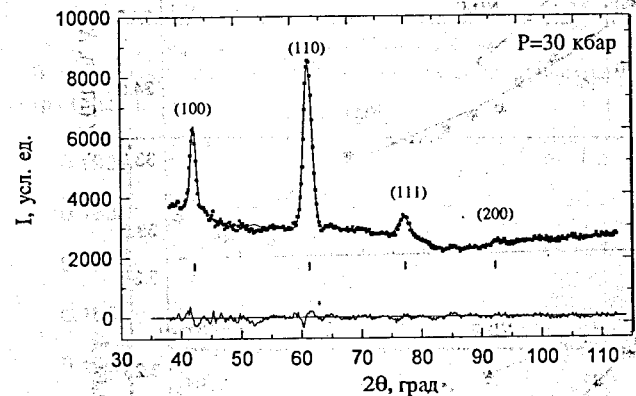
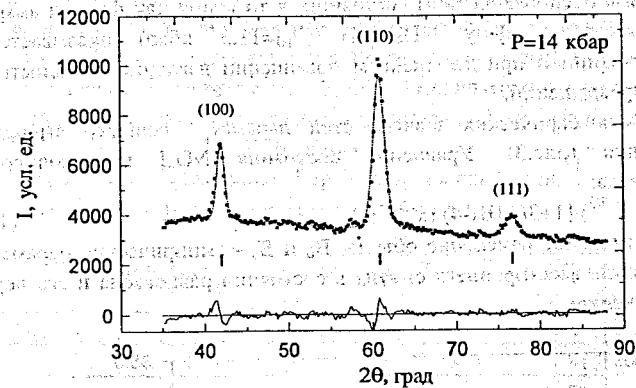


Рис.2. Участки дифракционных спектров ND_4F , измеренных при давлениях 14 кбар и 30 кбар и обработанных по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая

Судя по отсутствию погасаний, $ND_4I(II)$ и $ND_4F(III)$ имеют примитивную кубическую элементарную ячейку. Из двух вариантов структуры типа CsCl, с неупорядоченным и упорядоченным расположением ионов аммония, экспериментальные интенсивности $ND_4I(II)$ удовлетворительно описываются только первой моделью ($R_p=2.57$, $R_{wp}=3.3$, $R_B=4.3$ % при $P=31$ кбар; пр. гр. $Pm\bar{3}m$), а экспериментальные интенсивности $ND_4F(III)$ - только второй моделью ($R_p=2.36$, $R_{wp}=3.03$, $R_B=3.4$ % при $P=30$ кбар; пр. гр. $P\bar{4}3m$). В расчетах использовались фиксированные значения теплового фактора атомов дейтерия $B_D=3.3 \text{ \AA}^2$ (ND_4I) и $B_D=3.0 \text{ \AA}^2$ (ND_4F), полученные при $P=0$. Результаты расчетов показывают, что иодид аммония ND_4I после перехода в фазу II ($P_{II}=0.5$ кбар [8]) при дальнейшем сжатии

до 52 кбар остается в неупорядоченном состоянии, в то время как фторид аммония ND_4F после перехода в фазу $\text{ND}_4\text{F(III)}$ ($P_{\text{III}}=11.5$ кбар) оказывается в упорядоченном состоянии и при дальнейшем повышении давления не испытывает никаких фазовых превращений.

Из полученных барических зависимостей параметра решетки вычислены уравнения состояния (рис.3). Уравнение состояния ND_4I интерполировано уравнением Берча вида:

$$P=(3/2) \cdot V_0 \cdot (x^{-7/3} - x^{-5/3}) \cdot [1+3/4 \cdot (B_1-4) \cdot (x^{-2/3}-1)], \quad (1)$$

где $x=V/V_0$ - относительное изменение объема, V_0 и B_1 - эмпирические параметры, имеющие смысл модуля всестороннего сжатия в состоянии равновесия и его первой производной по давлению.

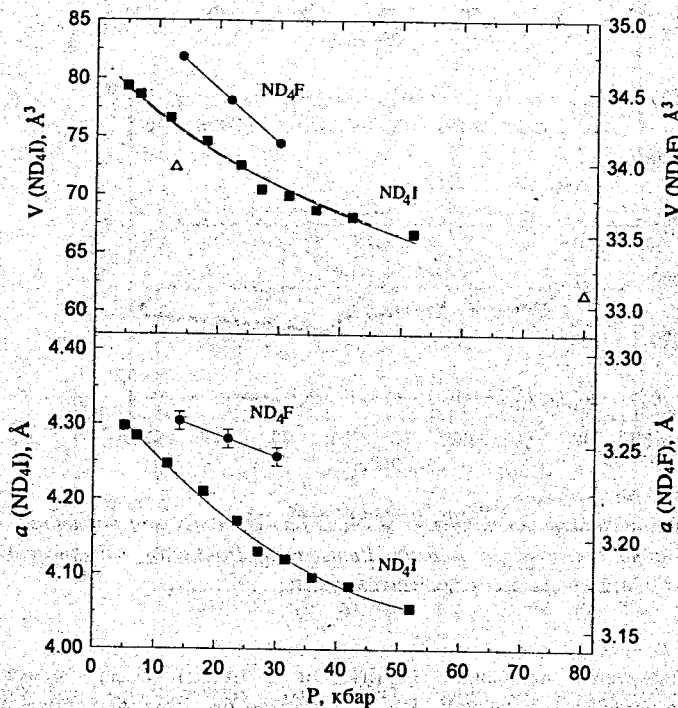


Рис.3. Зависимости параметра решетки от давления и уравнения состояния ND_4I и ND_4F . Погрешности экспериментальных точек не превосходят размеров символов. Показаны также данные по уравнению состояния NH_4I , полученные методами дифракции рентгеновских лучей [9] (треугольники) и смещения поршня [10] (пунктирная линия)

Вычисленные характеристики сжимаемости ND_4I представлены в табл.1 вместе с данными по NH_4I из [9]. Как видно из рис.3, наши данные хорошо согласуются с

результатами, полученными методом смещения поршня [10], данные рентгенографического исследования [9] в области не очень больших давлений, по-видимому, имеют невысокую точность. Изотопический эффект в сжимаемости ND_4I не наблюдается в пределах ошибки эксперимента.

Уравнение состояния ND_4F описывается простой линейной зависимостью

$$V=V_0 \cdot P+V_0, \quad (2)$$

что соответствует уравнению Берча для твердых тел с малой сжимаемостью: сжимаемость ND_4F гораздо меньше сжимаемости ND_4I .

Таблица 1. Характеристики сжимаемости ND_4I , NH_4I и ND_4F

| Кристалл | V_0 , кбар | B_1 | V_0 , Å ³ |
|---------------------------|--------------|--------|---------------------------|
| ND_4I | 129(8) | 5.5(8) | $81.89=0.856V_0$ (фаза I) |
| NH_4I [9] | 187(2) | 4.2(2) | $81.89=0.856V_0$ (фаза I) |
| ND_4F | 934(7) | - | 35.27(2) |

В обеих системах при увеличении давления происходит рост позиционного параметра (рис.4).

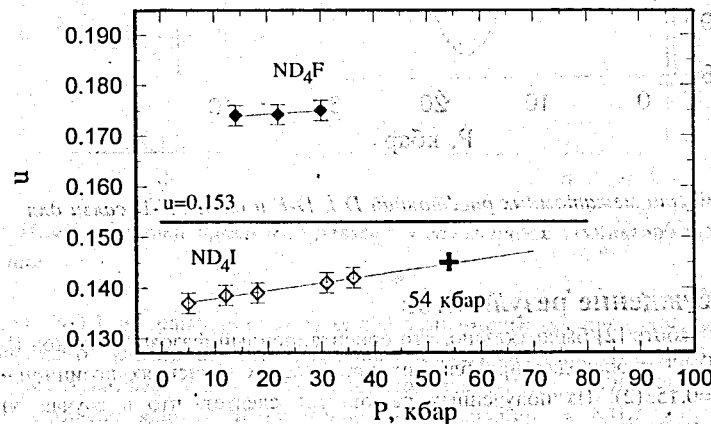


Рис.4. Зависимости позиционного параметра деутерия для ND_4I и ND_4F . Крестом обозначена точка, рассчитанная по данным сжимаемости NH_4I [9] в предположении, что длина N-D-связи $l_{\text{N-D}}=1.01$ Å

При этом длина связи N-D при сжатии почти не изменяется (рис.5), $l_{\text{N-D}}=1.02(2)$ Å для ND_4I и $l_{\text{N-D}}=0.98(2)$ Å для ND_4F , что чуть меньше, чем других галогенидах аммония ($l_{\text{N-D}}=1.03(2)$ Å [11]), так что рост позиционного параметра в основном происходит за счет сближения ионов галогенида с молекулярным ионом аммония (рис.5).

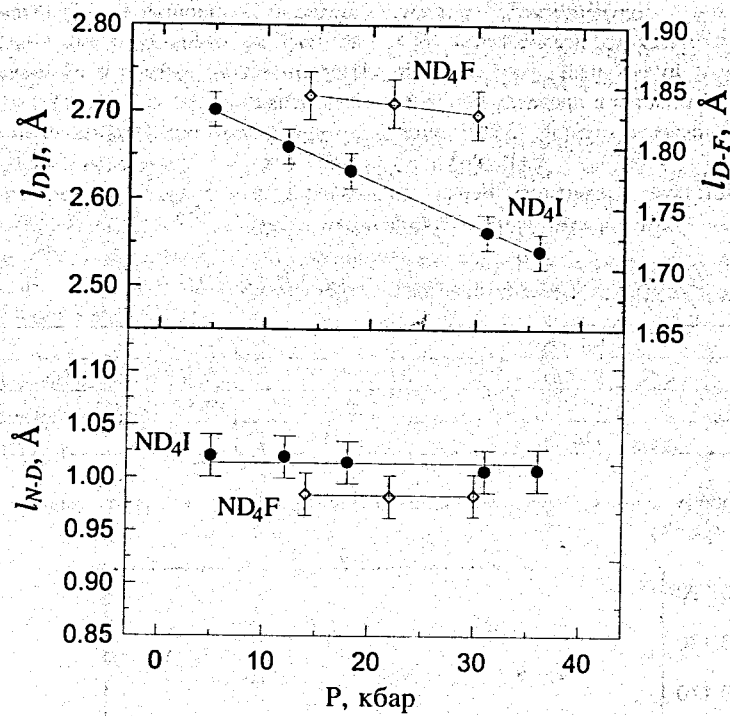


Рис.5. Зависимости межатомных расстояний D-I, D-F и длины N-D связи для ND₄I и ND₄F от давления

4. Обсуждение результатов

Ранее в работе [2] было указано, что ориентационный фазовый переход II-IV в ND₄Bг и ND₄Cl происходит при близких критических значениях позиционного параметра $u_{кр}=0.153(2)$. Из полученных результатов следует, что в случае ND₄I позиционный параметр не достигает критического значения в исследуемом интервале давлений (при P=36 кбар $u=0.142(2)$), а для ND₄F позиционный параметр изначально превышает $u_{кр}$ (при P=14 кбар $u=0.174(2)$). Это делает понятным отсутствие перехода II-IV для ND₄I в исследуемом интервале давлений ($u < u_{кр}$) и наличие у ND₄F только упорядоченной фазы со структурой типа CsCl ($u > u_{кр}$).

Полученные результаты согласуются (или, по крайней мере, не противоречат) с утверждением, что ориентационное ND₄F(III) упорядочение во всех галогенидах аммония происходит при определенных и близких значениях позиционного параметра атомов водорода. Объяснение такого поведения можно получить, предполагая изменение потенциального рельефа при уменьшении объема, как это схематически показано на рис.6. При повышении давления двухъямный

потенциал, соответствующий двум положениям атомов водорода в неупорядоченном состоянии (или двум ориентациям ионов аммония), сначала углубляется, а при достижении критического значения искажается, так что выгодным становится только одно положение водорода или одна ориентация. Для решения вопроса о том, при каких параметрах эффективного потенциала (и связанных с ними значениях позиционных параметров и давления) должен происходить фазовый переход, нужны конкретные расчеты.

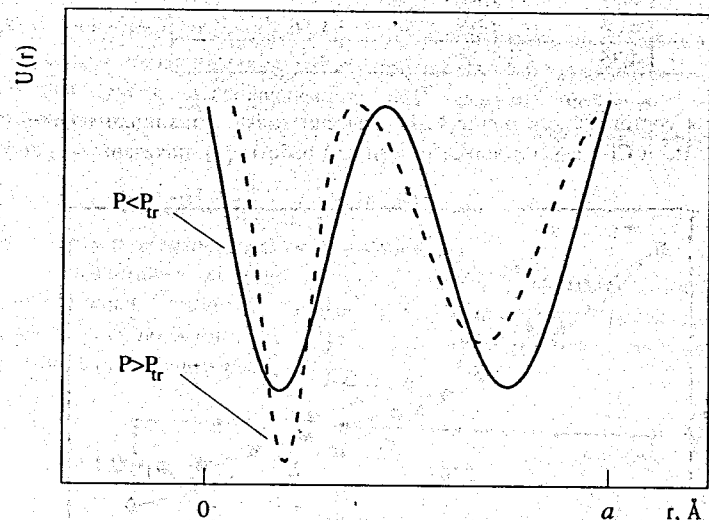


Рис.6. Изменение потенциального рельефа в галогенидах аммония при повышении давления

В случае ND₄I экстраполяция полученной зависимости позиционного параметра до критического значения $u_{кр}=0.153$; так же, как экстраполяция данных [4] по фазовой диаграмме NH₄I, дает значение давления перехода II-IV $P_{II-IV} \sim 70 - 90$ кбар. В то же время, согласно данным рамановской спектроскопии, в NH₄I при P=54 кбар наблюдается фазовый переход в новую фазу V, структура которой до сих пор не известна [3]. Следовательно, либо это ориентационный переход, и тогда он происходит при позиционном параметре близком, но отличном от критического значения для ND₄Bг и ND₄Cl, либо это переход другой природы.

Для кристаллов галогенидов аммония в связи с наличием в структуре позиционного параметра из барических зависимостей периода решетки и длины N-D- связи становится возможным определение парциальных сжимаемостей ионов. Считая радиус иона ND₄⁺ пропорциональным длине N-D- связи и пренебрегая его сжимаемостью (поскольку l_{N-D} под давлением почти не изменяется), можно определить сжимаемости ионов галогена под давлением. Радиус иона аммония (табл.2) рассчитывался на основе значений параметра решетки a и табличных

радиусов ионов галогена [12] при $P=0$ кбар. Для ND_4I (фаза II) и $ND_4F(III)$ было использовано значение a , экстраполированное к $P=0$ (табл. 2).

Таблица 2. Размеры ионов при $P=0$

| Вещество | $a, \text{Å}$ | $R(X^-), \text{Å}$ [13] | $R(ND_4^+), \text{Å}$ |
|--------------|---------------|-------------------------|-----------------------|
| ND_4F | 3.28 | 1.33 | 1.51 |
| ND_4Cl [2] | 3.87 | 1.81 | 1.54 |
| ND_4Br [2] | 4.06 | 1.96 | 1.56 |
| ND_4I | 4.35 | 2.20 | 1.57 |

Уравнения состояния для ионов F^- , Cl^- , рассчитанные по данным настоящей работы, а также Br^- и I^- , рассчитанные по данным работы [2], показаны на рис.7.

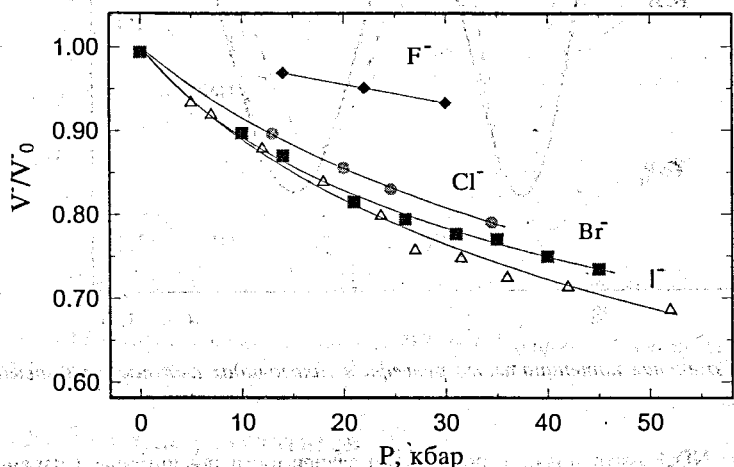


Рис.7. Уравнения состояния ионов галогена F^- , Cl^- , Br^- , I^-

Уравнения состояния I^- , Br^- , Cl^- интерполированы уравнением Берча типа (1), в котором $x=V/V_0$. Уравнение состояния иона F^- описано простой линейной зависимостью типа (2). Значения $B_0(X^-)$ и $B_1(X^-)$ представлены в табл.3.

Таблица 3. Ионные сжимаемости

| Вещество | $B_0(X^-)$, кбар | $B_1(X^-)$ | $B_0(ND_4^+)$, кбар |
|----------|-------------------|------------|----------------------|
| ND_4F | 437(4) | | > 1000 |
| ND_4Cl | 96(4) [2] | 3.6(4) | > 1000 |
| ND_4Br | 65(7) [2] | 5.2(3) | > 1000 |
| ND_4I | 69(4) | 3.6(4) | > 1000 |

Наличие информации о сжимаемости ионов галогена позволяет также выяснить поведение электронной поляризуемости этих ионов под давлением. Для ионного кристалла в области оптических частот электронные поляризуемости ионов α^- и α^+ определяются следующим образом:

$$N^- \cdot \alpha^- + N^+ \cdot \alpha^+ = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V, \quad (3)$$

где n - показатель преломления, N^- и N^+ - число анионов и катионов в объеме V . В случае галогенидов аммония, считая показатель преломления и поляризуемость иона аммония мало изменяющимися при сжатии, получаем, что изменение поляризуемости ионов галогена под давлением определяется уравнением состояния кристалла:

$$\alpha^- = -\alpha^+ + \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V(P), \quad (4)$$

где V - объем элементарной ячейки кристалла.

Зависимости $\alpha^-(P)$ для ионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- показаны на рис.8. При расчете использовались значения электронной поляризуемости иона аммония ND_4^+ , определенные по данным [13] (табл.4), а также уравнения состояния галогенидов аммония из настоящей работы и [2].

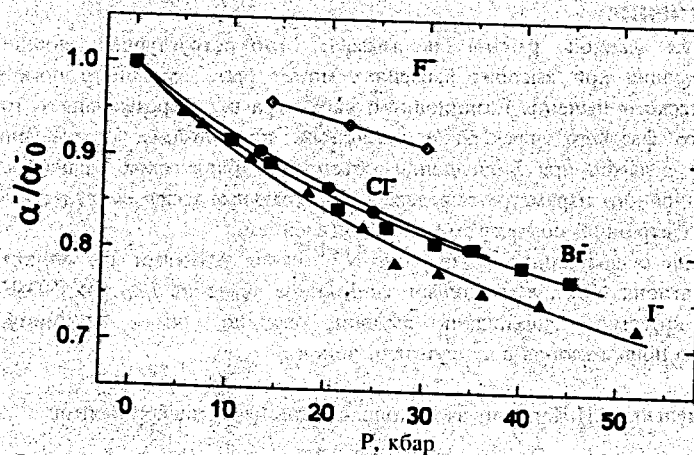


Рис.8. Зависимости электронной поляризуемости ионов галогена F^- , Cl^- , Br^- , I^- от давления

Таблица 4. Показатели преломления галогенидов аммония, электронные поляризуемости ионов галогена при $P=0$ и рассчитанные электронные поляризуемости иона ND_4^+

| Вещество | n ($\lambda=5893 \text{ \AA}$) [13] | α , \AA^3 [13] | α^+ , \AA^3 |
|----------|---|--------------------------------|-----------------------------|
| ND_4F | 1.328 | 0.644 | 1.065 ^b |
| ND_4Cl | 1.6426 | 2.960 | 2.026 |
| ND_4Br | 1.7108 | 4.158 | 2.090 |
| ND_4I | 1.7031 | 5.195 ^a | 2.426 |

^aЗначение рассчитано для фазы II с использованием данных настоящей работы.

^bЗначение рассчитано для фазы $ND_4F(III)$ с использованием данных настоящей работы.

Данные о поляризуемости отдельных ионов и об изменении поляризуемости с давлением (рис. 8) показывают, что для исследованного класса соединений поведение этих величин определяется размерами ионов и характером окружения. Более слабое изменение поляризуемости F^- иона с давлением естественно связать с его относительно малыми размерами по сравнению с катионом.

Заключение

Результаты данной работы показывают, что структурное поведение галогенидов аммония при высоких давлениях может быть описано с помощью единого критического значения позиционного параметра $u_{кр}$, определяющего точку ориентационного фазового перехода и связанного, по-видимому, с изменением потенциального рельефа при уменьшении объема. Из барических зависимостей объема и позиционного параметра определены парциальные сжимаемости ионов и изменение их электронной поляризуемости под давлением.

Отсутствие существенных изменений N-D связи указывает на отсутствие сжимаемости катиона ND_4^+ , а несколько заниженное значение I_{N-D} для ND_4F по сравнению с другими галогенидами аммония связано, по-видимому, с поляризуемостью иона аммония в присутствии ионов F^- .

Авторы признательны Н.Н.Паршину за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, проекты N 97-02-17587 и N 97-02-16622, а также программы НИКС.

Литература

1. S.J.Jeon, R.F.Porter, A.L.Ruoff, Journal of Raman Spectroscopy, 19, 179, (1988).
2. А.М.Балагуров, Д.П.Козленко, Б.Н.Савенко, В.П.Глазков, В.А.Соменков, ФТТ, 40, 1, 143 (1998).
3. А.М.Heyns, K.R.Hirsh, W.B.Holzappel, J.Chem.Phys., 73, 105 (1980).
4. P.Andersson and R.G.Ross, J.Phys. C: Solid State Phys., 20, 4737 (1987).
5. A.C.Lawson and R.B.Roof, J.D.Jorgensen and B.Morosin' and J.E.Schirber, Acta Cryst. B45, 212 (1989).
6. V.P.Glazkov, I.V.Naumov, V.A.Somenkov and S.Sh.Shilshtein, Nucl. Instrum. Methods A 264, 367 (1988).
7. В.П.Глазков и И.Н.Гоичаренко, Физика и техника высоких давлений 1, 56, (1991).
8. C.W.F.T.Pistorius, Prog. Solid State Chem. 11, 1 (1976).
9. S.J.Jeon, R.F.Porter, Y.K.Vohra and A.L.Ruoff, Phys. Rev. B 35, 4955 (1987).
10. S.N.Vaidya and G.C.Kennedy, J.Phys.Chem.Solids, 32, 951 (1971).
11. H.A.Levy and S.W.Peterson, J. Am. Chem. Soc., 75, 1536 (1953).
12. Г.Б.Бокний, Кристаллохимия, М. Наука, 1971.
13. Jack R. Tessman and A.H.Kahn, Phys. Rev., 92, 890 (1953).

Рукопись поступила в издательский отдел
24 июня 1998 года.