

УДК 535.361

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНИДОВ АММОНИЯ

В. С. Горелик, Л. В. Кольцова

В работе впервые представлены спектры комбинационного рассеяния света смешанных кристаллов галогенидов аммония типа $NH_4Cl_xBr_{1-x}$. Установлен одномодовый характер колебательных спектров.

Кристаллы семейства галогенидов аммония являются одними из простейших по структуре квазимолекулярных кристаллов, в которых присутствует ион аммония.

При комнатной температуре в кристаллах галогенидов аммония происходит разупорядочение ионов аммония между двумя возможными ориентациями, поэтому в спектрах комбинационного рассеяния (КР) вместо резких, хорошо отделенных друг от друга линий наблюдается ряд диффузных, налагающихся друг на друга полос [1 – 4]. Спектры КР смешанных кристаллов галогенидов аммония типа $NH_4Cl_xBr_{1-x}$ до сих пор не изучались. В таких кристаллах возникает дополнительный фактор разупорядочения, связанный с присутствием двух типов галогена в кристаллической решетке. В данной работе была поставлена задача исследовать спектры КР в разупорядоченной фазе смешанных кристаллов $NH_4Cl_xBr_{1-x}$ и провести сравнение их со спектрами чистых кристаллов хлористого и бромистого аммония.

Спектры КР возбуждались твердотельным лазером ЛТН-402А (с длиной волны излучения 532,1 нм и средней мощностью 150 мВт). Регистрация спектров КР проводилась с помощью спектрометра ДФС-52 с дифракционными решетками 1200 штр/мм для зеленой области спектра. Спектральная ширина щели при этом составила 2 см⁻¹.

В экспериментах осуществлялась 90-градусная геометрия рассеяния. Спектры КР регистрировались ФЭУ-79 и проходили дальнейшую обработку на компьютере.

Смешанные монокристаллы $NH_4Cl_xBr_{1-x}$ были получены выращиванием из насыщенного водного раствора галогенидов аммония и представляли собой кубические призмы с размером ребра 5 – 7 мм.

В результате выполненных измерений были получены спектры КР ряда смешанных галогенидов аммония $NH_4Cl_xBr_{1-x}$ в разупорядоченной фазе при различных концентрациях хлора x : 0,3, 0,5 и 0,8. Частоты колебаний смешанных галогенидов аммония представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Частоты колебаний галогенидов аммония.

ν_L – частота либрационной моды; ν_5, ν'_5 – частоты трансляционных мод; ν_2, ν_4 – частоты внутренних колебаний

Тип колебания	NH_4Cl	$NH_4Cl_{0,8}Br_{0,2}$	$NH_4Cl_{0,5}Br_{0,5}$	$NH_4Cl_{0,3}Br_{0,7}$	NH_4Br [1]
ν_5	140	138	136	135	–
ν'_5	168	170	–	164	–
$\nu_4 - \nu_L$	1065	1080	1080	1092	–
$\nu_2 - \nu_L$	1331	1333	1338	1342	–
ν_4	1410	1410	1410	1410	1400
ν_2	1720	1720	1715	1715	1710
$\nu_4 + \nu_L$	1770	1770	1760	1770	1725
$\nu_2 + \nu_L$	2005	2010	2005	2010	1960

На рис. 1 приведен спектр стоксовых и антистоксовых компонент КР в области фундаментального решеточного оптического колебания, соответствующего трансляции аммония относительно галогенов. В этой области спектра КР исследуемых монокристаллов наблюдается присутствие двух компонент ν_5 и ν'_5 , частота которых зависит от параметра x . Как видно из рис. 1, вторая компонента (ν'_5) с уменьшением параметра x изменяет свою интенсивность, становясь при $x = 0$ практически незаметной при комнатной температуре. При переходе от чистых кристаллов к смешанным число комбинационных спутников не изменяется. Это соответствует одномодовому характеру колебательных спектров исследуемых смешанных кристаллов. Кривая, представленная на рис. 2 пунктиром, иллюстрирует зависимость частоты ν_5 от концентрации хлора x .

На рис. 3 показаны спектры ряда галогенидов аммония $NH_4Cl_xBr_{1-x}$ в области фундаментальных колебаний ν_2 и ν_4 , соответствующих внутренним осцилляциям иона аммония. При этом частота ν_2 соответствует двукратно вырожденному колебанию типа E , а частота ν_4 – полярному, трехкратно вырожденному колебанию типа F_2 . Для сравнения на рис. 3 внизу приведен спектр КР разупорядоченной фазы NH_4Br , взятый из

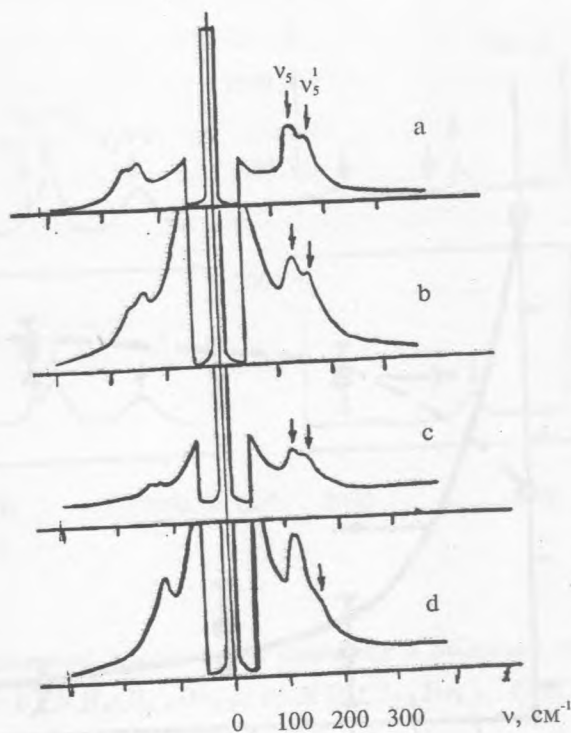


Рис. 1. Спектры КР кристаллов галогенидов аммония в области решеточных колебаний: а) NH_4Cl ; б) $\text{NH}_4\text{Cl}_{0,8}\text{Br}_{0,2}$; в) $\text{NH}_4\text{Cl}_{0,3}\text{Br}_{0,7}$; д) NH_4Br [1].

работы [1]. Интенсивность спектральной компоненты ν_4 практически не зависит от состава образца. Из сравнения значений интенсивности спектральной компоненты ν_2 при различных x (см. рис. 3) видно, что она возрастает с уменьшением параметра x . Этот факт отражен на графике, представленном на рис. 2 (сплошная кривая). Известно, что размеры иона брома больше, чем иона хлора. Поэтому можно полагать, что поляризуемость иона аммония, непосредственно связанная с интенсивностью КР, увеличивается с уменьшением параметра x . В связи с этим при переходе от хлора к бромю увеличивается интенсивность КР внутримолекулярного колебания ν_2 иона аммония. Характеристики колебаний ν_4 , ν_2 и ν_5 , наиболее интересных с точки зрения установления их зависимости от концентрации x , приведены в таблице 2.

Во всех спектрах КР изученного ряда галогенидов аммония наблюдаются широкие размытые максимумы составных суммарных тонов $\nu_2 + \nu_L$ и $\nu_4 + \nu_L$. Здесь ν_L – частота либрационной моды иона аммония. В спектрах КР присутствуют также диффузные

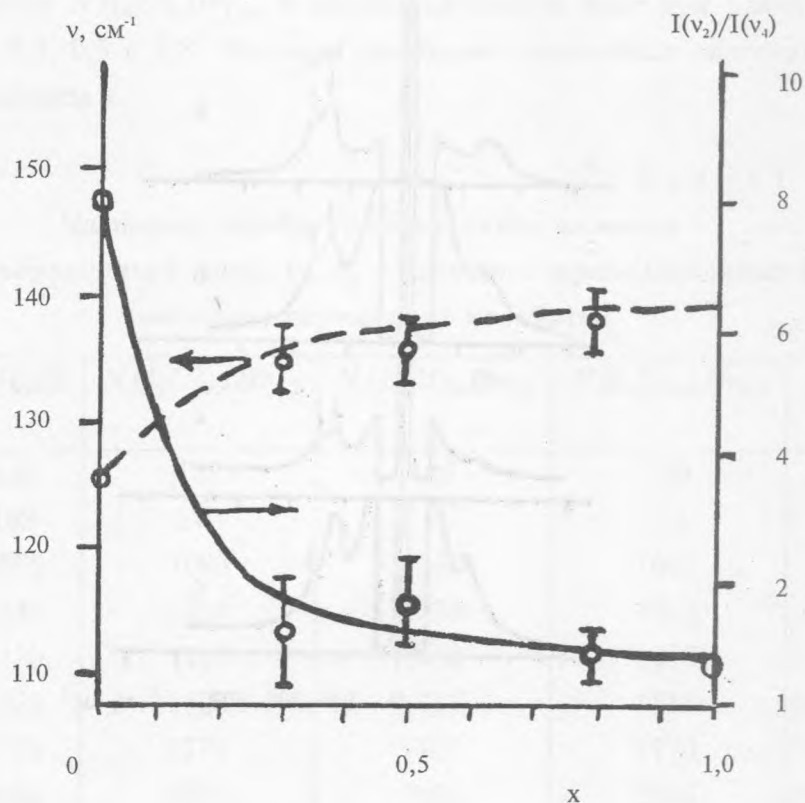


Рис. 2. Зависимость частоты решеточного колебания (слева) и отношение интенсивностей частот ν_2 и ν_4 (справа) от концентрации ионов хлора x в образцах кристаллов галогенидов аммония.

максимумы, интерпретированные нами как рассеяние на разностных частотах $\nu_2 - \nu_L$ и $\nu_4 - \nu_L$.

Как видно из рис. 3, контур полосы ν_4 имеет дублетную структуру, что можно объяснить проявлением поперечной и продольной компонент полярного фундаментального колебания (движение азота относительно водородного тетраэдра). Вследствие разупорядочения кристаллической структуры при комнатной температуре процессы КР происходят с нарушением закона сохранения импульса. Поэтому в наблюдаемых спектрах КР должна проявиться плотность состояния колебательных экситонов. Таким образом, можно считать, что наблюдаемый контур в области ν_4 характеризует плотность состояний соответствующих колебательных экситонов во всей зоне Бриллюэна. Для

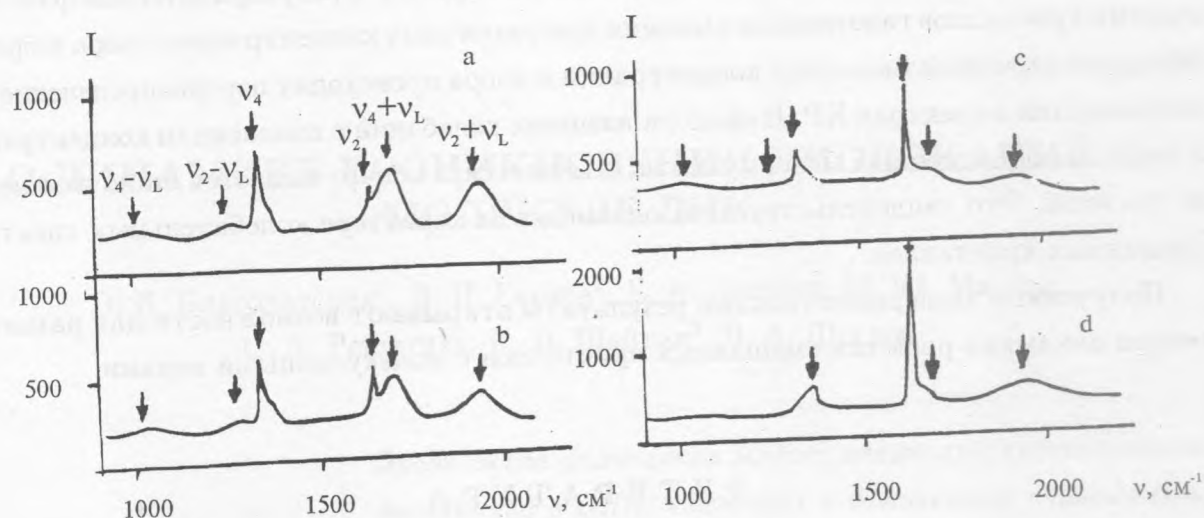


Рис. 3. Спектры КР кристаллов галогенидов аммония в области внутримолекулярных колебаний ν_2 и ν_4 : а) NH_4Cl ; б) $NH_4Cl_{0,8}Br_{0,2}$; в) $NH_4Cl_{0,5}Br_{0,5}$; д) NH_4Br [1].

сравнения наблюдаемого распределения в спектре КР с теорией необходимо проведение расчетов вида соответствующих экситонных зон и плотности экситонных состояний.

Т а б л и ц а 2

Характеристики колебаний ν_2 , ν_4 и ν_5 галогенидов аммония¹

Вещество	ν_5 , см ⁻¹	δ , см ⁻¹	I_0 , отн. ед.	ν_4 , см ⁻¹	δ , см ⁻¹	I_0 , отн. ед.	ν_2 , см ⁻¹	δ , см ⁻¹	I_0 , отн. ед.	I_0/δ
NH_4Cl	140	30	57	1410	15	100	1720	15	66	4
$NH_4Cl_{0,8}Br_{0,2}$	138	50	98	1410	15	100	1720	10	92	9
$NH_4Cl_{0,5}Br_{0,5}$	136	100	77	1410	20	100	1715	10	162	16
$NH_4Cl_{0,3}Br_{0,7}$	135	100	41	1410	20	100	1715	10	120	12
NH_4Br [1]	—	—	—	1400	25	100	1710	18	800	44

¹ δ – полуширина линии КР; I_0 – пиковая интенсивность; пиковая интенсивность линии ν_4 принята за 100 отн.ед.

Таким образом, в данной работе получены спектры КР в разупорядоченной фазе смешанных кристаллов галогенидов аммония при различных концентрациях хлора и брома. Обнаружено, что с изменением концентрации x хлора происходит перераспределение интенсивностей в спектрах КР. В области внешних колебаний с изменением концентрации x число комбинационных максимумов не изменяется, а обнаруживается лишь изменение их частоты. Это свидетельствует об одномодовом характере колебательных спектров смешанных кристаллов.

Полученные экспериментальные результаты открывают возможности для развития теории динамики решетки смешанных кристаллов с молекулярными ионами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Горелик В. С. Труды ФИАН, **132**, 15 (1982).
- [2] Hervey K. V., McQuacke N. R. J. Chem. Phys., **55**, 4390 (1971).
- [3] Wang C. H., Wright R. B. J. Chem. Phys., **56**, 2124 (1972).
- [4] Wang C. H., Wright R. B. J. Chem. Phys., **58**, 1411 (1973).

Поступила в редакцию 15 декабря 1995 г.