

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ NH₄Cl И NH₄Br ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В. П. Глазков^b, Д. П. Козленко^{a}, Б. Н. Савенко^a,
В. А. Соменков^b, Г. Ф. Сырых^b, А. С. Телепнев^{a,c}*

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

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

^c *Институт физики высоких давлений Российской академии наук
142092, Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 20 ноября 2001 г.

Методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов исследованы колебательные спектры NH₄Cl при давлениях до 2.6 ГПа и NH₄Br при давлениях до 7 ГПа. Установлено, что линейная барическая зависимость либрационной моды изменяет свой наклон в области выше давления перехода из неупорядоченной кубической фазы в упорядоченную кубическую фазу со структурой типа CsCl. Наклон барической зависимости поперечной оптической трансляционной моды остается неизменным. В одномерном приближении приведены оценки параметров Грюнайзена и рассчитана форма потенциальной функции для либрационных колебаний в неупорядоченной и упорядоченной кубических фазах со структурой типа CsCl. Показано, что наблюдаемые эффекты связаны с большим ангармонизмом потенциала в неупорядоченной фазе.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение влияния высоких давлений на галогениды аммония представляет интерес для выяснения взаимосвязи между изменениями в структуре и динамике и фазовыми переходами, происходящими при уменьшении объема [1]. Одним из важных вопросов исследования динамики галогенидов аммония является изучение влияния высокого давления на либрационные и трансляционные моды ионов аммония и изменения их поведения при фазовых переходах [2]. Ответ на эти вопросы можно получить при изучении колебательных спектров кристаллов при высоких давлениях методами оптической и нейтронно-спектроскопии. Методы оптической спектроскопии слабо чувствительны к либрационной моде, информация о которой может быть получена только из обертонов и комбинационных мод. В противоположность этому, метод нейтронно-спектроскопии поз-

воляет определять положение либрационного пика непосредственно. Однако возможность проведения экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов при достаточно высоких давлениях появилась сравнительно недавно, благодаря развитию техники наковален.

В нормальных условиях NH₄Cl и NH₄Br имеют кубическую структуру типа CsCl, ионы аммония в которой ориентационно разупорядочены между двумя эквивалентными позициями — фаза II. С повышением давления при $P \approx 1$ ГПа в NH₄Cl и $P \approx 3$ ГПа в NH₄Br происходит фазовый переход в кубическую фазу IV со структурой типа CsCl, ионы аммония в которой упорядочены параллельно друг другу [3]. Колебательные спектры NH₄Cl и NH₄Br при высоких давлениях исследовались методами рамановской [4, 5] и нейтронно-спектроскопии [2, 6, 7]. В работе [2] исследовались колебательные спектры NH₄Cl при давлениях до 4 ГПа. Были получены зависимости частот либрационной и поперечной опти-

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

ческой трансляционной мод от давления в ориентационно упорядоченной кубической фазе IV. В то же время влияние давления на поведение либрационной моды в ориентационно неупорядоченной фазе II NH_4Cl , существующей при давлениях ниже 1 ГПа, изучено недостаточно. В [7] обнаружено расщепление либрационного пика вблизи точки ориентационного фазового перехода II–IV в NH_4VBr при высоких давлениях. Подобный эффект наблюдался также и в NH_4Cl вблизи точки этого перехода при низкой температуре и нормальном давлении [8]. Данные рамановской спектроскопии [5] указывали на то, что зависимость частоты либрационной моды от давления меняет свой характер в результате ориентационного фазового перехода из неупорядоченной фазы II в упорядоченную фазу IV. Предполагалось, что этот эффект связан с сильным ангармонизмом межатомного потенциала в неупорядоченной фазе II [5, 6].

Цель данной работы — изучение поведения колебательных мод в родственных кристаллах NH_4Cl и NH_4VBr в широком диапазоне давлений выше и ниже давления ориентационного фазового перехода II–IV методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов.

2. ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты были выполнены при комнатной температуре на спектрометре ДН-12 [9] на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ (г. Дубна). Кристалл NH_4Cl исследовался при давлении до 2.6 ГПа, полученном с помощью камеры высокого давления с сапфировыми наковальнями [10]. Объем образца составлял $V \approx 5 \text{ мм}^3$. Давление в камере измерялось по сдвигу рубиновой линии люминесценции с точностью 0.05 ГПа. Кристалл NH_4VBr исследовался при давлении до 7 ГПа, полученном с помощью камеры высокого давления, сконструированной в ИФВД РАН Ю. А. Садковым и С. М. Стишовым, с наковальнями из карбида вольфрама типа «Тороид», оригинальная конструкция которых для дифракционных исследований была предложена ранее Л. Г. Хвостанцевым и Л. Ф. Верещагиным [11]. Объем образца составлял $V \approx 100 \text{ мм}^3$. Давление в камере определялось на основе известного уравнения состояния [12] для NH_4VBr по изменению параметра элементарной ячейки, значение которого определялось из дополнительных дифракционных экспериментов. Для анализа передач энергии использовался охлаждаемый бериллиевый фильтр [13] в случае NH_4Cl и обычный бериллиевый фильтр в

случае NH_4VBr , установленные под углом рассеяния $2\theta = 90^\circ$. Конечная энергия регистрируемых нейтронов составляла $E = 4 \text{ мэВ}$. Характерное время измерения одного спектра составляло 12 ч для NH_4Cl и 50 ч для NH_4VBr .

3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры обобщенной плотности колебательных состояний $G(E)$ в NH_4Cl и NH_4VBr при различных давлениях показаны на рис. 1 и 2. Они содержат два пика, отвечающих поперечной оптической трансляционной (TO) и либрационной (L) модам. С увеличением давления частоты этих мод возрастают с различным наклоном (рис. 3). Полученная зависимость частоты L -моды от давления в NH_4Cl несколько отличается от данных рамановской спектроскопии [5], а зависимости частот L - и TO -мод от давления в NH_4VBr хорошо согласуются с результатами предыдущих нейтронных исследований в области меньших давлений [7].

Вблизи точки фазового перехода из ориентационно неупорядоченной кубической фазы II в упорядоченную кубическую фазу IV в NH_4Cl ($P_{tr} \approx 1 \text{ ГПа}$) и NH_4VBr ($P_{tr} \approx 3 \text{ ГПа}$) происходит изменение наклона зависимости L -моды от давления, более заметное для хлорида аммония (рис. 3). При этом зависимость TO -моды в обоих соединениях в области фаз II и IV близка к линейной и не имеет каких-либо особенностей вблизи точки фазового перехода. Заметных изменений формы пика либрационной моды в NH_4Cl и NH_4VBr во всем исследуемом интервале давлений в пределах энергетического разрешения так-

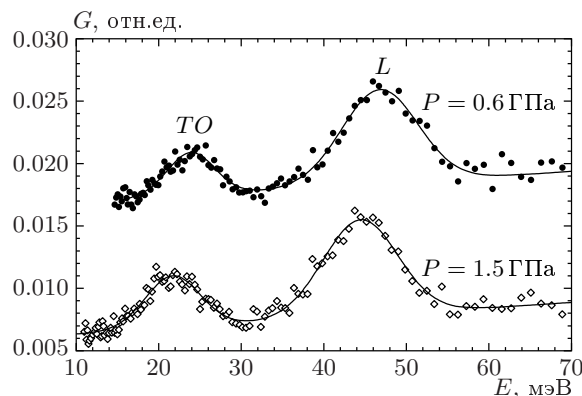


Рис. 1. Обобщенная плотность колебательных состояний NH_4Cl при различных давлениях. Форма пиков описана гауссианом, фон — линейным полиномом

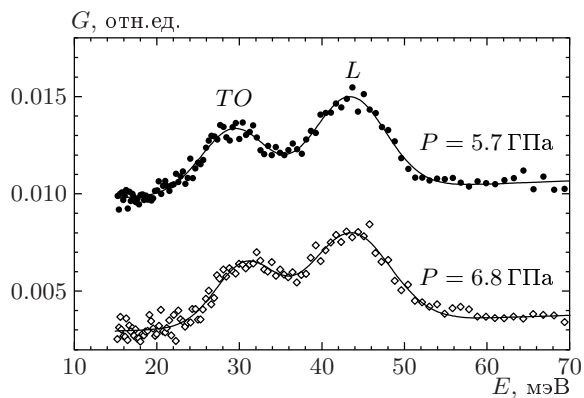


Рис. 2. Обобщенная плотность колебательных состояний NH_4Br при различных давлениях. Форма пиков описана гауссианом, фон — линейным полиномом

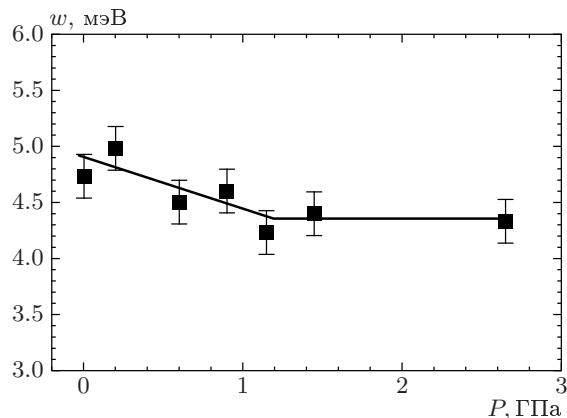


Рис. 4. Зависимость полуширины либрационного пика в NH_4Cl от давления

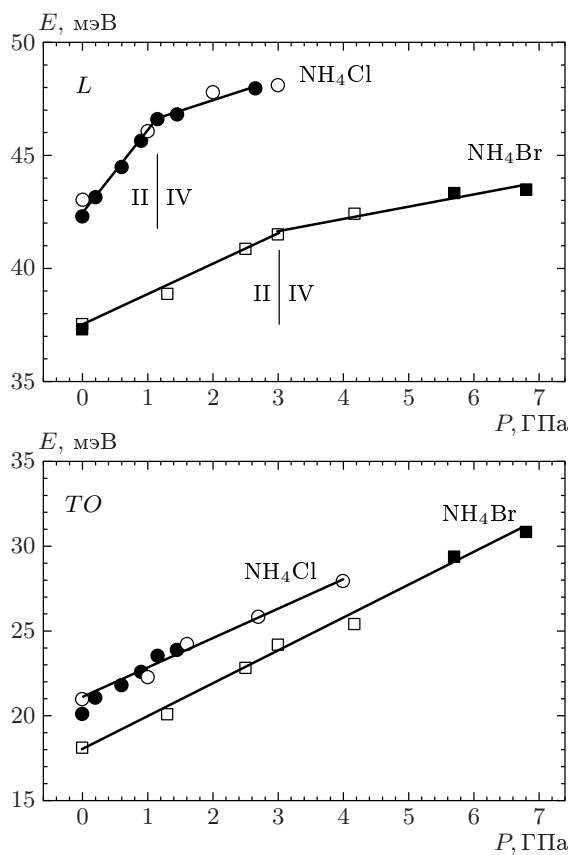


Рис. 3. Зависимости частот L - (вверху) и TO -мод (внизу) от давления в фазах II и IV NH_4Cl и NH_4Br , интерполированные линейными функциями: \bullet , \blacksquare — данные настоящей работы; \circ — рамановские данные [5], \square — нейтронные данные [7]

же не наблюдалось. Анализ поведения полуширины либрационного пика w от давления (рис. 4) в NH_4Cl показал, что по мере приближения к точке фазового перехода в упорядоченную фазу происходит уменьшение ее значения, а в области этой фазы w остается примерно постоянной.

Представленные в таблице вместе со значениями производных $d\omega_i/dP$ параметры Грюнайзена $\gamma_i = -(d \ln \omega_i / d \ln V)_T$ для L - и TO -мод NH_4Cl и NH_4Br рассчитаны для неупорядоченной фазы II при нормальном давлении и упорядоченной фазы IV соответственно при $P = 1.5$ ГПа и $P = 3$ ГПа. При вычислениях использовались следующие значения модуля всестороннего сжатия B :

$$\text{NH}_4\text{Cl} : B(P = 0) = 17.9 \text{ ГПа},$$

$$B(P = 1.5 \text{ ГПа}) = 26.0 \text{ ГПа};$$

$$\text{NH}_4\text{Br} : B(P = 0) = 16.4 \text{ ГПа},$$

$$B(P = 3.0 \text{ ГПа}) = 30.8 \text{ ГПа} [3].$$

Полученные значения параметров Грюнайзена либрационной моды γ_L несколько отличаются от величин [5], определенных методом рамановской спектроскопии (таблица). Вследствие ориентационного фазового перехода, сопровождающегося упорядочением ионов NH_4^+ , в NH_4Cl происходит заметное уменьшение γ_L с 1.55 до 0.50. В NH_4Br изменение γ_L не столь значительно, эта величина уменьшается с 0.59 до 0.38.

Параметры Грюнайзена L - и TO -мод в NH_4Cl и NH_4Br для фаз II и IV

Мода	Фаза	P , ГПа	$d\omega_i/dP$, мэВ/ГПа	γ_i
NH_4Cl				
L	II	0	3.66	1.55(5)
	II, данные [5]	0	—	1.30(17)
	IV	1.5	0.92	0.50(4)
	IV, данные [5]	—	—	0.29(6)
TO	II, IV	0	2.57	2.30(5)
NH_4Br				
L	II	0	1.35	0.59(5)
	II, данные [5]	0	—	0.72(9)
	IV	3.0	0.52	0.38(5)
TO	II, IV	0	1.93	1.75(5)

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные факты можно объяснить, если предположить, что в неупорядоченных фазах NH_4Cl и NH_4Br межатомный потенциал имеет ярко выраженный ангармонический характер, причем степень ангармоничности больше для NH_4Cl , а при переходе в упорядоченную фазу форма потенциала становится ближе к гармонической за счет углубления потенциальной ямы (рис. 5). Для проверки этого предположения мы провели следующие простые оценки.

В случае малых колебаний вблизи минимума потенциальной энергии простейший одномерный ангармонический потенциал можно представить в виде

$$U(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{2} + \alpha x^3 + \beta x^4, \quad (1)$$

где m — масса осциллятора, ω — частота колебаний осциллятора в гармоническом приближении, α и β — постоянные, определяющие степень искажения потенциала (1) по сравнению с гармоническим.

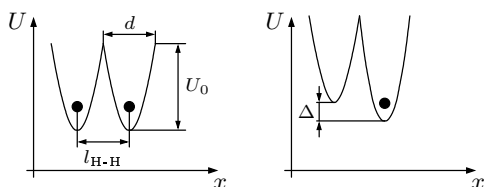


Рис. 5. Форма межатомного потенциала в неупорядоченной фазе II и упорядоченной фазе IV NH_4Cl и NH_4Br

Частота колебаний гармонического осциллятора определяется параметрами потенциальной ямы — высотой U_0 и шириной d :

$$\omega = \sqrt{2U_0/md^2}. \quad (2)$$

Тогда в рамках теории возмущений выражение для уровней энергии ангармонического осциллятора имеет вид [14]

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{15}{4} \frac{\alpha^2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^3 \times \left(n^2 + n + \frac{11}{30} \right) + \frac{3}{2} \beta \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right). \quad (3)$$

В кубической структуре типа CsCl ионы аммония находятся в центре элементарной ячейки, при этом атомы водорода занимают положения (xxx) вдоль диагоналей куба. В неупорядоченной фазе II существуют два возможных эквивалентных положения для ионов NH_4^+ и ионы аммония могут совершать реориентационные перескоки между ними [15, 16]. Следовательно, частота либрационных колебаний иона аммония соответствует частоте колебаний каждого из атомов Н в потенциальных яме, высота которой определяется величиной вращательного потенциального барьера U_0 для реориентаций ионов аммония, а ее ширина d имеет величину порядка расстояния между соседними эквивалентными позициями для атомов Н, $d \sim l_{\text{H-H}}$ (рис. 5). Ориентационный фазовый переход, в результате которого происходит упорядочение ионов аммония, связан

с углублением одной из двух соседних потенциальных ям, так что энергетически выгодной становится только одна из двух эквивалентных в неупорядоченном состоянии ориентаций ионов аммония (рис. 5).

Частоте либрационной моды в NH_4Cl и NH_4Br соответствует переход между основным и первым возбужденным уровнем энергии ангармонического осциллятора. Рассматривая для простоты одномерные колебания атома Н в описанной выше потенциальной яме, из (2) и (3) получаем

$$E_L = \hbar\omega_L = \frac{\hbar}{d} \sqrt{\frac{2U_0}{m}} - \frac{30}{16m} \left(\frac{\hbar\alpha d^2}{U_0} \right)^2 + \frac{6}{4} \frac{\beta \hbar^2 d^2}{mU_0}. \quad (4)$$

Величину d в фазах II и IV NH_4Cl при нормальном давлении можно оценить по формуле (2) из известных значений частоты либрационной моды E_L [6] и значений энергии активации для реориентаций ионов аммония W [17], которые в классическом приближении соответствуют величинам вращательного потенциального барьера. Для фазы II при $T = 290$ К, $E_L = 42.3$ мэВ [6] и $W^{\text{II}} = 18.84$ кДж/моль [17] имеем $d_{\text{II}} = 0.952$ Å. Для фазы IV при $T = 80$ К, $E_L = 46.8$ мэВ [6] и $W^{\text{IV}} = 23.03$ кДж/моль [17] получаем $d_{\text{IV}} = 0.953$ Å, примерно равное d_{II} . Поскольку охлаждение с 290 К до 80 К отвечает изменению параметра элементарной ячейки a NH_4Cl с 3.866 до 3.834 Å (линейный коэффициент теплового расширения $\alpha_L = 5 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹ [18]), что эквивалентно приложению давления величиной $P = 0.5$ ГПа при комнатной температуре, значение d с хорошей точностью может считаться неизменным в исследуемом интервале давлений, $d_{\text{Cl}} \approx 0.95$ Å. Аналогичный расчет для NH_4Br с использованием величин E_L , W^{II} и W^{IV} из [7, 17] дает близкое значение $d_{\text{Br}} = 0.94$ Å. Таким образом, изменение частоты либрационной моды при изменении давления (или уменьшении межатомного расстояния) определяется в основном изменением глубины потенциальной ямы U_0 .

Зависимость высоты потенциального барьера U_0 от межатомного расстояния (или от давления) в простейшем приближении можно описать степенной функцией [19]

$$U_0(a) = M/a^C, \quad (5)$$

где a — параметр элементарной ячейки, M и C — экспериментальные константы.

Предполагая, что в упорядоченной фазе IV форма межатомного потенциала близка к гармониче-

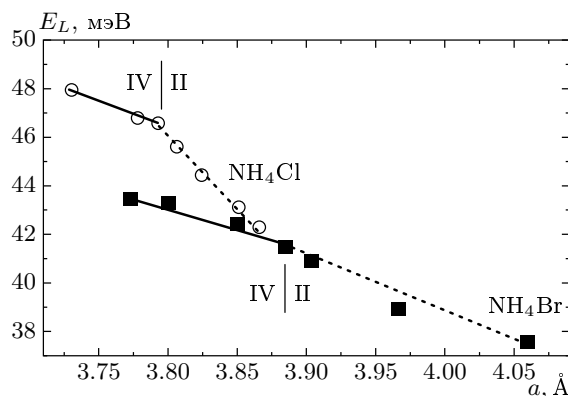


Рис. 6. Зависимость частоты либрационной моды от параметра элементарной ячейки в фазах II и IV NH_4Cl и NH_4Br . Сплошная и пунктирная линии — расчет на основе функций, задаваемых выражениями (4) для фазы II и (5) для фазы IV

ской, из интерполяции функцией (5) зависимости частоты либрационной моды от параметра элементарной ячейки $E_L(a)$ (рис. 6), вычисленной на основе экспериментальных данных $E_L(P)$ и известных уравнений состояния для NH_4Cl и NH_4Br [12, 20], получаем следующие значения:

$$\text{NH}_4\text{Cl}: \quad M = 2.59(5) \cdot 10^6 \text{ кДж/моль}, \quad C = 3.56(1),$$

$$\text{NH}_4\text{Br}: \quad M = 1.79(5) \cdot 10^6 \text{ кДж/моль}, \quad C = 3.40(1).$$

Для расчета межатомного потенциала в фазе II необходимо определить величины параметров α и β . Из интерполяции экспериментальной зависимости $E_L(a)$ функцией (4) (рис. 6) с учетом выражения (5) и рассчитанных значений параметров M и C , получаем: $\alpha = 6.61 \cdot 10^{-20}$ Дж/Å³ и $\beta = 18.58 \cdot 10^{-20}$ Дж/Å⁴ для NH_4Cl ; $\alpha = 2.60 \cdot 10^{-20}$ Дж/Å³ и $\beta = 4.05 \cdot 10^{-20}$ Дж/Å⁴ для NH_4Br . В вычислениях учитывалось, что при переходе происходит скачкообразное изменение глубины потенциальной ямы на величину $\Delta \approx 4$ кДж/моль в NH_4Cl и $\Delta \approx 2$ кДж/моль в NH_4Br [17].

Выражения (4) и (5) описывают поведение частоты либрационной моды как функции параметра элементарной ячейки. На их основе можно рассчитать параметры Грюнайзена в фазах II и IV, представив формулу для их вычисления в следующем виде:

$$\begin{aligned} \gamma_L &= - \left(\frac{d \ln \omega_L}{d \ln V} \right)_T = - \frac{V}{\omega_L} \left(\frac{d \omega_L}{da} \right)_T / \left(\frac{dV}{da} \right)_T = \\ &= \frac{a}{3\omega_L} \left(\frac{d \omega_L}{da} \right)_T, \quad (6) \end{aligned}$$

где a — параметр элементарной ячейки. Рассчитанные значения параметров Грюнайзена составили $\gamma_L = 1.78$ для NH_4Cl и $\gamma_L = 0.89$ для NH_4Br в фазе II при $P = 0$; $\gamma_L = 0.59$ ($P = 1.5$ ГПа) для NH_4Cl и $\gamma_L = 0.56$ ($P = 3.0$ ГПа) для NH_4Br в фазе IV. Хотя эти величины несколько превышают экспериментальные значения (таблица), согласие можно считать удовлетворительным для простой оценки. Во всяком случае экспериментальная ситуация полностью описывается качественно. Для более точного расчета γ_L необходимо детальное рассмотрение вклада различных межатомных взаимодействий в потенциальную энергию NH_4Cl и NH_4Br в трехмерном случае. Отметим, что наблюдаемый эффект имеет место только для либрационной моды, ответственной за переход, и отсутствует (или неизмеримо мал) в случае трансляционной оптической моды из-за меньшей амплитуды и частоты колебаний. Выходящее за пределы разрешения изменение ширины либрационного пика в неупорядоченной фазе NH_4Cl связано, по-видимому, с изменением времени жизни возбуждений по мере приближения к давлению перехода в упорядоченное состояние. Отсутствие расщепления либрационного пика в упорядоченной фазе NH_4Cl вблизи точки перехода, наблюдавшегося в NH_4Br [7, 8] и связанного с возбуждениями в двух потенциальных ямах при неполном порядке, обусловлено, очевидно, недостаточным энергетическим разрешением спектрометра ДН-12.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы показывают, что ориентационный фазовый переход II–IV в NH_4Cl и NH_4Br приводит к заметному изменению характера поведения либрационной моды от давления, что проявляется в сильном изменении параметра Грюнайзена, и сужению либрационного пика. Такое поведение связано с тем, что упорядочение ионов аммония приводит к изменению вида вращательного потенциала с сильно ангармонического в неупорядоченной фазе II на близкий к гармоническому в упорядоченной фазе IV. Так как наблюдаемый эффект имеет, по-видимому, достаточно общий характер, можно ожидать его проявления и в других молекулярных кристаллах при ориентационных фазовых переходах, а также в изменении свойств, обусловленных ангармонизмом, в частности, в тепловом расширении.

Авторы признательны В. А. Сидорову за изготовление прокладок и помощь в калибровке камеры высокого давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 00-02-17199), Программы государственной поддержки ведущих научных школ (проекты 00-15-96778, 00-15-96712), а также ГНТП «Нейтронные исследования вещества».

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Парсонидж, Л. Стейвли, *Беспорядок в кристаллах*, Мир, Москва (1982), т. 1, с. 277.
2. А. М. Балагуров, Д. П. Козленко, Б. Н. Савенко, В. П. Глазков, В. А. Соменков, ФТТ **40**, 142 (1998).
3. 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).
4. A. M. Heyns, J. Phys. Chem. Sol. **41**, 769 (1980).
5. Y. Ebisuzaki, J. Chem. Phys. **61**, 3170 (1974).
6. А. Н. Иванов, Д. Ф. Литвин, Я. Майер, И. Натканец, Л. С. Смирнов, Препринт ИТЭФ № 80-91, Москва (1991).
7. V. P. Glazkov, V. A. Somenkov, G. F. Syrykh, and B. N. Savenko, High Press. Res. **17**, 289 (2000).
8. G. Venkataraman et al., J. Phys. Chem. Sol. **27**, 1103 (1966).
9. V. L. Aksenov, A. M. Balagurov, V. P. Glazkov, D. P. Kozlenko, I. V. Naumov, B. N. Savenko, D. V. Sheptyakov, V. A. Somenkov et al., Physica B **265**, 258 (1999).
10. В. П. Глазков, И. В. Гончаренко, ФТВД **1**, 56 (1991).
11. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and A. P. Novikov, High Temp.–High Press. **9**, 637 (1977).
12. O. Schulte and W. B. Holzapfel, High Press. Res. **4**, 321 (1991).
13. 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 № P13-97-312, Дубна (1997).
14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика*, т. 3: *Квантовая механика*, 4-е издание, Наука, Москва (1989), с. 165.

15. J. Töpler, D. R. Richter, and T. Springer, *J. Chem. Phys.* **69**, 378 (1978).
16. R. E. Lechner, G. Badurek, A. J. Dianoux, H. Hervet, and F. Volino, *J. Chem. Phys.* **73**, 934 (1980).
17. P. S. Leung, T. I. Taylor, and W. W. Havens, Jr., *J. Chem. Phys.* **48**, 4912 (1968).
18. B. B. Weiner and C. W. Garland, *J. Chem. Phys.* **56**, 155 (1972).
19. В. П. Глазков, Д. П. Козленко, Б. Н. Савенко, В. А. Соменков, *ЖЭТФ* **117**, 362 (2000).
20. S. N. Vaidya and G. C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Sol.* **32**, 951 (1971).