

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

14-2001-216

На правах рукописи
УДК 538.91 + 538.913

КОЗЛЕНКО
Денис Петрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
И ДИНАМИКИ ГАЛОГЕНИДОВ АММОНИЯ
ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ**

Специальность: 01.04.07 — физика конденсированного
состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Дубна 2001

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка
Объединенного института ядерных исследований

Научные руководители:

Доктор физико-математических наук,
профессор В.А.СОМЕНКОВ
Кандидат физико-математических наук
Б.Н.САВЕНКО

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук
С.Б.ВАХРУШЕВ

Кандидат физико-математических наук
Р.А.САДЫКОВ

Ведущая организация:

Институт физики твердого тела
Российской академии наук

Защита состоится “___” _____ 2001 г. в ___ час. на заседании
диссертационного совета Д.720.001.06 при Лаборатории нейтронной физики им.
И.М.Франка и Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова Объединенного
института ядерных исследований (141980, г. Дубна, Московская область).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ

Автореферат разослан “___” _____ 2001 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

А.Г.Попеко



Актуальность темы

Актуальной проблемой современной физики конденсированного состояния является исследование влияния высоких давлений на структуру, динамику и свойства водородосодержащих и других молекулярных кристаллов. Изменение внешних условий (температуры и давления) приводит к изменениям макроскопических свойств кристаллов (сжимаемость, поляризуемость, суперионная проводимость, сегнетоэлектричество), возникновению фазовых переходов различного типа, например связанных с деформацией и изменением формы кристаллического потенциала с двухъямного на одноямный агармонический. Весьма интересным представляется изучение влияния давления на характер химической связи в кристаллах, особенно водородной, природа которой до конца не исследована. При очень высоких давлениях возможно разрушение молекулярных ионов, что может привести к изменению типа химической связи, например, от ионной или ковалентной - к металлической (металлизация в условиях высоких плотностей вещества). Предполагается, что из водородосодержащих соединений, находящихся под воздействием высокого давления, в особенности содержащих метан CH_4 , аммиак NH_3 и аммоний NH_4 , состоит поверхность многих планет Солнечной системы. Поэтому исследование структуры, динамики, сжимаемости, и других свойств водородосодержащих соединений при высоких давлениях является важным для понимания строения вещества на других планетах. Все вышеперечисленное - вот далеко не полный круг задач, обуславливающих большой интерес исследователей к кристаллам с молекулярными ионами.

Надежным экспериментальным методом исследования структуры и динамики кристаллов в условиях внешних воздействий (давление, температура) является метод рассеяния нейтронов. Нейтронная дифракция позволяет изучать структуру кристаллов, содержащих легкие элементы (H, Li). Нейтронная спектроскопия является уникальным методом изучения динамики кристаллов, не имеющим таких ограничений, как правила отбора (как, например, в оптической спектроскопии).

В качестве объектов исследования были выбраны галогениды аммония NH_4X (ND_4X), $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Фазовая диаграмма галогенидов аммония представляет собой уникальное сочетание как фаз, характеризующихся динамическим ориентационным беспорядком ионов аммония (фазы I и II), так и фаз с различными типами ориентационного упорядочения ионов аммония - "антиферромагнитным" (фаза III), "ферромагнитным" (фаза IV) [1]. В сочетании с простотой структуры, галогениды аммония являются идеальными модельными объектами для изучения механизмов фазовых переходов, происходящих при изменении давления в водородосодержащих кристаллах с молекулярными ионами и приводящих к различным типам ориентационного упорядочения ионов.

Влияние высокого давления на структуру и динамику галогенидов аммония недостаточно изучено. Недавно в рамановских исследованиях этих соединений было обнаружено существование новой фазы высокого давления с неизвестной структурой [2]. Особенности реориентационного движения аммония в неупорядоченных фазах галогенидов аммония также до конца не исследованы [3]. Информация о динамических характеристиках реориентационного процесса (временах корреляции и энергии активации) может быть получена с помощью методов ядерного магнитного резонанса и квазиупругого рассеяния нейтронов. В тоже время для изучения геометрии ориентационного беспорядка в кристаллах необходимо применение методов, чувствительных к "мгновенной" кристаллической структуре (т.е. отклонениям от средней кристаллической структуры) и безмодельных методов, применение которых не требует дополнительных предположений о структурной модели исследуемого

вещества и позволяет получать информацию о пространственном распределении атомной плотности. Возможность изучения “мгновенной” кристаллической структуры дает недавно разработанный обратный метод Монте Карло (ОМК) [4]. ОМК анализирует данные полного рассеяния (включающего как упругое, так и диффузное рассеяние) и позволяет получать трехмерное распределение рассеивающей атомной плотности, отвечающее экспериментальным данным. Возможность получения информации о пространственном распределении атомной плотности в кристалле без дополнительных предположений об его структуре дает метод максимальной энтропии (МЕ) [5]. МЕ анализирует интегральные интенсивности дифракционных пиков (т.е. данные упругого рассеяния).

Основные цели и задачи работы

Целью настоящей диссертационной работы являлось систематическое исследование структурных изменений, динамики и ориентационного беспорядка в галогенидах аммония, и их взаимосвязи со структурными фазовыми переходами, происходящими при воздействии высокого давления и низкой температуры. Были поставлены следующие основные задачи:

- Изучение структурных изменений в галогенидах аммония при высоких давлениях и их взаимосвязи с ориентационными фазовыми переходами методом нейтронной дифракции;
- Определение структуры фазы высокого давления V галогенидов аммония, недавно открытой в рамановских исследованиях;
- Исследование влияния высокого давления на колебательные спектры галогенидов аммония NH_4I и NH_4F методом неупругого рассеяния нейтронов;
- Исследование влияния высокого давления на динамику аммония в галогенидах аммония NH_4Br и NH_4I методом ядерного магнитного резонанса;
- Изучение геометрических особенностей ориентационного беспорядка в динамически неупорядоченных фазах I и II галогенидов аммония обратным методом Монте Карло и методом максимальной энтропии.

Научная новизна исследований, лежащих в основе диссертации

Проведено комплексное исследование влияния давления на структуру и динамику галогенидов аммония методами нейтронной дифракции, нейтронной спектроскопии и ЯМР спектроскопии.

Впервые определена структура фазы высокого давления V галогенидов аммония.

Установлено, что ориентационное упорядочение ионов аммония в галогенидах аммония при высоких давлениях происходит при определенном характерном значении позиционного параметра дейтерия $u_{\text{cr}} \sim 0.15$.

Впервые исследовано влияние высокого давления на высоту вращательного потенциального барьера в различных фазах галогенидов аммония методом ЯМР спектроскопии. Установлена возможность расчета значений частоты либрационной моды иона аммония при высоких давлениях на основе экспериментальных значений активационной энергии, полученных с помощью ЯМР - спектроскопии.

Впервые исследованы геометрические особенности ориентационного беспорядка в неупорядоченных кубических фазах I и II галогенидов аммония методами обратного Монте Карло и максимальной энтропии.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Установлено, что фаза высокого давления V и низкотемпературная фаза III галогенидов аммония принадлежат к одному структурному типу. Они имеют тетрагональную структуру с “антиферромагнитным” типом упорядочения ионов аммония, пр. гр. $R4/nmm$, однако при этом тип тетрагонального искажения и смещения ионов ND_4^+ по отношению к ионам галогена в фазах V и III имеет различный характер. Это означает, что при низких температурах при повышении давления в галогенидах аммония следует ожидать ориентационных фазовых переходов между фазами с различным типом упорядочения ионов аммония, типа “антиферромагнитный тип” - “ферромагнитный тип” - “антиферромагнитный тип”.
2. На основе результатов исследования структуры и динамики галогенидов аммония при высоких давлениях установлено существование характерного значения позиционного параметра дейтерия $u_{cr} = 0.153(2)$, при котором происходит фазовый переход из разупорядоченной кубической фазы в ориентационно упорядоченную кубическую фазу галогенидов аммония под давлением.
3. Установлено, что при ориентационных фазовых переходах из неупорядоченной кубической фазы в упорядоченные кубические и тетрагональные фазы галогенидов аммония происходит увеличение вращательного потенциального барьера. Этот факт можно интерпретировать в модели симметричного двухъямного межатомного потенциала, который в результате ориентационного упорядочения ионов аммония искажается за счет увеличения глубины одной из ям и принимает ассиметричную форму.
4. Установлено, что ориентационный беспорядок в динамически неупорядоченных фазах I и II имеет различную геометрию. В фазе II (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) основным механизмом реориентационного движения являются скачкообразные повороты ионов ND_4^+ на 90° вокруг осей 2-го порядка между эквивалентными позициями. В фазе I (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) геометрия ориентационного беспорядка имеет более сложный характер, ионы ND_4^+ совершают реориентации на угол 39° между позициями типа (xxx) и (xxz) пространственной группы.

Научная и практическая значимость работы

Полученные в диссертационной работе экспериментальные результаты важны для развития представлений о механизмах ориентационных фазовых переходов, происходящих в галогенидах аммония и других молекулярных кристаллах при повышении давления. Установлено, что структурное поведение всех галогенидов аммония при высоком давлении может быть описано на основе единого характерного значения позиционного параметра дейтерия u_{cr} . В диапазоне давлений, где реализуется условие $u < u_{cr}$, галогениды аммония имеют разупорядоченную кубическую структуру типа CsCl. В области давлений, где $u > u_{cr}$, они имеют ориентационно упорядоченную кубическую структуру типа CsCl. Полученное характерное значение позиционного параметра дейтерия u_{cr} может быть использовано для прогнозирования фазовых переходов типа порядок - беспорядок в других кристаллах, содержащих ионы аммония или другие тетраэдрические ионы. Экспериментальные зависимости величины вращательного потенциального барьера от давления в различных фазах галогенидов аммония могут быть использованы для построения количественных моделей ориентационных фазовых переходов в галогенидах аммония и других молекулярных кристаллах, происходящих при высоких давлениях. Данные о структуре фазы высокого давления, а также о поведении межатомных расстояний и колебательных спектрах галогенидов аммония под воздействием давления, важны для изучения влияния

высокого давления на макроскопические свойства галогенидов аммония, а также молекулярных кристаллов, содержащих ионы NH_4^+ (ND_4^+) или другие тетраэдрические ионы – сжимаемость, поляризуемость, электропроводность, теплопроводность и др.

Показано, что подробная информация о геометрических особенностях ориентационного беспорядка в кристаллах, содержащих разупорядоченные молекулярные группы, может быть получена с помощью обратного метода Монте Карло на основе анализа экспериментальных дифракционных данных.

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены на XIV-м и XVI-м Совещаниях по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (Заречный, 1997; Обнинск, 1999); на Национальных конференциях по применению рентгеновского и синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ'97, Дубна, 1997; РСНЭ'99, Москва, 1999); на XVIII-м Конгрессе Международного союза кристаллографов (Глазго, Шотландия, 1999); на 2-й Европейской конференции по рассеянию нейтронов (Будапешт, Венгрия, 1999); на 2-м Международном семинаре “Рассеяние нейтронов при высоких давлениях” (Дубна, 1999); на Национальной конференции “Фазовые превращения при высоких давлениях” (Черноголовка, 2000); на 19-й Европейской кристаллографической конференции (Нанси, Франция, 2000).

Публикации

Результаты, вошедшие в диссертацию, опубликованы в 11 работах в международных реферируемых научных журналах и в виде препринтов Объединенного института ядерных исследований.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы (118 наименований). Работа содержит 136 страниц, 70 рисунков и 21 таблицу.

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая ценность работы, и изложено краткое содержание диссертации по главам.

В **Первой главе** приводится обзор опубликованных результатов исследования структуры и динамики галогенидов аммония при изменении давления и температуры, методик проведения экспериментов по рассеянию нейтронов и ядерному магнитному резонансу при высоких давлениях, а также изложение основ обратного метода Монте Карло и метода максимальной энтропии.

Во **Второй главе** представлено описание экспериментальных установок, которые использовались для проведения экспериментов, а также техники, используемой для создания высокого давления. В соответствии с задачами, поставленными в диссертационной работе, структура галогенидов аммония при нормальном и высоких давлениях исследовалась методом нейтронной дифракции. Влияние высокого давления на динамику галогенидов аммония исследовалось методами нейтронной и ЯМР спектроскопии.

Эксперименты по нейтронной дифракции при высоких давлениях проводились на спектрометре ДН-12 (импульсный высокопоточный реактор ИБР-2, ЛНФ ОИЯИ, г. Дубна), дифрактометре POLARIS (импульсный нейтронный источник ISIS, Чилтон, Великобритания) с использованием метода времени пролета; кроме того, часть

измерений была проведена на стационарном реакторе ИР-8 на дифрактометре “ДИСК” (РНЦ “Курчатовский институт”, г. Москва) с использованием метода сканирования по углу рассеяния.

Эксперименты по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов при высоких давлениях проводились на спектрометре ДН-12. Для анализа передачи энергии нейтронов использовался кольцевой охлаждаемый бериллиевый фильтр.

Для изучения геометрии ориентационного беспорядка в галогенидах аммония в нормальных условиях методами обратного Монте Карло и максимальной энтропии, были проведены дифракционные эксперименты на дифрактометре SLAD (Лаборатория нейтронных исследований, Студсвик, Швеция) и спектрометре ДН-12.

Эксперименты по ЯМР-спектроскопии при высоких давлениях проводились на специализированном ЯМР – спектрометре с использованием газовой камеры высокого давления (Университет А.Мицкевича, Познань, Польша).

Третья глава посвящена исследованию структурных изменений в галогенидах аммония при воздействии высоких давлений методом нейтронной дифракции и анализу их взаимосвязи с наблюдаемыми ориентационными фазовыми переходами.

Для дифракционных экспериментов были выбраны дейтерированные галогениды аммония, что обусловлено лучшими фоновыми характеристиками при рассеянии нейтронов на ядрах дейтерия по сравнению с протонами. Соединения ND_4X полностью изоструктурны протонированным NH_4X .

Структурные изменения в ND_4Cl и ND_4F исследовались при давлениях до 5 ГПа. С целью определения структуры фазы высокого давления V галогенидов аммония, ND_4I и ND_4Br изучались в более широком диапазоне давлений до 9 ГПа. Согласно данным рамановской спектроскопии, давление перехода в фазу V при комнатной температуре в этих соединениях наименьший, $P_{cr} = 5.5$ ГПа в ND_4I и $P_{cr} = 7$ ГПа в ND_4Br [2].

В нормальных условиях ND_4Cl и ND_4Br имеют кубическую структуру типа CsCl, ионы ND_4^+ в которой случайным образом распределены между двумя эквивалентными положениями - фаза II (рис. 1), пространственная группа $Pm\bar{3}m$. Атомы дейтерия в структуре занимают позиции 8 (g) ($0.5-u, 0.5-u, 0.5-u$) с числами заполнения $N = 0.5$, где u – позиционный параметр. С повышением давления в ND_4Cl при $P \approx 1$ ГПа и ND_4Br при $P \approx 3$ ГПа наблюдался фазовый переход типа “порядок - беспорядок” из неупорядоченной фазы II в упорядоченную кубическую фазу IV (рис. 1), о чем наиболее ярко свидетельствовали изменения интенсивностей дифракционных пиков (111), (221)/(300). В фазе IV (пространственная группа $P\bar{4}3m$) ионы ND_4^+ ориентированы параллельно друг другу - “ферромагнитный” тип упорядочения. Атомы дейтерия в этой структуре занимают положения 4 (e) с координатами ($0.5-u, 0.5-u, 0.5-u$) и числами заполнения $N = 1$. Величины давлений перехода II – IV согласуются с результатами исследований другими методами.

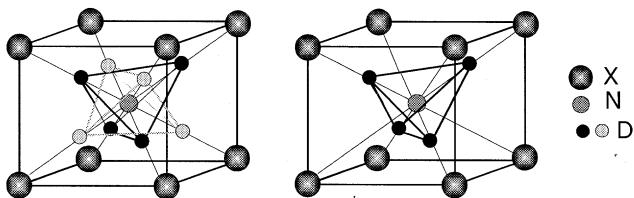


Рис. 1. Слева: Фаза II галогенидов аммония ND_4X ($X = Cl, Br, I$). Две возможные ориентации ионов ND_4^+ показаны черными и серыми линиями. Справа: Фаза IV галогенидов аммония. Все ионы ND_4^+ ориентированы параллельно друг другу

В ND_4I при повышении давления по изменению характера дифракционных спектров наблюдался фазовый переход из неупорядоченной фазы I с кубической структурой типа NaCl в неупорядоченную фазу II с кубической структурой типа CsCl. Давление перехода I-II имеет величину $P \sim 0.05$ ГПа [6]. При дальнейшем сжатии ND_4I оставался в фазе II вплоть до перехода в фазу высокого давления V, который наблюдался при $P \approx 8$ ГПа.

В ND_4F с повышением давления при комнатной температуре наблюдались фазовые переходы из гексагональной фазы типа вюрцита $\text{ND}_4\text{F-I}$ в ромбоэдрическую фазу $\text{ND}_4\text{F-II}$, а затем в фазу $\text{ND}_4\text{F-III}$. Анализ нейтронных дифракционных спектров фазы III ND_4F (структура которой ранее изучалась только методом рентгеновской дифракции, слабо чувствительной к положениям атомов водорода) по методу Ритвельда показал, что наилучшим образом с экспериментальными данными согласуется модель кубической структуры типа CsCl с “ферромагнитным” типом упорядочения ионов аммония, пр. гр. $P43m$, т.е. эта фаза изоструктурна фазе IV остальных галогенидов аммония.

После обработки дифракционных данных по методу Ритвельда получены зависимости параметра решетки a и позиционного параметра дейтерия u в кубических фазах галогенидов аммония от давления. Для интерполяции полученных уравнений состояния галогенидов аммония (рис. 2), использовалось уравнение Берча:

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

где $x = V/V_0$ - относительное изменение объема, B_0 и B_1 - эмпирические параметры, имеющие смысл модуля всестороннего сжатия в состоянии равновесия ($B_0 = -V \cdot dP/dV|_{V=V_0}$) и его первой производной по давлению ($B_1 = dB_0/dP$). Для описания уравнения состояния ND_4F использовалась простая линейная зависимость:

$$V = (P/B_0 + 1) \cdot V_0, \quad (2)$$

что соответствует уравнению Берча для твердых тел с малой сжимаемостью. Вычисленные из (1, 2) значения B_0 и B_1 представлены в табл. 1.

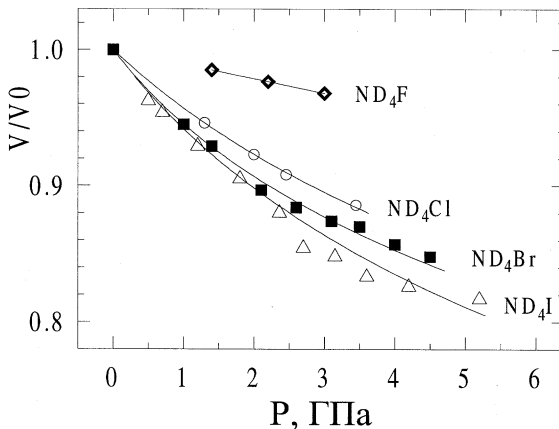


Рис. 2. Уравнения состояния галогенидов аммония ND_4X . Сплошные кривые: интерполяция уравнением Берча ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и линейной зависимостью ($X = \text{F}$).

Таблица 1. Характеристики сжимаемости галогенидов аммония

Кристалл	B_0 , ГПа	B_1	V_0 , Å ³
ND ₄ Br	14.6(8)	7.0(6)	66.92
ND ₄ Cl	20.2(8)	5.3(6)	57.78
ND ₄ I	12.9(8)	5.5(8)	81.89 (фаза II)
ND ₄ F	93.4(7)	-	35.27 (фаза III)

Ориентационный фазовый переход II - IV, связанный с упорядочением ионов аммония в структуре, не приводит к заметному изменению объема элементарной ячейки и не отражается на форме уравнения состояния.

При увеличении давления в галогенидах аммония происходит рост позиционного параметра дейтерия (рис. 3).

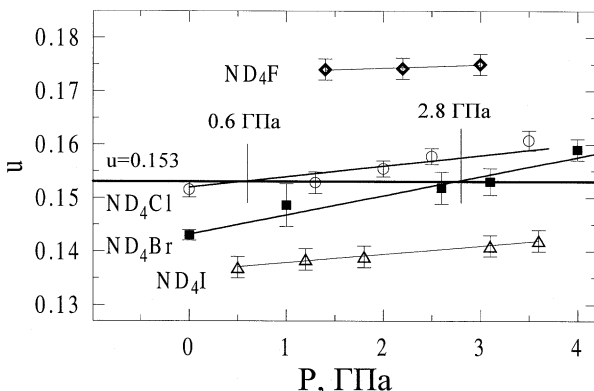


Рис. 3. Зависимости позиционного параметра дейтерия от давления в галогенидах аммония. Сплошные кривые - интерполяция экспериментальных данных линейной зависимостью. Показано, что фазовый переход II-IV в ND₄Cl и ND₄Br происходит при одинаковом характерном значении параметра $u_{cr} = 0.153$

Сжатие в основном происходит за счет уменьшения расстояния между ионами аммония ND₄⁺ и галогена X⁻ (рис. 24), а длина N-D связи в исследуемом диапазоне давлений может считаться неизменной (рис. 4). Среднее для ND₄Cl, ND₄Br, ND₄I значение $l_{N-D} = 1.01(2)$ Å; что согласуется с результатами более ранних исследований. Для ND₄F полученная величина N-D связи несколько меньше, $l_{N-D} = 0.98(2)$ Å (рис. 4). Возможно, это связано с наличием сильных водородных связей в ND₄F [7].

Анализ поведения позиционного параметра дейтерия (рис. 3) показывает, что ориентационный фазовый переход II-IV в ND₄Br и ND₄Cl происходит при одинаковом характерном значении $u_{cr} = 0.153(2)$. В случае ND₄I позиционный параметр не достигает u_{cr} в исследуемом интервале давлений (при $P = 3.6$ ГПа $u = 0.142(2)$), а для ND₄F позиционный параметр изначально превышает u_{cr} (при $P = 1.4$ ГПа $u = 0.174(2)$). Это делает понятным отсутствие перехода II-IV для ND₄I в исследуемом интервале давлений ($u < u_{cr}$) и наличие у ND₄F только упорядоченной фазы со структурой типа CsCl ($u > u_{cr}$).

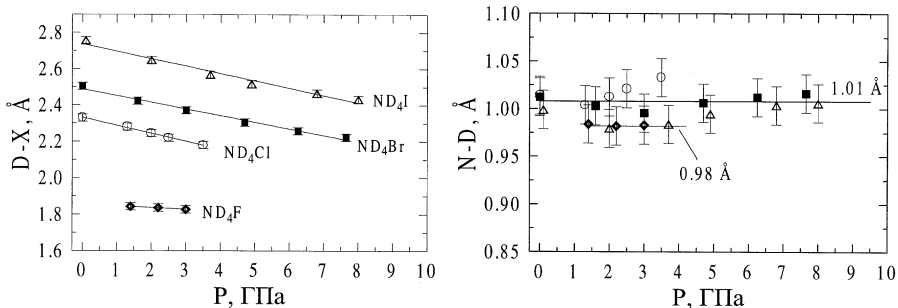


Рис. 4. Зависимости межатомных расстояний $D-X$ ($X = F, Cl, Br, I$) и длины $N-D$ связи от давления. Сплошные кривые - линейная интерполяция экспериментальных данных. Ромбы - ND_4F , кружки - ND_4Cl , квадраты - ND_4Br , треугольники - ND_4I

Переход в фазу высокого давления V наблюдался при $P \approx 8$ ГПа в ND_4I и $P \approx 8.7$ ГПа в ND_4Br . Дополнительные пики, появившиеся в дифракционных спектрах ND_4I и ND_4Br , соответствуют вектору сверхструктуры $q = (1/2, 1/2, 0)$, отвечающему образованию тетрагональной сверхрешетки с параметрами $a_i \approx a\sqrt{2}$, $c_i \approx a$, где a - параметр решетки исходной кубической структуры типа CsCl. Дифракционные данные фазы V согласуются с тетрагональной структурной моделью, ионы аммония в которой имеют “антиферромагнитный” тип упорядочения (рис. 5), пр. гр. $P4/nmm$. Атомы галогена X ($X = Br, I$) занимают позиции $2(c)$ с координатами $(0, 1/2, \nu)$, а атомы дейтерия - позиции $8(i)$ с координатами $(0, x, z)$ пространственной группы. Полученные значения параметров элементарной ячейки свидетельствуют о незначительном искажении подрешетки ионов галогена и азота по отношению к идеальной кубической структуре типа CsCl, $a_i/\sqrt{2}$: $c_i = 1.009$ для ND_4I и 1.006 для ND_4Br . Это позволяет с хорошей точностью описать положение атомов дейтерия с помощью лишь одного позиционного параметра u , предполагая атомные координаты дейтерия $x = y = z = u$. Полученные структурные параметры для фазы V ND_4I и ND_4Br представлены в табл. 2.

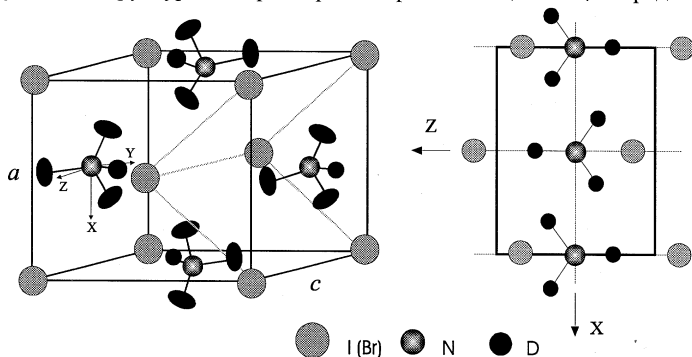


Рис. 5. Тетрагональная структура фазы высокого давления V с “антиферромагнитным” типом упорядочения ионов аммония (слева) и ее проекция на плоскость XOZ . Исходная кубическая структура типа CsCl показана серыми линиями

Интересно отметить большое сходство структур фазы высокого давления V и низкотемпературной фазы III галогенидов аммония [8], также имеющей тетрагональную структуру с “антиферромагнитным” типом упорядочения ионов аммония, пр. гр. $P4/nmm$. Для установления возможных различий между фазами III и V было проведено нейтронографическое исследование структуры ND_4I в области температур 12 – 300 К и давлений 0 – 2.3 ГПа. Сравнение структурных параметров фазы III ND_4I , полученных при $P = 0.3$ ГПа и $T = 135$ К, а также аналогичных данных для ND_4Br -III из [8] с результатами исследования структуры фазы V этих соединений позволило выявить следующие отличия между ними (табл. 2):

- 1) Отношение параметров тетрагональной ячейки $a/\sqrt{2} : c_i > 1$ для фазы V и $a/\sqrt{2} : c_i < 1$ для фазы III. Это соответствует увеличению расстояния между ближайшими ионами Г (Br) в плоскости a - b для фазы V и уменьшению этого расстояния для фазы III по сравнению с идеальной кубической структурой типа CsCl, которой соответствует соотношение параметров тетрагональной ячейки $a/\sqrt{2} : c_i = 1$.
- 2) По сравнению с кубической структурой типа CsCl, которой соответствует значение позиционного параметра галогена X (I, Br) $\nu = 0.5$, в фазе V атомы галогена удаляются от ближайших атомов дейтерия (увеличение расстояния D-X, позиционный параметра галогена $\nu > 0.5$). В фазе III атомы галогена смещаются по направлению к ближайшим атомам дейтерия (уменьшение расстояния D-X, позиционный параметра галогена $\nu < 0.5$).

Таблица 2. Структурные характеристики фаз V и III для ND_4I и ND_4Br

Фаза	Параметры решетки	$a/\sqrt{2} : c$	Позиционный параметр галогена ν	Позиционный параметр дейтерия u
$ND_4I(V), T=295$ К $P=8.6$ ГПа	$a=5.600(5)$ Å $c=3.922(5)$ Å	1.0096	0.524(3)	0.149(2)
$ND_4I(III), T=135$ К $P=0.3$ ГПа	$a=6.058(5)$ Å $c=4.317(5)$ Å	0.992	0.464(3)	0.138(2)
$ND_4Br(V), T = 295$ К $P = 8.7$ ГПа	$a=5.274(5)$ Å $c=3.707(5)$ Å	1.006	0.511(3)	0.159(2)
$ND_4Br(III), T=173$ К $P = 0$ ГПа [8]	$a=5.826$ Å $c=4.136$ Å	0.996	0.47	0.148

Четвертая глава посвящена изучению влияния давления на динамику ионов аммония в галогенидах аммония методами некогерентного неупругого рассеяния нейтронов и ядерного магнитного резонанса.

Известно, что в спектрах неупругого рассеяния нейтронов галогенидов аммония присутствует так называемая либрационная мода, связанная с малыми колебаниями ионов NH_4^+ как целого около равновесного положения во внутрискристаллическом поле [9]. Величина либрационной частоты определяется значением вращательного потенциального барьера и изучение ее поведения при высоких давлениях может позволить получить информацию о зависимости вращательного потенциального барьера от межатомного расстояния в кристалле и его изменениях при ориентационных фазовых переходах. Ранее на спектрометре ДН-12 уже исследовались колебательные спектры NH_4Cl и NH_4Br .

Для изучения влияния давления на колебательные спектры других представителей семейства галогенидов аммония - NH_4I и NH_4F на спектрометре ДН-12

проведены эксперименты по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов при давлениях до 4.5 ГПа. Выбор протонированных соединений обусловлен большой величиной некогерентного сечения рассеяния атомов водорода ($\sigma_{inc} = 80.27$ барн) по сравнению с дейтерием ($\sigma_{inc} = 2.05$ барн).

В спектрах обобщенной плотности колебательных состояний $G(E)$ кубических фаз NH_4I и NH_4F со структурой типа CsCl присутствуют два пика, отвечающих поперечной оптической трансляционной моде (TO) и либрационной моде (L). С ростом давления частоты TO и L мод возрастают с разным наклоном почти по линейному закону.

В работе [10] было получено следующее соотношение между частотой либрационной моды ν_L и вращательным потенциальным барьером V_0 :

$$V_0 = \frac{1}{16} \frac{(\nu_L + 5h^2/2I)^2}{h^2/2I} \quad (3)$$

где h - постоянная Планка, I - момент инерции иона аммония и ν_L выражается в энергетических единицах.

На рис. 6 показаны зависимости V_0 от параметра решетки a для неупорядоченной (II) и упорядоченной (IV) кубических фаз галогенидов аммония, рассчитанные по экспериментальным данным $\nu_L(P)$ настоящей и других работ с использованием известных уравнений состояния. Значения V_0 при $P = 0$ согласуются со значениями активационной энергии иона NH_4^+ в галогенидах аммония, полученных методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [10]. Для интерполяции зависимостей $V_0(a)$ (рис. 6) использовалась степенная функция типа $V_0(a) = B/a^C$, параметры B и C которой рассчитывались из подгонки к экспериментальным данным по методу наименьших квадратов. Были получены следующие значения этих параметров: $B = 5.087 \times 10^3$ кДж/моль и $C = 4.2(2)$ - для неупорядоченной фазы II; $B = 74.098 \times 10^3$ кДж/моль и $C = 6.2(2)$ - для упорядоченной фазы IV.

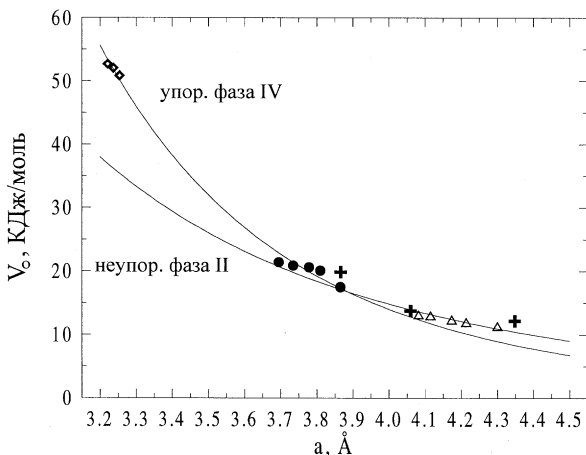


Рис. 6. Зависимости вращательного потенциального барьера V_0 от параметра решетки для ориентационно неупорядоченной фазы II и упорядоченной фазы IV галогенидов аммония, интерполированные функцией типа $V_0(a) = B/a^C$. Треугольники - NH_4I , квадраты - NH_4Br , круги - NH_4Cl , ромбы - NH_4F . Кресты - значения активационной энергии для NH_4Cl , NH_4Br и NH_4I , полученные методом ЯМР [10]

Обе кривые пересекаются при значении параметра решетки $a_{cr} \approx 3.88 \text{ \AA}$ (рис. 6). Точка пересечения соответствует фазовому переходу из неупорядоченной кубической фазы II в кубическую фазу IV с “ферромагнитным” типом упорядочения аммония в галогенидах аммония. Значения параметра решетки, при которых наблюдался этот переход с повышением давления в ND_4Cl и ND_4Br , близки к a_{cr} . Полученное значение a_{cr} соответствует характерному значению позиционного параметра водорода $u_{cr} = l_{N-H}/a_{cr}\sqrt{3} = 0.152$, которое согласуется с величиной, при которой наблюдалось ориентационное упорядочение ионов аммония в нейтронографических экспериментах, $u_{cr} = 0.153$.

В работе [2] были обнаружены сильные изменения в рамановских спектрах NH_4I и ND_4I при давлениях $P \sim 6 \text{ ГПа}$, и сделано предположение о фазовом переходе в фазу высокого давления V. В нейтронографических исследованиях дейтерированного иодида аммония ND_4I [11] было показано, что реальный структурный фазовый переход происходит лишь при существенно более высоком давлении $P = 8.0 \text{ ГПа}$. Учитывая, что при этом давлении ожидаемая разница частот TO и L мод не должна превышать 5 мэВ , изменения в рамановских спектрах могут являться указанием на существование взаимодействия между TO и L модами в некоторых точках зоны Бриллюэна. Такое взаимодействие может привести к гибридизации мод, и как следствие - к изменению динамики системы и структурному фазовому переходу. Для проверки этой гипотезы необходимы исследования зависимостей TO и L мод от давления в более широком диапазоне давлений до $12\text{-}15 \text{ ГПа}$.

Помимо либрационных колебаний, ионы аммония также могут совершать перескоки (реориентации) между возможными эквивалентными позициями в кристаллической решетке. Для изучения динамики реориентационных процессов в кристаллах широко используется метод ядерного магнитного резонанса. Измерение времени спин-решеточной релаксации T_1 позволяет получать информацию о характеристиках реориентационного процесса - времени корреляции τ (среднее время жизни молекулы в данном состоянии) и энергии активации процесса E_a , которая играет роль эффективного потенциального барьера для реориентации молекулы [12].

Влияние высокого давления на реориентационное движение аммония в галогенидах аммония изучалось лишь при незначительных величинах давлений до 200 МПа . Для изучения реориентационного движения аммония в галогенидах аммония при более высоких давлениях, проведены измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 протонов в NH_4Br и NH_4I при давлениях до 800 МПа в интервале температур $100 - 295 \text{ К}$.

Измеренные при различных давлениях температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 для NH_4Br и NH_4I имеют характерный минимум, значение которого почти не зависит от давления. С повышением давления минимум сдвигается в область более высоких температур. Изломы на кривых соответствуют фазовым переходам в исследуемых соединениях. В NH_4Br при давлениях $P > 180 \text{ МПа}$ и в NH_4I при давлениях $P > 450 \text{ МПа}$ с понижением температуры происходит переход из ориентационно неупорядоченной кубической фазы II со структурой типа CsCl в фазу IV, имеющую структуру типа CsCl и “ферромагнитный” тип упорядочения ионов аммония [13]. Кроме того, в NH_4Br при давлениях $0 < P < 180 \text{ МПа}$ и в NH_4I при давлениях $50 < P < 450 \text{ МПа}$ с понижением температуры происходит переход из фазы II в тетрагональную фазу III с “антиферромагнитным” типом упорядочения ионов аммония.

Для описания экспериментальных данных использовалась формула Бломбергера-Парсела-Паунда:

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} \gamma^2 \Delta M_2 \left[\frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right] \quad (4)$$

где γ - гиромагнитное отношение для протона, ω - угловая резонансная частота ($2\pi \cdot 25 \cdot 10^6$ рад/с), ΔM_2 - изменение второго момента линии ЯМР на ядрах ^1H . Время корреляции определяется уравнением Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT) \quad (5)$$

где E_a - энергия активации реориентационного процесса.

В кубических фазах II и IV NH_4Br и NH_4I время корреляции ионов аммония возрастает с ростом давления. В тетрагональной фазе III NH_4I время корреляции слабо зависит от давления.

Энергия активации в фазах II и IV NH_4Br и NH_4I линейно возрастает с ростом давления (рис. 7). Ее наибольшее значение соответствует кубической фазе IV с “ферромагнитным” типом упорядочения ионов аммония, $E_a^{\text{IV}} = 18.4$ кДж/моль в NH_4Br и $E_a^{\text{IV}} \sim 14.3$ кДж/моль в NH_4I при $P = 800$ МПа. Разница между значениями E_a в упорядоченной фазе IV и неупорядоченной фазе II имеет близкое значение в обоих соединениях, $\Delta_{\text{II-IV}} \sim 3$ кДж/моль. В другой упорядоченной фазе NH_4I - тетрагональной фазе III с “антиферромагнитным” типом упорядочения ионов аммония энергия активации почти не зависит от давления и ее значение несколько меньше, чем в фазе IV, $E_a = 13.6(3)$ кДж/моль.

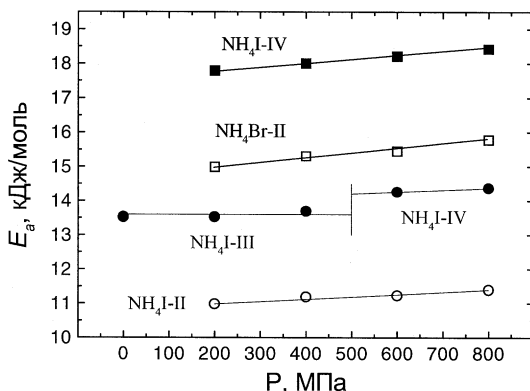


Рис. 7. Зависимости энергии активации в неупорядоченных и упорядоченных фазах NH_4Br и NH_4I от давления

Полученные значения энергии активации характеризуют высоту вращательного потенциального барьера для либрационных колебаний ионов аммония вокруг положения равновесия. Полученные зависимости $E_a(P)$ позволяют рассчитать поведение частоты либрационной моды ионов аммония от давления в рамках модели [10] по формуле (3). Вычисленные зависимости $\nu_1(P)$ в различных фазах NH_4Br и NH_4I (рис. 8) хорошо согласуются с данными нейтронной и рамановской спектроскопии.

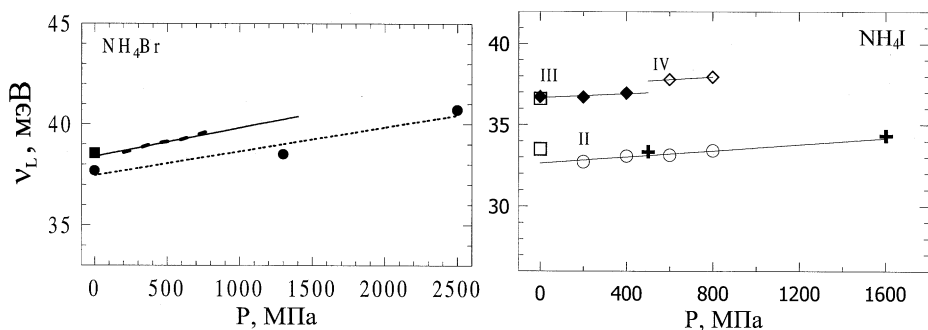


Рис. 8. Слева: Зависимость либрационной частоты от давления в фазе II NH_4Br . Пунктирная линия – расчет, сплошная линия - рамановские данные [14]. Черный квадрат - данные нейтронной спектроскопии при $P = 0$ [15]. Черные кружки и штриховая линия - данные нейтронной спектроскопии при высоких давлениях [16]. Справа: Зависимость либрационной частоты от давления в NH_4I . Белые кружки - расчет для фазы II, черные ромбы - расчет для фазы III, белые ромбы - расчет для фазы IV. Белые квадраты - данные нейтронной спектроскопии при $P = 0$ [15]. Кресты - данные нейтронной спектроскопии при высоких давлениях [17]

Пятая глава посвящена исследованию геометрии ориентационного беспорядка в неупорядоченных фазах I и II галогенидов аммония методами обратного Монте Карло (ОМК) и максимальной энтропии.

В качестве объекта для изучения геометрических особенностей ориентационного беспорядка в фазе II был выбран ND_4Cl . Фаза II имеет кубическую структуру типа CsCl, в которой существует две возможные эквивалентные позиции (ориентации) ионов ND_4^+ - рис. 1. Переход из одной позиции в другую может быть описан как скачкообразный поворот иона аммония на 90° вокруг одной из осей 2-го порядка (которые совпадают по направлению с осями 4-го порядка кристалла). Помимо этого, теоретически возможны реориентации ионов аммония вокруг осей 3-го порядка на 120° , не приводящие к изменению ориентации иона.

Дифракционный спектр фазы II ND_4Cl был измерен при комнатной температуре на дифрактометре SLAD на стационарном реакторе R2 в Лаборатории нейтронных исследований в Студсвике (Швеция) Экспериментальные данные были откорректированы с учетом стандартных поправок на поглощение, внешний фон, фон от контейнера, многократное и неупругое рассеяние и приведены к абсолютным единицам сечения рассеяния. Затем из них был вычтен рассчитанный фон от неупругого рассеяния нейтронов (в данном случае, главным образом от некогерентного рассеяния на водороде, в небольшом количестве присутствующего в образце).

В качестве исходной конфигурации для моделирования был взят куб, содержащий $12 \times 12 \times 12 = 1728$ элементарных ячеек (10368 атомов). 50 % ионов аммония с одним возможным типом ориентации и 50 % ионов аммония с другим возможным типом ориентации были случайным образом распределены по конфигурации. В соответствии с тетраэдрической формой иона ND_4^+ , координационное число для атомов дейтерия вокруг атомов азота было зафиксировано равным 4.

Конфигурация, используемая для расчетов, имеет конечный размер ($L = 12a$). Поэтому для устранения ошибок, связанных с обрывом ряда Фурье при переходе от структурного фактора $F(Q)$ к функции радиального распределения $G(r)$, производилась

свертка структурного фактора с Фурье - преобразованием ступенчатой функции, отвечающей расстоянию $L/2$.

В ходе моделирования по методу ОМК окончательная конфигурация была получена в результате более чем 280000 принятых в процессе расчета смещений отдельных атомов. Пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке ND_4Cl , усредненное по всем индивидуальным ячейкам конфигурации, показано на рис. 9 в виде поверхностей постоянной плотности, для двух уровней плотности. При расчете использовались кубические операции симметрии пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Это распределение имеет форму куба. Вершины куба соответствуют положениям атомов D в усредненной кристаллической структуре. Распределение плотности атомов D вокруг вершин куба соответствует либрационным колебаниям ионов ND_4^+ . Распределение плотности атомов D вдоль ребер куба, соединяющих его вершины, соответствует реориентациям ионов аммония вокруг осей 2-го порядка путем скачкообразных поворотов на 90° . Это согласуется с результатами исследования фазы II галогенидов аммония методом квазиупругого рассеяния нейтронов [18, 19].

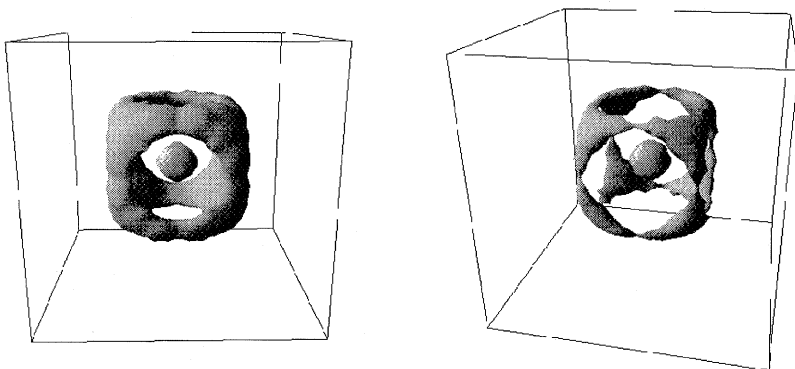


Рис. 9. Усредненное по конфигурации пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке ND_4Cl в виде поверхностей постоянной плотности, для значений $1/8$ (слева) и $2/8$ (справа) от максимального уровня плотности

Другому возможному типу реориентаций - поворотам ионов аммония вокруг осей 3-го порядка на 120° , должно соответствовать распределение плотности атомов D вдоль диагоналей граней куба. Как видно из рис. 9, такой тип распределения не согласуется с полученным результатом. Поскольку траектории, соответствующие реориентациям ионов ND_4^+ вокруг осей 2-го и 3-го порядка могут быть искажены и уширены из-за тепловых колебаний, второй тип реориентаций не может быть полностью исключен, однако оценки показывают, что его вклад не может превышать 5%.

Рассчитанное на основе полученной в результате моделирования атомной конфигурации среднее значение угловой амплитуды либрационных колебаний иона аммония составляет $\alpha = 17^\circ$, что согласуется с результатами работы [8], $\alpha = 10^\circ$.

В качестве объекта для изучения геометрических особенностей ориентационного беспорядка в фазе I галогенидов аммония методом ОМК был выбран ND_4I . Фаза I имеет кубическую структуру типа NaCl, пр. гр. $Fm\bar{3}m$.

Дифракционный спектр ND_4I был измерен на спектрометре ДН-12 в нормальных условиях. Процедура подготовки экспериментальных данных для моделирования по методу ОМК была такой же, как и в случае ND_4Cl .

В соответствии с результатами обработки дифракционных данных фазы I ND_4I по методу Ритвельда и предыдущих исследований, для построения исходной конфигурации для моделирования по методу ОМК была выбрана структурная модель, в которой оси 3-го порядка ионов аммония ориентированы вдоль осей 3-го порядка кристалла. В этой модели существует 8 возможных эквивалентных позиций (ориентаций) ионов аммония (для которых одна из N-D связей ориентирована вдоль направлений $\langle 111 \rangle$), при этом достигается максимальное приближение 3-х атомов дейтерия иона ND_4^+ к ближайшим атомам галогена.

В качестве исходной конфигурации был взят куб, содержащий $8 \times 8 \times 8 = 512$ элементарных ячеек (12288 атомов). Общее число ионов аммония было поделено на восемь равных групп, отвечающих каждому возможному типу ориентации и случайным образом распределено по конфигурации. Конечная атомная конфигурация была получена в результате более чем 253000 смещений отдельных атомов, принятых в процессе моделирования по методу ОМК.

Поскольку результаты, полученные с помощью метода ОМК, могут зависеть от выбора первоначальной конфигурации для моделирования, для подтверждения их достоверности необходимо использование методов структурного анализа, на зависящих от выбора структурной модели. Такую возможность дает метод максимальной энтропии (МЕ).

Для вычисления рассеивающей плотности по методу МЕ, элементарная ячейка была разбита на совокупность $60 \times 60 \times 60$ пикселей, что дает пространственное разрешение 0.12 Å. Расчет производился для минимальной асимметричной части элементарной ячейки, а полное распределение во всей элементарной ячейке было получено с помощью операций симметрии пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Результаты, полученные с помощью метода МЕ, хорошо согласуются с результатами, полученными с помощью метода ОМК.

Существует две типа возможных ориентаций N-D связей ионов аммония в структуре фазы I. Одна из N-D связей направлена вдоль одного из направлений $\langle 111 \rangle$, что отвечает положением атомов дейтерия в пространственной группе типа (xxx). Обозначим этим тип ориентации как O1. Остальные N-D связи ориентированы под углом $\alpha = 15.77^\circ$ по отношению к направлениям $\langle 100 \rangle$, что отвечает положением атомов дейтерия типа (xxz). Обозначим такой тип ориентации как O2.

Полученное в результате моделирования по методу ОМК распределение атомов дейтерия содержит распределения сферической формы вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ и распределения квадратичной формы вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, связанные между собой (рис. 10). Такая картина отвечает скачкообразным реориентациям ионов аммония на 39° между ближайшими ориентациями O1 и O2. Реориентации ионов аммония путем скачков на 90° между восемью возможными эквивалентными позициями (типа O1-O1 или O2-O2) не согласуются с полученным результатом (рис. 10). Однако такой тип реориентационного движения ионов аммония не может быть полностью исключен, поскольку траектории, отвечающие реориентациям типов O1-O2 и O1-O1 (O2-O2) могут перекрываться из-за тепловых колебаний ионов аммония и йода.

Вычисленное среднее значение угловой амплитуды либрационных колебаний иона аммония составляет $\alpha = 20^\circ$.

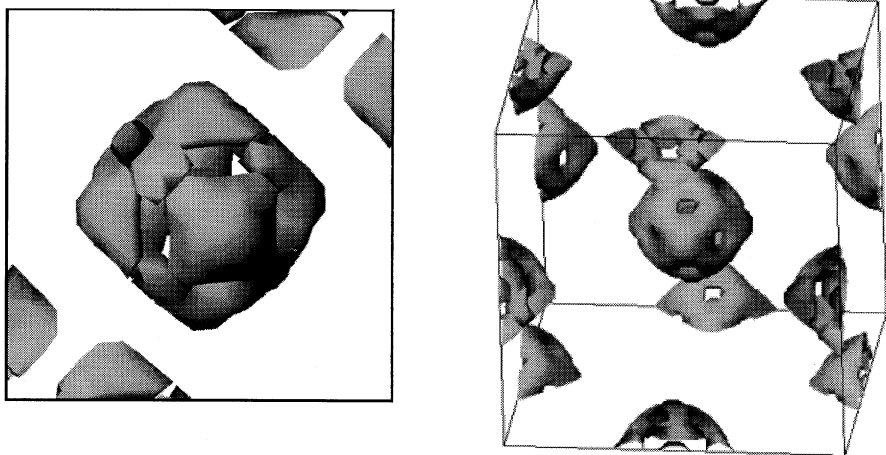


Рис. 10. Усредненное по конфигурации пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке ND_4 в виде поверхностей постоянной плотности, для значений $1/3$ (слева, показана только центральная часть элементарной ячейки) и $1/4$ (справа) от максимального уровня плотности

Основные результаты работы

В диссертационной работе получены следующие основные результаты:

- Впервые определена структура фазы высокого давления V галогенидов аммония. Обнаружено, что она имеет такой же структурный тип, как и низкотемпературная фаза III - тетрагональная структура с “антиферромагнитным” типом упорядочения ионов аммония, пр. гр. $P4/nmm$. Установлены следующие различия между структурами фаз III и V:
 - Отношение параметров тетрагональной ячейки $a_t/\sqrt{2}:c_t > 1$ для фазы V и $a_t/\sqrt{2}:c_t < 1$ для фазы III. Это соответствует увеличению расстояния между ближайшими атомами галогена X (X = Br, I) в плоскости $a-b$ для фазы V и уменьшению этого расстояния для фазы III по сравнению с идеальной кубической структурой типа CsCl, которой соответствует соотношение параметров тетрагональной ячейки $a_t/\sqrt{2}:c_t = 1$.
 - По сравнению с кубической структурой типа CsCl, которой соответствует значение позиционного параметра галогена $v = 0.5$, в фазе V атомы галогена удаляются от ближайших атомов дейтерия (увеличение расстояния D-X, $v > 0.5$). В фазе III ионы галогена смещаются по направлению к ближайшим атомам дейтерия (уменьшение расстояния D-X, $v < 0.5$).
- Определены уравнения состояния и зависимости межатомных расстояний в галогенидах аммония от давления. Установлено, что при сжатии в основном происходит уменьшение расстояния между катионом аммония ND_4^+ и анионом галогена X⁻ (X = F Cl, Br, I). При этом длина ковалентной связи иона аммония почти не изменяется при повышении давления, $l_{N-D} = 1.01(2) \text{ \AA}$ вне зависимости от величины радиуса аниона галогена, которая в нормальных условиях составляет $R(Cl^-) = 1.81 \text{ \AA}$, $R(Br^-) = 1.96 \text{ \AA}$, $R(I^-) = 2.20 \text{ \AA}$, а значение эффективного радиуса катиона аммония

составляет $R(ND_4^+) \approx 1.55 \text{ \AA}$. Этот факт остается справедливым и для фторида аммония ND_4F , в котором при нормальных условиях радиус аниона фтора $R(F) = 1.33 \text{ \AA}$ меньше, чем эффективный радиус катиона аммония, $R(ND_4^+) \approx 1.51 \text{ \AA}$. Однако в этом случае длина N-D связи имеет несколько меньшее значение по сравнению с другими галогенидами аммония, $l_{N-D} = 0.98(2) \text{ \AA}$.

3. На основе структурных и динамических данных установлено существование единого для всех галогенидов аммония характерного значения позиционного параметра дейтерия $u_{ct} \sim 0.15$, при котором в этих соединениях происходит фазовый переход из неупорядоченной кубической фазы II в упорядоченную кубическую фазу IV.
4. Исследовано влияние высокого давления на величину вращательного потенциального барьера в различных фазах галогенидов аммония. Установлено, что в результате фазовых переходов из неупорядоченной кубической фазы в фазы с различным упорядочением ионов аммония происходит увеличение величины вращательного потенциального барьера. Это соответствует искажению модельного симметричного двухямного потенциала, который в результате ориентационного упорядочения ионов аммония принимает ассиметричную форму за счет увеличения глубины одной из ям. Показана возможность расчета значений либрационной частоты иона аммония на основе экспериментальных значений активационной энергии, полученных с помощью метода ЯМР.
5. Реализовано применение обратного метода Монте Карло для обработки дифракционных данных, получаемых на спектрометре ДН-12, включая процедуру приведения экспериментальных данных к абсолютным единицам сечения рассеяния с учетом поправок на поглощение, многократное и неупругое рассеяние, поправок Плачека. С помощью обратного метода Монте Карло и метода максимальной энтропии впервые исследованы геометрические особенности ориентационного беспорядка в неупорядоченных кубических фазах I и II галогенидов аммония. Установлено, что в фазе II основным механизмом реориентационного движения являются реориентации ионов ND_4^+ вокруг осей 2-го порядка на 90° , а вероятность реориентаций вокруг осей 3-го порядка на 120° очень мала. В фазе I основным механизмом реориентационного движения являются реориентации ионов ND_4^+ на 39° между ближайшими позициями типа (xxx) и (xxz) пространственной группы. Результаты показывают, что вероятность реориентаций ионов аммония на 90° между ближайшими позициями типа (xxx) - (xxx) или (xxz) - (xxz) очень мала.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. А.М.Балагуров, Д.П.Козленко, Б.Н.Савенко, В.П.Глазков, В.А.Соменков, "Нейтроннографическое исследование структурных изменений в галогенидах аммония ND_4Br и ND_4Cl при высоких давлениях". ФТТ 40, № 1, стр. 142-146 (1998).
2. В.П.Глазков, Д.П.Козленко, Б.Н.Савенко, В.А.Соменков, С.Ш.Шильштейн, "Нейтроннографическое исследование структурных изменений в галогенидах аммония ND_4I и ND_4F при высоких давлениях", Кристаллография 44, № 1, стр. 55-60 (1999).
3. 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., "DN-12 time-of-flight high-pressure neutron spectrometer for investigation of microsamples", Physica B 265, pp. 258-262 (1999).
4. A.M.Balagurov, D.P.Kozlenko, B.N.Savenko, V.P.Glazkov, V.A.Somenkov, S.Hull, "Neutron diffraction study of structural changes in ammonium halides under high pressure", Physica B 265, pp. 92-96 (1999).

5. A.V.Belushkin, D.P.Kozlenko, R.L.McGreevy, B.N.Savenko, P.Zetterström, "A Study of Orientational Disorder in ND_4Cl by the Reverse Monte Carlo Method", *Physica B* 269, pp. 297-303 (1999).
6. D.P.Kozlenko, S.Lewicki, J.Wąsicki, W.Nawrocik, B.N.Savenko, "NMR Study of Ammonium Reorientation Motion in NH_4Br at High Pressure", *J.Phys.: Condensed Matter* 11, pp. 7175-7183 (1999).
7. В.П.Глазков, Д.П.Козленко, Б.Н.Савенко, В.А.Соменков, "Колебательные спектры галогенидов аммония NH_4I и NH_4F при высоких давлениях", *ЖЭТФ* 117, № 2, стр. 362-367 (2000).
8. D.P.Kozlenko, B.N.Savenko, V.P.Glazkov, V.A.Somenkov, S.Hull, "Structure and Dynamics of Ammonium Halides Under High Pressure", *Physica B* 276-278, pp. 226-227, (2000).
9. D.P.Kozlenko, V.P.Glazkov, B.N.Savenko, V.A.Somenkov and S.Hull, "Structural Study of ND_4I at High Pressures and Low Temperatures", *High Press. Res.* 17, pp. 235-249 (2000).
10. D.P.Kozlenko, V.P.Glazkov, B.N.Savenko, V.A.Somenkov and S.Hull, "Structural Study of ND_4Br at High Pressure", *High Pressure Research* 17, pp. 251-260 (2000).
11. D.P.Kozlenko, A.V.Belushkin, R.L.McGreevy, B.N.Savenko, P.Zetterström, "A Study of Orientational Disorder in NaCl-Type Phase I of ND_4I by Reverse Monte Carlo and Maximum Entropy Methods", *JINR Preprint E14-2000-221*, Dubna (2000), *Physica B* 299, pp. 46-55 (2001).

Цитируемая литература

1. Н.Парсонидж, Л.Стейвли, Беспорядок в кристаллах, т. 1, стр. 277. М, Мир 1982.
2. S.J.Jeon, R.F.Porter, A.L.Ruoff, J. Raman. Spectroscopy. 19, 179 (1988).
3. P.S.Goyal and B.A.Dasannacharya, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12, 219 (1979).
4. R.L. McGreevy, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. A* 354, 1 (1995).
5. C.J.Gilmore, *Acta Crystallogr. A* 52, 561 (1996).
6. P.Andersson and R.G.Ross, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 20, 4737, (1987).
7. A.K.Kuriakose, E.Whalley, *J. Chem. Phys* 48, 2026 (1968).
8. H.A.Levy, S.W.Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 1536 (1953); H.A.Levy, S.W.Peterson, *Phys. Rev.* 86, 766 (1952).
9. K.Mikke and A.Kroh, в сборнике "Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids" (International Atomic Energy Agency, Vienna) Vol. II, p. 237 (1963).
10. H.S. Gutowsky, G.E. Pake and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* 22 643 (1954).
11. D.P.Kozlenko, V.P.Glazkov, B.N.Savenko, V.A.Somenkov and S.Hull, *High Pressure Research* 17, 235 (2000).
12. А.Г.Лундин, Э.И.Федин, "Ядерный магнитный резонанс, основы и применения", Изд. Наука (Сибирское отделение), Новосибирск, 1980.
13. R.G.Ross and P.Andersson, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 20, L395 (1987).
14. Y.Ebisuzaki, *J. Chem. Phys.* 61, 3170 (1974).
15. G.Venkataraman et al., *J. Phys. Chem. Solids* 27, 1103 (1966).
16. В.Л.Аксенов, А.М.Балагуров, Д.П.Козленко, и др., *Изв. ТулГУ* 2, 17 (1999).
17. В.П.Глазков, Д.П.Козленко, Б.Н.Савенко, В.А.Соменков, *ЖЭТФ* 117, 362 (2000).
18. R.C. Livingston, J.M. Rowe and J.J. Rush, *J. Chem. Phys.* 60, 4541 (1974).
19. R.E. Lechner, G. Badurek, A.J. Dianoux, H. Hervet and F. Volino, *J. Chem. Phys.* 73, 934 (1980).

Рукопись поступила в издательский отдел
15 октября 2001 года.

Макет Н.А.Киселевой

Подписано в печать 17.10.2001

Формат 60 × 90/16. Офсетная печать. Уч.-изд. л. 1,43

Тираж 100. Заказ 52907.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
Дубна Московской области