

P4-2004-6

Л. С. Смирнов<sup>1,2</sup>, И. Натканец<sup>1,3</sup>, Л. А. Шувалов<sup>4</sup>,  
В. В. Долбина<sup>4</sup>

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ ИОНОВ АММОНИЯ  
В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$   
С ПОМОЩЬЮ РАССЕЙЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Направлено в оргкомитет Международной конференции  
по избранным проблемам современной физики,  
Дубна, 8–11 июня 2003 г., и в журнал «Поверхность:  
рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования»

---

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>2</sup>ФГУП ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики,  
Москва

<sup>3</sup>Институт ядерной физики им. Г. Неводничанского, Краков, Польша

<sup>4</sup>Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Москва

Смирнов Л. С. и др.

P14-2004-6

Изучение динамики ионов аммония в смешанных кристаллах  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  с помощью рассеяния нейтронов

Изучение колебательного спектра аммония в динамически разупорядоченной  $\alpha$ -фазе смешанных кристаллов  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  при температуре 10 К проведено с помощью неупругого некогерентного рассеяния нейтронов на спектрометре по времени пролета НЕРА-ПР, установленном на импульсном источнике нейтронов ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Показано, что низкоэнергетические возбуждения с диапазонами энергии 19–23 и 62–63  $cm^{-1}$  при 10 К наблюдаются только в разупорядоченной  $\alpha$ -фазе и отсутствуют в упорядоченной кубической  $\delta$ -фазе  $NH_4Cl$ . Энергии локальных трансляционных и либрационных мод определены в  $\alpha$ - и  $\delta$ -фазах.

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

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2004

Перевод авторов

Smirnov L. S. et al.

P14-2004-6

The Dynamics of Ammonium Ions in  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  Mixed Crystals by the Neutron Scattering Study

The study of vibrational spectrum of the  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  mixed crystals in dynamically disordered cubic  $\alpha$ -phase at 10 K is carried out by means of inelastic incoherent neutron scattering on the NERA-PR time-of-flight spectrometer set at the IBR-2 reactor (JINR, Dubna). It is shown that low-energy modes of ammonium ions with energies 19–23 and 62–63  $cm^{-1}$  at 10 K are observed only within disordered cubic  $\alpha$ -phase and are absent in ordered cubic  $\delta$ -phase of  $NH_4Cl$ . The energies of local translation and libration modes of ammonium ions are determined in the  $\alpha$ - and  $\delta$ -phases of the  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  mixed crystals.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2004

## ВВЕДЕНИЕ

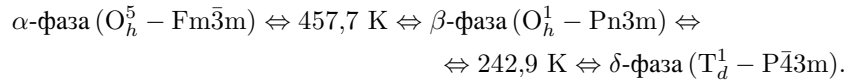
Исследование колебательного спектра смешанного кристалла  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  представляет интерес в связи с изучением общих особенностей динамики ионов аммония в системе смешанных кристаллов  $K_{1-x}(NH_4)_xHal$ , где в качестве Hal фигурируют Cl, Br и I. При комнатной температуре системы  $K_{1-x}(NH_4)_xHal$  образуют с I твердые растворы во всей концентрационной области, а с Br и Cl твердые растворы образуются в ограниченных концентрационных областях [1]. Смешанные кристаллы  $K_{1-x}(NH_4)_xHal$  имеют общие черты на  $x-T$  фазовой диаграмме, заключающиеся в том, что в концентрационной области вблизи K эти соединения образуют  $\alpha$ -фазу с кубической гранецентрированной кристаллической структурой с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ , которая не претерпевает фазовых переходов от комнатной до гелиевой температуры и в которой ионы аммония являются ориентационно разупорядоченными во всем температурном интервале этой фазы.

Динамика ионов аммония была исследована ранее во всей области  $\alpha$ -фазы смешанных кристаллов  $K_{1-x}(NH_4)_xI$  [2, 3] и  $K_{1-x}(NH_4)_xBr$  [4]. В  $\alpha$ -фазе этих соединений были отмечены две низкоэнергетические резонансные моды с энергиями в диапазоне 17,6–27,2 и 64–80  $cm^{-1}$  соответственно, локальные трансляционные  $\nu_5$  с энергиями 176–232  $cm^{-1}$  и либрационные  $\nu_6$  с энергиями 240–336  $cm^{-1}$ . Однако динамика аммония в смешанном кристалле  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  рассматривалась ранее только в кристалле с концентрацией иона аммония  $x = 0,05$  [5], в котором наблюдалась только одна резонансная мода с энергией около 16,8  $cm^{-1}$ . Поэтому целью настоящего исследования является изучение динамики аммония в смешанных кристаллах  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  в концентрационной области  $x-T$  фазовой диаграммы существования ориентационно разупорядоченной  $\alpha$ -фазы. Следует отметить, что в чистом соединении  $NH_4Cl$   $\alpha$ -фаза находится выше 457,7 K и при столь высокой температуре, как будет показано ниже, в этой динамически разупорядоченной фазе наблюдение трансляционных и либрационных мод с помощью неупругого некогерентного рассеяния нейтронов становится невозможным. Другой интересный аспект поставленной задачи заключается в возможности исследования при низкой температуре влияния концентрации и динамического беспорядка на энергии решеточных мод ионов аммония

в концентрационной области существования  $\alpha$ -фазы смешанных кристаллов  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Известно, что в KCl фазовые переходы при температуре ниже комнатной не происходят, тогда как  $NH_4Cl$  претерпевает серию фазовых переходов:



Кристаллы системы  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  были изучены ранее с помощью рентгеновской порошковой дифракции при комнатной температуре в [1], где было показано, что гранецентрированная  $\alpha$ -фаза твердых растворов образуется в ограниченной области  $x-T$  фазовой диаграммы со стороны калия. Ограниченная растворимость обусловлена различием в ионных радиусах калия и аммония и различием пространственных групп кристаллических структур KCl и  $NH_4Cl$  при комнатной температуре. Для настоящих исследований были при-

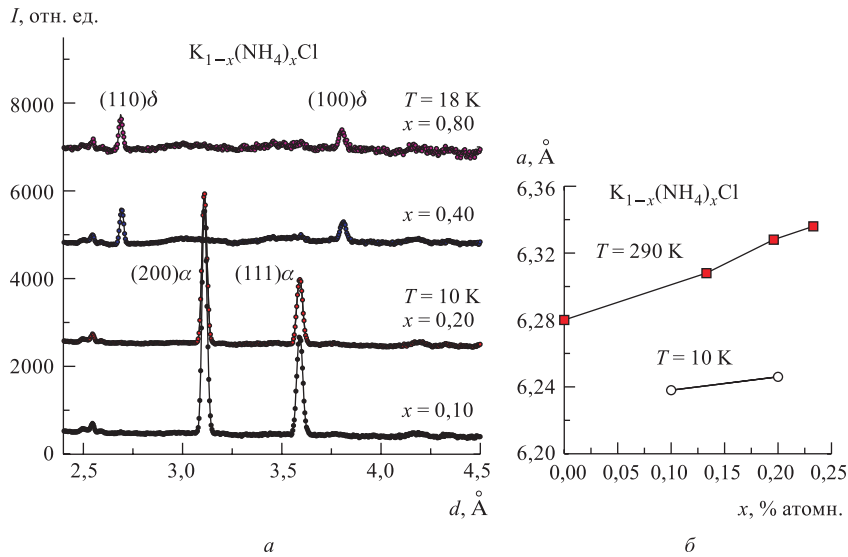


Рис. 1. *a* — спектры порошковой нейтронной дифракции смешанных кристаллов  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  для  $x = 0,1$  и  $0,2$  при  $10 \text{ K}$  и для  $x = 0,4$  и  $0,8$  при  $18 \text{ K}$ ; *b* — зависимости параметра кубической решетки  $\alpha$ -фазы от концентрации аммония: ■ — зависимость при  $T = 290 \text{ K}$ , полученная в [1], ○ — зависимость при  $T = 10 \text{ K}$ , полученная в настоящей работе

готовлены водные растворы со стехиометрическими составами для концентраций аммония  $x = 0,05, 0,10, 0,20, 0,40, 0,60$  и  $0,80$ , которые охлаждались до температуры  $-5^\circ\text{C}$ . Выпадавшие в осадок кристаллы, соответствовавшие смешанным кристаллам  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{Cl}$ , затем просушивались при  $50^\circ\text{C}$ .

Измерения спектров порошковой нейтронной дифракции (ПНД) и спектров неупругого некогерентного рассеяния нейтронов (ННРН) проводились на спектрометре обратной геометрии по времени пролета НЕРА-ПР, установленном на высокопоточном импульсном источнике нейтронов ИБР-2 (ЛНФ ОИЯИ, Дубна). Спектрометр позволяет проводить измерения спектров упругого и неупругого рассеяния нейтронов одновременно, от комнатной температуры до  $10\text{ K}$  [6].

Зависимость параметра кубической решетки  $a$  в  $\alpha$ -фазе от концентрации аммония в смешанных кристаллах  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{Cl}$  была определена с помощью спектров ПНД при  $T = 10\text{ K}$ , представленных на рис. 1, *a*. Спектры ПНД-образцов, для которых концентрации аммония в водном стехиометрическом растворе при комнатной температуре соответствовали  $x = 0,4$  и  $0,8$ , в действительности соответствуют  $\delta$ -фазе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (см. рис. 1, *a*). Результат подтверждает наличие ограниченной растворимости на  $x$ - $T$  фазовой диаграмме в системе смешанных кристаллов  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{Cl}$ . Сравнение зависимости параметра кубической решетки  $a$  в  $\alpha$ -фазе от концентрации аммония в смешанных кристаллах  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{Cl}$  при комнатной температуре в рентгеновских исследованиях работы [1] с полученной методом ПНД соответствующей зависимостью при  $10\text{ K}$  представлено на рис. 1, *b*.

Спектры ННРН смешанных кристаллов  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{Cl}$  для концентраций аммония  $x = 0,05, 0,10$  и  $0,20$  при  $10\text{ K}$  и спектр ННРН от  $\text{KCl}$  при  $80\text{ K}$  представлены на рис. 2. Полученные спектры ННРН демонстрируют следующие особенности динамически разупорядоченной  $\alpha$ -фазы смешанных кристаллов  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{Cl}$ . Вблизи линии упругого рассеяния нейтронов от пиролитических монохроматоров, которая соответствует  $\lambda_0 = 4,15\text{ \AA}$ , наблюдается вклад квазиупругого некогерентного рассея-

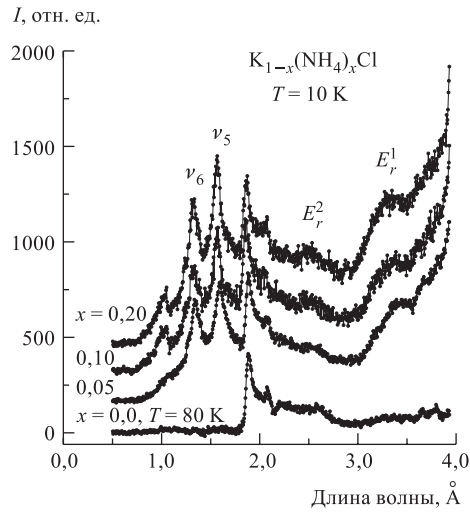


Рис. 2. Спектры ННРН для  $\text{KCl}$  ( $x = 0,0$ ) при  $T = 80\text{ K}$  и для смешанных кристаллов  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{Cl}$  для  $x = 0,05, 0,10$  и  $0,20$  при  $10\text{ K}$

ния нейтронов (КНРН), который обусловлен рассеянием нейтронов на ионах аммония, совершающих переориентационные скачки. Для сравнения можно отметить полное отсутствие вклада КНРН от КСІ. На фоне КНРН в области длин волн  $3,5 > \lambda > 3,0 \text{ \AA}$  в спектрах ННРН от смешанных кристаллов  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  наблюдается максимум, который соответствует рассеянию на возбуждениях низкой энергии или низкоэнергетической резонансной моде  $E_r^1$ . В области длин волн  $2,75 > \lambda > 2,25 \text{ \AA}$  по мере увеличения концентрации аммония возрастает интенсивность ННРН от второй низкоэнергетической резонансной моды  $E_r^2$ . Моды  $E_r^1$  и  $E_r^2$  названы резонансными, поскольку они расположены в области энергии, соответствующей непрерывному фонonному спектру КСІ. Граница обрезания фонonного спектра КСІ в спектре ННРН наблюдается при  $\lambda \approx 1,8 \text{ \AA}$ . В спектрах ННРН от смешанных кристаллов  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  в области длин волн меньших чем  $\lambda \approx 1,8 \text{ \AA}$  наблюдаются возбуждения, которые соответствуют локальным трансляционным  $\nu_5$  и либрационным  $\nu_6$  колебаниям ионов аммония.

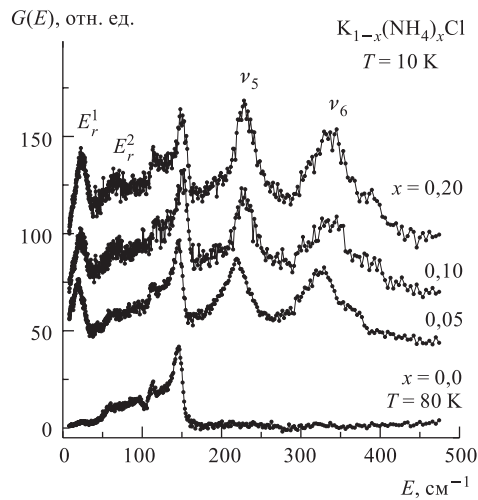


Рис. 3. Спектры  $G(E)$  для КСІ ( $x = 0,0$ ) при  $T = 80 \text{ K}$ , для смешанных кристаллов  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  ( $x = 0,05, 0,10$  и  $0,20$ ) при  $10 \text{ K}$

и  $0,20$ . Следует отметить наличие щели между граничной энергией спектра КСІ и локальной трансляционной модой  $\nu_5$  смешанных кристаллов  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$ .

Спектры  $G(E)$  для  $NH_4Cl$  при разных температурах, соответствующие  $\delta$ -фазе при  $20$  и  $235 \text{ K}$  и  $\beta$ -фазе при  $250$  и  $290 \text{ K}$ , приведены на рис. 4.

Спектры ННРН от смешанных кристаллов  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  конвертируются в спектры обобщенной плотности фонonных состояний  $G(E)$  в однофононном некогерентном приближении с помощью стандартных программ для спектрометра НЕРА-ПР [7–9]. Вычисленные спектры  $G(E)$  для смешанных кристаллов  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$ , соответствующих  $\alpha$ -фазе при  $10 \text{ K}$ , представлены на рис. 3. Полученные спектры  $G(E)$  показывают появление низкоэнергетических резонансных мод  $E_r^1$  и  $E_r^2$  в области фонonного спектра КСІ, демонстрируют отчетливо его границу и появление локальных мод ионов аммония, трансляционной  $\nu_5$  и либрационной  $\nu_6$ , для концентраций  $x = 0,05, 0,10$

Спектр  $G(E)$  для кубической упорядоченной  $\delta$ -фазы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при 20 К имеет особенности. В области переданных энергий выше энергии либрационной моды  $\nu_6$  можно выделить в спектре  $G(E)$  линии, соответствующие второй  $2\nu_6$ , третьей  $3\nu_6$  и четвертой  $4\nu_6$  гармоникам либрационной моды, и линии, соответствующие комбинационному рассеянию  $\nu_5 + \nu_6$  и  $\nu_5 + 2\nu_6$ . Наличие высших гармоник в либрационном спектре иона аммония в упорядоченной  $\delta$ -фазе при 20 К свидетельствует о том, что ион аммония находится в потенциальной яме с высоким барьером к переориентации. При повышении температуры в  $\delta$ -фазе от 20 до 235 К происходит понижение величины барьера к переориентации, что сопровождается повышением вероятности переориентации ионов аммония, и это приводит к фазовому переходу при температуре 242,9 К в кубическую разупорядоченную  $\beta$ -фазу. Вблизи и выше температуры фазового перехода  $\delta \rightarrow \beta$  линии, соответствующие комбинационному рассеянию  $\nu_5 + \nu_6$  и второй гармонике  $2\nu_6$ , еще удается выделить, но интенсивность их быстро падает с повышением температуры. Рост динамического беспорядка ионов аммония проявляется также в увеличении ширины линии на половине высоты, связанной с либрационной модой  $\nu_6$  и с трансляционной модой  $\nu_5$ .

Смешанные кристаллы  $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{Cl}$  в области концентрации ионов аммония, соответствующей кубической ориентационно разупорядоченной  $\alpha$ -фазе, дают возможность провести исследование динамики аммония в потенциальном кристаллическом поле, образованном ближайшим окружением ионов Cl. Спектры  $G(E)$  смешанного кристалла  $\text{K}_{0,95}(\text{NH}_4)_{0,05}\text{Cl}$  при разных температурах представлены на рис. 5. При температуре  $T = 10$  К в спектр  $G(E)$  дают вклад локальные либрационная мода  $\nu_6$ , трансляционная мода  $\nu_5$ , присутствуют вклады от KCl и резонансной моды  $E_r^1$ . Однако в отличие от спектра  $G(E)$  кубической разупорядоченной фазы  $\beta$ -фазы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вклады от комбинационной моды  $\nu_5 + \nu_6$  и второй гармоники  $2\nu_6$  в спектре  $G(E)$  для  $\alpha$ -фазы смешанного кристалла  $\text{K}_{0,95}(\text{NH}_4)_{0,05}\text{Cl}$  не наблюдаются. В  $\alpha$ -фазе ионы аммония могут совершать динамическую переориентацию по восьми различным ориентационным положениям внутри кристаллической решетки,

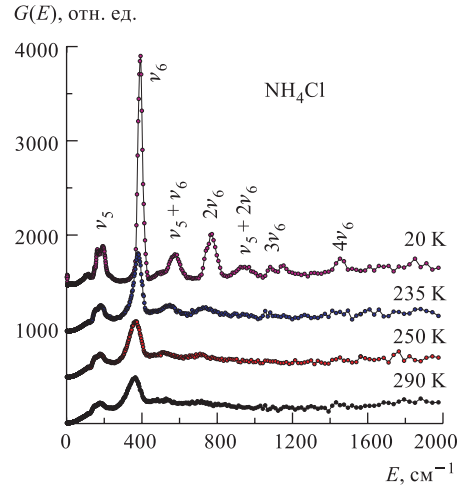


Рис. 4. Спектры  $G(E)$  для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при разных температурах, соответствующие при 20 и 235 К  $\delta$ -фазе и при 250 и 290 К  $\beta$ -фазе

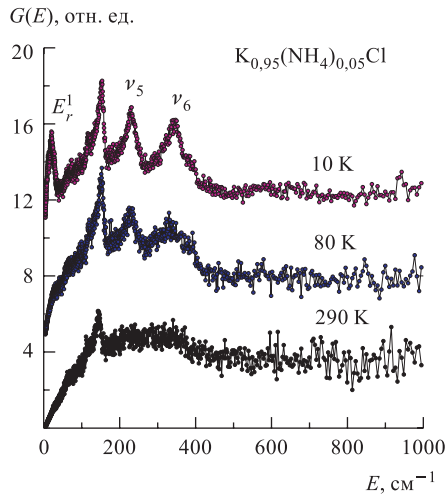


Рис. 5. Спектры  $G(E)$  смешанного кристалла  $K_{0,95}(NH_4)_{0,05}Cl$  при разных температурах

сравнению с ионами аммония, и вклад этих атомов в спектр  $G(E)$  присутствует и может быть выделен.

Полученный экспериментальный материал по динамике ионов аммония в разных фазах при разной температуре в состояниях ориентационного упо-

тогда как в  $\beta$ -фазе только по двум ориентационным положениям. Отсутствие в спектре  $G(E)$   $\alpha$ -фазы вклада от второй либрационной гармоники иона аммония свидетельствует о том, что потенциальный барьер к переориентации в  $\alpha$ -фазе меньше потенциального барьера в  $\beta$ -фазе. С повышением температуры исчезает вклад от резонансной моды  $E_r^1$ , как это наблюдается на спектре  $G(E)$  при 80 К, и при комнатной температуре локальные моды перекрываются, образуя один широкий максимум, что связано с уширением линий этих мод за счет увеличивающегося вклада ангармонизма и увеличения частоты скачков переориентации ионов аммония. Ангармонизм атомов К и Cl менее значителен по сравнению с ионами аммония, и вклад этих атомов в спектр  $G(E)$  присутствует и может быть выделен.

**Энергии мод  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\delta$ -фаз смешанных кристаллов  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  (энергия в  $cm^{-1}$ )**

Моды	$K_{1-x}(NH_4)_xCl$			$NH_4Cl$					
	$\alpha$ -фаза			$\beta$ -фаза		$\delta$ -фаза		$\alpha$ -фаза	$\delta$ -фаза
	$X = 0,05$	$X = 0,10$	$X = 0,20$					[10]	[10]
	10 К	10 К	10 К	250 К	290 К	23 К	235 К		
$E_r^1$	19	22	23						
$E_r^2$		63	62						
$\Sigma$						114			
$\nu_5$	218	229	229	173	173	175	165		
$\nu_6$	324	335	335	362	357	390	377	359	383
$\nu_5 + \nu_6$				511	500	575	540		
$2\nu_6$				715	715	753	741		752
$\nu_5 + 2\nu_6$						939			
$3\nu_6$						1130			1106
$4\nu_6$						1454			



рядочения и беспорядка дает возможность представить в таблице определенные с помощью спектров  $G(E)$  энергии разных мод смешанных кристаллов  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$ . В двух последних столбцах этой таблицы приведены энергии либрационных мод  $\nu_6$  вплоть до третьей гармоники для упорядоченной  $\delta$ -фазы и для либрационной моды разупорядоченной  $\beta$ -фазы  $NH_4Cl$ , вычисленные авторами [10]. Как показывает эксперимент, высота потенциального барьера к переориентации в упорядоченной  $\delta$ -фазе  $NH_4Cl$  допускает существование четвертой гармоники, тогда как расчет в [10] допускает возможность только третьей гармоники либрационной моды  $\nu_6$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ

Представляется интересным провести сравнение полученных в данной работе результатов изучения динамики аммония в смешанных кристаллах  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  с результатами, полученными для семейства этих смешанных кристаллов другими авторами. Фононный спектр  $KCl$  исследовался с помощью неупругого когерентного рассеяния нейтронов при температуре 115 К [11], т.е. в  $\alpha$ -фазе. Дисперсионные соотношения для продольных и поперечных акустических и оптических мод были получены в основных симметричных направлениях обратной гранецентрированной кубической решетки. Наилучшим образом соответствовала экспериментальным данным модель, включающая отталкивающие силы между ионами хлора вплоть до вторых соседей и допускающая нецентральные силы. Общая плотность фононных состояний была вычислена с помощью этой модели с использованием 10000 случайно выбранных волновых векторов. Очень интенсивный пик с энергией  $155\text{ см}^{-1}$ , значительно превосходящий пики, являющиеся вкладами от дисперсионных ветвей, замыкает соответствующие вклады, и общая плотность фононных состояний заканчивается медленным спадом интенсивности в сторону увеличивающейся энергии от  $160$  до  $220\text{ см}^{-1}$ . Сравнение общей плотности фононных состояний, определенной с помощью неупругого когерентного рассеяния нейтронов, с обобщенной плотностью фононных состояний  $G(E)$ , вычисленной из измеренных спектров интенсивностей ННРН от поликристаллического  $KCl$  при  $80\text{ К}$  в настоящей работе, показывает хорошее совпадение их особенностей. Это сравнение представлено на рис. 6. В общей плотности фононных состояний можно выделить энергии, соответствующие некоторым особенностям, таким как область квадратичной зависимости вплоть до  $60\text{ см}^{-1}$ , область линейной зависимости в диапазоне энергии от  $60$  до  $105\text{ см}^{-1}$ , широкий пик при  $120\text{ см}^{-1}$ , острый пик при  $155\text{ см}^{-1}$  и падение интенсивности с увеличением энергии в диапазоне от  $160$  до  $220\text{ см}^{-1}$ . В обобщенной плотности фононных состояний  $G(E)$  этим особенностям будут соответствовать энергии  $58,4$ ,  $101$ ,  $118,4$ ,  $151,8\text{ см}^{-1}$  и граница около  $164,3\text{ см}^{-1}$ .

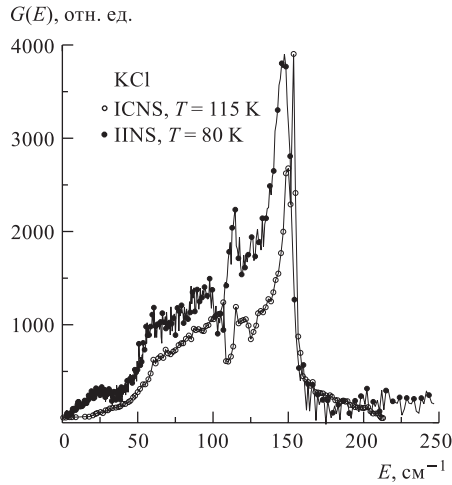


Рис. 6. Сравнение общей плотности фонных состояний (○), определенной с помощью неупругого когерентного рассеяния нейтронов при 115 К [12], с обобщенной плотностью фонных состояний  $G(E)$  (●), вычисленной из измеренных спектров интенсивностей ННРН от поликристаллического КСl при 80 К в настоящей работе

Исследование динамики аммония в смешанном кристалле  $K_{0,93}(NH_4)_{0,07}Cl$  с помощью неупругого рассеяния нейтронов при температуре 4,2 К было проведено на трехкристаллическом спектрометре в [12]. Результатами этой работы является определение локальных трансляционной моды  $\nu_5$  с энергией 6,8 ТГц ( $227,4 \text{ см}^{-1}$ ) и либрационной моды  $\nu_6$  с энергией 10,1 ТГц ( $337,7 \text{ см}^{-1}$ ). Определенные в [12] энергии локальных мод трансляционной  $\nu_5$  и либрационной  $\nu_6$  хорошо совпадают с энергиями локальных мод  $\nu_5$  и  $\nu_6$  ( $229$  и  $335 \text{ см}^{-1}$  соответственно), наблюдаемых в спектрах ННРН, которые представлены в настоящей работе. Авторы [12] могли наблюдать неупругое рассеяние нейтронов с энергией 5 ТГц ( $167,2 \text{ см}^{-1}$ ), и поэтому низкоэнергетические моды ими не были обнаружены.

Представляется интересным привести для сравнения с полученными экспериментальными результатами различные модельные вычисления плотности фонных состояний для смешанных кристаллов  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  ( $x = 0,07$  и  $0,10$ ), проведенные в [13, 14]. Авторы этих модельных вычислений преследовали цель в рамках моделей дефекта масс и приближения когерентного потенциала (СПА) описать локальные моды, которые наблюдались в работе [12]. Сравнение вычисленной на основе расширенной модели приближения когерентного потенциала (СПА-F) плотности фонных состояний для  $K_{0,93}(NH_4)_{0,07}Cl$  с плотностью фонных состояний для КСl указывает на возможность описать с помощью этой модели локальную трансляционную моду  $\nu_5$ . Однако с помощью этой модели локальная либрационная мода  $\nu_6$  в вычислениях этих авторов для  $K_{0,93}(NH_4)_{0,07}Cl$  практически не воспроизводится. Результаты этих расчетов не воспроизводят также низкоэнергетические резонансные моды, наблюдаемые экспериментально в  $\alpha$ -фазе смешанных кристаллов  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное изучение динамики ионов аммония в смешанных кристаллах  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  с помощью неупругого некогерентного рассеяния нейтронов показало, что использование ограниченной области растворимости ионов аммония в  $KCl$  со стороны калия позволило провести исследование колебательного спектра этой системы смешанных кристаллов в разупорядоченной  $\alpha$ -фазе при низких температурах. Таким образом, получен полный набор энергий трансляционной моды  $\nu_5$  и либрационной моды  $\nu_6$  во всех типах кристаллических фаз системы  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$  со всеми типами ориентационного упорядочения ионов аммония от упорядоченной структуры  $\delta$ -фазы до разупорядоченной структуры с двумя возможными ориентационными положениями в  $\beta$ -фазе и до разупорядоченной структуры с восемью возможными ориентационными положениями в  $\alpha$ -фазе.

Показано, что фазовые переходы из упорядоченной  $\delta$ -фазы в ориентационно разупорядоченные  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазы сопровождаются при каждом фазовом переходе  $\delta \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \alpha$  уменьшением величины потенциального барьера к переориентации ионов аммония. Наличие большого числа позиций внутри кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы, которые могут занимать ионы аммония за счет прыжков, и незначительная высота потенциального барьера к переориентации позволяют предположить, что при низкой температуре ионы аммония способны совершать ориентационное подбарьерное туннелирование, которое с повышением температуры преобразуется в надбарьерное туннелирование. Неупругое некогерентное рассеяние нейтронов на ионах аммония, совершающих подбарьерное ориентационное туннелирование, сопровождается появлением в спектре  $G(E)$  широких максимумов в области низкой энергии (названных выше резонансными модами  $E_r^1$  и  $E_r^2$ ) в  $\alpha$ -фазе и отсутствием в упорядоченной  $\delta$ -фазе. Неупругое некогерентное рассеяние нейтронов на ионах аммония, совершающих надбарьерное туннелирование, сопровождается квазиупругим рассеянием, вклад которого в спектры ННРН увеличивается с повышением температуры за счет увеличения частоты скачков ионов аммония. С другой стороны, в спектре  $G(E)$  интенсивность максимумов низкоэнергетических резонансных мод исчезает раньше перекрытия зон трансляционной моды  $\nu_5$  и либрационной моды  $\nu_6$  (см. рис. 5). В связи с такими наблюдаемыми эффектами в неупругом некогерентном рассеянии нейтронов от ионов аммония в  $\alpha$ -фазе возникают затруднения в объяснении роли ионов аммония в образовании колебательного спектра смешанного кристалла. Результаты настоящей работы указывают на необходимость развития теории колебательного спектра смешанного кристалла с учетом динамического ориентационного беспорядка молекулярных ионов, легирующих смешанный кристалл, как на примере иона аммония в смешанных кристаллах  $K_{1-x}(NH_4)_xCl$ .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Ведущей научной школы Л. А. Шувалова (грант № НШ-1514.2003.2) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17330).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Havighurst R., Mack E. Jr., Black F. C.* // J. Am. Chem. Soc. 1925. V. 47. P. 29.
2. *Natkaniec I., Smirnov L. S.* // Physica B. 1997. V. 234–236. P. 409.
3. *Натканец И. и др.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. С. 246.
4. *Smirnov L. S. et al.* The investigation of ammonium ion dynamics in  $K_{1-x}(NH_4)_xBr$  mixed crystals: ИТЕР Preprint No. 26. М., 2002. 22 p.
5. *Натканец И., Смирнов Л. С., Соловьев А. И.* // Сборник докладов: РСНЭ'97. Дубна, 1997. Т. 3. С. 25.
6. *Natkaniec I. et al.* // ICANS-XII. Abingdon. RAL Report 94-025. 1993. V. 1. P. 89.
7. *Бохенков Э.Л., Натканец И., Шека Е. Ф.* // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 1027.
8. *Шека Е. Ф. и др.* // ЭЧАЯ. 1996. Т. 27. С. 493.
9. *Казимиров В. Ю., Натканец И.* Сообщение ОИЯИ Р14-2003-48. Дубна, 2003. 10 с.
10. *Hüller A., Kane J. W.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 3599.
11. *Copley J. R. D., Macpherson R. W., Timusk T.* // Phys. Rev. 1969. V. 182. P. 965.
12. *Smith H. G., Wakabayashi N., Nicklow R. M.* // Neutron Inelastic Scattering IAEA. Vienna. 1972. P. 103.
13. *Kaplan T., Mostoller M.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 353.
14. *Kaplan T., Mostoller M.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. P. 3610.

Получено 26 января 2004 г.

Редактор *О. Г. Андреева*

Подписано в печать 11.05.2004.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,75. Уч.-изд. л. 0,92. Тираж 280 экз. Заказ №.54417.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@pds.jinr.ru](mailto:publish@pds.jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)