

Einfluß der Deuterierung auf die Phasendiagramme von $(\text{NH}_4, \text{Cs})\text{Cl}$ und $(\text{NH}_4, \text{Rb})\text{Cl}$

Peter Brauer

Laboratorium des Verfassers Gundelfingen und

Irmin R. Jahn

Institut für Kristallographie der Universität Tübingen

Z. Naturforsch. **33a**, 1093—1094 (1978);
eingegangen am 6. Juni 1978

Negative Isotope Effect of the Phase Transition II—III in $(\text{NH}_4, \text{Cs})\text{Cl}$ and $(\text{NH}_4, \text{Rb})\text{Cl}$

The influence of substitution of NH_4 by ND_4 on the phase diagrams of $(\text{NH}_4, \text{Cs})\text{Cl}$ and $(\text{NH}_4, \text{Rb})\text{Cl}$ has been studied using the optical birefringence. We found that the temperature range where the phase III exists decreases strongly with increasing deuterium content.

Für die verschiedenen Modifikationen der Ammoniumhalogenide [1] bei Temperaturen unterhalb 273 K ist das Konkurrieren der direkten mit der indirekten Wechselwirkung der NH_4 -Tetraeder verantwortlich [2, 3]. So führt zum Beispiel beim NH_4Cl und ND_4Cl das Überwiegen der direkten Oktopol-Oktopol-Wechselwirkung (O-O-WW) dazu, daß diese Salze bei 242,7 K beziehungsweise 249,7 K von der ungeordneten Phase II (Pm3m) in die Phase IV ($\text{P}\bar{4}3\text{m}$) mit einer parallelen Anordnung der Tetraeder übergehen. Bei den entsprechenden Bromiden und Iodiden überwiegt beim Abkühlen zunächst die indirekte WW, erkennbar am Auftreten der Phase III (P4/n mm) mit antiparalleler Tetraeder-Anordnung; erst bei weiterem Abkühlen bildet sich dann auch bei Ammoniumbromid die Phase IV aus. Die vorliegenden Theorien unterscheiden sich hinsichtlich der indirekten WW darin, daß sie als Spin-Phonon-Kopplung [2] oder als elektrostatische WW zwischen Tetraeder und polarisierbarem Anion (Oktopol-Dipol-WW, O-D-WW) [3] behandelt wird.

Aufgrund der vorgeschlagenen theoretischen Modelle läßt sich das Verhalten dieser Substanzen qualitativ weitgehend verstehen. Eines der ungeklärten Probleme ist jedoch der negative Isotopie-Effekt beim Übergang II—III [4]. Bei Orientierungsphasenübergängen sollte die Übergangstemperatur nämlich ansteigen, wenn das entsprechende Molekül bei Deuterierung seine Schwingungsamplitude verringert und somit die Wechselwirkung mit dem Nachbarmolekül verstärkt. Dies ist bei Am-

moniumbromid nicht der Fall. Trotz Vergrößerung des effektiven Oktopolmoments fällt die II—III Übergangstemperatur von 235 K für NH_4Br auf 216 K bei ND_4Br und insgesamt verringert sich der Stabilitätsbereich der Phase III von 127 auf 49 Grad. Der Übergang II—IV von Ammoniumchlorid dagegen ist in Übereinstimmung mit der Theorie [5].

Die vorliegende Arbeit gibt einen Beitrag zu diesem Problem an den Übergängen II—III der Mischsysteme $(\text{NH}_4, \text{Cs})\text{Cl}$ und $(\text{NH}_4, \text{Rb})\text{Cl}$. In vorausgehenden Untersuchungen war der Einfluß der Substitution des NH_4^+ durch kugelförmige Kationen wie Cs^+ , Rb^+ , K^+ , T^+ in NH_4Cl und NH_4Br studiert worden [6, 7, 8]. Es zeigte sich, daß in NH_4Cl bereits eine geringe Konzentration der Alkaliionen (2% Cs bzw. 8% Rb) genügt, um die antiparallel geordnete Phase III zu induzieren. In den Abb. 1 und 2 sind diese früheren Ergebnisse mit $\text{X}=\text{O}$ bezeichnet. Der Grund für das Auftreten von III dürfte sein, daß bei der Verdünnung der NH_4^+ -Tetraeder durch die kugelförmigen Kationen die Zahl der unterbrochenen direkten WWn größer ist als die der unterbrochenen indirekten Wechselwirkungen. Zusätzlich wird das Gitter durch die größeren Ionenradien von Cs und Rb aufgeweitet, was zu größerer Beweglichkeit und stärkerer Polarisierung des Chlors führt. Hingewiesen sei hier auf die Analogie mit dem generalisierten Druck-Temperatur-Phasendiagramm der Ammoniumhalogenide [9], wonach bei Expansion des NH_4Cl -Gitters die Phase III auftreten sollte.

Zum Studium des Isotopieeffektes in den Chlorid-Mischsystemen mit Cs und Rb wurde H ganz oder teilweise durch D ersetzt. Das Auftreten der tetragonalen Phase III zwischen den beiden kubischen Phasen II und IV wurde mittels der optischen Doppelbrechung nachgewiesen. In Abb. 1 und 2 sind die Phasendiagramme der Mischsysteme für verschiedenen Deuterierungsgrad dargestellt. Zu höherem Alkaliion-Gehalt hin sind sie durch die Mischungslücke begrenzt.

In beiden Mischsystemen erniedrigt die Deuterierung die Übergangstemperatur II—III, der Stabilitätsbereich von III wird eingeschränkt. Im System mit Rb ist bei voller Deuterierung Phase III wegen der Mischungslücke nicht mehr zugänglich. Der gefundene negative Isotopieeffekt beim Übergang II—III übertrifft mit 30 Grad den von Ammoniumbromid.

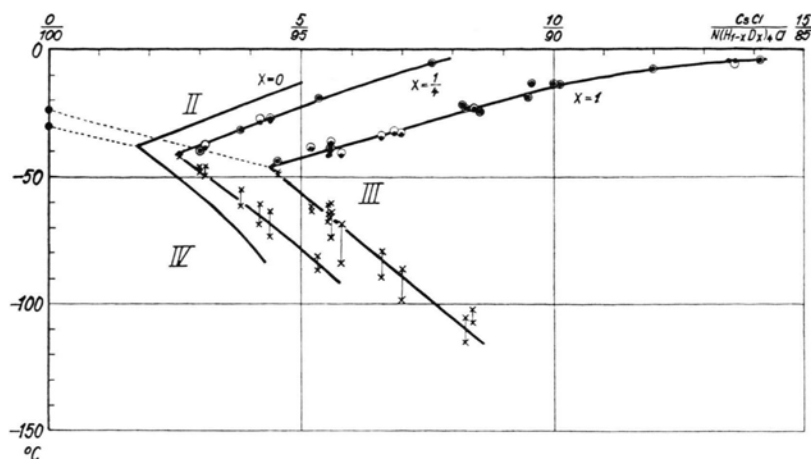


Abb. 1. Phasendiagramm von $[N(H_{1-x}D_x)_4, Cs]Cl$, Übergang II—III gemessen bei Abkühlung (Punkte) und Erwärmung (Kreise).

Im Bild des verallgemeinerten Druck-Temperatur-Diagramms der Ammoniumhalogenide [9] entspricht die Deuterierung einer Druckerhöhung, wirkt also der Alkaliion-Beimischung entgegen. Eine kürzlich erschienene theoretische Arbeit über das P, T-Diagramm auf der Basis der elektrostatischen O-O und O-D-Wechselwirkungen [10] spricht auch die Frage der Deuterierung an. Es wird vorgeschlagen, den Einfluß der Volumenänderung auf die Polarisierbarkeit explizit zu berücksichtigen.

Wendet man diese Überlegungen auf die gefundene Erniedrigung der Übergangstemperatur II-III

an, so müßte man folgern, daß beim Deuterieren eine beträchtliche Volumenverkleinerung eintreten sollte. Für die untersuchten Mischsysteme stehen Messungen der Gitterkonstanten noch aus, jedoch konnte bei Ammoniumbromid gezeigt werden, daß die Deuterierung wenn überhaupt nur eine geringe Volumenkontraktion mit sich bringt [11]. Es war deshalb gefolgert worden, daß die rein elektrostatische O-D-WW als indirekte WW nicht ausreicht, um den Isotopieeffekt zu erklären.

In der vorliegenden Arbeit wurde nicht untersucht, ob der Ordnungs-Unordnungsübergang kontinuierlich oder diskontinuierlich verläuft. Über die Zusammensetzung der Kristalle können die WWn gesteuert und so die Art des Übergangs beeinflusst werden. Im Mischsystem $NH_4Cl_xBr_{1-x}$ hängt die Stärke der Diskontinuität des Übergangs II—III deutlich von der Zusammensetzung ab [12].

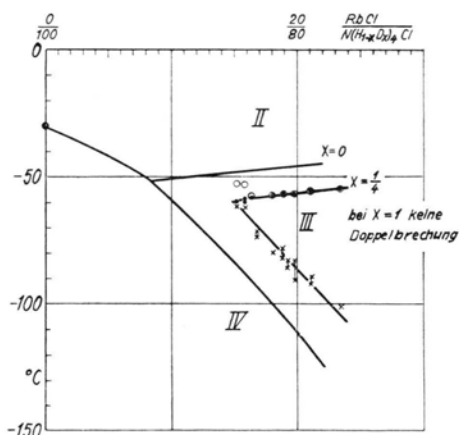


Abb. 2. Phasendiagramm von $[N(H_{1-x}D_x)_4, Rb]Cl$.

Danken möchten wir Herrn Dr. A. Hüller (Institut für Festkörperforschung der KFA Jülich) für hilfreiche Diskussionen. Einer von uns (P. Br.) möchte Herrn W. Pfaff (Waldkirch-Suggental) für Leihapparate sowie der Deutschen Rhodiaceta AG (Freiburg) und insbesondere dem Max-Planck-Institut für Immunbiologie (Freiburg) für die Bereitstellung von flüssigem Stickstoff danken, was die Messungen erst ermöglichte.

- [1] H. A. Levy and S. W. Peterson, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1536 (1952).
- [2] Y. Yamada, M. Mori, and Y. Noda, J. Phys. Soc. Japan. **32**, 1565 (1972).
- [3] A. Hüller, Z. Physik **254**, 456 (1972).
- [4] A. Hüller, private Mitteilung.
- [5] A. Hüller and J. W. Kane, J. Chem. Phys. **61**, 3599 (1974).
- [6] P. Brauer, Z. Naturforsch. **29a**, 1510 (1974).
- [7] P. Brauer u. A. Bußmann, Z. Naturforsch. **31a**, 213 (1976).
- [8] R. Hirsch, Diplomarbeit Freiburg 1976.
- [9] R. Stevenson, J. Chem. Phys. **34**, 1757 (1961).
- [10] V. G. Vaks and V. E. Schneider, phys. stat. sol. (a) **35**, 61 (1976).
- [11] W. Press, J. Eckert, D. E. Cox, C. Rotter, and W. Kamitakahara, Phys. Rev. **B14**, 1983 (1976).
- [12] I. R. Jahn, I. H. Brunskill, R. Bausch, and H. Dachs, J. Phys. C **8**, 3280 (1975).