

МНОГОФОНОННЫЕ ЛИБРАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ИОНА АММОНИЯ В КРИСТАЛЛЕ NH_4Cl

М. В. Белоусов, Д. Б. Малышев, В. П. Смирнов

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в области частот второго, третьего и четвертого обертонов либраций иона аммония в кристалле NH_4Cl - δ . Впервые обнаружен локальный либрационный бифонон, связанный на «перевернутом» ионе NH_4^+ . По экспериментальным данным восстановлен вращательный потенциал и определены высота барьера и энергия переворота иона NH_4^+ .

Кристаллы галогенидов аммония служат классическими модельными объектами изучения изинговских фазовых переходов порядок—беспорядок [1]. Беспорядок в этих кристаллах обусловлен ориентационным разупорядочением ионов NH_4^+ (переворотом псевдоспинов). Вращательный потенциал и частоты либраций NH_4^+ в галогенидах аммония изучались многими авторами [2-4]. Используемые в этих работах приближения исходили из предположения о малости амплитуд либраций и не позволяли рассматривать уровни с энергиями, близкими к высоте барьера, а также уровни, соответствующие либрациям «перевернутого» иона.

В настоящей работе впервые экспериментально обнаружены переходы, соответствующие четвертому обертому либраций NH_4^+ в упорядоченной конфигурации и второму обертому либраций «перевернутого» иона NH_4^+ . Эти данные позволили нам восстановить полный вращательный потенциал и определить высоту барьера, а также энергию переворота иона NH_4^+ в кристалле NH_4Cl - δ .

Экспериментально исследовались спектры КРС либрационных переходов в кристалле NH_4Cl - δ (T_d^1). Согласно правилам отбора, фундаментальное либрационное колебание (F_1) оптически не активно. Второму обертому соответствуют три ($A_1 + E + F_2$), а третьему один (F_2) — оптически активный переход. Уровни четвертого обертона находятся, как показали наши измерения, вблизи барьера и их классификация по неприводимым представлениям группы T_d^1 некорректна.

Спектры КРС возбуждались аргоновым лазером ($\lambda_0 = 488.0$ нм, мощность на образце до 0.3 Вт) и регистрировались спектрометром U-1000 (Jobin—Yvon) со спектральным разрешением 3 см^{-1} . Образцы охлаждались в вакуумном криостате ROK-300 (Leypold—Heraeus).

На рис. 1 представлены спектры, измеренные при $T = 15$ К в области частот второго, третьего и четвертого обертонов либраций. В E - и F_2 -спектрах вторым обертонам соответствуют широкие двухфононные полосы [5, 6] с четко выраженными границами на частотах 737 — 848 и 745 — 810 см^{-1} соответственно. В A_1 -спектре двухфононная полоса очень слаба и основная интенсивность A_1 -переходов сосредоточена в узкой линии с максимумом на 727 см^{-1} . Эта линия

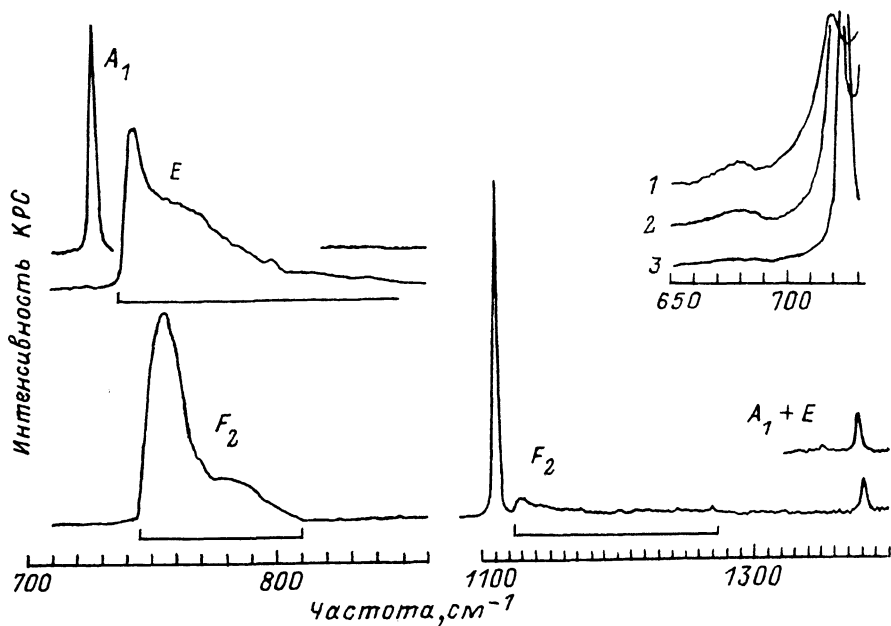


Рис. 1. Спектры КРС, измеренные в области обертонов либраций иона NH_4^+ в кристалле NH_4Cl при 15 К.

Отрезками указаны зоны многофононных переходов. На вставке — температурная зависимость A_1 -спектра в области линии локального бифона. $T = 180$ (1), 130 (2), 90 К (3).

соответствует либрационному бифону, т. е. связанному состоянию двух либрационных фононов [6, 7].

В области частот третьего обертона наблюдается узкая линия F_2 -симметрии на частоте 1110 см^{-1} , принадлежащая связанному состоянию трех либрационных фононов, и широкая слабая полоса трехфононных переходов с границами 1123 — 1273 см^{-1} .

Четвертым обертонам соответствуют две слабые линии 1378 и 1381 см^{-1} . При повышении температуры эти линии смещаются в низкочастотную сторону на $\approx 5 \text{ см}^{-1}$, уширяются и исчезают при $T > 50 \text{ К}$.

При $T > 80 \text{ К}$ в спектре A_1 -симметрии возникает линия 680 см^{-1} (см. вставку на рис. 1), интенсивность которой растет с температурой как $\exp(-U_f/kT)$, где $U_f = 300 \pm 50 \text{ см}^{-1}$. Частота и температурное поведение этой линии позволяют приписать ее локальному бифону [8, 9], т. е. двухфононному возбуждению, локализованному на «перевернутом» ионе NH_4^+ .

Для расчета вращательного потенциала нам нужно знать частоты либрационных обертонов иона NH_4^+ , «изолированного» в решетке NH_4Cl , т. е. необходимо исключить эффекты резонансного взаимодействия либраций, приводящие к появлению в спектре обертонов многофононных переходов. В модели «внутримолекулярного» ангармонического взаимодействия фононов [8, 9], которая, как показано в [5, 6], правильно описывает либрационные переходы в NH_4Cl , частоты обертонов изолированного иона совпадают с частотами центров тяжести соответствующих обертонов переходов в кристалле. Их величины, найденные из эксперимента, приведены ниже вместе с расчетными частотами обертонов.

Расчет либрационных уровней энергии проводился путем численной диагонализации гамильтониана

$$\hat{H} = B\hat{J}^2 + V(\alpha, \beta, \gamma), \quad (1)$$

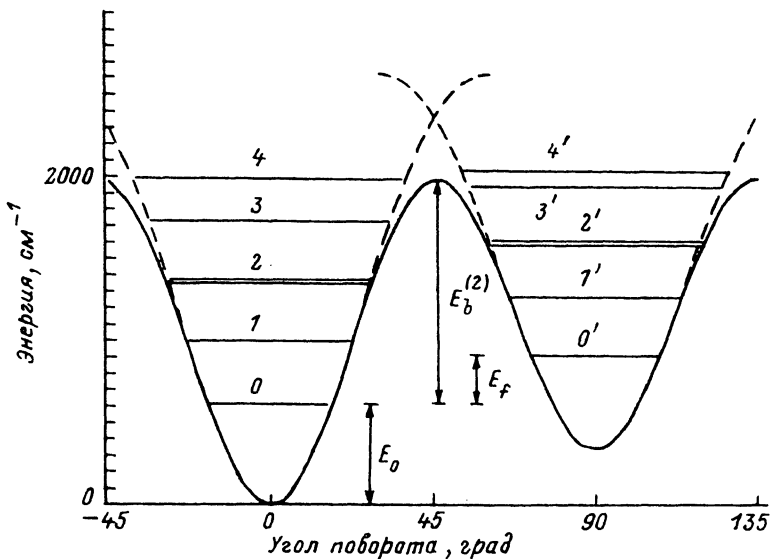


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии иона от угла поворота по осям симметрии C_2 (сплошная кривая) и C_3 (штриховые кривые).

где $B = 5.908 \text{ см}^{-1}$ — вращательная постоянная иона NH_4^+ ; \hat{J} — оператор полного углового момента [10]; $V(\alpha, \beta, \gamma)$ — вращательная потенциальная энергия; α, β, γ — углы Эйлера.

Расчет проводился на базе D -функций Вигнера [10], симметризованном по подгруппе G' группы прямого произведения $G = \bar{T}_d \times T_o$, содержащей только операции симметрии, оставляющие неизменными порядок осей системы координат. Для вращательного потенциала использовалось разложение в ряд по базисным функциям, преобразующимся по полносимметричному неприводимому представлению группы G' с $J \leq 6$

$$V(\alpha, \beta, \gamma) = C^{(3)}V^{(3)}(\alpha, \beta, \gamma) + C^{(4)}V^{(4)}(\alpha, \beta, \gamma) + C_1^{(6)}V_1^{(6)}(\alpha, \beta, \gamma) + C_2^{(6)}V_2^{(6)}(\alpha, \beta, \gamma). \quad (2)$$

Явный вид функций $V^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma)$ приведен в [4, 11].

В результате минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных и экспериментальных частот обертонов либраций был найден вращательный потенциал (2) для иона NH_4^+ в кристалле $\text{NH}_4\text{Cl}-\delta$ со следующими значениями коэффициентов: $C^{(3)} = 277.7$, $C^{(4)} = 1287.9$, $C_1^{(6)} = 518.4$, $C_2^{(6)} = 49.8 \text{ см}^{-1}$. При этом расчетные частоты обертонов равны

$$\begin{aligned} \nu_{01}(F_1) &= 389, & \nu_{02}(A_1) &= 742 (738), & \nu_{02}(E) &= 760 (765), \\ \nu_{02}(F_2) &= 765 (764), & \nu_{03}(F_2) &= 1120 (1120), \\ \nu_{04}(I) &= 1378 (1378), & \nu_{04}(II) &= 1382 (1381) \end{aligned}$$

в основной и

$$\nu_{0'1'}(F_1) = 361, \quad \nu_{0'2'}(A_1) = 680 (680), \quad \nu_{0'2'}(E) = 701,$$

$$\nu_{0,2}(F_2) = 707, \quad \nu_{0,3}(F_2) = 1031$$

во второй потенциальной яме (в скобках даны экспериментальные частоты центров тяжести обертоновых переходов).

Два сечения полученного потенциала представлены на рис. 2. Энергия основного состояния $E_0 = 608.5 \text{ см}^{-1}$. Высота барьера по оси $C_2 - E_b^{(2)} = 1345$, по оси $C_3 - E_b^{(3)} = 2016 \text{ см}^{-1}$. Расчетное значение $E_f = 288 \text{ см}^{-1}$ практически совпадает с энергией переориентации иона U_f , определенной по температурной зависимости интенсивности линии локального бифона.

Список литературы

- [1] Вакс В. Г., Зиненко В. И., Шнейдер В. Е. // УФН. 1982. Т. 141. С. 629.
- [2] Gutowsky H. S., Pake G. E., Bersohn R. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 643.
- [3] Garland C. W., Weiner B. B. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1609.
- [4] Huller A., Kane J. W. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 3599.
- [5] Белоусов М. В., Петриков В. Д. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34. С. 183.
- [6] Белоусов М. В., Малышев Д. Б., Петриков В. Д. // Сб. «Динамическая теория и физические свойства кристаллов» / Под ред. А. Н. Лазарева. СПб.: Наука, 1992.
- [7] Митин Т. В., Горелик В. Е. // ФТТ. 1980. Т. 24. № 11. С. 3276.
- [8] Агранович В. М., Лалов И. И. // УФН. 1985. Т. 146. С. 267.
- [9] Белоусов М. В. // Сб. «Экситоны» / Под ред. Э. И. Рашба и М. И. Стерджа. М.: Наука, 1985.
- [10] Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975.
- [11] Yamamoto T., Kataoka Y., Okada K. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 2701.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
22 июля 1992 г.