

## Нейтроннографическое исследование структурных изменений в галогенидах аммония $\text{ND}_4\text{Br}$ и $\text{ND}_4\text{Cl}$ при высоких давлениях

© А.М. Балагуров, Д.П. Козленко, Б.Н. Савенко, В.П. Глазков\*, В.А. Соменков\*

Объединенный институт ядерных исследований,  
141980 Дубна, Московская обл., Россия

\* Российский научный центр "Курчатовский институт",  
123182 Москва, Россия

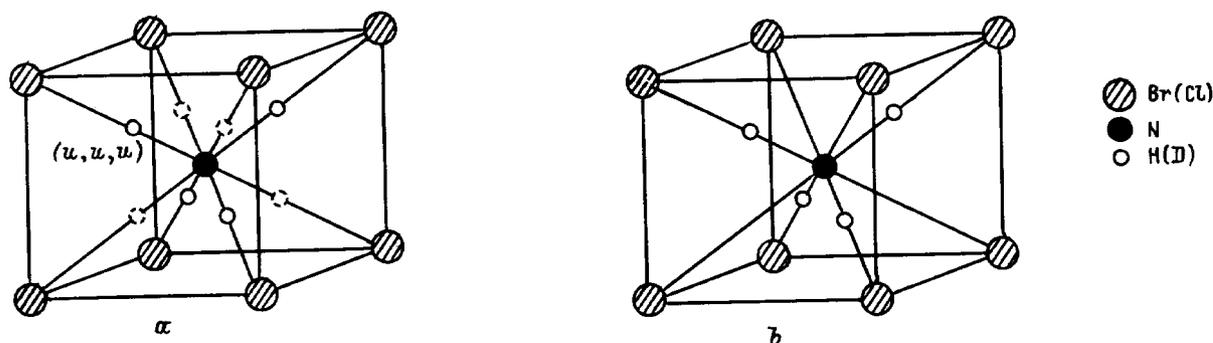
(Поступила в Редакцию 4 июня 1997 г.)

Методом времяпролетной нейтронной дифракции исследованы структурные изменения в дейтерированных галогенидах аммония  $\text{ND}_4\text{Br}$  при давлениях до 45 kbar и  $\text{ND}_4\text{Cl}$  до 35 kbar. Получены данные по уравнениям состояния и зависимостям позиционного параметра дейтерия от давления. Сравнение с водородосодержащими аналогами показало, что изотопическое замещение водорода на дейтерий слабо повлияло на сжимаемость исследуемых систем, хотя эффект заметен для  $\text{ND}_4\text{Cl}$ . Установлено, что фазовый переход типа порядок–беспорядок из фазы со случайным распределением атомов дейтерия (кубическая структура типа CsCl, пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) в упорядоченную фазу (кубическая структура типа CsCl, пространственная группа  $P43m$ ) в обоих соединениях происходит при едином критическом значении позиционного параметра  $u = 0.153 \pm 0.002$ , по-видимому, одинакового для всего класса галогенидов аммония, а возможно, и других систем данного структурного типа.

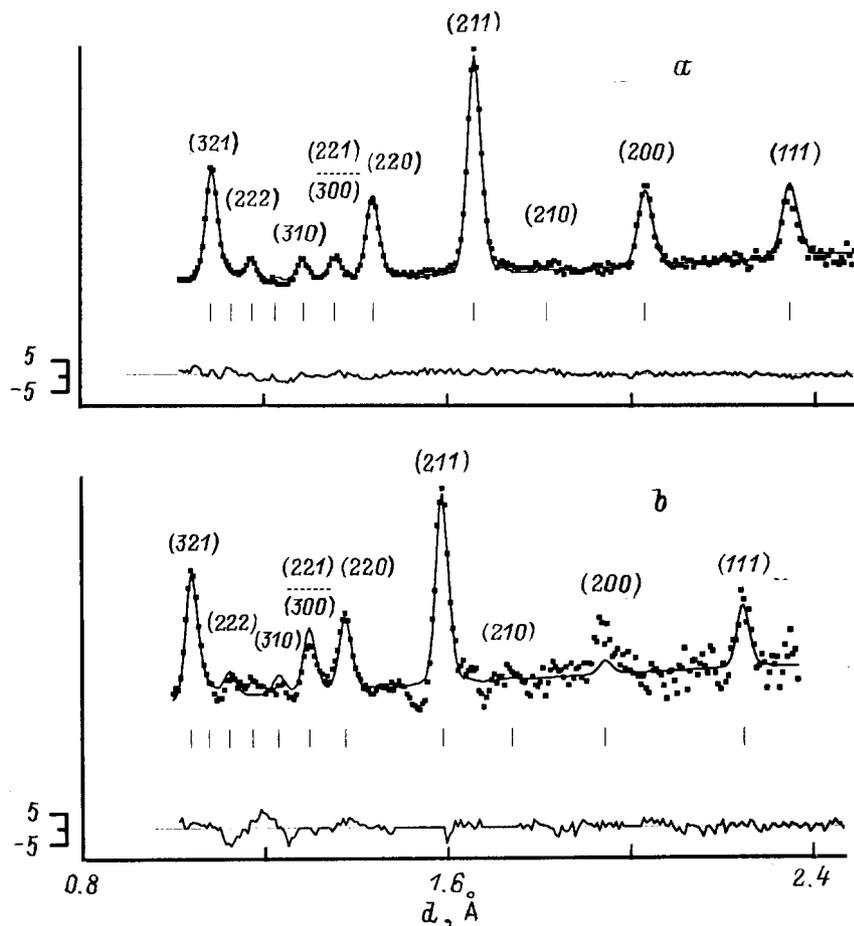
Изучению влияния высокого давления на галогениды аммония  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$  и их дейтеросодержащие аналоги посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Это связано как с тем, что галогениды аммония являются достаточно простым и удобным для изучения объектом, так и с интересным изменением характера фазовых переходов в них в зависимости от давления. При комнатной температуре бромид аммония и хлорид аммония имеют кубическую структуру типа CsCl со случайным распределением дейтерия по возможным позициям, что соответствует ориентационному беспорядку ионов аммония [1] (фаза II, рис. 1, а). Под давлением в обеих системах происходит упорядочение дейтерия, что обычно представляется как ориентационный переход в фазу с параллельным упорядочением ионов аммония [2,3] (фаза III для  $\text{ND}_4\text{Cl}$  и фаза IV для  $\text{ND}_4\text{Br}$ , рис. 1, б; в дальнейшем в обоих случаях мы будем придерживаться обозначения IV для этой фазы).

Рамановские спектры галогенидов аммония указывают на существование еще одной фазы V, возникающей при высоких давлениях [3–5]. Эта фаза также имеет структуру типа CsCl [6], однако расположение атомов водорода в ней пока неизвестно, и ее существование не может быть понято с позиции имеющихся на сегодняшний день теорий.

Для изучения механизмов фазовых переходов в галогенидах аммония необходимо провести исследование их структуры и динамики атомов при высоких давлениях, для чего наилучшим образом подходит метод рассеяния нейтронов. На импульсном реакторе ИБР-2, на дифрактометре ДН-12 уже исследовались структурные изменения в  $\text{ND}_4\text{Cl}$  при давлениях до 25 kbar и динамика  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до 40 kbar [7]. Результаты этого исследования указывают на то, что переход в новую фазу V связан с появлением структурной неустойчивости при высоких давлениях.



**Рис. 1.** Структура  $\text{ND}_4\text{Br}$  и  $\text{ND}_4\text{Cl}$  при нормальном (фаза II) (а) и высоком (фаза IV) (б) давлениях. Атомы водорода (дейтерия) занимают положения типа  $(u, u, u)$ , где  $u$  — позиционный параметр ( $u = l_{\text{N-D}}/\sqrt{3}a$ ,  $l_{\text{N-D}}$  — длина N–D-связи,  $a$  — параметр решетки). При нормальном давлении возможны два набора положений атомов дейтерия, показанные сплошными и штриховыми линиями.



**Рис. 2.** Участки дифракционных спектров  $\text{ND}_4\text{Br}$ , измеренные при давлениях 0 (а) и 31 kbar (б), нормированные на эффективный поток нейтронов и обработанные по методу Ритвельда. Угол рассеяния  $2\theta = 90^\circ$ . Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая, нормированная на стандартное отклонение.

В настоящей работе представлены результаты нейтронографического исследования структурных изменений в дейтерированных галогенидах аммония  $\text{ND}_4\text{Br}$  при давлениях до 45 kbar и  $\text{ND}_4\text{Cl}$  до 35 kbar. Выбор дейтерированных соединений позволил улучшить фоновые условия при регистрации нейтронограмм и оценить возможные изотопические эффекты в сжимаемости.

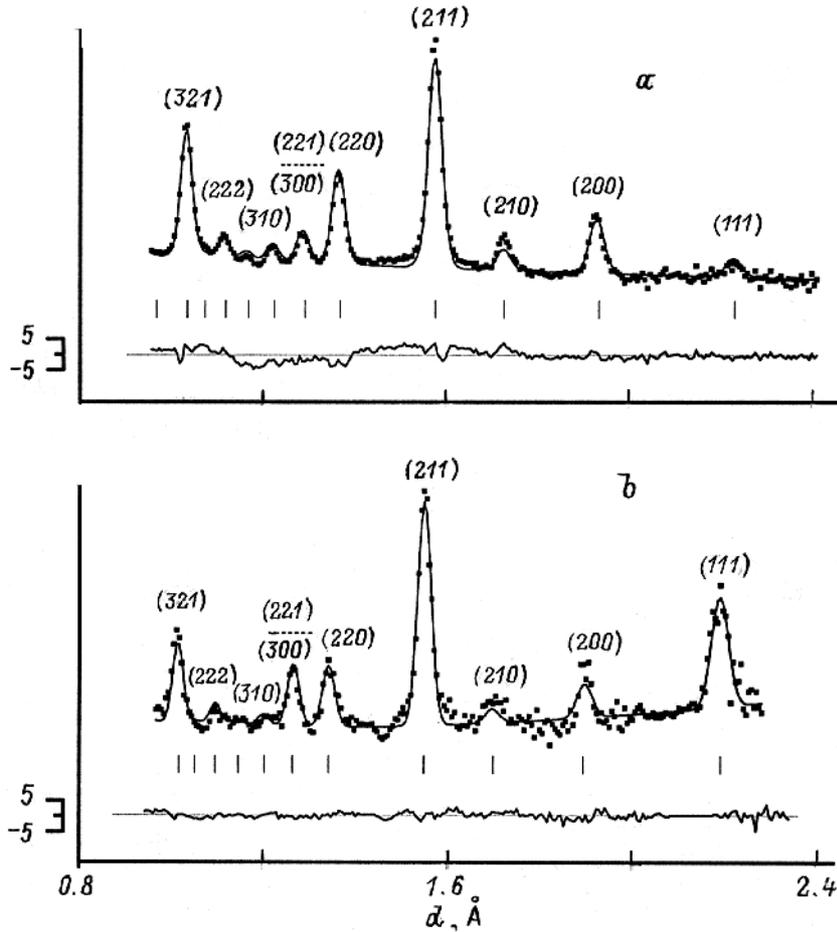
## 1. Описание эксперимента

Эксперименты были выполнены на дифрактометре ДН-12 [8] на импульсном реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ. Образцы объемом около  $2.5 \text{ mm}^3$  сжимались в камере высокого давления с сапфировыми наковальнями [9], для регистрации рассеянных нейтронов использовались два кольцевых детектора диаметром 800 mm, каждый из которых состоял из шестнадцати  $^3\text{He}$ -счетчиков, углы рассеяния 45 и  $90^\circ$  соответственно. Разрешение дифрактометра на длине волны  $\lambda = 2 \text{ \AA}$  при угле рассеяния  $2\theta = 90^\circ$  составляет  $\Delta d/d = 0.02$ .  $\text{ND}_4\text{Br}$  исследовался при нормальном давлении и 10, 26, 31, 40, 45 kbar;  $\text{ND}_4\text{Cl}$  — при нормальном давлении и 13, 25, 35 kbar.

Давление в камере измерялось по сдвигу рубиновой линии люминесценции с точностью 0.5 kbar. Все эксперименты выполнены при комнатной температуре. Время измерения одного дифракционного спектра составляло в среднем около 20–30 h.

## 2. Результаты и обсуждение

Участки дифракционных спектров  $\text{ND}_4\text{Br}$  и  $\text{ND}_4\text{Cl}$ , полученные при нормальном и высоких давлениях и обработанные по методу Ритвельда, показаны на рис. 2 и 3 соответственно. При повышении давления в обеих системах происходит ориентационный фазовый переход II–IV, связанный с параллельным упорядочением ионов аммония, о чем наиболее ярко свидетельствует изменение интенсивностей пиков (111), (221)/(300). По данным предшествующих исследований, давление этого перехода при комнатной температуре  $P \sim 25 \text{ kbar}$  [3] для  $\text{ND}_4\text{Br}$  (в нашем эксперименте он наблюдался при  $26 < P < 31 \text{ kbar}$ ) и  $P \sim 6 \text{ kbar}$  [2] для  $\text{ND}_4\text{Cl}$ , что не противоречит нашим данным.



**Рис. 3.** Участки дифракционных спектров  $\text{ND}_4\text{Cl}$ , измеренные при давлениях 0 (а) и 13 кбар (б), нормированные на эффективный поток нейтронов и обработанные по методу Ритвельда. Угол рассеяния  $2\theta = 90^\circ$ . Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль и разностная кривая, нормированная на стандартное отклонение.

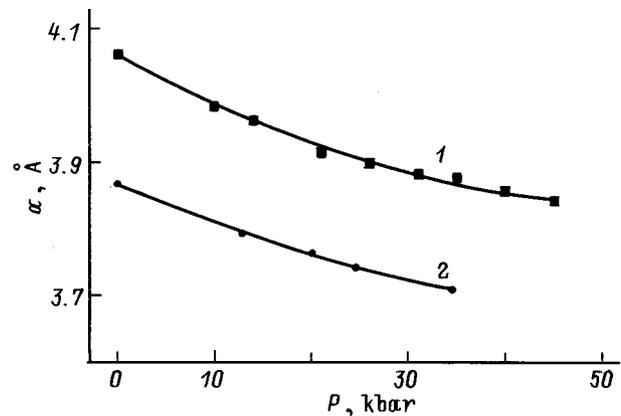
При обработке по методу Ритвельда дифракционных спектров, измеренных при нормальном давлении, уточнялись параметр элементарной ячейки  $a$ , позиционный параметр атомов дейтерия  $u$ , и тепловой фактор дейтерия  $B_D$ . Обработка спектров, измеренных при высоких давлениях, велась при фиксированных значениях  $B_D$ , полученных для  $P = 0$ :  $B_D = 3.95 \text{ \AA}^2$  — для  $\text{ND}_4\text{Br}$  и  $B_D = 2.9 \text{ \AA}^2$  — для  $\text{ND}_4\text{Cl}$ . Уточнение велось в рамках известных моделей (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$  для фазы II и  $P\bar{4}3m$  для фазы IV).

Полученные зависимости параметра решетки  $a$  от давления представлены на рис. 4, а на рис. 5 показаны уравнения состояния, интерполированные уравнением Берча вида

$$P = (3/2)B_0 \left( x^{-7/3} - x^{-5/3} \right) \left[ 1 + 3/4(B_1 - 4) \left( x^{-2/3} - 1 \right) \right],$$

где  $x = V/V_0$  — относительное изменение объема,  $B_0$  и  $B_1$  — эмпирические параметры, имеющие смысл модуля всестороннего сжатия в состоянии равновесия ( $B_0 = -VdP/dV|_{V=V_0}$ ) и его первой производной по давлению ( $B_1 = dB_0/dP$ ). Вычисленные значения  $B_0$  и

$B_1$  представлены в табл. 1 вместе с данными по  $\text{NH}_4\text{Br}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , взятыми из [10]. Изотопический эффект в сжимаемости исследуемых соединений почти отсутствует и



**Рис. 4.** Зависимости параметра решетки  $\text{ND}_4\text{Br}$  (1) и  $\text{ND}_4\text{Cl}$  (2) от давления. Погрешности экспериментальных точек не превосходят размеров символов.

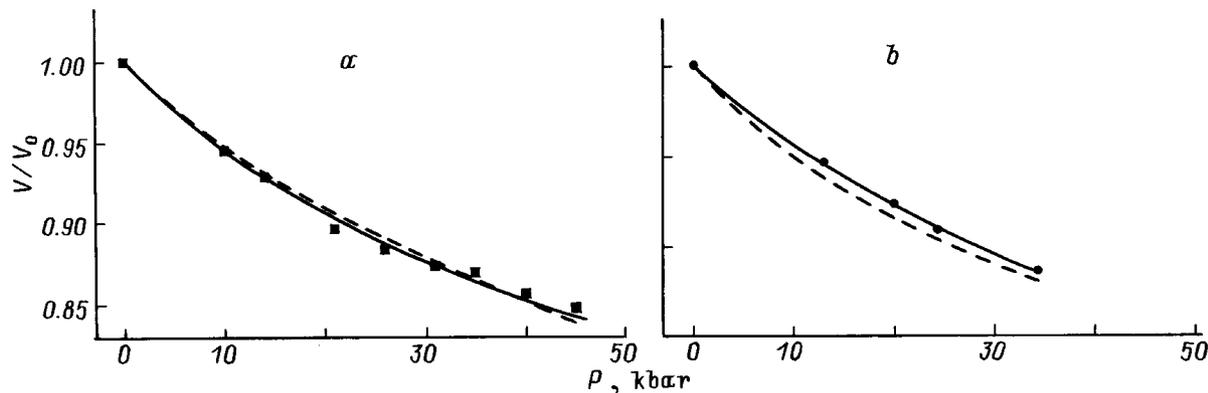


Рис. 5. Уравнения состояния  $\text{ND}_4\text{Br}$  (a) и  $\text{ND}_4\text{Cl}$  (b). Штриховые кривые — данные для  $\text{NH}_4\text{Br}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  из работы [10].

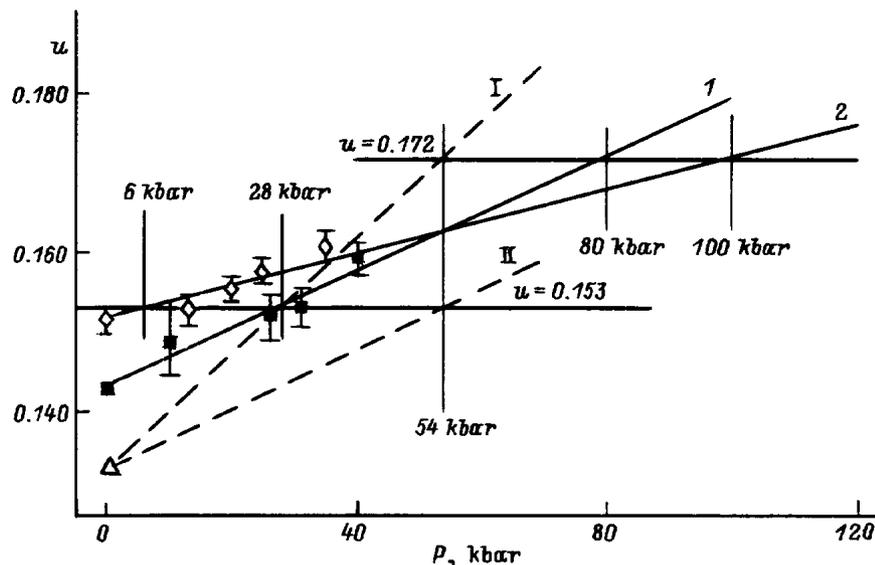


Рис. 6. Зависимости позиционного параметра дейтерия для  $\text{ND}_4\text{Br}$  (I) и  $\text{ND}_4\text{Cl}$  (2) и предполагаемые зависимости для  $\text{ND}_4\text{I}$  (I и II). Показано, что фазовые переходы происходят при одинаковых значениях позиционного параметра.

более сильно выражен для хлорида аммония. В то же время изотопическое замещение водорода на дейтерий вызывает заметное увеличение температуры (уменьшение давления) фазовых переходов в галогенидах аммония (табл. 2).

При увеличении давления рост позиционного параметра (рис. 6) в основном происходит за счет сближения ионов галогена с молекулярным ионом аммония (рис. 7). Длина связи N–D при сжатии почти не изменяется,

однако можно отметить наличие тенденции к ее росту при высоких давлениях.

Анализ поведения позиционного параметра показывает, что ориентационный фазовый переход II–IV происходит в обоих исследуемых соединениях при одинаковом критическом значении  $u_{\text{cr1}} = 0.153 \pm 0.002$  (давление перехода II–IV для  $\text{ND}_4\text{Br}$  взято равным  $P = 28 \text{ kbar}$ , в соответствии с нашими данными). Линейная экстраполяция зависимо-

Таблица 1. Характеристики сжимаемости  $\text{ND}_4\text{Br}$  и  $\text{ND}_4\text{Cl}$ , а также данные для  $\text{NH}_4\text{Br}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  из работы [10]

	Бромид аммония		Хлорид аммония	
	$B_0, \text{kbar}$	$B_1$	$B_0, \text{kbar}$	$B_1$
Наш результат для $\text{ND}_4\text{Br}$ и $\text{ND}_4\text{Cl}$	$146 \pm 8$	$7.0 \pm 0.6$	$202 \pm 8$	$5.3 \pm 0.6$
Метод смещения поршня для $\text{NH}_4\text{Br}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$	164	4.8	167	6.7
Ультразвуковые исследования для $\text{NH}_4\text{Br}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$	159	7.7	176	8.2

стей  $u$  в область более высоких давлений указывает на то, что переход в новую недавно открытую методами рамановской спектроскопии фазу V в обеих системах также происходит при одинаковом значении позиционного параметра  $u_{cr2} \sim 0.172$ . Значения давлений перехода IV–V взяты из работы [4]. Данная величина является лишь оценочной, поскольку зависимость  $u(p)$  в области высоких давлений, возможно, имеет нелинейный характер. Найденные критические значения, по-видимому, одинаковы для всего класса галогенидов аммония, а возможно, и других систем данного структурного типа.

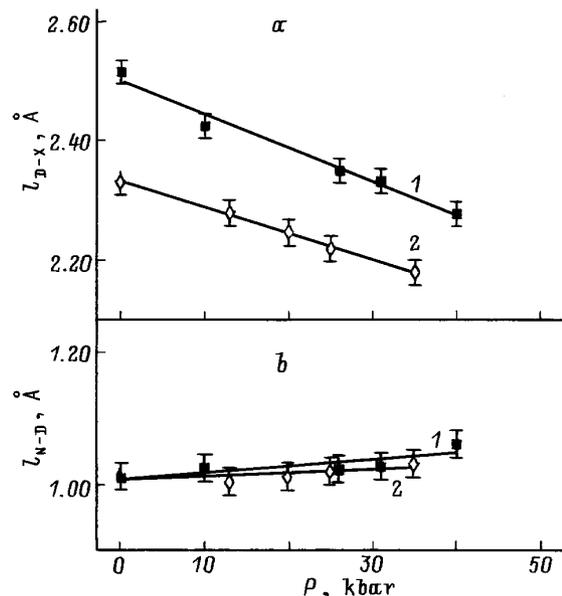
На основе найденных  $u_{cr1}$  и  $u_{cr2}$  можно сделать предположения о поведении структуры иодида аммония при сжатии, воспользовавшись значениями давлений переходов II–IV и IV–V из [4,5]. Предполагаемая зависимость позиционного параметра от давления для  $\text{ND}_4\text{I}$  ( $\text{NH}_4\text{I}$ ) показана на рис. 6 штриховой прямой I. Однако вывод о фазовом переходе II–IV для  $\text{NH}_4\text{I}$  в работе [5] сделан лишь на основе слабых изменений в рамановском спектре, возможно, не связанных со структурными изменениями в системе. Расчет, выполненный с использованием данных по сжимаемости  $\text{NH}_4\text{I}$  из [10], дает значение длины N–D связи при давлении 27 kbar (давление перехода II–IV для  $\text{NH}_4\text{I}$  при комнатной  $T$ )  $l_{\text{N-D}} = 1.1 \text{ \AA}$ , которое почти на 10% превышает значения длин этой связи при таком давлении для  $\text{ND}_4\text{Br}$  и  $\text{ND}_4\text{Cl}$ . В [12] указывается, что величина  $P = 27 \text{ kbar}$  является лишь грубой оценкой давления перехода II–IV для  $\text{NH}_4\text{I}$  при комнатной температуре, реально же это давление существенно больше. Поэтому более вероятен вариант II предполагаемого поведения  $\text{ND}_4\text{I}$  (рис. 6) либо, возможно, эффект роста длины N–D связи при сжатии действительно имеет место и определяется поляризуемостью анионов.

В связи с тем что ориентационные фазовые переходы в  $\text{ND}_4\text{Br}$  и  $\text{ND}_4\text{Cl}$  под давлением происходят при близких или одинаковых критических значениях структурных параметров, было бы интересно проверить, соблюдается ли эта закономерность для других представителей этого класса соединений, в частности для  $\text{ND}_4\text{I}$  и для других фазовых переходов ( $u_{cr2}$ ).

Можно предположить, что единые критические значения для фазовых переходов под давлением в структурах с параметром связаны с неустойчивостью кристалличе-

**Таблица 2.** Проявление изотопических эффектов в ориентационном фазовом переходе II  $\rightarrow$  IV

Параметр	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{ND}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4\text{Br}$	$\text{ND}_4\text{Br}$
Температура перехода, К при нормальном давлении [2]	243	249	–	–
при $P = 2 \text{ kbar}$ [11]	–	–	204	212
Давление перехода, kbar при $T = 220 \text{ K}$ [11]	–	–	4	3
при комнатной температуре [2]	7	6	–	–



**Рис. 7.** Зависимости межатомного расстояния D–X ( $X = \text{Br}, \text{Cl}$ ) (a) и длины N–D-связи (b) от давления. 1 —  $\text{ND}_4\text{Br}$ , 2 —  $\text{ND}_4\text{Cl}$ .

ской структуры при определенных значениях параметра подобно критическим соотношениям ионных радиусов для фазовых переходов с изменением координационного числа в беспараметровых ионных структурах.

Авторы выражают благодарность С.Л. Платонову и Н.Н. Паршину за помощь в подготовке экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 97-02-16622 и 97-02-17587).

## Список литературы

- [1] М.А. Анисимов, В.М. Запрудский, Г.А. Мильнер, Е.И. Пономаренко. ЖЭТФ **80**, 2, 787 (1981).
- [2] C.W.F.T. Pistorius. Prog. Solid State Chem. **11**, 1 (1976); J. Chem. Phys. **50**, 3, 1436 (1969).
- [3] A. Schwake, K.R. Hirsh, W.B. Holzapfel. J. Chem. Phys. **75**, 6, 2532 (1981).
- [4] A.M. Heyns, K.R. Hirsh, W.B. Holzapfel. Solid State Commun. **29**, 351 (1979).
- [5] A.M. Heyns, K.R. Hirsh, W.B. Holzapfel. J. Chem. Phys. **73**, 1, 105 (1980).
- [6] O. Schulte, W.B. Holzapfel. High Press. Res. **4**, 321 (1990).
- [7] A.M. Balagurov, B.N. Savenko, A.V. Borman, V.P. Glazkov, I.N. Goncharenko, V.A. Somenkov, G.F. Syrykh. High Press. Res. **14**, 55 (1995).
- [8] V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, S.L. Platonov, B.N. Savenko, V.P. Glazkov, I.V. Naumov, V.A. Somenkov, G.F. Syrykh. High Press. Res. **14**, 181 (1995).
- [9] В.П. Глазков, И.Н. Гончаренко. Физика и техника высоких давлений **1**, 56 (1991).
- [10] S.N. Vaidya, G.C. Kennedy. J. Phys. Chem. Sol. **32**, 951 (1971).
- [11] W. Press, J. Eckert, D.E. Cox. Phys. Rev. **B14**, 5, 1983 (1976).
- [12] P. Andersson, R.G. Ross. J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, 4737 (1987).