

Ультразвуковое исследование молекулярного оксида фосфора под давлением

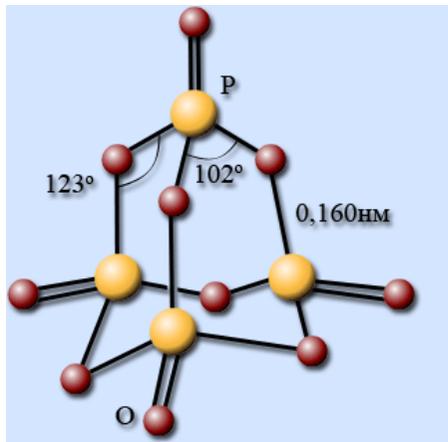
Данилов И.В.^{1,2}, Громницкая Е.Л.¹, Ляпин А.Г.^{1,2}, Бражкин В.В.^{1,2}

¹Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН

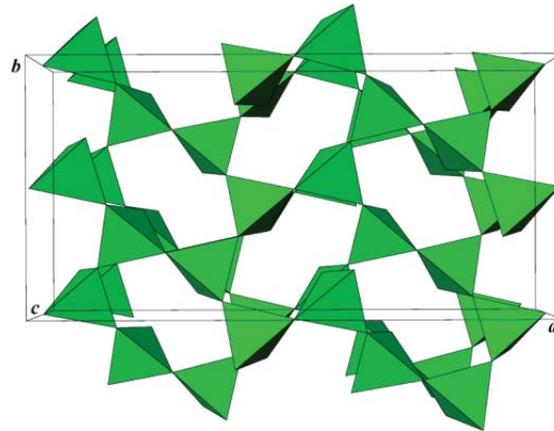
²Московский физико-технический институт (государственный университет)

Оксид фосфора P_2O_5

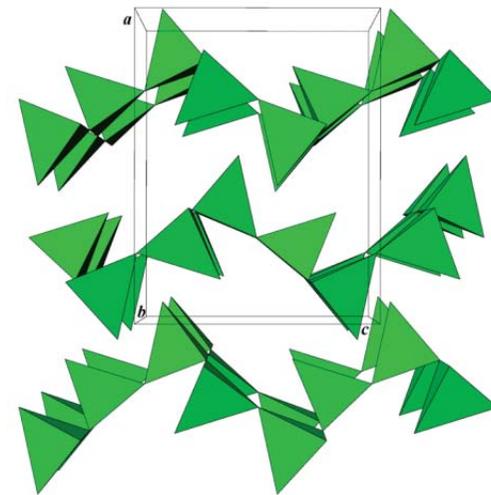
Кристаллические модификации



$h\text{-}P_2O_5$
метастабильная
молекулярная модификация
из молекул P_4O_{10}



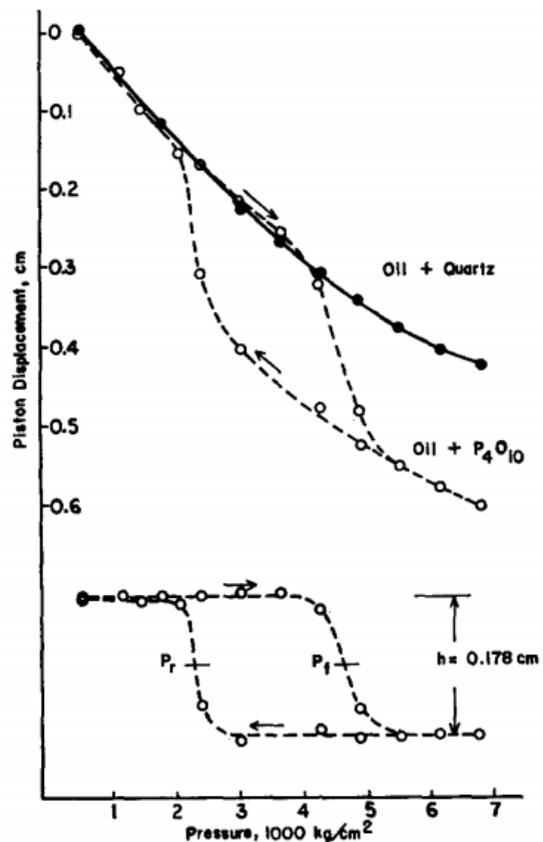
$o\text{-}P_2O_5$



$o'\text{-}P_2O_5$



Johns I.B., Ulmer H.E., Edwards J.W.
 Reversible Phase Transition of Phosphorus Pentoxide, J. Chem. Phys. 1961



Зависимость изменения
 удельного объема от давления

T °C	P_f , kg/cm ²	P_r , kg/cm ²	Δv , cm ³
25	3910	1240	0.485
150	4600	2330	0.507
200	4720	2740	0.521
250	5180	3510	0.536

Аномалия объема, предположительно
 связанная с фазовым переходом.
 Превращение обратимо при снятии
 давления.

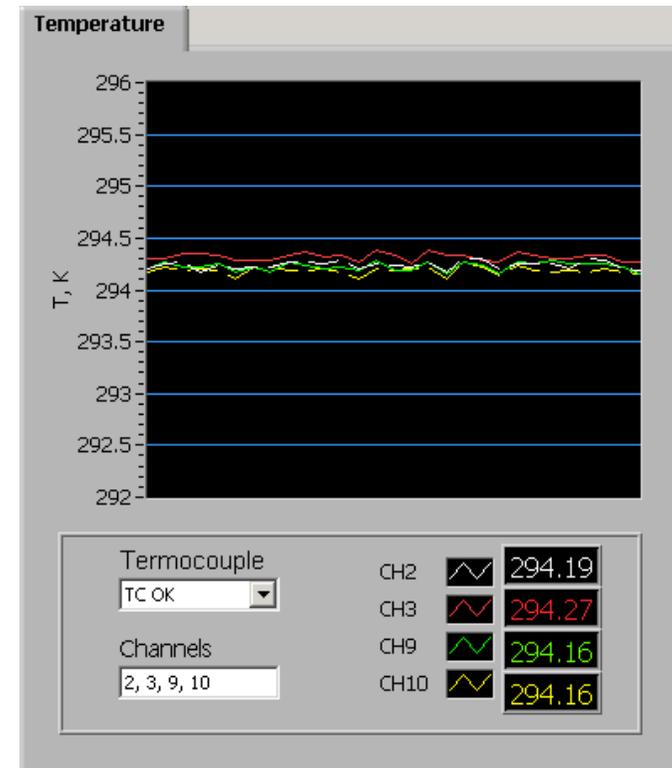
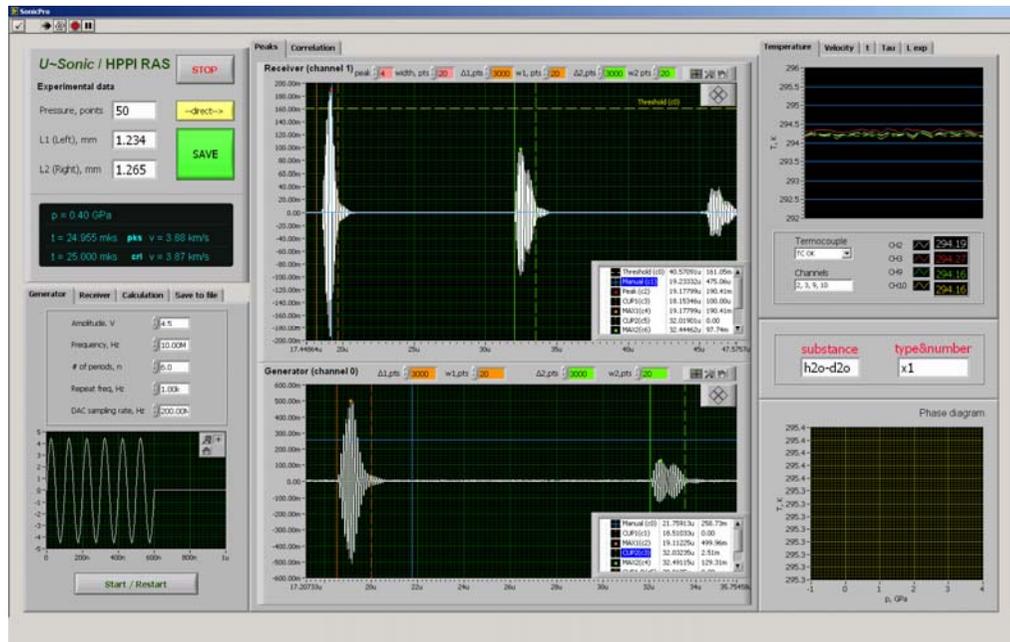
Приготовление образцов и экспериментальная установка



- Из-за чрезвычайной гигроскопичности P_2O_5 образцы изготавливались в аргоновом боксе.
- Эксперимент проводился с помощью аппарата высокого давления типа поршень-цилиндр.



Ультразвуковая установка



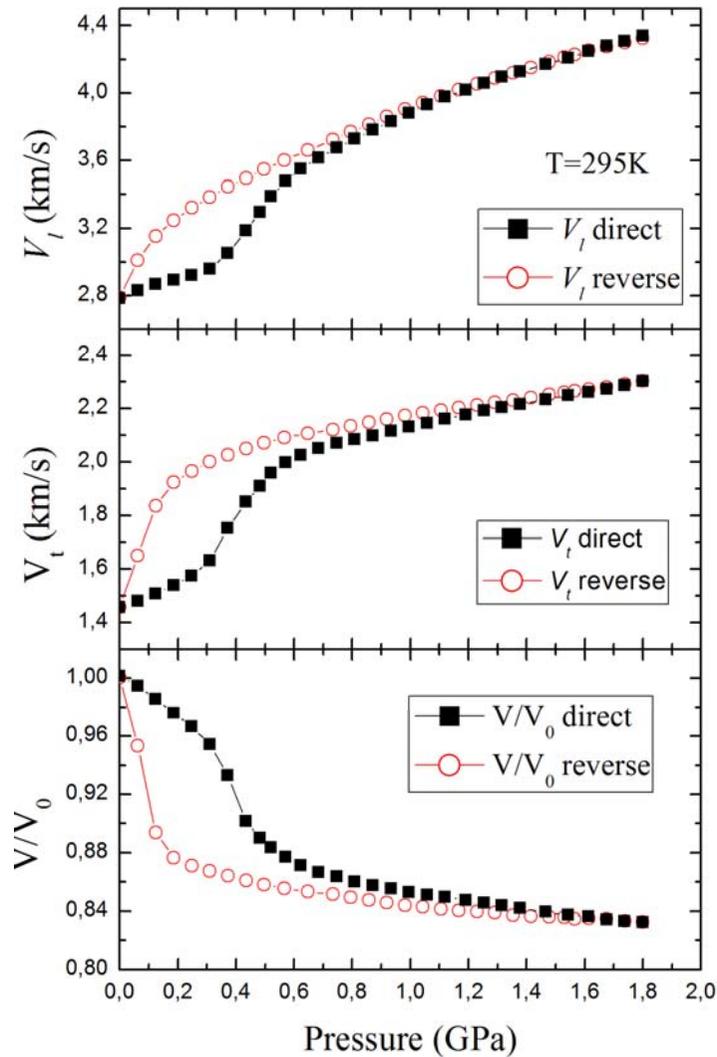
$$B = \rho v_l^2 - \frac{4}{3} \rho v_t^2$$

$$G = \rho v_t^2$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G}$$

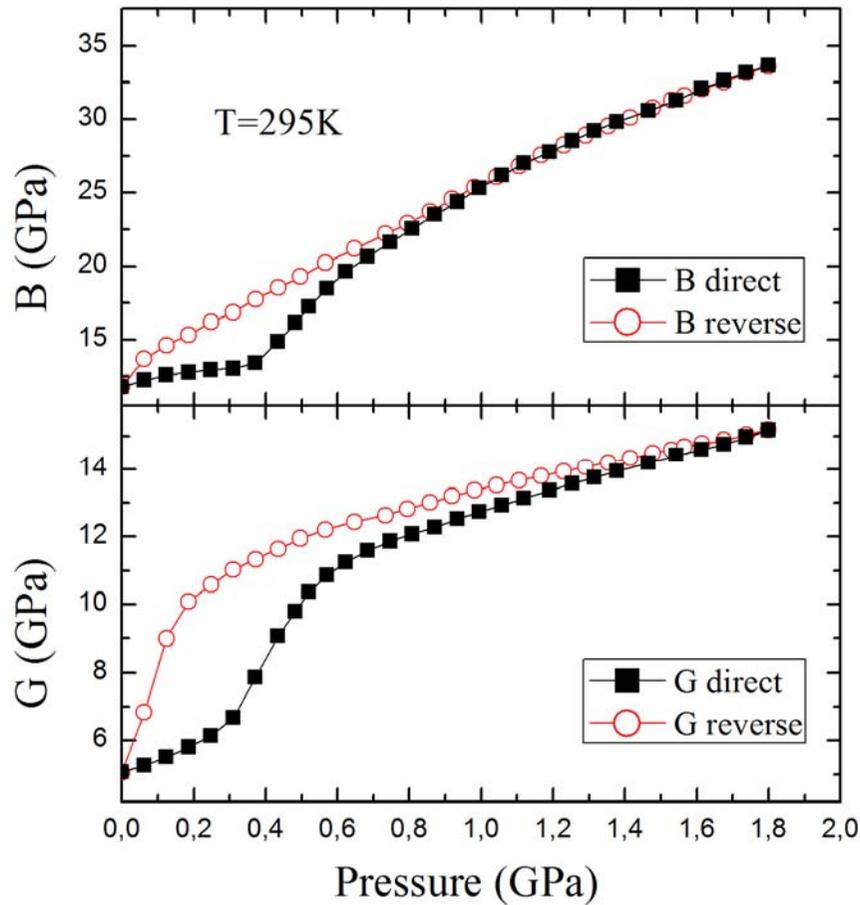
$$\sigma = \frac{3B - G}{2(3B + G)}$$

Барические зависимости объема и скоростей ультразвука ($T=\text{const}=295\text{K}$)



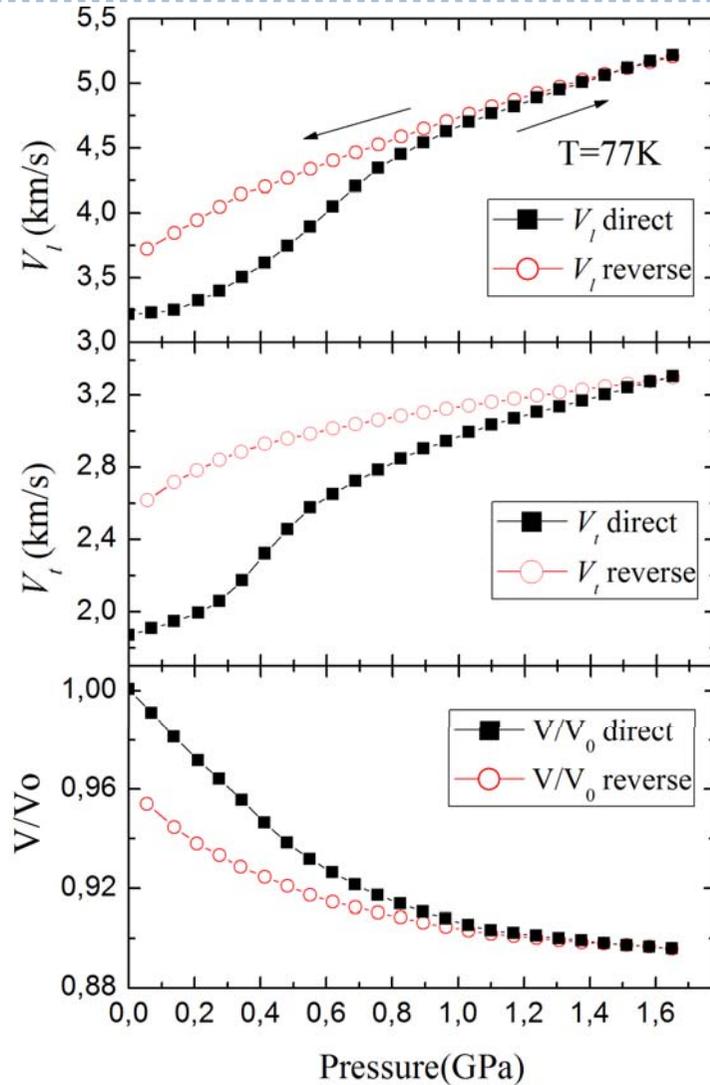
- фазовый переход из гексагональной фазы в новую фазу: $P=0,4$ ГПа при повышении давления;
- обратный переход при $P=0,13$ ГПа при снятии давления;
- возврат всех характеристик к первоначальным значениям при снятии давления свидетельствует об обратимости фазового превращения;
- скачок объема $\sim 7,5\%$

Барические зависимости упругих модулей ($T=\text{const}=295\text{K}$)



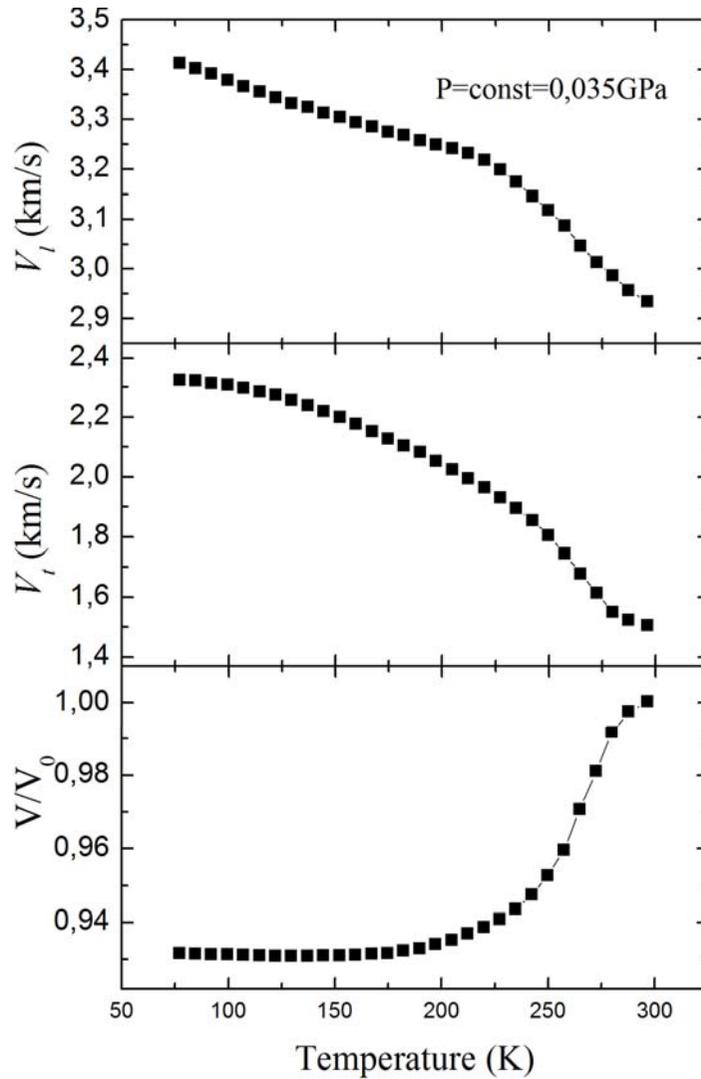
- Рост обеих скоростей при переходе в новую фазу приводит к росту модуля объемной упругости и модуля сдвига для P_2O_5 .

Барические зависимости объема и скоростей ультразвука ($T=\text{const}=77\text{K}$)



- Изменение скоростей ультразвука говорит о фазовом переходе при повышении давления ($P=0,48$ ГПа); по изменению объема переход выражен неявно.
- Снятие давления демонстрирует необратимость экспериментальных зависимостей и метастабильность новой фазы, что прогнозировалось в работе Johns I.B., Ulmer H.E., Edwards J.W., J. Chem. Phys. 1961.

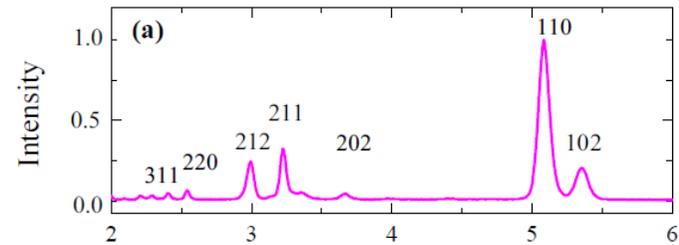
Температурные зависимости объема и скоростей ультразвука ($P=\text{const}=0,035\text{GPa}$)



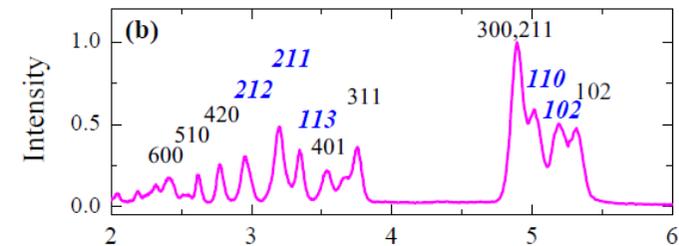
При $T > 200\text{K}$
наблюдается фазовый
переход с возвратом к
исходным значениям
скоростей и объема.

Спектры рентгеновской дифракции различных модификаций P_2O_5

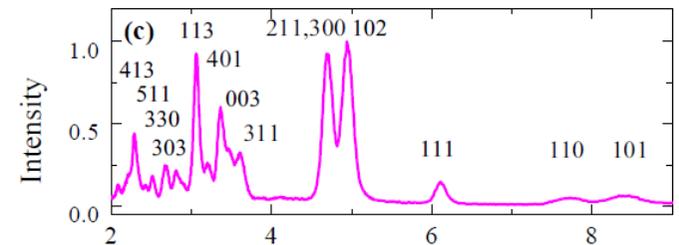
фаза h
($P=0.2$ ГПа, $T=300$ К)



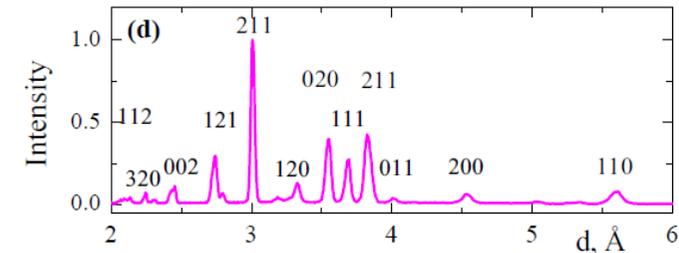
смесь фаз h и h'
($P=0.7$ ГПа, $T=300$ К)



фаза h'
($P=4.2$ ГПа, $T=300$ К)

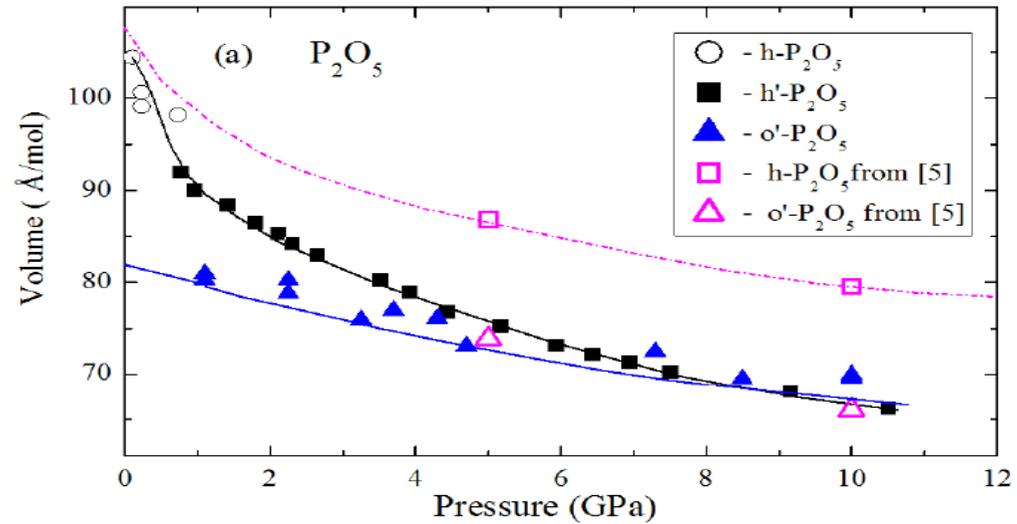


фаза o'
($P=2.3$ ГПа, $T=850$ К)

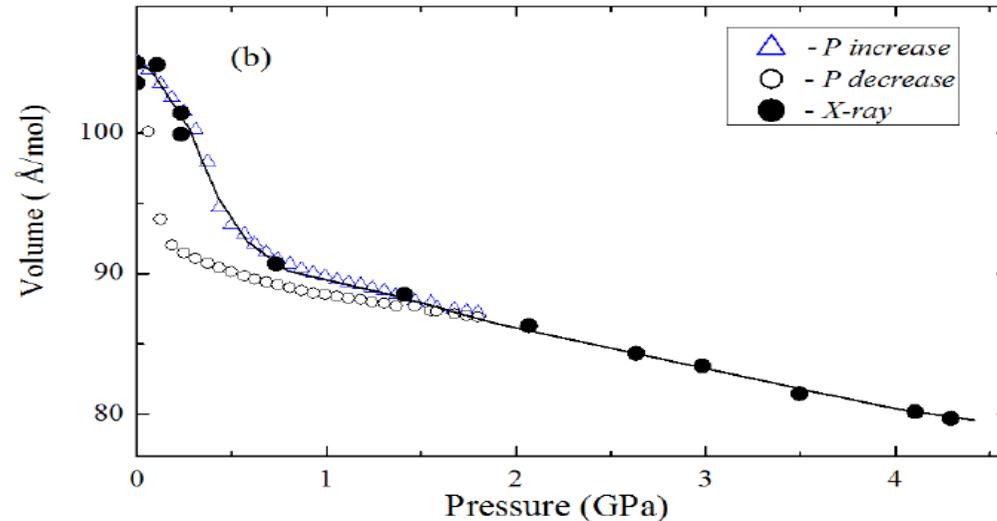


Сравнение теории и экспериментальных данных об удельном объеме

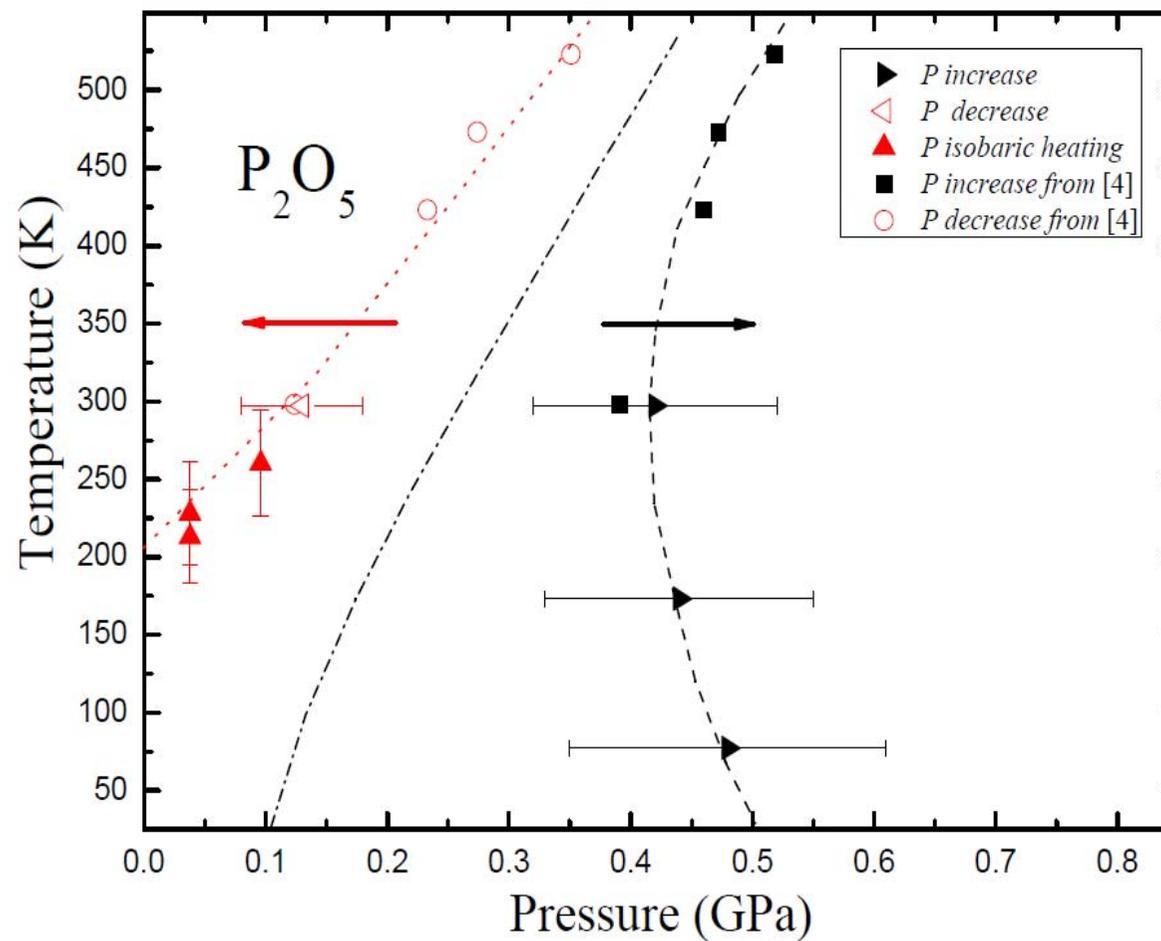
- ▶ Экспериментальная кривая не совпадает с предсказанной для $h\text{-P}_2\text{O}_5$



- ▶ Результаты ультразвукового исследования хорошо коррелируют с данными рентгеновской дифракции



Фазовая диаграмма h-P₂O₅



Заключение

- ▶ Ультразвуковым методом исследованы упругие характеристики молекулярной фазы h - P_2O_5 и ее модификации высокого давления в области давлений до 1,8 ГПа в интервале температур 77-295К.
- ▶ Молекулярная метастабильная h -фаза имеет очень малые значения модулей ($B \approx 12$ ГПа; $G \approx 5$ ГПа; $B'_p \approx 5.5$; $G'_p \approx 4.5$). Молекулярная фаза h' - P_2O_5 фаза имеет высокие значения барических производных модулей $B'_p \approx 10-12$; $G'_p \approx 2-2.5$. Молекулярные модификации неудовлетворительно описываются DFT расчетами
- ▶ Фазовый переход h - h' сопровождается заметной объемной аномалией 8% и большими скачками модулей (на 25% и 35%).

