

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИК ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ

Е. К. Галанов

Исследована температурная зависимость однофононных и двухфононных полос поглощения кристаллов NH_4Br , NaClO_3 , KHF_2 при температурах $300 \pm 5^\circ \text{K}$. Получено соотношение, связывающее полуширины однофононных и двухфононных полос регулярных кристаллов в случае ангармонизма третьего порядка. Экспериментальные и теоретические результаты сопоставлены на примере кристаллов NH_4Br , NaClO_3 , KHF_2 .

1. При исследовании таких явлений в кристаллах, как температурные фазовые переходы, релаксация кристалла, возбужденного квантом ИК диапазона, равновесия кристалла и внешнего излучения и др., необходимо знать, каким образом кристалл, поглотив фотон частоты ω , приходит через некоторый промежуток времени в равновесное состояние. Если в кристалле возбуждено одно из колебательных состояний (фонон частоты ω), то способность кристалла приходить в равновесное состояние определяется взаимодействием фонона ω с другими фононами или другими квазичастицами.

Эти взаимодействия существенно влияют на ширины колебательных полос и их температурную зависимость.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы на основании экспериментальных исследований получить значения полуширин полос однофононных и двухфононных колебаний регулярных кристаллов при разных температурах и сопоставить экспериментальные данные с выводами теории.

Экспериментальные исследования колебательных спектров кристаллов NH_4Br , NaClO_3 , NaHF_2 проводились на прессованных образцах ($\text{KBr} +$ исследуемый кристалл), а также на образцах монокристаллов NH_4Br и NaClO_3 . Спектры записаны на спектрофотометре Hilger H-800.

2. Рассмотрим связь между полуширинами полос однофононных и двухфононных колебаний. Теоретический анализ ширин полос обертонов и комбинационных тонов для случая примесных кристаллов (в основном щелочно-галогидных кристаллов с одноатомными примесями) дан в работах [1-8]. В них на основании метода запаздывающих двух временных функций Грина [9-14] получены соотношения, показывающие, что полуширины полос обертонов и комбинационных тонов определяются суммой ширин полос составляющих колебаний (в случае ангармонизма как третьего, так и четвертого порядка [7, 15]). Экспериментальные результаты подтверждают такую зависимость (при не очень низких температурах) [7, 10]. Спектры поглощения этих примесных кристаллов в области нормальных колебаний и комбинационных тонов характеристичны, т. е. представляют собой набор изолированных одиночных полос.

В случае регулярных кристаллов колебательный спектр существенно сложнее (особенно у кристаллов с несколькими формульными единицами в элементарной ячейке). В то же время эти спектры интересны в том отно-

шении, что они определяются колебаниями, разнообразными по типу симметрии, и, следовательно, полосы этих колебаний имеют существенно разные ширины.

Анализ полуширин полос комбинационных тонов регулярных кристаллов на основании методов, развитых в работах [9-13], показывает, что полуширины определяются выражением (в случае ангармонизма третьего порядка во втором приближении теории возмущения)

$$\Gamma_{k_j k_{j_1}}^{\pm}(\omega) = \frac{\pi}{2\hbar} \sum_{k_p = k_j, k_{j_1}, k_{2j_2}, k_{3j_3}} \sum |V_{-k_p, k_{2j_2}, k_{3j_3}}|^2 \{ (1 + n_{k_{2j_2}} + n_{k_{3j_3}}) \times \\ \times \delta(\omega \pm \omega_{k_p} - \omega_{k_{2j_2}} - \omega_{k_{3j_3}}) + 2(n_{k_{2j_2}} + n_{k_{3j_3}}) \delta(\omega \pm \omega_{k_p} + \omega_{k_{2j_2}} - \omega_{k_{3j_3}}) \}, \quad (1)$$

где $n_{k_j} = (\exp(\hbar \omega_{k_j}/kT) - 1)^{-1}$.

Поскольку для регулярных кристаллов дисперсией колебательных ветвей внутренних решеточных колебаний можно пренебречь по сравнению с шириной этих колебательных полос [16], выражение (1) упрощается и приводится к виду

$$\Gamma_{k_j k_{j_1}}^{\pm}(\omega) = \Gamma_{k_j}(\omega) + \Gamma_{k_{j_1}}(\omega), \quad (2)$$

где $\Gamma_{k_j}(\omega)$ и $\Gamma_{k_{j_1}}(\omega)$ — ширины полос нормальных колебаний ω_{k_j} и $\omega_{k_{j_1}}$.

Таким образом, как и в случае примесных кристаллов, ширины полос комбинационных тонов регулярных кристаллов равны сумме ширин составляющих нормальных колебаний [при условии малой дисперсии ветвей $\omega(\mathbf{k})$ этих нормальных колебаний].

3. Для того чтобы достаточно корректно сопоставить теоретические выводы с результатами экспериментальных исследований температурных изменений полуширин колебательных полос, необходимо провести анализ типов симметрии и структуры рассматриваемых полос.

Рассмотрим типы колебаний кристаллов NH_4Br , NaClO_3 , KNH_2 . Эти кристаллы при температуре 300°K имеют симметрию O_h^1 , T^4 , D_{4h}^{12} соответственно [17]. Нормальные колебания, преобразующиеся по представлениям пространственных групп исследуемых кристаллов, определяются соотношением

$$n_i^k = \sum_{t_\alpha r_\alpha \in G} \frac{1}{h} \chi(t_\alpha r_\alpha) \chi_i^k(t_\alpha r_\alpha) \quad (3)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор, h — число операций симметрии в группе, χ_i^k — характер неприводимого представления пространственной группы, $t_\alpha r_\alpha$ — элементы симметрии группы G .

Для волнового вектора $\mathbf{k} = 0$ в представлении $\Gamma_i^{k=0}$ трансляции соответствует единичная матрица. Характеры неприводимых представлений пространственной группы $\chi_i^{k=0}(t_\alpha r_\alpha)$ совпадают с характерами неприводимых представлений соответствующей точечной группы $\chi_i(r)$. Для характеров приводимых представлений $\chi(t_\alpha r_\alpha)$ такого равенства нет. Число колебаний с $\mathbf{k} = 0$ находится из соотношения

$$n_i = \sum_{\substack{r \in G_1 \\ t_\alpha r_\alpha \in G}} \frac{1}{h} \chi(t_\alpha r_\alpha) \chi_i(r)$$

(G_1 — точечная группа, соответствующая пространственной группе G для $\mathbf{k} = 0$). Операции симметрии пространственных групп G можно найти в работах [18, 19]. Нами определены для кристаллов NH_4Br (а), NaClO_3 (б) и KNH_2 (в) при $T = 300^\circ \text{K}$ нормальные колебания с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$, которые распределены по типам симметрии следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \Gamma &= A_1 + E + E_1 + 4F_2 \quad (а), \\ \Gamma &= 5A + 5E + 15F \quad (б), \\ \Gamma &= 2A_{1g} + A_{2g} + 2B_{1g} + B_{2g} + 6E_g + A_{4u} + 6A_{2u} + B_{1u} + 2B_{2u} + 10E_u \quad (в). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

При изучении полуширин полос нормальных колебаний кристаллов NH_4Br , NaClO_3 и KHF_2 были выбраны прежде всего изолированные полосы, не представляющие собой набор полос нормальных колебаний, имеющих близкие значения частот.

В настоящей работе исследованы полосы, расположенные в областях спектра соответствующих следующим полосам свободных ионов:

$$\begin{aligned} \text{NH}_4^+ [\nu_3(F_2) = 3140 \text{ см}^{-1} \text{ и } \nu_4(F_2) = 1400 \text{ см}^{-1}], \\ \text{ClO}_3^- [\nu_2(A_1) = 620 \text{ см}^{-1} \text{ и } \nu_4(E) = 490 \text{ см}^{-1}], \text{HF}_2^-, \\ [\nu_2(E) = 1232 \text{ см}^{-1} \text{ и } \nu_3(A_1) = 1530 \text{ см}^{-1}]. \end{aligned}$$

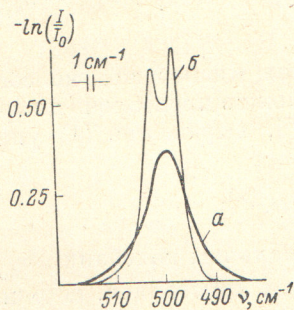


Рис. 1. Поглощение кристалла NaClO_3 в области полосы ω_4 .

a — 300, b — 77° К; концентрация $C = 3.55 \cdot 10^3$ г (NaClO_3)/см³ (KBr) толщина образца 0.06 см.

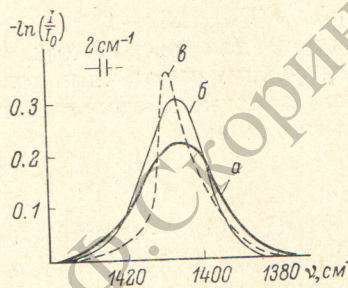


Рис. 2. Поглощение кристалла NH_4Br в области полосы ω_4 .

a — 300, b — 77, c — 5° К концентрация $C = 2.2 \cdot 10^{-3}$ г (NH_4Br)/см³ (KBr) толщина образца 0.055 см.

Кристаллы NH_4Br (O_h^1) с одной и NaClO_3 (T^4), KHF_2 (D_{3h}^{18}) с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке в отмеченных областях спектра будут иметь колебания следующих типов симметрии:

$$\left. \begin{aligned} F_2 - 3140 \text{ см}^{-1}, F_2 - 1400 \text{ см}^{-1} (a), \\ (A + F) - 620 \text{ см}^{-1}, (2F + E) - 490 \text{ см}^{-1} (b), \\ (E_g + E_u) - 1530 \text{ см}^{-1}, (B_{1g} + E_g + A_{2u} + B_{2u} + E_u + A_{1g}) - 1232 \text{ см}^{-1} (c). \end{aligned} \right\} (5)$$

В ИК спектре активными колебаниями являются $F_2(\text{NH}_4\text{Br})$,

$$F(\text{NaClO}_3), A_{2u} \text{ и } E_u(\text{KHF}_2).$$

Температурное исследование полуширин этих полос нормальных колебаний затруднено наблюдаемым расщеплением при низких температурах. Это расщепление может быть обусловлено прежде всего тем, что в спектрах кристаллов с несколькими формульными единицами в элементарной ячейке в областях нормальных колебаний групп XY_4 , XY_3 , XY_2 содержатся несколько близко расположенных полос (5). При охлаждении происходит уменьшение полуширин полос и они разрешаются (рис. 1). Этим фактом, по-видимому, обусловлено, например, расщепление полосы 490 см⁻¹ кристалла NaClO_3 на две компоненты [в области 490 см⁻¹ кристалл имеет колебания $(2F + E)$, из которых два трижды вырожденных колебания F активны в ИК спектре].

Другой фактор, который может приводить к расщеплению колебательных полос, — фазовые переходы, характеризуемые понижением симметрии кристалла при уменьшении температуры. Симметрия кристалла NH_4Br

изменяется следующим образом при фазовых переходах $O_h^5 \xrightleftharpoons{138^\circ \text{C}} O_h^1 \xrightleftharpoons{-39^\circ \text{C}} D_{4h}^7 [17]$. Для NaClO_3 и KHF_2 в литературе, по-видимому, не представлены данные по симметрии этих кристаллов при низких температурах. Перечисленные факторы, приводящие к расщеплению и искажению контура полос, затрудняют определение температурной зависимости полуширины поло-

и ограничивают эту область практически температурами 300—77° К (рис. 1). Одной из наиболее удобных для температурных исследований является полоса 1400 см⁻¹ кристалла NH₄—Br (рис. 2).

Все исследованные полосы кристаллов обусловлены внутренними решеточными колебаниями $\omega_{\text{внутр}}$. Уширение этих полос в рамках ангармонизма третьего и четвертого порядка во втором приближении теории возмущения определяется распадными процессами (типа $\omega = \omega_1 \pm \omega_2$, $\omega = \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$). При этом поскольку частоты внешних решеточных колебаний $\omega_{\text{внеш}}$, на которые может распадаться фотон внутренних решеточных колебаний, малы (менее 200 см⁻¹ [20, 21]), то одним из вновь образованных фононов должен быть фотон внутреннего решеточного колебания $\omega_{\text{внутр}}$, имеющего высокую частоту. Распад фотона внутреннего решеточного колебания $\omega_{\text{внутр}}$ на фотон только внешних решеточных колебаний $\omega_{\text{внеш}}$ в кристаллах типа NH₄Br, NaClO₃, KHF₂ в этом приближении невозможен. Для кристалла NH₄Br подобный распадный механизм невозможен и в более высоких приближениях ангармонизма.

В рамках ангармонизма третьего порядка при распаде фотона $\omega_{\text{внутр}}$ на фотон, одним из которых является $\omega_{\text{внеш}} = 200$ или 100 см⁻¹, распадные процессы, определяемые $\delta(\omega - \omega_{k_1 j_1} - \omega_{k_2 j_2})$, должны обуславливать изменение полуширины полос внутренних решеточных колебаний при изменении температур от 300 до 80° К соответственно в 1.7 ÷ 1.8 или 2 ÷ 2.2 раза. Для другого распадного механизма $\delta(\omega - \omega_{k_1 j_1} + \omega_{k_2 j_2})$ эти величины изменения полуширин равны соответственно 15 ÷ 20 и 8 ÷ 9. Как следует из рис. 3, первый из двух рассматриваемых распадных механизмов наиболее соответствует экспериментально наблюдаемым изменениям полуширин колебательных полос.

В случае ангармонизма четвертого порядка уширение полос может быть обусловлено как распадными процессами, так и модуляционными (рассеяние фотона одного внутреннего решеточного колебания на другом) [2, 7]. Последние для $\omega_{\text{внеш}} = 200$ и 100 см⁻¹ должны обуславливать уменьшение полуширины полос в 3.5 и 6 раз соответственно при переходе от $T = 300$ к $T = 80^\circ$ К, что значительно превышает наблюдаемые изменения (рис. 3).

Следует отметить, что в регулярных кристаллах, содержащих комплексные ионы, определение температурной зависимости полуширин полос внутренних решеточных колебаний возможно в узком диапазоне температур за редким исключением некоторых полос симметричных колебаний [22]. Это ограничение вызвано дисперсией $\omega_j(\mathbf{k})$, наличием нескольких формульных единиц в элементарной ячейке, фазовыми переходами и т. д. В этой связи при подобного рода исследованиях особенно перспективными можно считать примесные кристаллы, содержащие комплексные ионы, у которых большинство явлений, приводящих к расщеплению и искажению контура полос, отсутствует.

4. Исследование комбинационных тонов кристаллов NH₄Br, NaClO₃ и KHF₂ проведено на полосах, которые являются составными тонами рассмотренных выше нормальных колебаний. Проведенный нами анализ

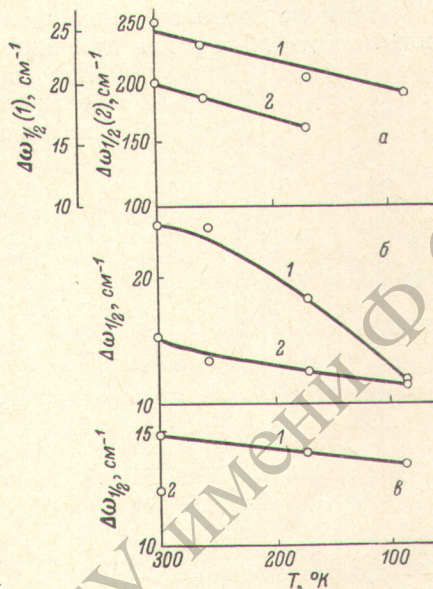


Рис. 3. Полуширины полос нормальных колебаний.

а — кристалла NH₄Br в области $\omega_3 = 3140$ (2) и $\omega_4 = 1400$ см⁻¹ (1), б — кристалла KHF₂ в области $\omega_2 = 1230$ (1) и $\omega_3 = 1530$ см⁻¹ (2), в — кристалла NaClO₃ в области $\omega_2 = 620$ (1) и $\omega_4 = 490$ см⁻¹ (2).

показывает, что кристаллы NH_4Br (а), NaClO_3 (б) и KHF_2 (в) в областях спектра $4550, 1110, 2760 \text{ см}^{-1}$, где расположены полосы комбинационных тонов $[\nu_3(F_2) + \nu_4(F_2)]$, $[\nu_2(A) + \nu_4(E)]$ и $[\nu_4(E) + \nu_3(A_1)]$ свободных ионов NH_4^+ , ClO_3^- и HF_2^- соответственно имеют колебания следующих типов симметрии:

$$\begin{aligned} \Gamma &= A + E + F_1 + F_2 & (а), \\ \Gamma &= 2A + 3E + 8F & (б), \\ \Gamma &= 2(A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}) + 4(E_g + E_u) & (в). \end{aligned} \quad (6)$$

Наличие большого числа колебаний в узких спектральных областях комбинационных тонов приводит к тому, что расщепление соответствующих полос происходит при температурах еще более высоких, чем это имеет место в случае полос нормальных колебаний (рис. 1, 4). Необ-

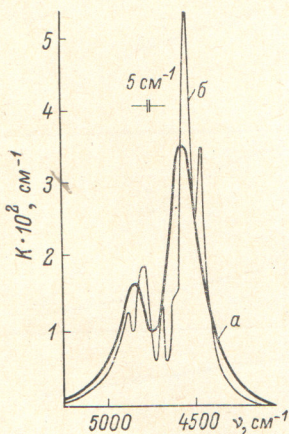


Рис. 4. Поглощение среза (001) кристалла NH_4Br в области полос комбинационных колебаний $(\omega_3 + \omega_2) = 4820$ и $(\omega_3 + \omega_4) = 4540 \text{ см}^{-1}$. а — 300° К , б — 77° К , при 300° К (а) и 77° К (б).

регулярных кристаллов определяются набором колебаний (5), (6) даже в случае кристаллов высокой симметрии типа NH_4Br , NaClO_3 , KHF_2 . Поэтому при определении полуширин полос комбинационных тонов необходимо, чтобы эти полуширины были существенно меньше энергетических расстояний между частотами набора колебаний, образующих исследуемую полосу.

Большое число полос в области комбинационных тонов при низких температурах (рис. 4) может быть связано также с проявлением колебаний типа $(\omega_{\text{внут.}} + \omega'_{\text{внут.}} \pm \omega_{\text{внеш.}})$, интенсивность которых в ИК спектре сопоставима с интенсивностью слабых полос $(\omega_{\text{внут.}} + \omega'_{\text{внут.}})$.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что в случае регулярных кристаллов типа NH_4Br , NaClO_3 , KHF_2 удается проследить связь полуширин полос нормальных колебаний и комбинационных тонов при достаточно высоких температурах (рис. 1, 3, 4). При этих температурах установлено (см. таблицу), что для всех рассмотренных кристаллов полуширины полос комбинационных тонов равны сумме полуширин полос нормальных колебаний, составляющих эти комбинационные тона.

Эта закономерность находится в соответствии с соотношением (2), полученным для случая полос внутренних решеточных колебаний кристаллов с комплексными ионами.

В заключение выражаю благодарность Л. Ф. Николаеву и В. К. Захарову за обсуждение результатов работы и ряд полезных критических замечаний.

Полуширины полос нормальных колебаний и комбинационных тонов при $T = 300^\circ \text{ К}$

Кристаллы	$\omega, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\omega_{1/2}, \text{ см}^{-1}$
NH_4Br	$\omega_3 = 3140$	209
	$\omega_4 = 1400$	25
	$\omega_3 + \omega_4$	221
NaClO_3	$\omega_2 = 620$	15
	$\omega_4 = 490$	10
	$\omega_2 + \omega_4$	26
KHF_2	$\omega_2 = 1231$	15
	$\omega_3 = 1530$	25
	$\omega_2 + \omega_3$	42

ходимо отметить, что как полосы комбинационных тонов, так и некоторые полосы в области нормальных внутренних решеточных колебаний (5), (6) даже

Литература

- [1] R. J. Elliott. Proc. Roy. Soc., *A289*, 1, 1965.
- [2] М. А. Иванов, А. Б. Квашнина, М. А. Кривоглаз. ФТТ, *7*, 2047, 1965.
- [3] М. А. Иванов, М. А. Кривоглаз, Д. Н. Мирлин, И. И. Решина. ФТТ, *8* 193, 1966.
- [4] A. A. Maradudin. Solid. Stat. phys., *19*, 60, 1966.
- [5] И. П. Ипатов, А. А. Клочихин. ЖЭТФ, *50*, 1603, 1966.
- [6] В. Г. Ковальчук. УФЖ, *13*, 438, 1968.
- [7] А. А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Изд. «Мир», М., 1968.
- [8] А. А. Клочихин, Т. И. Максимова, А. И. Стеханов. ФТТ, *10*, 3312, 1968.
- [9] А. Н. Зубарев. Усп. физ. наук, *71*, 1960.
- [10] A. A. Maradudin, R. F. Wallis. Phys. Rev., *123*, 777, 1961.
- [11] В. Н. Кашеев, М. А. Кривоглаз. ФТТ, *3*, 1528, 1961.
- [12] В. Н. Кашеев. ФТТ, *5*, 1358, 1963.
- [13] R. Wenner. Phys. Stat. Sol., *15*, 725, 1966.
- [14] Р. В. Валлис, И. П. Ипатова, А. А. Марадудин. ФТТ, *8*, 1065, 1966.
- [15] М. А. Кривоглаз, И. П. Пинкевич. Опт. и спектр., *23*, 571, 1967.
- [16] Е. К. Галанов, И. А. Бродский. ФТТ, *10*, 3392, 1968.
- [17] Б. Ф. Ормонт. Структура неорганических веществ. ГИТТЛ, М., 1950.
- [18] Г. Я. Любарский. Теория групп и ее применение в квантовой механике. Изд. «Наука», М., 1967.
- [19] О. В. Ковалев. Неприводимые представления пространственных групп. Изд. АН УССР, Киев, 1961.
- [20] V. S. Gorelik, G. V. Peregulov, V. S. Rjasanov, M. M. Sushinski. Proc. Sympos. Mod. Optics, N. Y., 1967, Brooklyn N. Y., Polytechn. Press., 349, 1967.
- [21] C. H. Perry, R. P. Lowndes. J. Chem. Phys., *51*, 3648, 1969.
- [22] K. Park. Phys. Lett., *22*, 3941, 1966; *25A*, 490, 1967.

Поступило в Редакцию 4 октября 1972 г.