

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛА $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\cdot\text{CuCl}_4$

Зуб Е.М., Шелег А.У.

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, 220072 Минск
e-mail: sheleg@ifftp.bas-net.by

Кристаллы диэтиламинтетрахлоркупрата $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\cdot\text{CuCl}_4$ ($(\text{ДЭА})_2\cdot\text{CuCl}_4$) являются представителями семейства кристаллов A_2BX_4 , у большинства из которых наблюдаются последовательности температурных фазовых переходов. Характерной особенностью такого типа кристаллов является наличие водородных связей в их кристаллической решетке между молекулярными катионами и металгалогенными комплексами. Баланс водородных связей в элементарной ячейке таких кристаллов определяет их кристаллическую структуру, которая с изменением температуры под воздействием трансформации этих связей может изменяться. В [1] показано, что в кристалле $(\text{ДЭА})_2\cdot\text{CuCl}_4$ наблюдается термохромный фазовый переход (ФП) первого рода при $T \approx 323$ К в результате которого при росте температуры происходит изменение не только цвета, но и кристаллической структуры из моноклинной с пространственной группой $\text{P}2_1/\text{n}$ в моноклинную с пространственной группой $\text{P}2_1/\text{c}$ с изменением параметров элементарной ячейки. Параметры элементарной ячейки низкотемпературной фазы: $a=7.362 \text{ \AA}$, $b=15.025 \text{ \AA}$, $c=45.193 \text{ \AA}$, $\beta=89.94^\circ$ и $Z=12$, а высокотемпературной: $a=25.055 \text{ \AA}$, $b=10.531 \text{ \AA}$, $c=15.455 \text{ \AA}$, $\beta=100.06^\circ$ и $Z=8$ [1]. Природа термохромного ФП в кристалле $(\text{ДЭА})_2\cdot\text{CuCl}_4$ исследовалась в [1,2], где показано, что причиной изменения цвета и структуры этого кристалла при $T \approx 323$ К является изменение геометрии координационного окружения иона Cu^{2+} из плоскоквадратной на тетрагональную, что и проявляется в спектрах поглощения. Изменения геометрии координационного окружения обусловлено большой чувствительностью водородных химических связей к внешним воздействиям, в данном случае к температуре.

Целью данной работы было рентгенографические исследования температурных зависимостей параметров элементарной ячейки и коэффициентов теплового расширения низкотемпературной фазы кристалла $(\text{ДЭА})_2\cdot\text{CuCl}_4$ в широкой области температур.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы $(\text{ДЭА})_2\cdot\text{CuCl}_4$ выращивались из водного раствора солей $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]\cdot\text{Cl}$, взятых в стехиометрическом соотношении, методом медленного испарения при температуре $T=300$ К. В результате в течение 2-3 недель выросли объемные кристаллы ярко-зеленого цвета с размерами $\sim 10 \times 6 \times 3$ мм. Рентгенографические измерения параметров элементарной ячейки проводились на дифрактометре TUR-M62 в Cu K_α излучении с использованием низкотемпературной рентгеновской камеры. Измерения проводились в интервале температур 90-330 К. Образцами служили монокристаллические пластинки с размерами $\sim 5 \times 4 \times 2$ мм, вырезанные из выращенных кристаллов. Отражающими плоскостями служили естественная грань роста (010), которая выходила на поверхность образцов и плоскость скола (100). Плоскость (001) выводилась на поверхность образцов рентгенографическим методом с точностью 5-7'. Перед каждой съемкой образец в течение 10-15 мин термостатировался при заданной температуре. Методом непрерывного сканирования по схеме θ -2 θ проводилась запись профилей интенсивностей рефлексов на перфоленту через каждые 2-3 К со скоростью счетчика $\frac{1}{4}$ °/мин. Дифракционные углы определялись по центру тяжести профилей рефлексов (700), (0.14.0) с точностью 0.2-0.4'. Из-за плохого состояния плоскости (001) образца температурная зависимость параметра с не определялась.

Температура образца задавалась блоком регулировки, выполненным на основе регулятора температуры ВРТ-3. Контроль температуры проводился с помощью медь-константановой термопары. Эта система позволяла задавать и поддерживать температуру с точностью 0.1 К в измеряемой области температур.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения параметров элементарной ячейки кристалла $(\text{ДЭА})_2\text{CuCl}_4$, определенные нами при комнатной температуре, равны $a=7.360 \text{ \AA}$, $b=15.002 \text{ \AA}$.

На рисунках 1-2 приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки a и b и значения КТР $\alpha_a=f(T)$, $\alpha_b=f(T)$ кристалла $(\text{ДЭА})_2\text{CuCl}_4$. Как видно из рисунков, параметр a с ростом температуры плавно увеличивается, в то время как изменение параметра b с ростом температуры не является монотонным. При приближении к температуре фазового перехода $T \approx 323 \text{ K}$ происходит резкое увеличение параметра b .

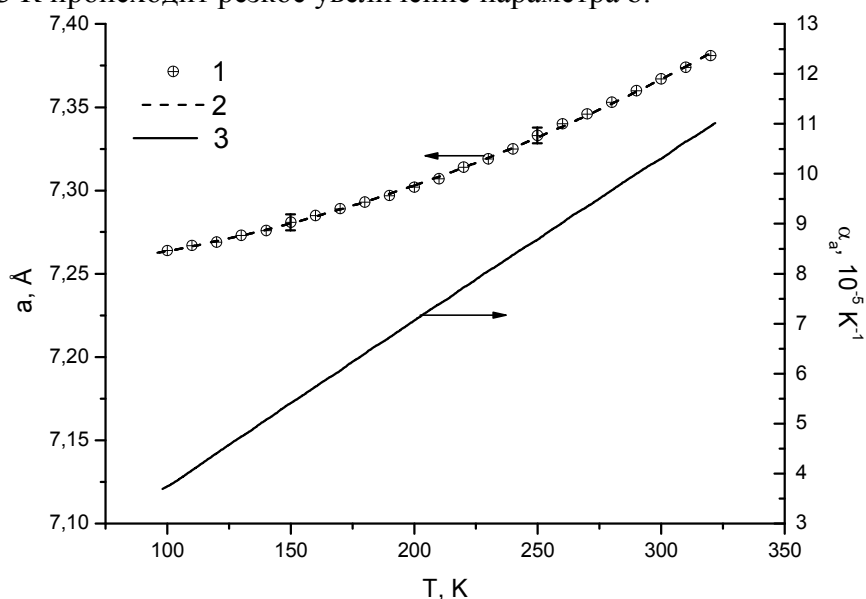


Рис. 1. Температурная зависимость параметра элементарной ячейки a и КТР α_a кристалла $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$; 1 – экспериментальные точки, 2 – аппроксимация экспериментальных данных, 3 – КТР α_a

По экспериментальным данным температурных зависимостей параметров элементарной ячейки $a=f(T)$ и $b=f(T)$ определены соответствующие коэффициенты теплового расширения $\alpha_a=f(T)$ и $\alpha_b=f(T)$ вдоль основных кристаллографических направлений $[100]$ и $[010]$ в исследованном интервале температур. Для определения значений КТР экспериментальные кривые $a=f(T)$ и $b=f(T)$ были аппроксимированы полиномами вида

$$L = A + \sum (-1)^i B_i T^i .$$

Аппроксимационные кривые разбивались на температурные отрезки длиной 1-3 К, на которых расчет КТР проводился согласно формуле $\alpha_L = \Delta L / (L \cdot \Delta T)$, где L – значения a и b , соответствующие середине отрезка ΔT , для которого определяется КТР, ΔL – изменение параметра на этом отрезке.

На рисунках 1-2 (сплошные линии) приведены температурные зависимости значений КТР $\alpha_a=f(T)$ и $\alpha_b=f(T)$ вдоль основных кристаллографических осей. Из рисунков видно, что значения КТР α_a во всем исследованном интервале температур увеличиваются с ростом температуры линейным образом. Значения КТР α_b в области температур 100–300 К практически не изменяются с ростом температуры и только вблизи температуры фазового

перехода происходит резкое увеличение КТР α_b . Из приведенных данных видно, что в кристалле $(\text{ДЭА})_2\text{CuCl}_4$ не наблюдается анизотропии теплового расширения, при этом $\alpha_a \approx \alpha_b$ во всем исследованном интервале температур.

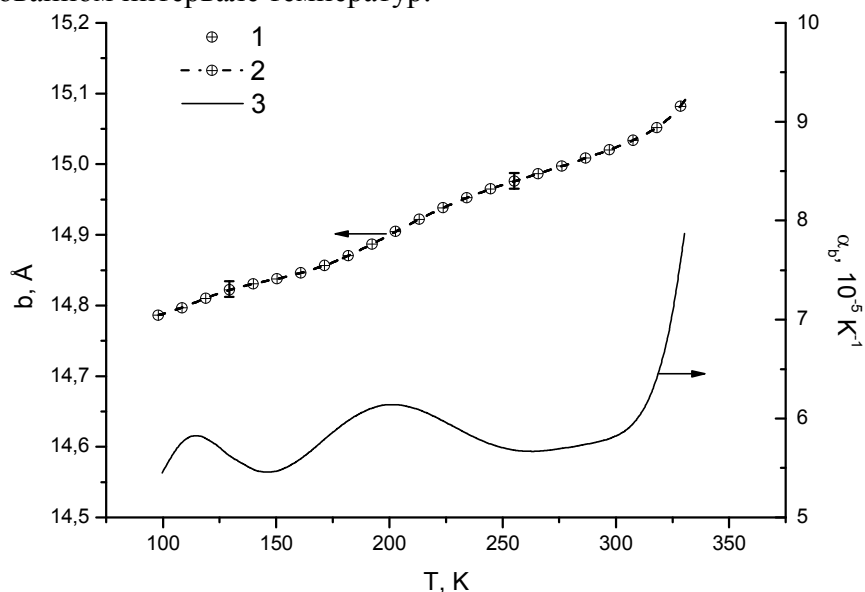


Рис. 2. Температурная зависимость параметра элементарной ячейки b и КТР α_b кристалла $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$; 1 – экспериментальные точки, 2 – аппроксимация экспериментальных данных, 3 – КТР α_b

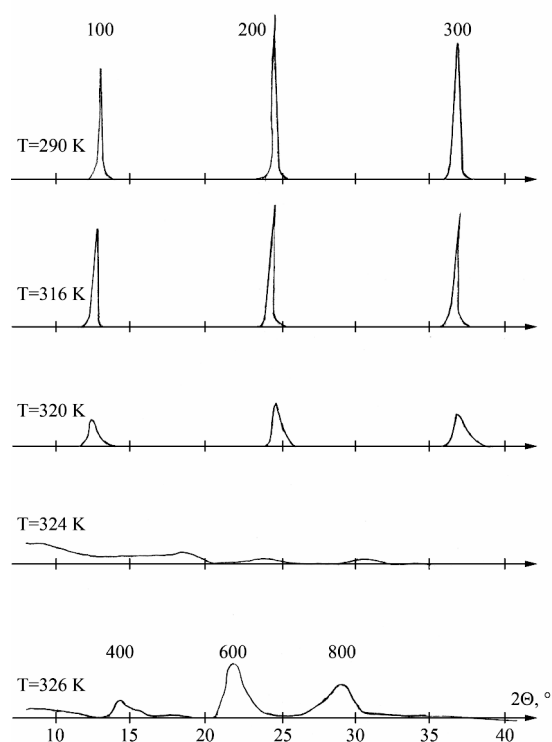


Рис. 3. Дифрактограммы кристалла $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$ при различных температурах образца.

На рисунке 3 приведены дифрактограммы кристалла $(\text{ДЭА})_2\text{CuCl}_4$, записанные при различных значениях температуры образца. Из рисунка видно, что при температурах $T_1=290$ К, $T_2=316$ К и $T_3=320$ К на дифрактограмме наблюдаются дифракционные рефлексы, характерные для низкотемпературной фазы исследуемого кристалла. Интенсивность дифракционных рефлексов низкотемпературной фазы с ростом температуры уменьшается. При $T=324$ К эти рефлексы полностью исчезают, а при $T=326$ К появляются рефлексы, принадлежащие новой высокотемпературной фазе. Таким образом рентгенографические исследования кристалла $(\text{ДЭА})_2\text{CuCl}_4$ подтвердили наличие ФП первого рода при $T=324$ К, при котором происходит значительная перестройка кристаллической структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. R. Bloomguist, M.R. Pressprich, R.D. Willet. J. Am. Chem. Soc. **110**, 7391 (1988)
2. В.Б. Капустыняк, Ю.М. Корчак. Журнал прикладной спектроскопии. **67**, 6, 759 (2000)