

Наблюдение гибридизации либронных и фононных мод в NH_4I методом нейтронной спектроскопии при давлениях до 10 ГПа

В. П. Глазков, Д. П. Козленко⁺, Б. Н. Савенко⁺, В. А. Соменков, А. С. Телепнев^{+*}

Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

⁺Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

*Институт физики высоких давлений РАН, 142092 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 7 сентября 2001 г.

Методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов исследованы колебательные спектры иодида аммония NH_4I при давлениях до 10 ГПа. На основе барических зависимостей частот либрационной и поперечной оптической мод установлено, что повышение давления вызывает их гибридизацию.

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

Изучение влияния высоких давлений на галогениды аммония представляет интерес для выяснения взаимосвязи между изменениями в структуре, динамике и фазовыми переходами, происходящими при уменьшении объема [1]. Одним из наиболее интересных вопросов исследования динамики галогенидов аммония является изучение влияния высокого давления на либрационную моду ионов аммония и изменения характера ее поведения вследствие фазовых переходов [2].

Колебательные спектры NH_4I исследовались методами нейтронной спектроскопии при давлениях до 4.5 ГПа [3] и рамановской спектроскопии при давлениях до 40 ГПа [4, 5]. Методы оптической спектроскопии мало чувствительны к либрационной моде, информация о которой может быть получена лишь из обертонов или комбинационных частот, в то же время методы нейтронной спектроскопии позволяют определять положения либрационных и фононных пиков непосредственно из эксперимента, но с худшим разрешением и в более ограниченном диапазоне давлений. При давлении $P \sim 5.5$ ГПа в рамановских спектрах NH_4I и ND_4I наблюдались существенные изменения частот, на основе которых было сделано предположение о возникновении новой фазы высокого давления [4]. Учитывая, что при комнатной температуре и давлениях выше 0.05 ГПа NH_4I имеет структуру типа CsCl , в которой ионы аммония ориентационно разупорядочены между двумя эквивалентными позициями [6], естественно предположить, что при этом возникает ориентационно упорядоченная фаза, как и в других галогенидах аммония. Действительно, в нейтронографическом исследовании ND_4I такой фазовый переход в фазу V наблюдался, однако при

существенно более высоких давлениях, $P \sim 8$ ГПа [7]. Было показано, что фаза V имеет тетрагональную структуру, ионы аммония в которой ориентированы антипараллельно друг другу. В [3] было отмечено, что переход в фазу V может быть следствием взаимодействия поперечной оптической и либрационной мод в NH_4I (ND_4I), разница между частотами которых уменьшается с ростом давления и при $P \sim 4$ ГПа составляет $\Delta \approx 11$ мэВ. Для проверки этого предположения и выяснения природы аномалий в оптических спектрах необходимо было провести нейтроноспектроскопическое исследование колебательных спектров NH_4I выше и ниже давления перехода, то есть в той области давлений, где подобные эксперименты ранее не проводились. В данной работе мы попытались провести такое исследование, используя для этой цели малогабаритный автономный пресс с большой апертурой, сконструированный для экспериментов по нейтронной дифракции С. М. Стишовым и Ю. А. Садковым в ИФВД РАН.

Эксперименты были выполнены при комнатной температуре на спектрометре ДН-12 [8] на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ (г. Дубна). Для создания давления использовали камеру высокого давления с наковальнями из карбида вольфрама с двойным тором [9]. Объем образца в камере составлял 100 мм³, в зоне нейтронного пучка – 60 мм³. Давление в камере определяли на основе известного уравнения состояния NH_4I [10] по изменению параметра элементарной ячейки, значение которого определяли из дополнительных дифракционных экспериментов. Для анализа передач энергии использовался бериллиевый фильтр, установленных под углом рассеяния $2\theta = 90^\circ$. Конечная энергия регистри-

руемых нейтронов составляла $E = 4$ мэВ. Характерное время измерения одного спектра составляло 50 ч.

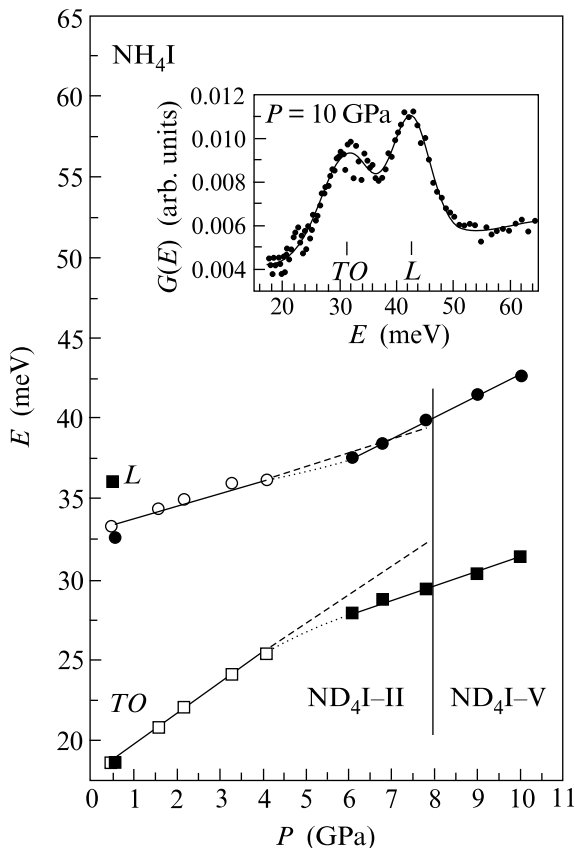


Рис.1. Зависимости частот L - и TO -мод в NH_4I от давления. Сплошные линии – линейная интерполяция экспериментальных данных в областях 0–4 и 6–10 ГПа, пунктирные линии – интерполяция в области 4–6 ГПа, штриховые линии – линейная интерполяция к точке фазового перехода II–V в ND_4I . Черные круги и квадраты – данные настоящей работы; белые круги и квадраты – нейтронные данные [3]. Вставка – обобщенная плотность колебательных состояний NH_4I при 10 ГПа. Форма пиков описана гауссианом, фон – линейным полиномом

Типичный спектр обобщенной плотности колебательных состояний $G(E)$ NH_4I при высоком давлении, показанный на рис.1 (вставка), содержит два пика, отвечающих поперечной оптической (TO) и либрационной (L) модам. При увеличении давления в области 0–4 ГПа наблюдается почти линейный рост частот TO - и L -мод, при этом разница между ними уменьшается. При дальнейшем увеличении давления наклон зависимостей частот этих мод от давления меняется, а разница между ними достигает минимума $\Delta \approx 9.6$ мэВ при $P \sim 6$ ГПа и затем начинает увеличиваться (рис.2). Параметры Грюнайзена

$\gamma_i = -d(\ln \nu_i/d \ln V)_T$ для различных участков зависимостей L - и TO -мод от давления представлены в таблице. При вычислениях использовались следующие значения модуля всестороннего сжатия

Параметры Грюнайзена L - и TO -мод для NH_4I

| Мода | P , ГПа | $d\nu_i/dP$, мэВ/ГПа | γ_i |
|------|-----------|-----------------------|------------|
| L | 0.5–5 [4] | 0.82 | 0.4(1) |
| L | 6–10 | 1.32 | 1.2(2) |
| TO | 0.5–5 [4] | 1.89 | 1.7(2) |
| TO | 6–10 | 0.85 | 1.0(1) |

щие значения модуля всестороннего сжатия

$$B(P = 0.5 \text{ ГПа}) = 16.8 \text{ ГПа},$$

$$B(P = 6.1 \text{ ГПа}) = 33.3 \text{ ГПа} [4].$$

Из данных таблицы и рис.2 следует, что при $P = 6$ ГПа происходит не фазовый переход, а “обмен” производными частот оптической и либрационной мод по давлению.

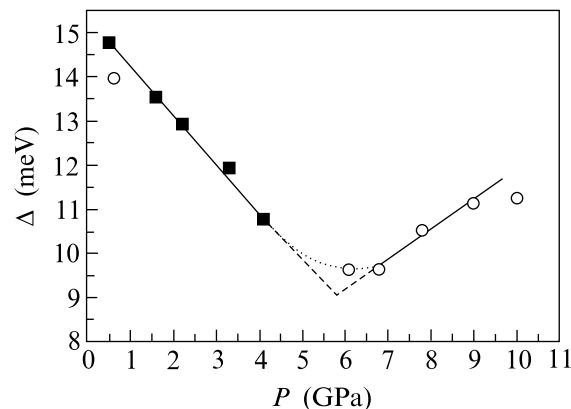


Рис.2. Зависимость разницы между частотами L - и TO -мод от давления. Белые круги – данные настоящей работы, черные квадраты – данные [3]. В областях 0–4 ГПа и 7–10 ГПа экспериментальные данные интерполированы линейными зависимостями

Характер поведения частот L - и TO -мод свидетельствует о возникновении взаимодействия между ними – либрон-фононной гибридизации. Данный эффект приводит попеременно к сближению и отталкиванию ветвей и соответственно к заметному изменению параметров Грюнайзена, увеличению γ_L с 0.4 до 1.2 и уменьшению γ_{TO} с 1.7 до 1.0 (см. таблицу). Природа этого явления, по-видимому, имеет сходство с гибридизацией других типов возбуждений, в частности, магнитных и фононных возбуждений в магнитных кристаллах [11]. Каждому иону аммония можно сопоставить вектор ориентации,

направленный из центра к одной из вершин тетраэдрического иона NH_4^+ . Либрационным колебаниям соответствуют колебания векторов ориентаций ионов NH_4^+ вокруг положений равновесия, аналогичные колебаниям атомных магнитных моментов в магнанных возбуждениях. Однако в случае либрационных колебаний отсутствует пространственная корреляция между колебаниями соседних ионов NH_4^+ , так что эта ветвь является практически бездисперсионной. Кроме того, в неупорядоченной фазе II возможны реориентационные перескоки ионов аммония между эквивалентными положениями в структуре [12]. Учитывая бездисперсионность либрационной ветви и слабую дисперсию оптической, можно полагать, что взаимодействие ветвей происходит в широкой области волновых векторов в зоне Бриллюэна (в том числе и на границе зоны) и проявляется поэтому в плотности колебательных состояний. Возможно, именно с этим обстоятельством связано возникновение сверхструктуры с антипараллельной ориентацией ND_4I (фаза V), в отличие от параллельных сверхструктур в других галогенидах аммония. Отметим, что при либрон-фононной гибридизации происходит "обмен" не между положениями взаимодействующих ветвей возбуждений, а между их производными по давлению.

Давление, при котором проявляется взаимодействие L - и TO -мод, $P \sim 6$ ГПа, имеет значение, близкое к величине, при которой наблюдались изменения в рамановских спектрах NH_4I , $P \sim 5.5$ ГПа [5]. Поэтому не исключено, что аналогичные изменения в других галогенидах аммония также связаны с эффектами взаимодействия мод и могут предшествовать возможным фазовым переходам в этих системах при более высоких давлениях. Для выяснения роли этих взаимодействий в фазовых переходах и механизма гибридизации необходимо проведение экспериментов по исследованию дисперсионных кривых при высо-

ких давлениях и конкретных расчетов с использованием симметричного анализа.

Авторы признательны В. Л. Аксенову и С. М. Стишову за полезные дискуссии и содействие работе. Работа поддержана программой "Нейтронные исследования конденсированных сред" и грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 00-02-17199.

1. В. П. Глазков, Д. П. Козленко, Б. Н. Савенко и др., Кристаллография **44**, 55 (1999).
2. A. M. Balagurov, B. N. Savenko, A. V. Borman et al., High Press. Res. **14**, 55 (1995).
3. В. П. Глазков, Д. П. Козленко, Б. Н. Савенко, В. А. Соменков, ЖЭТФ **117**, 362 (2000).
4. A. M. Heyns, K. R. Hirsch, and W. B. Holzapfel, J. Chem. Phys. **73**, 105 (1980).
5. S. J. Jeon, R. F. Porter, and A. L. Ruoff, J. Raman Spectroscopy **19**, 179 (1988).
6. Н. Парсонидж, Л. Стейвли, *Беспорядок в кристаллах*, т. 1, М.: Мир, 1982, стр. 277. (N. G. Parsonage, L. A. K. Staveley, *Disorder in crystals*, v. 1, Clarendon Press, Oxford, 1978, p. 277.)
7. D. P. Kozlenko, V. P. Glazkov, B. N. Savenko et al., High Press. Phys. **17**, 235 (2000).
8. V. L. Aksenov, A. M. Balagurov, V. P. Glazkov et al. Physica **B265**, 258 (1999).
9. L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin, and A. P. Novikov, High Temp. – High Press. **9**, 637 (1977).
10. O. Schulte and W. B. Holzapfel, High Press, Res. **4**, 321 (1991).
11. *Нейтроны и твердое тело*, под ред. Р. П. Озерова: т. 3, Ю. А. Изюмов, Н. А. Черноплеков, *Нейтронная спектроскопия*, М.: Энергоатомиздат, 1983, стр. 115.
12. D. P. Kozlenko, S. Lewicki, J. Wasicki et al., Mol. Physics **99**, 427 (2001).