

05;12

## Влияние центрифугирования на кристаллическую структуру нитрата бария

© В.А. Трунов, Е.А. Церковная, В.Н. Гурин, М.М. Корсукова,  
Л.И. Деркаченко, С.П. Никаноров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,  
Гатчина, Ленинградская область  
E-mail: Maria.Korsukova@pop.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 13 декабря 2001 г.

Впервые проведено прецизионное исследование методом порошковой нейтронной дифракции кристаллической структуры образцов нитрата бария, полученных кристаллизацией из пересыщенных водных растворов в обычных условиях и при центрифугировании с ускорением  $11.8 \cdot 10^3$  g. Впервые установлено, что под влиянием центрифугирования происходит смещение атомов кислорода нитратной группы в плоскости  $xy$ , приводящее к повороту тригональных призм  $\text{NO}_3$  вокруг оси третьего порядка, а также изменение длин и углов связей в координационном полиэдре атомов Ва. Это приводит к появлению крутильной моды в фоновом спектре и ужестчению решетки нитрата бария, о чем свидетельствует наблюдаемое существенное увеличение микротвердости.

В наших работах было впервые установлено изменение стехиометрического состава, периодов решетки и свойств кристаллов ряда ионных соединений, в том числе нитрата бария, полученных кристаллизацией из пересыщенных водных растворов при центрифугировании с ускорениями  $(1.3, 6.2, 11.8) \cdot 10^3$  g [1–3]. В настоящей работе впервые проведено исследование кристаллической структуры образцов  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , полученных в [3] при обычных условиях (0 g) и при центрифугировании ( $11.8 \cdot 10^3$  g), методом порошковой нейтронной дифракции высокого разрешения.

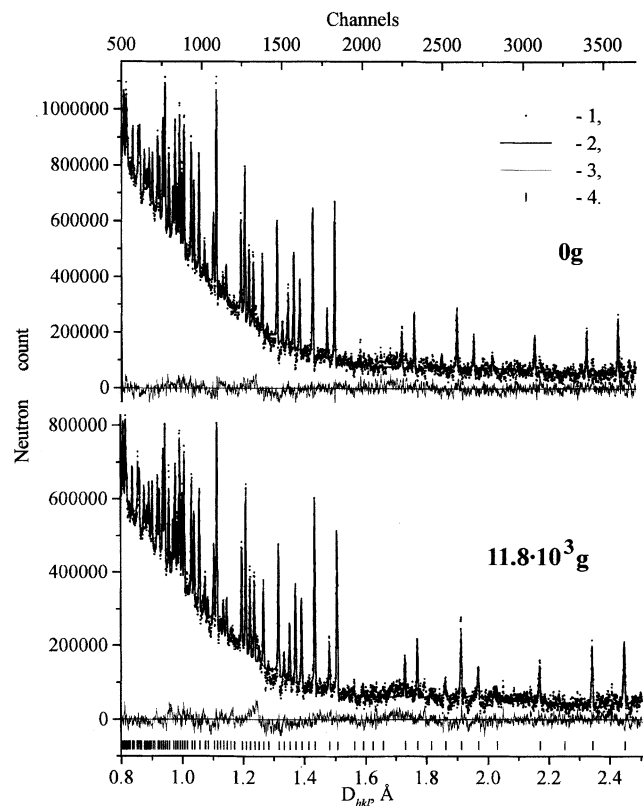
Эксперименты проводили на времяпролетном Фурье-дифрактометре „СФИНКС“ [4]. Образцы нитрата бария предварительно растирали в агатовой ступке, и  $2.5 \text{ cm}^3$  каждого образца помещали в цилиндрические контейнеры из титан-циркониевого сплава. Измерения дифракционных

**Таблица 1.** Результаты уточнения кристаллической структуры образцов  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , полученных в обычных условиях (0 g) и при центрифугировании ( $11.8 \cdot 10^3$  g). (В скобках приведены стандартные погрешности ( $\sigma$ ); жирным шрифтом выделены величины, различающиеся более чем на  $5\sigma$ )

Параметры	0 g	$11.8 \cdot 10^3$ g
Период решетки $a, \text{Å}$	<b>8.11021(7)</b>	<b>8.11698(7)</b>
Позиционные параметры атомов: $x/a, y/b, z/c$		
Ba: $x = y = z$	0	0
N: $x = y = z$	0.3519(2)	0.3520(2)
O: $x$	<b>0.2856(3)</b>	<b>0.2838(3)</b>
$y$	<b>0.2888(3)</b>	<b>0.2903(3)</b>
$z$	0.4776(3)	0.4772(3)
Фактор качества профильной подгонки спектров, $R_w(F^2), \%$	6.59	7.46

спектров проводили при комнатной температуре в течение 12 h. Обработку спектров проводили по программе MR1A [5]. Величины амплитуд упругого когерентного рассеяния нейтронов ядрами Ba, N и O взяты из работы [6]. В экспериментальные данные вводились поправки на поглощение [7] и первичную экстинкцию [8]. Уточнение структуры обоих образцов нитрата бария проводили в пространственной группе  $\text{Pa}\bar{3}$  (№ 205): Ba — в позиции 4(a), N — 8(c), O — 24(d) [9].

На рис. 1 приведены экспериментальные дифракционные спектры образцов нитрата бария. Видно, что наблюдается заметное перераспределение интенсивностей ряда пиков в спектре образца, полученного при центрифугировании, по сравнению со спектром обычного образца (0 g). В табл. 1 представлены уточненные параметры атомов, а в табл. 2 — межатомные расстояния и углы в структуре обоих образцов нитрата бария (расчет произведен по программе [10]). Как следует из данных табл. 1, у образца, полученного при центрифугировании, наблюдается увеличение периода решетки на  $0.007 \text{ Å}$  ( $10\sigma$ ). При этом не происходит изменений позиционных параметров атома азота, в то время как изменения  $x$  и  $y$  параметров атомов кислорода составляют  $6\sigma$  и  $5\sigma$  соответственно, что является статистически значимым. Ввиду



**Рис. 1.** Нейтронные дифрактограммы образцов  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , полученных в обычных условиях (0 g) и при центрифугировании ( $11.8 \cdot 10^3$  g). По оси абсцисс отложены межплоскостные расстояния,  $D_{hkl}$ , по оси ординат отложено число зарегистрированных нейтронов. 1 — точки экспериментального спектра; 2 — теоретически рассчитанная модель спектра; 3 — разность между экспериментальным и теоретическим спектрами; 4 — разрешенные рефлексы для пространственной группы  $\text{Pa}\bar{3}$  (№ 205).

того, что величина параметра  $z$  не изменяется, можно сделать вывод о статическом смещении атомов кислорода в плоскости  $xu$ , т. е. о „развороте“  $\text{NO}_3$  группы вокруг оси  $\bar{3}$ .

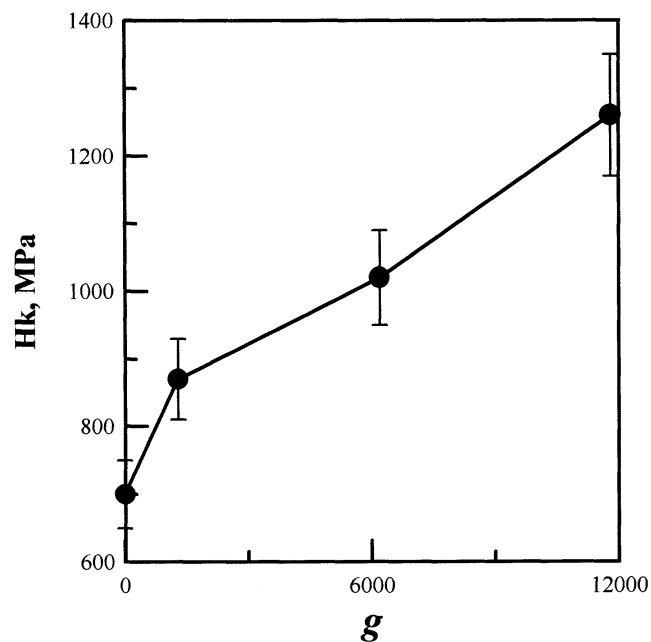
**Таблица 2.** Межатомные расстояния и углы в структуре нитрата бария. (В скобках приведены стандартные погрешности ( $\sigma$ ); жирным шрифтом выделены величины, различающиеся более чем на  $5\sigma$ )

Межатомные расстояния, Å	0 g	$11.8 \cdot 10^3$ g
Нитратная группа: N–O	1.2611(29)	1.2610(29)
O–O	2.1840(34)	2.1837(34)
Короткие N–N расстояния, Å	4.1608(23)	4.1615(23)
	4.3790(23)	4.3833(23)
Межатомные расстояния в координационном полиэдре атома Ва: Ва–O	<b>2.8865(24)</b>	<b>2.8702(24)</b>
Ва–O	<b>2.9928(24)</b>	<b>2.9439(24)</b>
O–O	<b>3.0264(34)</b>	<b>3.0471(34)</b>
Углы, °		
Нитратная группа: O–N–O	119.98(6)	119.97(6)
O–O–O	60.00(2)	60.00(2)
Ва–O–N	<b>96.99(3)</b>	<b>96.13(3)</b>
Ва–O–N	<b>98.76(3)</b>	<b>99.72(3)</b>
Ва–O–Ва	161.63(7)	161.64(7)

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что нитратная группа не претерпевает изменений под воздействием центрифугирования. Однако существенные изменения происходят в атомном окружении бария. Так, углы Ва–O–N изменяются на  $\approx 1^\circ$  ( $30\sigma$ ). Межатомные расстояния в координационном полиэдре Ва также изменяются: „короткие“ расстояния Ва–O уменьшаются на  $0.016 \text{ Å}$  ( $7.5\sigma$ ), более „длинные“ — увеличиваются на  $0.021 \text{ Å}$  ( $9\sigma$ ), расстояние O–O также увеличивается на  $0.021 \text{ Å}$  ( $6\sigma$ ), что приводит к еще большему искажению кубоктаэдра из атомов кислорода [9] под воздействием центрифугирования.

Таким образом, полученные данные указывают на возможность появления жесткой крутильной моды в фоновом спектре и упрочнения кристаллов Ва  $(\text{NO}_3)_2$ , полученных при центрифугировании.

Этот вывод подтверждается проведенными по стандартной методике (микротвердомер ПМТЗ, пирамида Кнупа) измерениями микротвер-



**Рис. 2.** Зависимость микротвердости  $H_k$  кристаллов  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  от величины ускорения при центрифугировании. Измерения проводились при нагрузке на индентор  $P = 19.62 \text{ mN}$ .

дости кристаллов нитрата бария, полученных в обычных условиях и при центрифугировании с различным ускорением [3]. Результаты измерений приведены на рис. 2. Видно, что микротвердость возрастает с увеличением ускорения и достигает максимального значения у образца, в котором установлены существенные изменения в его кристаллической структуре.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность А.Л. Малышеву за помощь в проведении нейтронно-дифракционных измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 01-03-32822).

## Список литературы

- [1] *Гурин В.Н., Никаноров С.П., Корсукова М.* и др. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 10. С. 1792–1793.
- [2] *Gurin V.N., Nikanorov S.P., Nechitailov A.P.* et al. // Processing by Centrifugation. Ed. by L.L. Regel and W.R. Wilcox. New York: Kluwer Academic, 2001. P. 77–82.
- [3] *Гурин В.Н., Никаноров С.П., Нечитайлов А.П.* и др. // ФТТ. 2001. Т. 43. № 7. С. 1196–1201.
- [4] *Trunov V.A., Kudryashev V.A., Bulkin A.P.* et al. // Solid State Commun. 1986. V. 59. P. 95–97.
- [5] *Zlokazov E., Chernyshov V.V.* // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 447–451.
- [6] *Sears V.F.* // Neutron News. 1992. V. 3. P. 26–37.
- [7] *Rouse K.D., Cooper M.J., York E.J.* et al. // Acta Cryst. 1970. V. A26. P. 682–691.
- [8] *Sabine T.M., von Dreele R.B., Jørgensen J.-E.* // Acta Cryst. 1988. V. A44. P. 374–379.
- [9] *Nowotny H., Heger G.* // Acta Cryst. 1983. V. C39. P. 952–956.
- [10] *Nardelli N.* // J. Appl. Cryst. 1995. V. 28. P. 659–662.