

Влияние дейтерирования на тепловые свойства и структурные параметры оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$

© И.Н. Флёров, В.Д. Фокина, М.В. Горев, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Ф. Бовина, А.Г. Кочарова

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: flerov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 19 сентября 2006 г.)

Выполнены исследования теплофизических свойств и структуры кристалла $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. Установлено, что дейтерирование не привело к изменению симметрии исходной фазы *Стст*, но значительно уменьшило степень ее разупорядочения, в результате чего произошло существенное уменьшение энтропии перехода. Помимо аномалий теплоемкости, связанных с фазовыми переходами, характерными для протонного соединения, обнаружены две дополнительные аномалии. При исследовании фазовой диаграммы дейтерированного кристалла наблюдалась тройная точка при давлении $p = 0.18$ GPa, прогнозирувавшаяся в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в районе 0.7 GPa.

Работа выполнена при финансовой поддержке ККФН (грант № 16G098), ККФН-РФФИ (грант № 05-02-97707-р_енисей_a) и гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-4137.2006.2).

PACS: 61.50.Ks, 65.40.Va

1. Введение

Оксифториды, одним из главных элементов структуры которых являются шестикоординированные анионы, содержащие смешанные лиганды F(O), принято делить на две группы [1]. К первой относятся производные от оксидов, получаемые путем постепенного непрерывного замещения кислорода атомами фтора. При этом, естественно, необходимо соответствующее частичное замещение центрального катиона катионом меньшей валентности, т.е. такого сорта оксифториды являются твердыми растворами. Соединения второй группы принято называть „реальными“ оксифторидами. В них сохраняется обычная стехиометрия и соотношение F/O, как правило, равно или больше 0.2. В течение длительного времени основное внимание уделялось исследованию влияния замещений $\text{O} \rightarrow \text{F}$ в различных пропорциях на устойчивость сегнетоэлектрической и/или сегнетоэластической фаз в перовскитоподобных оксифторидах с атомарными катионами, принадлежащих к одной из двух групп [2]. Позднее появились работы, посвященные изучению устойчивости исходной кубической фазы в „реальных“ оксифторидах с несферическим катионом аммония [3,4]. И лишь совсем недавно структурные фазовые переходы обнаружены в кристалле с более низкой симметрией, а именно в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [5,6]. Было установлено, что этот оксифторид при комнатной температуре обладает ромбической структурой (пр. гр. *Стст*, $Z = 4$) [6,7] и при понижении температуры испытывает последовательность из двух фазовых переходов сегнетоэластической природы при $T_1 = 201$ К и $T_2 = 160$ К [5,6]. Поляризационно-оптические наблюдения позволили установить, что сингония обеих искаженных фаз кристалла является триклинной. Отсутствие генерации второй оптической гармоники в промежуточной фазе свидетельствовало в пользу симметрии $\bar{1}$ [5].

Вопрос о симметрии фазы при $T < T_2$ остался открытым.

Подробные калориметрические исследования показали, что основной вклад в большую величину изменения энтропии $\Sigma\Delta S_i = 20.4$ J/mol · К в результате двух фазовых переходов связан со структурным превращением при T_1 ($\Delta S_1 = 19.0$ J/mol · К) [6]. Столь значительное изменение энтропии ($\Delta S_1 \approx R \ln 10$) явно свидетельствовало о связи высокотемпературного фазового перехода с процессами упорядочения неких структурных элементов.

При уточнении структуры $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в изолированных октаэдрах WO_2F_4 было локализовано по одному атому кислорода и фтора в позициях на оси *b*. Остальные лиганды заполняют четыре экваториальные позиции с вероятностями 0.75 (F) и 0.25 (O) [6] и, следовательно, статистически разупорядочены. Однако вследствие того, что локальная симметрия октаэдров WO_2F_4 соответствует более низкой (C_{2v}) из двух возможных, вероятность ориентационного разупорядочения экваториальной плоскости, образованной атомами F(O), невелика. В пользу отсутствия ориентационного разупорядочения октаэдрических ионных групп в исходной фазе свидетельствовали также небольшие величины тепловых параметров атомов F(O) и характер распределения их электронной плотности [6]. Точных сведений о характере поведения атомов водорода получить не удалось. Однако однозначно было установлено, что аммонийные тетраэдры, занимающие неэквивалентные кристаллографические позиции, имеют разную степень разупорядочения. На основании изложенных экспериментальных фактов было выдвинуто предположение [6], что главный вклад в энтропию высокотемпературного перехода может быть обусловлен упорядочением тетраэдрических аммонийных групп, а второй переход связан с небольшими смещениями атомов.

С целью выяснения обоснованности гипотезы о преобладающей роли тетраэдров в механизме по крайней мере высокотемпературного фазового перехода в настоящей работе выполнены калориметрические и структурные исследования дейтерированного кристалла $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. Можно было ожидать, что замещение протонов более тяжелыми атомами дейтерия приведет к изменению характера тепловых колебаний аммонийных тетраэдров и соответственно к изменению энтропии фазовых переходов.

2. Синтез и поисковые исследования

Дейтерированное соединение $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ удалось получить только в виде мелкокристаллического порошка, который был приготовлен из исходного протонного оксифторида методом многократной перекристаллизации в тяжелой воде. Характеризация образца осуществлялась методами ЯМР и порошкового рентгеновского дифрактометра. Степень дейтерирования, составившая 85%, была определена путем сравнения интегральных линий поглощения ЯМР ^1H протонного и дейтерированного соединений. Структурные исследования показали, что, во-первых, образец является однофазным и, во-вторых, дейтерирование не привело к изменению симметрии (пр. гр. *Стсн*) кристалла при комнатной температуре.

На первом этапе были проведены поисковые исследования стабильности ромбической фазы $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М в интервале температур 120–370 К в режимах нагрева и охлаждения со скоростью изменения температуры 8 К/мин. Масса образцов составляла ~ 0.22 г.

На температурной зависимости ДСМ-сигнала были обнаружены четыре особенности в виде пиков с максимумами при температурах 243 ± 5 , 196 ± 1 , 190 ± 1

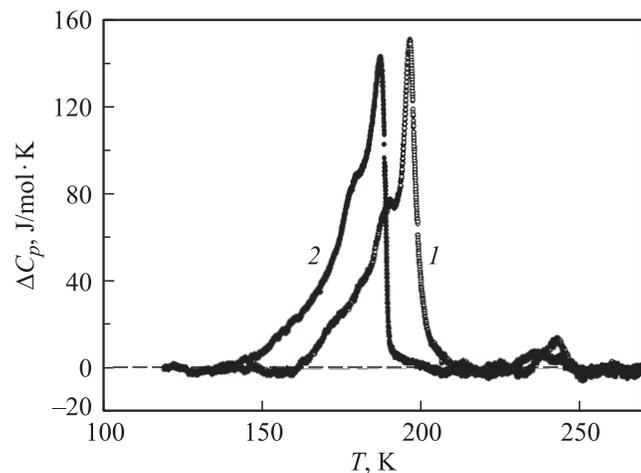


Рис. 1. Результаты поисковых исследований методом ДСМ в режимах нагрева (1) и охлаждения (2) кристалла $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$.

и 174 ± 1 К. Эти особенности на рис. 1 иллюстрирует температурная зависимость ΔC_p . Воспроизводимость всех четырех аномалий при термоциклировании и при измерениях на разных образцах позволила предположить, что кристалл $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ испытывает последовательность из четырех фазовых переходов в отличие от $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, претерпевающего два превращения [6]. Поскольку для обоих кристаллов характерными являются переходы в районах ~ 200 и ~ 170 К, для того чтобы проще было проводить сравнение и анализ результатов, мы выбрали следующее обозначение температур переходов по мере их понижения: T'_1 , T_1 , T'_2 и T_2 .

Изменение энтальпии при первом переходе составило $\Delta H'_1 = 100 \pm 10$ Дж/моль. Для остальных трех переходов нам не удалось на данном этапе исследований выделить соответствующие вклады, а величина суммарной энтальпии оказалась равной $\Delta H_1 + \Delta H'_2 + \Delta H_2 = 2000 \pm 200$ Дж/моль.

Как и при исследовании протонного соединения, установлено, что искажения структуры дейтерированного аналога, по-видимому, весьма невелики, так как на низкотемпературных порошковых рентгенограммах не наблюдалось каких-либо заметных изменений по сравнению с исходной ромбической фазой.

3. Теплоемкость и фазовая T–p-диаграмма

Подробные измерения теплоемкости $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ выполнены методом адиабатической калориметрии в интервале температур 80–320 К. Исследуемый образец массой 1.9 г герметично упаковывался в индиевый контейнер в атмосфере гелия. Измерения проводились в режимах дискретных ($\Delta T = 2.0$ – 3.5 К) и непрерывных ($dT/dt = 0.14$ К/мин) нагревов. Измерение температуры осуществлялось при помощи платинового термометра сопротивления.

На рис. 2 представлены результаты исследований температурной зависимости теплоемкости $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. Как и в экспериментах на ДСМ, обнаружены четыре аномалии теплоемкости. Уточненные температуры фазовых переходов составили $T'_1 = 267.4 \pm 1.0$ К, $T_1 = 200.0 \pm 0.3$ К, $T'_2 = 193.4 \pm 0.4$ К, $T_2 = 162.0 \pm 1.0$ К. Таким образом, с одной стороны, дейтерирование не вызвало значительного изменения температур переходов, характерных для протонного соединения — $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ ($T_1 = 201.2 \pm 0.1$ К, $T_2 = 160.0 \pm 1.0$ К [6]), а с другой — появились две дополнительные тепловые аномалии.

Методом квазистатических термограмм в режимах нагрева и охлаждения ($|dT/dt| = 0.04$ К/мин) исследованы окрестности температур T_1 и T'_2 . На зависимости температуры от времени (вставка на рис. 2) для всего исследованного интервала температур надежно регистрируется лишь фазовый переход при температуре

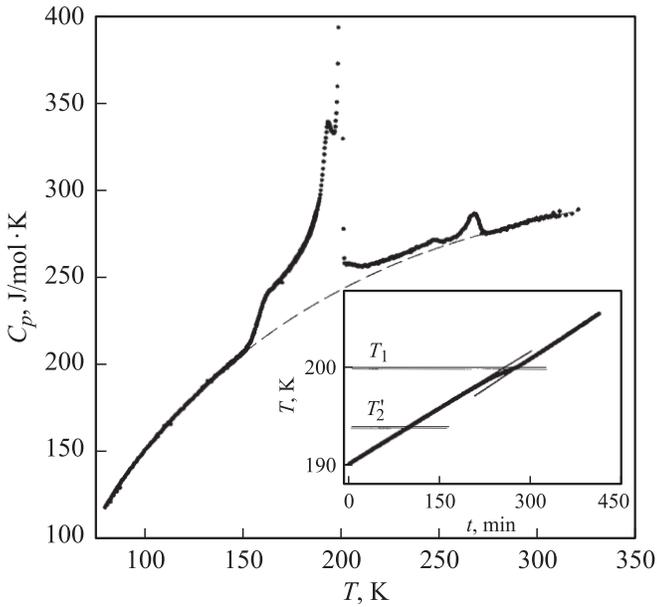


Рис. 2. Температурная зависимость молярной теплоемкости $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в широком интервале температур. Штриховая линия — решеточная теплоемкость. На вставке — термограмма в режиме нагрева в окрестностях T_1 и T_2' .

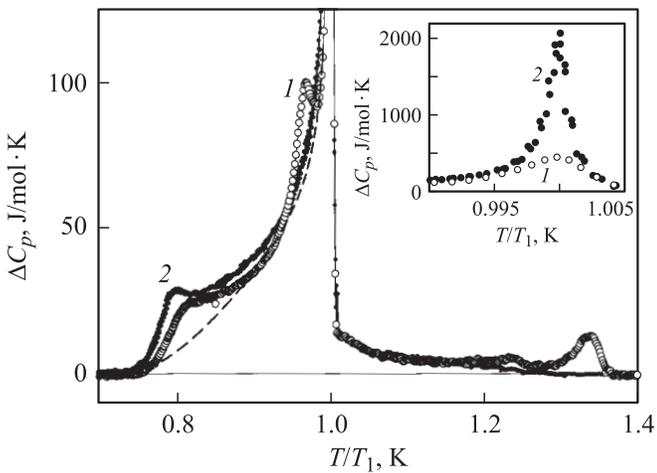


Рис. 3. Температурные зависимости избыточной теплоемкости $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (1) и $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (2) в широком интервале температур и в окрестности T_1 (на вставке).

$T_1 = 199.79 \pm 0.12$ К, для которого характерно поглощение скрытой теплоты $\delta H_1 = 370 \pm 50$ Дж/моль в интервале ~ 0.3 К. При температуре $T_2' = 193.20 \pm 0.12$ К явных признаков поглощения скрытой теплоты не обнаружено, и особая точка зарегистрирована только по незначительному скачку производной dT/dt . Однако сравнение данных термоциклирования в термографическом режиме позволило установить наличие температурного гистерезиса ($\delta T_1 = 1.4$ К и $\Delta T_2' = 1.5$ К), что свидетельствует в пользу первого рода соответствующих фазовых переходов.

Значительное размытие аномалий теплоемкости при двух других переходах не позволило выполнить для них термографические исследования. Однако сравнение данных, полученных на ДСМ и адиабатическом калориметре при существенно различающихся скоростях изменения температуры, позволяет, как и в случае $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, считать, что аномалии теплоемкости при T_1' и T_2 также связаны с переходами первого рода.

Решеточная теплоемкость C_L $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ определялась полиномиальной аппроксимацией экспериментальных данных $C_p(T)$ вдали от температур переходов и показана штриховой линией на рис. 2. На рис. 3 для сравнения приведены избыточные теплоемкости протонного [6] и дейтерированного соединений. Видно, что в обоих кристаллах область существования аномальной теплоемкости, за исключением пика при T_1' , практически одна и та же.

Изменения энтальпии при фазовых переходах определялись путем интегрирования функции $\Delta C_p(T)$ в соответствующих интервалах температур. Энтальпия высокотемпературного фазового перехода $\Delta H_1' = 100 \pm 10$ Дж/моль удовлетворительно согласуется с величиной, определенной при измерениях на ДСМ. Суммарное изменение энтальпии, связанное с избыточной теплоемкостью в интервале 150–260 К, оказалось существенно больше по сравнению с данными ДСМ и составило $\Delta H_1 + \Delta H_2' + \Delta H_2 = 2800 \pm 100$ Дж/моль. Это неудивительно, так как метод сканирующего калориметра отличается меньшей чувствительностью и, кроме того, не позволяет учесть вклад от скрытой теплоты перехода.

Для определения энтальпий, связанных отдельно с каждым из переходов, мы использовали тот же подход, что и в работе [6] при анализе данных для протонного соединения. Вся избыточная теплоемкость ниже температуры T_1' , за исключением областей фазовых переходов при T_2' и T_2 , аппроксимировалась полиномиальной функцией, результаты представлены на рис. 3 штриховой линией. В этом случае энтальпии переходов составили $\Delta H_2' = 150 \pm 30$ Дж/моль и $\Delta H_2 = 170 \pm 30$ Дж/моль. В пределах ошибки величины ΔH_2 для $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (235 ± 15 Дж/моль [6]) оказались близки. Таким образом, уменьшение полного изменения энтальпии в дейтерированном соединении (для $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 3655$ Дж/моль [6]) обусловлено значительным уменьшением вклада, связанного с переходом при T_1 . Наглядно это различие энтальпий показано на вставке к рис. 3.

Фазовая диаграмма температура–давление кристалла $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ исследовалась методом ДТА в камере высокого давления с мультипликатором по методике, описанной в [8] и использованной нами ранее при изучении $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [6]. Результаты экспериментов представлены на рис. 4. Ввиду меньшей чувствительности метода ДТА по сравнению с адиабатической калориметрией, как и для $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, удалось зафиксировать только две аномалии ДТА-сигнала, соответствующие фазовым

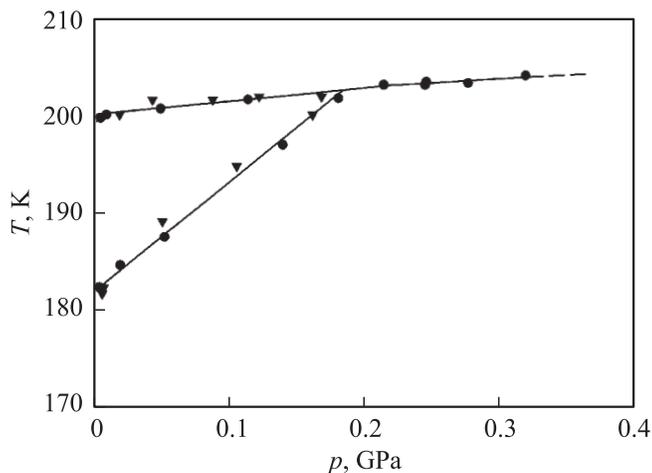


Рис. 4. Фазовая диаграмма температура–давление кристалла $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$.

переходам при T_1 и T_2 . Причем, как и для протонного соединения, температурный интервал T_1-T_2 в этих экспериментах оказался существенно меньше, чем определенный при измерениях на адиабатическом калориметре при условиях, более близких к равновесным. Следует обратить внимание на то, что скорости сдвига температуры T_1 под давлением оказались практически одинаковыми для обоих соединений: $dT_1/dp = 13.3 \pm 0.3 \text{ K/GPa}$ (ND_4) и $13.4 \pm 0.4 \text{ K/GPa}$ (NH_4) [6]. В то же время замещение $\text{H} \rightarrow \text{D}$ привело к более быстрому росту T_2 : $dT_2/dp = 112.3 \pm 3.3 \text{ K/GPa}$ (ND_4) и $41.7 \pm 1 \text{ K/GPa}$ (NH_4) [6]. Именно благодаря последнему обстоятельству на $T-p$ -диаграмме $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ зафиксирована тройная точка с параметрами $p_{\text{tr}} = 0.18 \text{ GPa}$ и $T_{\text{tr}} = 202.6 \text{ K}$, которая в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ предполагалась в районе 0.7 GPa [6]. Значительного изменения наклона границы между фазой $Cmcm$ и триклинной фазой в тройной точке не произошло (8.2 K/GPa).

4. Структурные исследования

Структура $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ была уточнена в [6,7] на основании результатов рентгеновских исследований монокристаллического образца. К сожалению, как отмечалось выше, дейтерированный аналог удалось получить лишь в виде порошка. Для корректного изучения влияния дейтерирования на структуру $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в настоящей работе исследованы и протонное, и дейтерированное соединения. Рентгенограммы образцов для последующего уточнения структур методом Ритвелда получены при комнатной температуре на порошковом дифрактометре D8-ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\theta-2\theta$ -сканирование). Шаг сканирования по углу 2θ равен 0.02° , экспозиция 15 s в точке. Для уменьшения влияния текстуры на интенсивности отражений образцы вращались с частотой 0.5 s^{-1} .

Процедура определения параметров ячейки и их уточнения в ходе подгонки профилей рефлексов была аналогичной использованной в [9]. Для описания формы пиков была выбрана функция Пирсона VII при 6.0 FWHM (средняя ширина пика на половине высоты) для уточнения профиля и 20.0 FWHM для окончательного уточнения структуры. Первым этапом уточнения структур обоих образцов являлась подгонка профиля, которая проводилась в несколько приемов. На втором этапе уточнялась структура. Основные параметры сбора данных и уточнения структуры представлены в табл. 1. Пространственная группа $Cmcm$ определена по погасениям отражений.

Координаты атомов (за исключением водорода), изотропные тепловые параметры и заселенности позиций приведены в табл. 2. Из сопоставления результатов уточнения видно, что замещение $\text{H} \rightarrow \text{D}$ существенно не повлияло на структурные характеристики кристал-

Таблица 1. Параметры сбора данных и уточнения структуры соединений $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$

Характеристика	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$	$(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$
Пространственная группа	$Cmcm$	$Cmcm$
$a, \text{ \AA}$	5.9442(1)	5.9423(1)
$b, \text{ \AA}$	14.4272(2)	14.4211(1)
$c, \text{ \AA}$	7.1472(1)	7.1402(1)
$V, \text{ \AA}^3$	612.93(2)	611.88(1)
Интервал углов $2\theta, ^\circ$	11.00–110.00	11.00–110.00
Число брэгговских рефлексов	238	238
Число уточняемых параметров	11	12
R_p	9.57	14.5
R_{wp}	11.3	16.5
R_B	4.02	6.08

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры B_{iso} и заселенности позиций p

Атом	p	X	Y	Z	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$
$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$					
W	1.0	0.5	0.1307(2)	0.25	1.79(2)
F1	0.75	0.2783(7)	0.1221(3)	0.4331(6)	1.9(1)
O1	0.25	0.2783(7)	0.1221(3)	0.4331(6)	1.9(1)
O2	1.0	0.5	-0.0129(7)	0.25	1.5(3)
F2	1.0	0.5	0.2458(6)	0.25	1.7(2)
N1	1.0	0.5	0.4492(6)	0.25	1.0
N2	1.0	0.5	0.2212(8)	0.75	1.0
$(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$					
W	1.0	0.5	0.10908(5)	0.25	2.22(3)
F1	0.75	0.2621(8)	0.1179(3)	0.4310(7)	1.0(1)
O1	0.25	0.2621(8)	0.1179(3)	0.4310(7)	1.0(8)
O2	1.0	0.5	-0.0207(8)	0.25	2.5(4)
F2	1.0	0.5	0.2447(8)	0.25	3.8(4)
N1	1.0	0.5	0.4379(9)	0.25	1.2(3)
N2	1.0	0.5	0.221(1)	0.75	1.2(3)

ла, в частности на тепловые параметры всех атомов, которые удовлетворительно уточнялись в изотропном приближении.

Вместо ожидаемого в результате дейтерирования увеличения объема элементарной ячейки обнаружено незначительное его уменьшение. Сравнение длин связей показало, что причиной этого является уменьшение в дейтерированном кристалле некоторых межатомных расстояний, в частности расстояния между атомами азота N1 и N2.

5. Обсуждение результатов

Ввиду неполного изотопического замещения $\text{H} \rightarrow \text{D}$ и отсутствия данных о координатах атомов водорода вопрос о том, в какой пропорции катионы $(\text{NH}_4)^+$ и $(\text{ND}_4)^+$ занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции, решить не удалось. Однако, поскольку количество позиций двух типов для атомов азота в элементарной ячейке одинаково, можно предположить, что их заселенность тетраэдрическими катионами разного сорта равновероятна.

Рассмотрим некоторые аспекты проявления изотопического эффекта.

Во-первых, симметрия исходной фазы в результате дейтерирования осталась прежней (*Стсм*).

Во-вторых, уменьшилась регулярная теплоемкость в областях температур, далеких от фазовых переходов. При 100 и 300 К она оказалась равной 162 и 314 J/mol · К для протонного [6] и 153 и 285 J/mol · К для дейтерированного соединений. Поскольку теплоемкость аммонийных соединений всегда содержит вклад, обусловленный степенями свободы тетраэдрического катиона, обнаруженное в экспериментах существенное различие величин C_p явно свидетельствует о более заторможенном движении (колебаниях) тетраэдров в решетке дейтерированного кристалла.

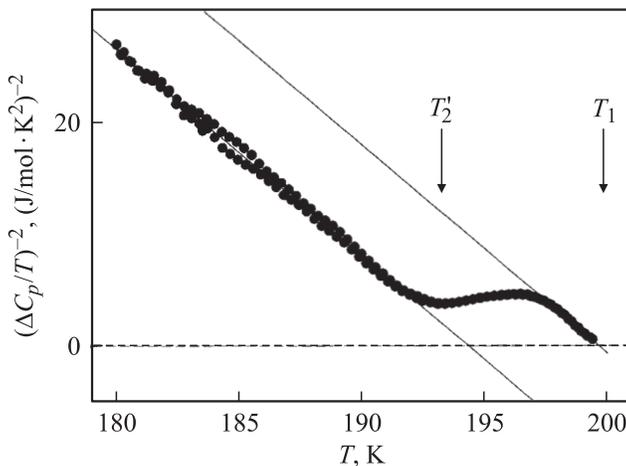


Рис. 5. Температурная зависимость квадрата обратной избыточной теплоемкости $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$.

Таблица 3. Термодинамические параметры фазовых переходов соединений $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (A_T , B и C — коэффициенты потенциала $\Delta\Phi = A_T(T - T_C)\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^6$; T_1^* — температура обращения в нуль величины $(\Delta C_p/T)^{-2}$)

Параметр	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$	$(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$
$A_T^3/C, \text{J}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{K}^3$	11.5	6.4
$A_T^2/B, \text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}^2$	-2.19	$\sim \infty$
T_1^*, K	201.4	199.65
N	0.063	~ 0
$\delta H_1/\Delta H_1$	0.18	0.15
$\Delta S_1, \text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$	18.9	13.2

В-третьих, практически не изменились температуры T_1 и T_2 фазовых переходов, наблюдавшихся в протонном соединении ($T_1 = 201 \text{ K}$, $T_2 = 160 \text{ K}$) [6], но обнаружены новые аномалии теплоемкости при T_1' и T_2' . Факт появления промежуточных фаз при дейтерировании не вызывает удивления. Подобные эффекты наблюдались и в других аммонийсодержащих структурах с шестикординованным анионом, например в антифлюоритах $(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_6$ ($M = \text{Pb}, \text{Te}$) [10,11]. Правда, переходы, индуцированные изотопным замещением, происходили в искаженной, а не в исходной фазе. В этом отношении вполне надежным можно считать обнаружение в настоящей работе новой фазы в $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в промежутке температур $T_1 - T_2'$.

Общим для $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ являются одинаковые по величине и характеру зависимости избыточной теплоемкости в широком интервале температур выше T_1 (рис. 3), а также вид зависимости этой температуры от давления (рис. 4 и данные [6]).

Изложенные факты позволяют считать, что в обоих кристаллах фаза *Стсм* сохраняется ниже комнатной температуры вплоть до температуры T_1 . В связи с этим мы склонны предполагать, что аномалия теплоемкости в районе температуры T_1' может быть связана с наличием в образцах небольших количеств маточного раствора. Исходя из сопоставления величин теплового эффекта в образце (100 J/mol) и энтальпии плавления H_2O мы установили, что возможное содержание раствора в образце может составлять $\sim 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ g}$, т.е. $\sim 0.1 \text{ mass.}\%$.

В-четвертых, существенно сократился интервал давлений, в котором существуют промежуточные фазы: на $T-p$ -диаграмме кристалла $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ тройная точка наблюдается при значительно более низком давлении.

Поведение теплоемкости протонного соединения ниже T_1 удовлетворительно описывается в рамках теории Ландау [6] в широком интервале температур $T_1 - 25 \text{ K}$. Из рис. 5 видно, что величины и характер поведения избыточной теплоемкости $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ между T_1 и T_2 практически идентичны (конечно, за исключением окрестностей T_2' в дейтерированном соединении). Это обстоятельство дало повод проанализировать теплоемкость $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ с точки зрения теории Лан-

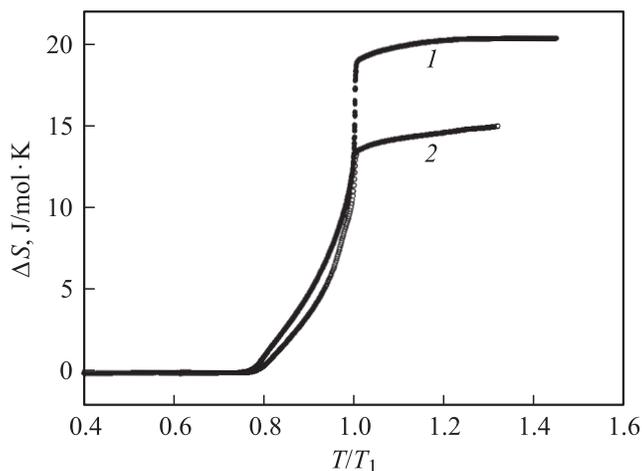


Рис. 6. Температурная зависимость избыточной энтропии $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (1) и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (2), связанной с последовательностью фазовых переходов.

дау во всем указанном температурном интервале. Рис. 5 демонстрирует, что в соответствии с уравнением (1) работы [6] температурная зависимость квадрата обратной избыточной теплоемкости этого кристалла действительно остается линейной значительно ниже T_1 , но существует сдвиг между двумя линейными параллельными участками в интервалах 180–192 и 197.5–199.5 К, что обусловлено наличием аномалии при T_2' . В табл. 3 приведены данные, полученные из температурной зависимости величины $(\Delta C_p/T)^{-2}$ и характеризующие термодинамические параметры перехода при T_1 в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ [6] и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. Видно, что дейтерирование привело к значительному изменению отношений коэффициентов A_T^3/C и A_T^2/B термодинамического потенциала $\Delta\Phi(p, T, \eta) = A_T(T - T_C)\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^6$. Фазовый переход в дейтерированном соединении оказался менее ярко выраженным переходом первого рода и, по-видимому, очень близким к трикритической точке. Об этом свидетельствуют практическое совпадение температуры фазового перехода и температуры T_1^* обращения в нуль величины $(\Delta C_p/T)^{-2}$ и, как следствие, равенство нулю величины $N = \pm \sqrt{B^2/3A_T C T_C}$. В рассматриваемом случае справедливо следующее соотношение между характерными температурами: T_C (температура Кюри) $= T_1 = T_1^*$. Несмотря на близость перехода к трикритической точке, скрытая теплота была зарегистрирована в термографическом эксперименте, но оказалась существенно меньше, чем в протонном соединении (табл. 3). Относительная величина $\delta H_1/\Delta H_1$ в результате дейтерирования также уменьшилась.

Температурная зависимость изменения энтропии, связанного с последовательностью из трех фазовых переходов, представлена на рис. 6. Суммарная величина энтропии определялась путем интегрирования функции $\Delta C_p(T)/T$ в интервале температур 150–260 К и оказа-

лась равной $\Sigma\Delta S = 15.0 \pm 0.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, что почти на 25% меньше величины $20.4 \pm 1.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, определенной для протонного соединения в [6] (рис. 6). Можно утверждать, что структурные элементы дейтерированного соединения в исходной фазе остались разупорядоченными, хотя и в меньшей степени. Следует также заметить, что такое соотношение энтропий переходов хорошо согласуется с обнаруженным в экспериментах значительным различием молярных теплоемкостей $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$.

Как видно из результатов уточнения структуры (табл. 2), дейтерирование практически не изменило тепловых параметров фторкислородных лигандов. О неизменности характера движения атомов, образующих октаэдры, WO_2F_4 в кристаллических решетках $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, свидетельствует и сравнение карт их электронной плотности (рис. 7). Отсутствие ярко выраженной анизотропии их колебаний подтверждает упорядоченность состояния и локализованных, и статистически распределенных атомов F(O). Таким образом, уменьшение энтропии, связанной с последовательностью фазовых переходов, скорее всего, обусловлено изменением характера разупорядочения аммонийных тетраэдров.

Отсутствие дейтерированного соединения в виде объемных монокристаллов не позволило использовать оптические методики для определения сингонии искаженных фаз, как это было сделано для протонного кристалла [6]. Однако то обстоятельство, что температуры фазовых переходов T_1 и T_2 в обоих кристаллах оказались различающимися несущественно и температурные зависимости теплоемкостей идентичны, не позволяет предполагать другую симметрию искаженной фазы ниже T_1 , т. е. структура кристалла $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в этой фазе, по-видимому, также полностью упорядочена.

Выполненное ранее разделение аномальных вкладов в теплоемкость для каждого из переходов позволило определить величины соответствующих изменений энтропии: $\Delta S_1 = 13.2 \pm 0.2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $\Delta S_2' = 0.80 \pm 0.16 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $\Delta S_2 = 1.0 \pm 0.2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

Близость величин ΔS_2 для кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ ($1.4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ [6]) и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ позволяет считать, что фазовый переход при T_2 в дейтерированном соединении тоже не связан с упорядочением каких-либо структурных элементов.

При рассмотрении результатов рентгеновских, калориметрических и оптических исследований $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ в [6] была предложена модель разупорядочения двух типов аммонийных тетраэдров, отличающихся разной степенью разупорядочения в соответствии с картами электронной плотности. Один из них (с атомом N1) имел в фазе *Стст* две возможные ориентации, а другой (с N2) — четыре. Предполагалось, что в результате фазового перехода при T_1 ($\Delta S_1 \approx R \ln 10$) происходит полное упорядочение обоих типов тетраэдров ($R \ln 2 + R \ln 4$), а дополнительный вклад в энтропию перехода ($R \ln 1.25 = 0.22R$) обусловлен искажением структуры, связанным со смещением других атомов.

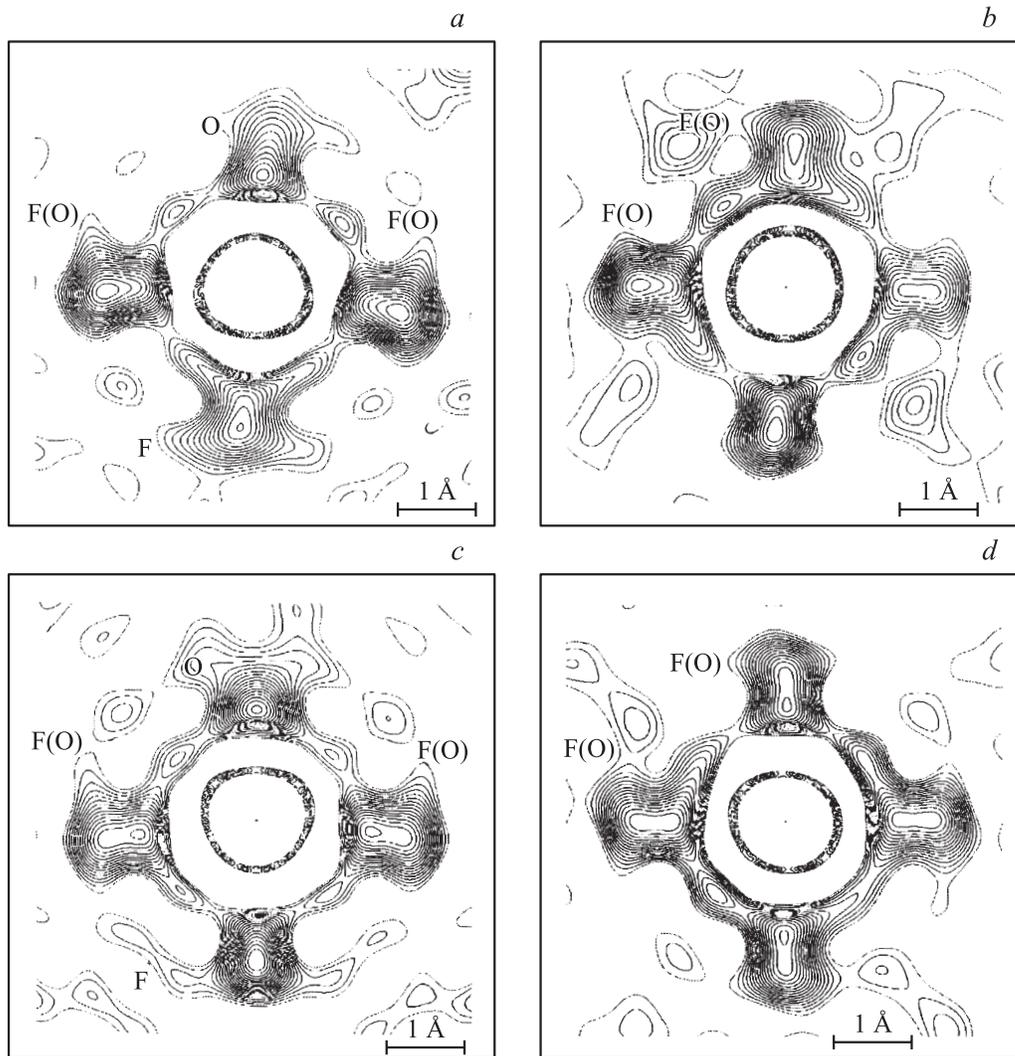


Рис. 7. Сечения электронной плотности октаэдра WO_2F_4 плоскостями, образованными атомами $\text{O}-\text{F}(\text{O})-\text{F}-\text{F}(\text{O})$ (a, c) и содержащими только нелокализованные атомы $\text{F}(\text{O})$ (b, d) для кристаллов $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (a, b) и $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (c, d).

Появление в $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ аномалии теплоемкости при T_2' может, с одной стороны, указывать на то, что в дейтерированном аналоге произошло разделение этих процессов по температуре. Действительно, в пользу небольшого смещения атомов при T_2' свидетельствует величина энтропии $\Delta S_2' = R \ln 1.1$, близкая к $R \ln 1.25$. С другой стороны, в этом случае изменение энтропии при T_1 было бы связано только с процессами упорядочения и составляло бы величину, кратную $R \ln 2$. Экспериментально обнаружено значительное уменьшение энтропии перехода при T_1 в дейтерированном соединении ($R \ln 5$) по сравнению с протонным, что указывает на уменьшение степени разупорядочения тетраэдрических катионов в исходной фазе. Поскольку на основании порошковых структурных данных невозможно получить сведения об атомах дейтерия, нельзя с уверенностью сказать, какой именно из тетраэдров (с N1 или N2) полностью или частично упорядочился в результате

дейтерирования; тем более что в соответствии с симметрией исходной фазы конфигурация с размещением атомов $\text{H}(\text{D})$ на взаимно перпендикулярных плоскостях не исключается. Тогда энтропию ΔS_1 можно представить в виде сумм $R \ln 5 = R \ln 2 + R \ln 2.5$ или $R \ln 5 = R \ln 1 + R \ln 5$, т.е. вклад в энтропию $R \ln 1.25$ от предполагаемого смещения других атомов остался тем же, что и в протонном соединении. Поэтому пик теплоемкости $(\text{ND}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ при T_2' с большей вероятностью может рассматриваться как связанный с новым фазовым переходом типа смещения в результате дейтерирования. Приведенные выше рассуждения об изменении энтропии при T_1 выполнены в приближении полного замещения $\text{H} \rightarrow \text{D}$. Учет действительной степени дейтерирования (85%) приводит к различию рассчитанных энтропий в пределах $0.1R$, что меньше ошибки экспериментального определения величины ΔS_1 .

6. Заключение

Дейтерирование $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ не привело к изменению интервала стабильности фазы *Стст*, но вызвало значительное уменьшение энтропии перехода из этой фазы и приблизило его к трикритической точке. Как и в протонном соединении, в дейтерированном аналоге не найдено свидетельств в пользу разупорядочения октаэдрической подсистемы. Таким образом, в настоящей работе получены свидетельства обоснованности гипотезы, выдвинутой в [6], о связи механизма фазовых переходов в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ с тетраэдрическими ионами.

Авторы признательны А.А. Суховскому и Ю.Н. Иванову за выполнение ЯМР-исследований по определению степени дейтерирования образца.

Список литературы

- [1] S.C. Abrahams, J. Ravez. *Ferroelectrics* **135**, 21 (1992).
- [2] J. Ravez, C.R. Acad. Sci. Paris. Série IIc. *Chimie/Chemistry* **3**, 267 (2000).
- [3] I.N. Flerov, V.D. Fokina, A.F. Bovina, N.M. Laptash. *Solid State Sci.* **6**, 367 (2004).
- [4] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **46**, 888 (2004).
- [5] С.В. Мельникова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **48**, 110 (2006).
- [6] И.Н. Флёрв, В.Д. Фокина, М.В. Горев, А.Д. Васильев, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **48**, 711 (2006).
- [7] N.M. Laptash, A.A. Udovenko, A.B. Slobodyuk, V.Ya. Kavun. *Abstracts of 14th European Symp. on Fluorine Chemistry. Poznan, Poland (2004)*. P. 253.
- [8] М.В. Горев, И.Н. Флёрв, А. Трессо, Д. Деню, А.И. Зайцев, В.Д. Фокина. *ФТТ* **44**, 1864 (2002).
- [9] И.Н. Флёрв, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, М.С. Молокеев, Ю.В. Бойко, В.Н. Воронов, А.Г. Кочарова. *ФТТ* **48**, 99 (2006).
- [10] H. Muraoka, T. Matsuo. *Solid State Commun.* **93**, 529 (1995).
- [11] Y. Kume, Y. Miyazaki, T. Matsuo, H. Suga, W.I.F. David, R.M. Ibberson. *Europhys. Lett.* **16**, 265 (1991).