

P14-2001-156

В.Ю.Казимиров, И.Натканец<sup>1</sup>, З.Тыльчиньски<sup>2</sup>

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ  
КРИСТАЛЛОВ  $[N(C_2H_5)_4]_2MeCl_4$  (Me = Zn, Cu)  
МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО НЕКОГЕРЕНТНОГО  
РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

---

<sup>1</sup>Институт ядерной физики им. Г.Неводничанского, Краков, Польша

<sup>2</sup>Институт физики Университета им. А.Мицкевича, Познань, Польша

## Введение

Семейство металл-органических соединений, химическая формула которых может быть представлена в виде  $A_2MeX_4$ , где  $A$  – органический радикал ( $N(CH_3)_4^+$ ,  $N(C_2H_5)_4^+$ ),  $Me$  – металл ( $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Hg$ ),  $X$  – галоген, чрезвычайно интересно наличием сильного комплексного влияния полной или частичной замены органической группы на структурную организацию и различные типы структурной неустойчивости. В случае, когда в качестве органической группы выступает тетраметиламмоний ( $N(CH_3)_4^+=TMA^+$ ), высокотемпературная фаза является орторомбической с пр. гр.  $Rmna$  и демонстрирует наличие нескольких видов структурной неустойчивости, включая несоразмерную фазу [1-4]. Не так давно были синтезированы кристаллы, в которых органической составляющей является тетраэтиламмоний ( $N(C_2H_5)_4^+=TEA^+$ ), и смешанные кристаллы, содержащие как  $TMA^+$ , так и  $TEA^+$ . В высокотемпературной фазе они относятся к тетрагональной сингонии и обнаруживают, как правило, неустойчивости типа порядок-беспорядок. Цепочка фазовых переходов, наблюдающихся в  $[N(C_2H_5)_4]_2MeCl_4$ , представлена в табл. 1 [1], проекция структуры в тетрагональной и орторомбической фазах - на рис. 1.

К настоящему времени кристаллы  $[N(C_2H_5)_4]_2MeCl_4$  исследовались с привлечением различных экспериментальных методик, включая рентгеновскую дифракцию [5-6], дифференциальную сканирующую калориметрию [7], диэлектрические измерения [8], ядерный магнитный резонанс [8] и др. В результате проведенных исследований было выяснено, что наблюдающиеся фазовые переходы связаны с процессами ориентационного упорядочения/разупорядочения молекулярных комплексов кристаллов с соответствующим изменением их ориентационной мобильности и симметрии.

Таблица 1. Фазовые переходы в  $[N(C_2H_5)_4]_2MeCl_4$

Кристаллы	Фаза I	$T_1, K$	Фаза II	$T_2, K$	Фаза III
$[N(C_2H_5)_4]_2CuCl_4$	$P4_2/nmc,$ $Z=2$	258	$Pnna,$ $Z=4$	203	$Pnna,$ $Z=4$
$[N(C_2H_5)_4]_2ZnCl_4$	$P4_2/nmc,$ $Z=2$	226	?	223	$mmm,$ $Z=4$

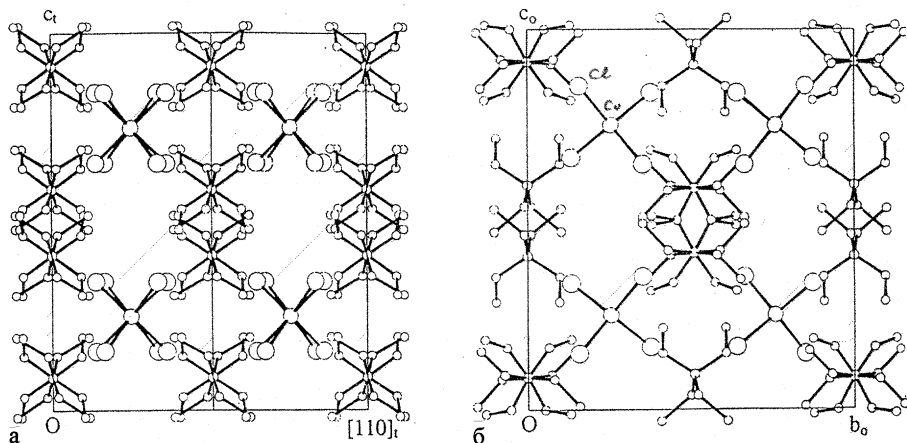


Рис. 1. Проекция структуры  $[N(C_2H_5)_4]_2MeCl_4$  на плоскость  $ab$  в тетрагональной (а) и орторомбической (б) фазах

В данной работе приводятся результаты исследования обобщенных функций плотности частот фоновных состояний кристаллов  $[N(C_2H_5)_4]_2MeCl_4$  методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов. Неупругое некогерентное рассеяние нейтронов позволяет проследить эволюцию фоновных плотностей с изменением температуры (в первую очередь, динамику водородсодержащих комплексов) и сделать заключения о возможных причинах фазовых переходов в молекулярных кристаллах.

## Эксперимент

Поликристаллические образцы  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{MeCl}_4$  помещались в алюминиевую кассету и в гелиевый рефрижератор, фон от которого был предварительно измерен в методическом эксперименте. Точность регулировки температуры составляла  $\pm 0.5$  К. Эксперименты по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов проводились на спектрометре неупругого рассеяния в обратной геометрии НЕРА-ПР на импульсном реакторе ИБР-2 Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка Объединенного института ядерных исследований [9].

Спектрометр НЕРА-ПР предназначен для исследования неупругого и квазиупругого рассеяния нейтронов с возможностью одновременного контроля фазового состава образца методом порошковой нейтронной дифракции. Он особенно удобен для исследования кристаллов, в которых фазовый переход сопровождается изменением структуры, решеточной динамики и характера движений молекул. В отношении кристаллов  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{MeCl}_4$ , для которых ожидается замораживание вращательных движений молекулярных комплексов при переходе в низкосимметричную фазу, последнее обстоятельство особенно важно.

В результате проведения экспериментов были получены спектры неупругого некогерентного рассеяния нейтронов для кристаллов  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{MeCl}_4$  в широком диапазоне температур выше и ниже точек фазовых переходов. Каждый спектр снимался в течение  $\sim 15$  часов. После суммирования спектров, полученных на детекторах, стоящих под разными углами (усреднение по переданному импульсу), вычитания фона и нормировки на падающий пучок были восстановлены обобщенные функции плотности частот фононных состояний в однофононном приближении [10].

## Структура и фоновые спектры $[N(C_2H_5)_4]_2MeCl_4$

Восстановленные после обработки данных экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов функции плотности частот фоновых состояний кристаллов  $[N(C_2H_5)_4]_2MeCl_4$  показаны на рис. 2.

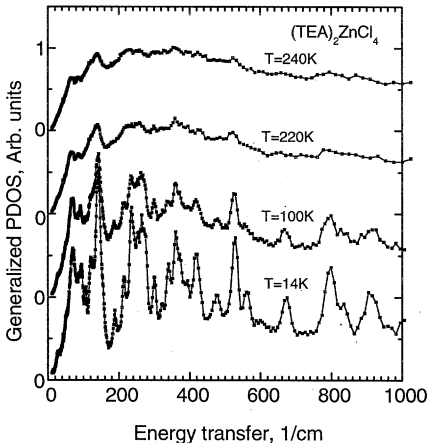
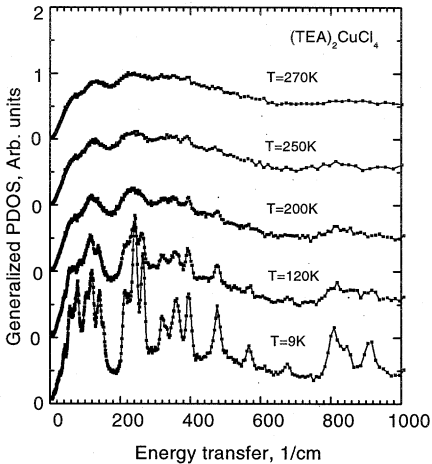


Рис. 2. Обобщенные плотности частот фоновых состояний кристаллов  $[N(C_2H_5)_4]_2MeCl_4$

Низкочастотная область спектров (до  $200\text{ см}^{-1}$ ) соответствует решеточным колебаниям. Из рентгеноструктурных данных [5, 6] известно, что при комнатной температуре кристаллы являются тетрагональными вследствие разупорядочения молекулярных групп  $N(C_2H_5)_4^+$  и  $MeCl_4^{2-}$ . Фоновые плотности отражают это обстоятельство наличием широких слабовыраженных пиков, свидетельствующих о высокой степени ангармонизма колебаний и вращательной диффузии. Понижение температуры приводит к вымораживанию некоторых вращательных степеней свободы молекулярных комплексов кристаллов  $[N(C_2H_5)_4]_2MeCl_4$ , что проявляется в появлении четко выраженных пиков на фоновых плотностях.

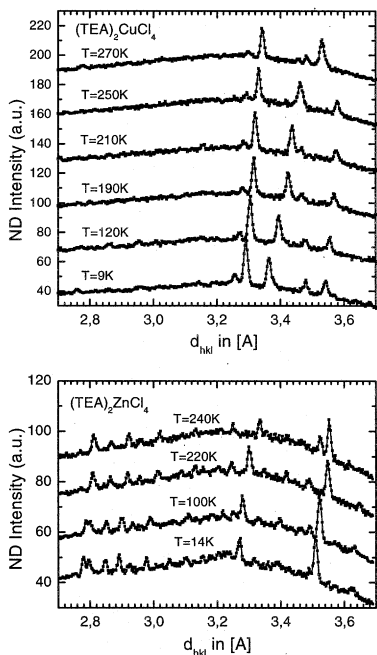


Рис. 3. Дифрактограммы  
 $[N(C_2H_5)_4]_2MeCl_4$

Известно, что переход из фазы I в фазу II обусловлен упорядочением  $MeCl_4$ -групп [1]. Однако относительно низкие по сравнению с водородом значения сечений некогерентного рассеяния атомов  $MeCl_4$ -группы обуславливают отсутствие радикальных изменений фоновых плотностей в результате данного фазового перехода. При внимательном рассмотрении можно обнаружить появление из диффузного фона новых пиков на фоновых плотностях, что, по всей видимости, связано с уменьшением влияния фактора Дебая-Валлера и ангармонизма колебаний.

Как было отмечено выше, спектрометр НЕРА-ПР предоставляет пользователю возможность одновременно с измерением неупругих спектров контролировать фазовое состояние образца. На рис. 3 представлены нейтронные дифрактограммы  $[N(C_2H_5)_4]_2MeCl_4$ , снятые на спектрометре НЕРА-ПР, которые наглядно демонстрируют существование структурного перехода фаза I – фаза II (смещение «старых», появление новых и расщепление пиков при понижении температуры).

Структура фазы III к настоящему времени не расшифрована. Параметры элементарной ячейки фазы III оказываются близки к параметрам фазы II, симметрия также не меняется в результате фазового

перехода. Анализ доменной структуры соединения позволил авторам [1] установить, что фазовый переход II-III является ферроэластическим.

Фазовый переход II-III сопровождается упорядочением катиона  $N(C_2H_5)_4^+$  как целого и, вероятно, протонов на водородных связях. Фононные спектры при низких температурах демонстрируют хорошо выраженные пики. Низкочастотная область ( $<200\text{ см}^{-1}$ ) вероятнее всего отвечает либрациям катиона  $N(C_2H_5)_4^+$  вокруг его главных осей инерции. Это предположение основывается на том, что в первом приближении интенсивность неупругого рассеяния пропорциональна среднеквадратичным смещениям атомов из положения равновесия, взвешенным на сечения некогерентного рассеяния. Либрациям отвечают наибольшие смещения протонов, а их сечение некогерентного рассеяния аномально велико. Таким образом, либрациям должны отвечать наиболее интенсивные пики на фононных плотностях. Чтобы подтвердить или опровергнуть сделанное предположение, необходимо провести эксперименты по неупругому рассеянию на дейтерированных образцах  $[N(C_2H_5)_4]_2MeCl_4$  и по сдвигу пиков отделить либрации от колебаний других типов.

В промежуточной области энергий ( $200-400\text{ см}^{-1}$ ) могут находиться следующие гармоники либраций и низкочастотные оптические колебания. Область высоких энергий отвечает внутренним колебаниям атомов в молекулах, из которых построен трехмерный каркас соединения и которые, как правило, не вовлечены в механизм фазовых переходов.

Для того чтобы обеспечить корректное отнесение линий с колебаниями конкретных типов, представляется целесообразным проведение экспериментов по комбинационному рассеянию. Другим методом, позволяющим решить эту задачу, может служить квантово-

химический расчет частот внутренних колебаний молекул  $N(C_2H_5)_4$  и  $MeCl_4$  и его сопоставление с экспериментальными фонными спектрами.

### Заключение

В результате проведения экспериментов по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов на поликристаллических образцах  $[N(C_2H_5)_4]_2MeCl_4$  восстановлены обобщенные функции плотности частот фонных состояний в широком диапазоне температур выше и ниже точек фазовых переходов. Эволюция фонных плотностей позволяет подтвердить, что наблюдающиеся фазовые переходы связаны с изменением ориентационной мобильности молекулярных комплексов, из которых построен кристалл, с изменением температуры. Для получения более детальной картины представляется необходимым проведение аналогичных экспериментов на дейтерированных образцах  $[N(C_2H_5)_4]_2MeCl_4$  и экспериментов по комбинационному рассеянию света.

### Литература

1. P.Saint-Gregoire et al., *Ferroelectrics*, 1997. V. 190, p. 57-63.
2. H.Z.Cummins, *Phys. Reports*, 1990. V. 185, p. 219.
3. M.R.Pressprich et al., *Phys. Rev B*, 1989. V. 39, p. 3453.
4. P.Saint-Gregoire et al., *Sol. State Commun.*, 1991. V. 80, p. 451.
5. A.Mahoui, *Zeit. Fur Kristal.*, 1995. V. 210, p. 125.
6. A.Mahoui et al., *Acta Crystallogr.*, 1994. V. 50, p. 358.
7. O.Caetano et al., *Ferroelectrics Letters*, 1995. V. 19, p. 69.
8. A.J.Woltuis, *Physica B*, 1986, V. 142 p. 301.
9. User guide. Neutron experimental facilities for condensed matter investigations at FLNP JINR, 1997. Dubna, Russia.
10. Э.Л.Бохенков, *ЖЭТФ*, 1976. Т. 70, с. 1027.

Рукопись поступила в издательский отдел  
30 июля 2001 года.



Казимиров В.Ю., Натканец И., Тьльчиньски З.  
Исследование динамики решетки кристаллов  
[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>MeCl<sub>4</sub> (Me = Zn, Cu) методом  
неупругого некогерентного рассеяния нейтронов

P14-2001-156

Методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов в широком диапазоне температур выше и ниже точек фазовых переходов исследованы обобщенные функции плотности частот фононных состояний поликристаллических образцов [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>MeCl<sub>4</sub> (Me = Zn, Cu). Характер изменения фононных плотностей с изменением температуры позволяет сделать некоторые заключения о природе наблюдающихся фазовых переходов. В частности, поскольку неупругое некогерентное рассеяние нейтронов наиболее чувствительно к колебаниям протонов, то можно сделать вывод о том, что с понижением температуры происходит упорядочение радикала C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и, по-видимому, катиона [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> как целого. В результате вращательная диффузия молекулярных комплексов кристалла переходит при понижении температуры в либрации с соответствующим понижением симметрии.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2001

#### Перевод авторов

Kazimirov V.Yu., Natkaniec I., Tylczynski Z.  
Inelastic Incoherent Neutron Scattering Investigation of Lattice  
Dynamics of [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>MeCl<sub>4</sub> (Me = Zn, Cu) Compound

P14-2001-156

Generalized phonon densities of states of polycrystalline samples of [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>MeCl<sub>4</sub> (Me = Zn, Cu) in a wide temperatures range higher and below phase transitions points were investigated by inelastic incoherent neutron scattering. The character of change of phonon densities with temperature allows us to make some conclusions about a nature of observed phase transitions. In particular, since inelastic incoherent scattering is most sensitive to vibrations of protons, it is possible to conclude, that decrease of temperature leads to ordering protons of a C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> radical, and, apparently, [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> cation as whole. In result, rotary diffusion of molecular complexes of crystal transforms into librations with decrease of temperature and appropriate lowering of symmetry.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2001

Редактор Е.Ю.Шаталова. Макет Н.А.Киселевой

Подписано в печать 06.08.2001

Формат 60 × 90/16. Офсетная печать. Уч.-изд. л. 0,5

Тираж 290. Заказ 52807. Цена 50 к.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
Дубна Московской области