

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ГАЛОГЕНИДОВ АММОНИЯ NH_4I и NH_4F ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В. П. Глазков^b, Д. П. Козленко^{a,}, Б. Н. Савенко^a, В. А. Соменков^b*

^a *Объединенный институт ядерных исследований
141980, Дубна, Россия*

^b *Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 июня 1999 г.

Методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов исследованы колебательные спектры иодида аммония NH_4I при давлениях до 4.1 ГПа и фторида аммония NH_4F при давлениях до 4.7 ГПа. Получены зависимости поперечной оптической трансляционной и либрационной мод от давления. Рассчитано поведение вращательного потенциального барьера для иона аммония как функции параметра решетки для неупорядоченной и упорядоченной кубических фаз галогенидов аммония со структурой типа CsCl. Полученные результаты подтверждают, что фазовый переход из ориентационно-неупорядоченной кубической фазы в упорядоченную кубическую в галогенидах аммония происходит при близких критических значениях позиционного параметра водорода (дейтерия).

PACS: 33.15.Nr, 61.12.-q, 62.50.+p, 63.20.-e, 63.20.Dj

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение влияния высоких давлений на галогениды аммония представляет интерес для выяснения изменений в структуре и спектрах возбуждения с целью определения характеристик потенциалов взаимодействия и природы фазовых переходов, происходящих при уменьшении объема [1].

Одним из наиболее существенных вопросов динамики галогенидов аммония является изучение поведения либрационной моды иона аммония при ориентационных фазовых переходах, возникающих при изменении внешних условий (температуры и давления). Для изучения этого вопроса наиболее предпочтительным является метод нейтронной спектроскопии, который позволяет определять положение либрационного пика непосредственно по экспериментальным данным. В противоположность этому оптические методы инфракрасной и рамановской спектроскопии нечувствительны к либрационной моде, и она определяется лишь из обертонов и комбинационных мод, что может приводить к некоторым погрешностям в расчетах. Однако возможность проведения экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов при достаточно высоких давлениях появилась совсем недавно, благодаря развитию техники

наковален. Так, в работе [2] исследовался колебательный спектр NH_4Cl при давлениях до 4 ГПа. Были получены зависимости либрационной и поперечной оптической трансляционной мод от давления, и показана возможность их пересечения с возникновением фазового перехода при более высоких давлениях. Аналогичные результаты получены недавно и для NH_4Br [3]. Поэтому казалось интересным изучение поведения этих мод под давлением для всего класса галогенидов аммония, в частности, для NH_4I и NH_4F .

Нейтроннографические исследования ND_4Cl , ND_4Br , ND_4I и ND_4F при давлениях до 4–5 ГПа [4, 5], проведенные нами ранее, показали, что структурное поведение галогенидов аммония при высоких давлениях характеризуется наличием единого критического значения позиционного параметра дейтерия (водорода) u_{cr} , определяющего точку ориентационного фазового перехода и предположительно связанного с изменением потенциального рельефа при уменьшении объема [5]. Для всех галогенидов аммония (кроме NH_4F) характерно наличие ориентационно-неупорядоченной кубической фазы II со структурой типа CsCl, которая при повышении давления до некоторого значения переходит в ориентационно-упорядоченную кубическую фазу IV (структура типа CsCl с упорядочением фер-

*E-mail: denk@nf.jinr.ru

ромагнитного типа) в случае NH_4Cl ($P \approx 0.6$ ГПа [4]) и NH_4Br ($P \approx 2.5$ ГПа [4]) или тетрагональную фазу V (упорядочение антиферромагнитного типа) в случае NH_4I ($P \approx 8.3$ ГПа [6]) при примерно одном и том же критическом значении позиционного параметра.

В отличие от других галогенидов аммония для NH_4F характерно наличие нескольких фаз гексагональной симметрии с различным типом упорядочения ионов аммония [5]. В NH_4F значение позиционного параметра изначально превышает критическое и для него существует только упорядоченная кубическая фаза III, изоструктурная фазе IV других галогенидов аммония.

Цель данной работы заключалась в исследовании колебательных спектров кубических фаз NH_4I и NH_4F при высоких давлениях методом неупругого рассеяния нейтронов для получения информации о характеристиках вращательного потенциала и о его изменении при ориентационных фазовых переходах.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты выполнены при комнатной температуре на спектрометре ДН-12 [7] на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ (г. Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [8], объем образца составлял $V \approx 2$ мм³. Давление в камере измерялось по сдвигу рубиновой линии люминесценции с точностью 0.05 ГПа. Для анализа передач энергии нейтронов использовался охлаждаемый бериллиевый фильтр, установленный под углом рассеяния $2\theta = 90^\circ$ [3]. Конечная энергия регистрируемых нейтронов составляла $E = 4$ мэВ, характерное время измерения одного спектра 40 ч.

3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В спектрах обобщенной плотности колебательных состояний $G(E)$ кубических фаз NH_4I и NH_4F (рис. 1 и 2) присутствуют два пика, отвечающих поперечной оптической трансляционной моде (TO) и либрационной моде (L). Для NH_4I значения частот этих мод имеют близкие значения, и соответствующие пики частично перекрываются. Для NH_4F пик L -моды значительно смещен в область более высоких энергий по сравнению с NH_4I и перекрытия пиков TO - и L -мод не наблюдается. Полученные зависимости частот TO - и L -мод от давления для NH_4I и NH_4F показаны на рис. 3 и 4. Экспериментальные значения ν_i при различных давлениях по данным настоящей работы и других работ представлены в табл. 1.

Образец NH_4I не испытывает фазовых превращений в диапазоне $0.05 < P < 8.3$ ГПа, и частоты TO - и L -мод линейно возрастают с увеличением давления (рис. 3), как и в NH_4Cl [2]. Полученная зависимость $\nu_{TO}(P)$ согласуется с данными рамановской спектроскопии [10], а зависимость $\nu_L(P)$ несколько отличается от рассчитанной по данным [10]. Экстраполяция обеих зависимостей к $P = 0$ дает значения ν_{TO} и ν_L , близкие к значениям [9], измеренным для фазы $\text{NH}_4\text{I}(\text{II})$ при $T = -25^\circ\text{C}$ и $P = 0$ (рис. 3).

Представленные в табл. 2 вместе со значениями производных $d\nu_i/dP$ параметры Грюнайзена TO - и L -мод $\gamma_i = -(d \ln \nu_i / d \ln V)_T$ рассчитаны для кубических фаз $\text{NH}_4\text{I}(\text{II})$ при $P=0.5$ ГПа и $\text{NH}_4\text{F}(\text{III})$ при $P=1.9$ ГПа. При вычислениях использовались следующие значения модуля всестороннего сжатия $B=B_0 + B_1P$: $B(P=0.5$ ГПа) = 16.8(7) ГПа для NH_4I [11] и $B(P=1.9$ ГПа) = 93.4(7) ГПа для NH_4F [4]. Полученное значение $\gamma_i(\nu_{TO}) = 1.7(2)$ для NH_4I меньше, чем величина, определенная в работе [10] по рамановским спектрам: $\gamma_i(\nu_{TO}) = 2.4(3)$.

При комнатной температуре NH_4F имеет структуру вюрцита (фаза $\text{NH}_4\text{F}(\text{I})$, пространственная группа $P6_3mc$), которая при $P = 0.45$ ГПа переходит в сложную ромбоэдрическую структуру, содержащую 24 молекулы в гексагональной элементарной ячейке (фаза $\text{NH}_4\text{F}(\text{II})$, пространственная группа $R3c$) [5]. Переход в упорядоченную кубическую фазу $\text{NH}_4\text{F}(\text{III})$ происходит при давлении $P = 1.15$ ГПа [5].

Таблица 1. Значения частот TO - и L -мод в NH_4I и NH_4F при различных давлениях

P , ГПа	ν_L , мэВ	ν_{TO} , мэВ
NH_4I, фаза II		
0 ($T = -25^\circ\text{C}$) [9]	34.1(7)	17.1(7)
0.5	33.3(9)	18.6(9)
1.6	34.3(9)	20.8(9)
2.2	34.9(9)	22.0(9)
3.3	35.9(9)	24.0(9)
4.1	36.2(9)	25.4(9)
NH_4F		
0 (фаза I) [9]	68.9 ± 2.2	28.6(7)
0.7 (фаза II)	65.2(9)	30.8(9)
1.9 (фаза III)	74.7(9)	27.2(9)
3.4	75.6(9)	30.3(9)
4.7	76.1(9)	31.5(9)

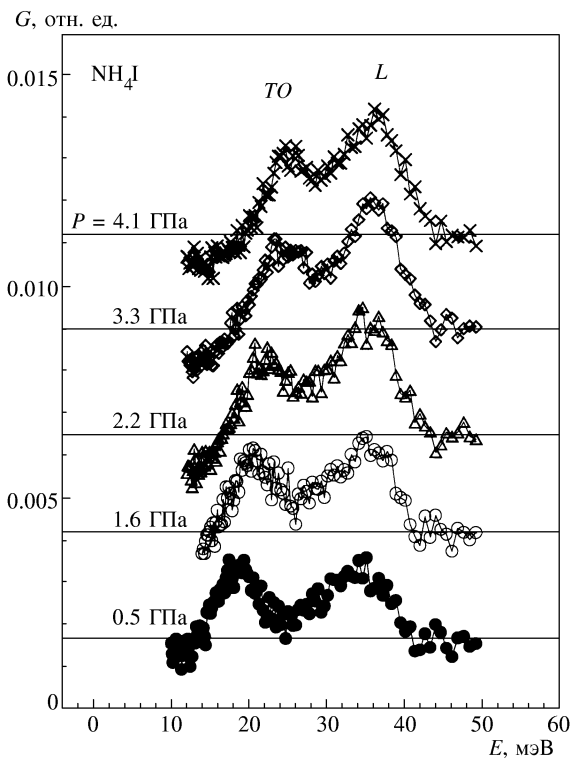


Рис. 1. Обобщенная плотность колебательных состояний NH_4I при различных давлениях

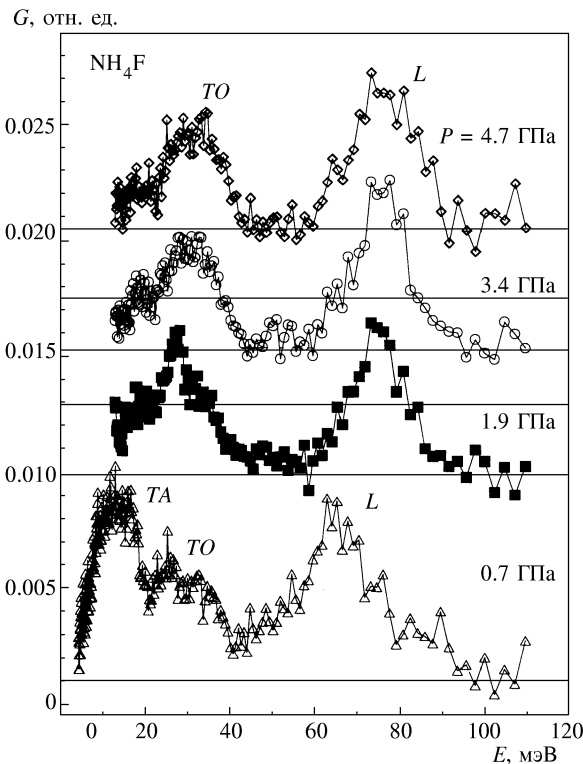


Рис. 2. Обобщенная плотность колебательных состояний NH_4F при различных давлениях

Спектр $G(E)$ ромбоэдрической фазы NH_4F (II), измеренный при $P = 0.7$ ГПа, имеет три пика, соответствующих поперечной акустической моде (ТА), TO - и L -модам. Характерной особенностью спектра является очень сильный ТА-пик, интенсивность которого превышает интенсивности других пиков.

Для NH_4F наблюдается небольшое увеличение частоты поперечной оптической моды ν_{TO} с 28.6 мэВ до 30.8 мэВ при переходе I–II и после-

дующее ее уменьшение до 27.2 мэВ при переходе II–III (рис. 4). Либрационная мода ведет себя противоположным образом: ν_L уменьшается с 68.9 до 65.2 мэВ при переходе I–II и увеличивается до 74.7 мэВ при переходе II–III (рис. 4). Значения ν_{TO} и ν_L при $P = 0$ взяты из [9]. В кубической фазе III при дальнейшем увеличении давления частоты обеих мод возрастают, при этом величина ν_L слабо зависит от давления. Значение ν_L для NH_4F (III), $\nu_L(P = 1.9 \text{ ГПа}) = 74.7$ мэВ, значительно превышает аналогичные величины для других галогенидов аммония ($\nu_L \approx 40$ мэВ) в фазах с аналогичной структурой. Возможно, это связано с наличием сильных водородных связей в NH_4F [12].

Меньшее значение ν_L для фазы NH_4F (II), по-видимому, объясняется тем, что эта структура имеет менее сильные водородные связи N–H–F по сравнению с фазами NH_4F (I) и NH_4F (III). Результаты нейтронографического исследования дейтерированного фторида аммония ND_4F (II) [12] показали, что расстояния между D и F в этой структуре примерно на 5% больше, чем в ND_4F (I), и углы N–D–F примерно на 10° искажены по сравнению с соответствующей величиной 180° для ND_4F (I) и ND_4F (III).

Таблица 2. Параметры Грюнайзена TO - и L -мод для NH_4I при $P=0.5$ ГПа и NH_4F при $P=1.9$ ГПа

Мода	$d\nu_i/dP$, мэВ/ГПа	γ_i
NH_4I		
$\nu_{TO} = 18.6$ мэВ	1.89	1.7(2)
$\nu_L = 33.3$ мэВ	0.82	0.4(1)
NH_4F		
$\nu_{TO} = 27.2$ мэВ	1.52	5.2(2)
$\nu_L = 74.7$ мэВ	0.5	0.63(1)

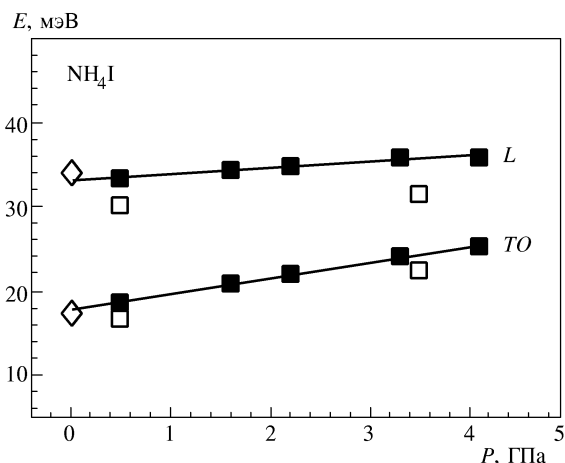


Рис. 3. Зависимости частот *TO*- и *L*-мод для NH_4I от давления. Обозначения: ■ — данные настоящей работы; ◇ — данные нейтронной спектроскопии [9]; □ — данные рамановской спектроскопии [10]

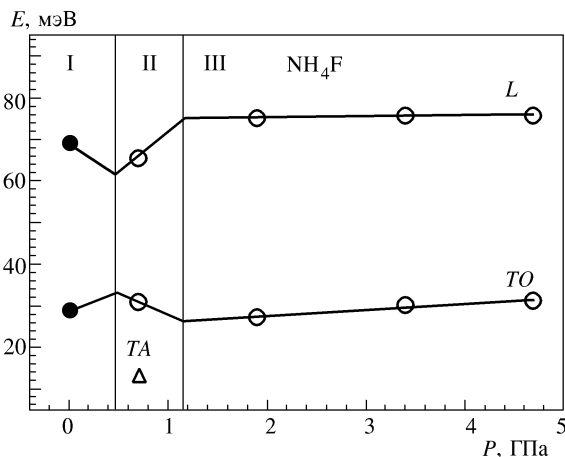


Рис. 4. Зависимости частот *TO*- и *L*-мод для NH_4F от давления. Обозначения: ○ — данные настоящей работы; ● — данные нейтронной спектроскопии [9], △ — значение *TA*-моды для ромбоэдрической фазы $\text{NH}_4\text{F}(\text{II})$

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существует несколько моделей [13–15], позволяющих установить связь между частотой либрационной моды и вращательным потенциальным барьером для иона аммония в кубической решетке. В работе [13] рассматривались колебания ангармонического анизотропного осциллятора в поле феноменологического электростатического потенциала [16], соответствующего кубической симметрии кристалла и тетраэдрической симметрии иона аммония:

$$V = \frac{V_0}{2} \sum_{i=1}^4 \left(\frac{x_i^4 + y_i^4 + z_i^4}{l_{\text{N-H}}^4} - \frac{3}{5} \right), \quad (1)$$

где $l_{\text{N-H}}$ — длина N–H-связи, x_i, y_i, z_i — координаты атомов водорода иона аммония.

Высота вращательного потенциального барьера V_0 определяется длиной N–H-связи и параметром элементарной ячейки:

$$V_0 = 46.8 \left(\frac{e}{4} \right)^2 \frac{l_{\text{N-H}}^4}{a^5}. \quad (2)$$

В рамках этой модели соотношение между V_0 и ν_L имеет вид

$$V_0 = \frac{1}{16} \frac{(\nu_L + 5h^2/2I)^2}{h^2/2I}, \quad (3)$$

где h — постоянная Планка, I — момент инерции иона аммония, ν_L — выражается в энергетических единицах.

Знание зависимостей $\nu_L(P)$ и зависимостей параметра решетки $a(P)$ позволяет рассчитать зависимость $V_0(a)$, которая характеризует V_0 как функцию межионного расстояния в кристалле. Известно, что поведение либрационной моды изменяется при ориентационном фазовом переходе II–IV, происходящем в галогенидах аммония под давлением [2]. На рис. 5 представлены зависимости $V_0(a)$ для неупорядоченной и упорядоченной кубических фаз галогенидов аммония, рассчитанные по данным нейтронной спектроскопии $\nu_L(P)$ [2] (NH_4Cl), [8] (NH_4Br) и результатам настоящей работы для NH_4I и NH_4F . Данные $a(P)$ и значения давлений перехода II–IV для NH_4Cl и NH_4Br взяты из работ [3, 4]. Значения V_0 при $P = 0$ согласуются со значениями активационной энергии иона NH_4^+ в галогенидах аммония, полученных методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [13].

Оба потенциала пересекаются при значении параметра решетки $a_{cr} = 3.88(6) \text{ \AA}$ (рис. 5), что эквивалентно (при неизменном значении длины N–H-связи) примерно одному и тому же значению позиционного параметра ($u_{cr} = l_{\text{N-H}}/a_{cr}\sqrt{3}$), характеризующему ориентационный фазовый переход II–IV, который происходит при близких к a_{cr} значениям, $a = 3.83 \text{ \AA}$ в NH_4Cl и $a = 3.89 \text{ \AA}$ в NH_4Br [4].

Результаты интерполяции зависимостей $V_0(a)$ для фаз II и IV функцией типа

$$V_0(a) = B/a^C \quad (4)$$

(рис. 5) дают значения параметров B и C , представленные в табл. 3.

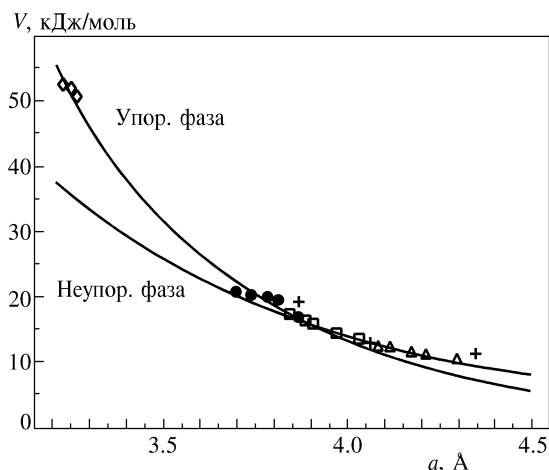


Рис. 5. Зависимости вращательного потенциального барьера V_0 от параметра решетки для ориентационно-неупорядоченной и упорядоченной фаз галогенидов аммония. Обозначения: Δ — NH_4I , \square — NH_4Br [8], \circ — NH_4Cl [2], \diamond — NH_4F , + — значения активационной энергии для NH_4Cl , NH_4Br и NH_4I , полученные методом ЯМР [13]

Значение степенного показателя для неупорядоченной фазы близко к $C = 5$, что говорит о том, что соотношение (3) является хорошим приближением для определения V_0 . В то же время значение C для упорядоченной фазы ближе к $C = 7$, что, по-видимому, обусловлено тем, что в этом случае увеличивается вклад октуполь-октупольного взаимодействия ионов аммония в энергию системы [17, 18], $V_{O-O} \sim I_3^2/a^7$, где I_3 — октупольный момент ионов NH_4^+ . Величина этого вклада зависит от взаимной ориентации ионов NH_4^+ и мала в случае ориентационно-разупорядоченной фазы [18]. Отличие значений степенных показателей от $C = 5$ (для неупорядоченной фазы) и $C = 7$ (для упорядоченной фазы) указывает на необходимость учета членов более высокого порядка (ангармонизма, мультиполей и пр.).

Таблица 3. Значения параметров B и C для потенциала (3)

Параметр	Неупорядоченная фаза	Упорядоченная фаза
B , кДж/моль	$5.087 \cdot 10^3$	$74.098 \cdot 10^3$
C	4.2(2)	6.2(2)

Таким образом, полученные результаты показывают изменение зависимости вращательного потенциального барьера от межатомного расстояния при ориентационном фазовом переходе. Возможно, что ситуация, аналогичная ситуации в галогенидах аммония, имеет место и для ориентационных переходов в других системах с молекулярными катионами, когда сжимаемость определяется главным образом анионной подрешеткой. В этом случае, считая, что

$$a_0 - (da/dP)P_{tr} = a_{cr},$$

получаем простую оценку давления перехода:

$$P_{tr} = (a_{cr} - a_0)/\beta,$$

где a_0 — параметр решетки при атмосферном давлении, $\beta = da/dP$ — линейная сжимаемость.

Интерполяция зависимостей $\nu_L(P)$ и $\nu_{TO}(P)$ для NH_4I в область высоких давлений указывает на возможность их пересечения, $\nu_L = \nu_{TO}$ при $P \approx 14$ ГПа. Поскольку ион аммония участвует как в либрационном, так и в трансляционном движениях, то возможен резонанс между TO - и L -модами, который может привести к структурной неустойчивости и фазовому переходу при высоких давлениях. В исследованиях методом рамановской спектроскопии [10] при высоких давлениях были обнаружены сильные изменения в спектрах, на основе которых сделано предположение о фазовом переходе в новую, ранее неизвестную, фазу высокого давления $\text{NH}_4\text{I}(V)$ при давлении $P_V = 5.4(5)$ ГПа. В нейтронографическом исследовании дейтерированного иодида аммония ND_4I [5] было показано, что реальный структурный фазовый переход происходит лишь при существенно более высоком давлении $P = 8.3$ ГПа. С учетом того, что при этом давлении разница частот TO - и L -мод не должна превышать 5 мэВ, это может являться указанием на существование взаимодействия между TO - и L -модами, приводящего к изменениям в динамике NH_4I при высоких давлениях и как следствие — к структурному фазовому переходу.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты данной работы, полученные с помощью неупругого рассеяния нейтронов при высоких давлениях, показывают, что ориентационные фазовые переходы в галогенидах аммония могут быть описаны на основе изменения вращательного потенциала как функции расстояния в рамках предложенных ранее теоретических моделей. Пересечение потенциалов упорядоченной и неупорядоченной фаз при близких значениях

параметра решетки или позиционного параметра для разных соединений объясняет установленные ранее закономерности структурного поведения галогенидов аммония и позволяет прогнозировать поведение других систем аналогичного типа.

Авторы признательны Н. Н. Паршину и С. Л. Платонову за помощь в подготовке и проведении экспериментов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 97-02-16622 и 97-02-17587) и Государственной программой «Нейтронные исследования конденсированных сред».

ЛИТЕРАТУРА

1. S. J. Jeon, R. F. Porter, and A. L. Ruoff, *J. Raman Spectroscopy* **19**, 179 (1988).
2. A. M. Balagurov, B. N. Savenko, A. V. Borman, V. P. Glazkov, I. N. Goncharenko, V. A. Somenkov, and G. F. Syrykh, *High Press. Res.* **14**, 55 (1995).
3. А. М. Балагуров, В. П. Глазков, Д. П. Козленко, Ю. М. Красников, И. В. Наумов, С. Л. Платонов, А. В. Пухов, Б. Н. Савенко, В. А. Соменков, Г. Ф. Сырых, Препринт ОИЯИ Р13-97-312, Дубна (1997).
4. А. М. Балагуров, Д. П. Козленко, Б. Н. Савенко, В. П. Глазков, В. А. Соменков, *ФТТ* **40**, 142 (1998).
5. В. П. Глазков, Д. П. Козленко, Б. Н. Савенко, В. А. Соменков, С. Ш. Шильштейн, *Кристаллография* **44**, 55 (1999).
6. V. P. Glazkov, D. P. Kozlenko, B. N. Savenko, V. A. Somenkov, and S. Hull, *Physica B* **265**, 92 (1999).
7. V. L. Aksenov, A. M. Balagurov, S. L. Platonov, B. N. Savenko, V. P. Glazkov, I. V. Naumov, V. A. Somenkov, and G. F. Syrykh, *High Press. Res.* **14**, 181 (1995).
8. В. П. Глазков, И. Н. Гончаренко, *Физика и техника высоких давлений* **1**, 56 (1991).
9. V. W. Myers, *J. Chem. Phys.* **46**, 4034 (1967).
10. A. M. Heyns, K. R. Hirsh, and W. B. Holzapfel, *J. Chem. Phys.* **73**, 105 (1980).
11. P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* **74**, 21 (1940); **76**, 1 (1945).
12. A. C. Lawson, R. B. Roof, J. D. Jorgensen, B. Morosin, and J. E. Schirber, *Acta Cryst. B* **45**, 212 (1989).
13. H. S. Gutowsky, G. E. Pake, and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **72**, 643 (1954).
14. G. Venkataraman, K. Usha Deniz, P. K. Iyengar, A. P. Ray, and P. R. Vijayaraghavan, *J. Phys. Chem. Sol.* **27**, 1103 (1966).
15. C. W. Garland and B. B. Weiner, *J. Chem. Phys.* **53**, 1609 (1970).
16. T. Nagamiya, *Proc. Phys. Math. Soc. Jap.* **24**, 137 (1942).
17. Y. Ebisuzaki, *J. Chem. Phys.* **61**, 3170 (1974).
18. O. H. Seeck, D. Hupfeld, H. Krull, M. Tolan, and W. Press, *Phys. Rev. B* **58**, 623 (1998).