

ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ ОБЕРТОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИМЕСИ И ОСНОВНОЙ РЕШЕТКИ В КРИСТАЛЛЕ NH_4Cl

М. В. Белоусов, Д. Е. Погарев

Впервые экспериментально исследован случай, когда примесь, не приводящая к возникновению локального колебания в спектре первого порядка, вызывает появление резкой особенности в спектре двухфононных переходов. Обнаружено, что введение ионов $\text{N}^{15}\text{H}_4^+$ в кристалл $\text{N}^{14}\text{H}_4\text{Cl}$ приводит к возникновению узкого провала в полосе квазисвязанного двухфононного перехода $\omega_4 + \omega_4$.

Спектр составных переходов мелкого примесного центра определяется как резонансным взаимодействием колебаний примеси и основной решетки, так и ангармоническим взаимодействием колебаний. В работе [1] экспериментально обнаружено, что в случае частично делокали-

зованных колебаний примеси ангармонизм может приводить к их локализации и к появлению добавочной полосы локального колебания в спектре составных переходов. Как теоретически показано Аграновичем [2], сильный ангармонизм, вызывающий образование связанного двухфонового состояния (бифона), может привести к появлению в спектре второго порядка локального колебания и в том случае, когда в спектре первого порядка оно полностью делокализовано. Предварительные оценки показали, что такая ситуация, возможно, реализуется в колебательном спектре кристалла NH_4Cl с примесью ионов N^{15}H^+ .

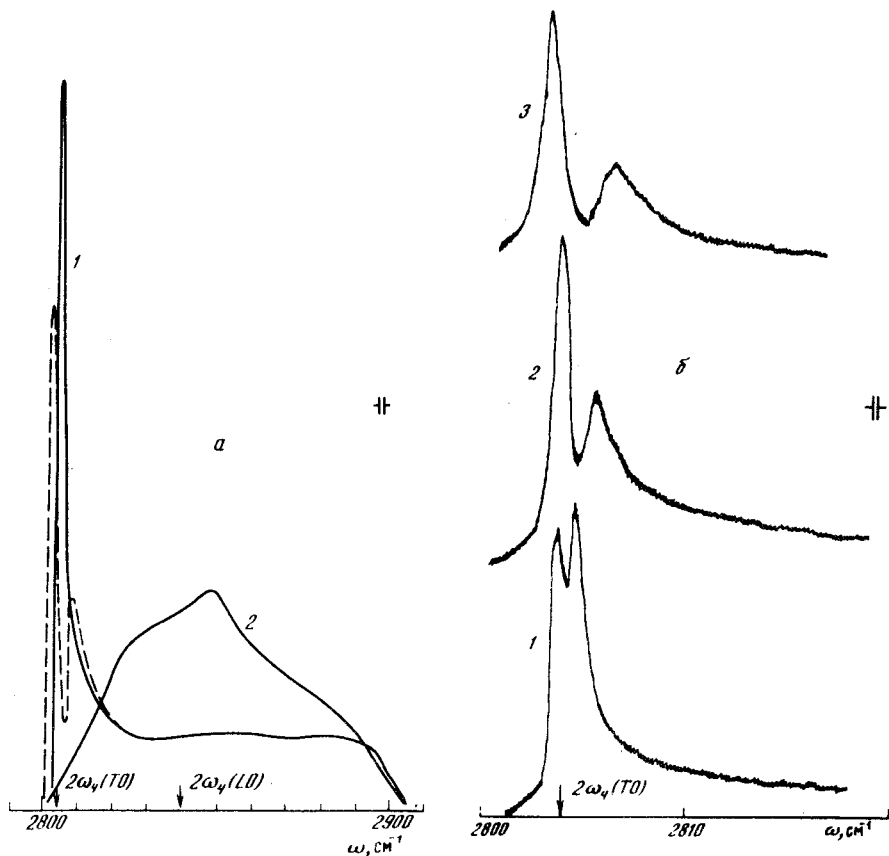
В данной работе сообщается об экспериментальном исследовании спектров комбинационного рассеяния света (КРС) колебания ω_4 и его обертона в естественных и изотопосмешанных кристаллах хлористого аммония (пространственная группа T_d^2 , одна формульная единица в элементарной ячейке). Для регистрации спектров КРС использовался двойной монохроматор с голографическими решетками Spex — Ramolog при спектральной ширине щели от 0,25 до 1 см^{-1} . Возбуждение осуществлялось излучением аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм и мощностью до 1 Вт. Все спектры исследовались при температуре образца $T \approx 80 \text{ К}$.

Спектры первого и второго порядка кристалла NH_4Cl довольно подробно изучены (см., например, [3, 4]). В области колебания ω_4 наблюдаются две узкие (с шириной не более 0,2 см^{-1}) линии, соответствующие TO (1402 см^{-1}) и LO (1420 см^{-1}) фононам. При введении в кристалл изотопически замещенных ионов $\text{N}^{15}\text{H}_4^+$ (до 10%) происходит незначительное уширение этих линий и их сдвиг в низкочастотную сторону, а также появление слабого сплошного спектра в области 1400 — 1450 см^{-1} , вызванного наличием примеси. Ширина индуцированного спектра соответствует ширине зоны колебания ω_4 в кристалле NH_4Cl . Дополнительным аргументом, подтверждающим значительную дисперсию колебания ω_4 , является ширина спектра его обертонового перехода, составляющая около 100 см^{-1} (см. ниже). Таким образом, ширина зоны колебания ω_4 равна 50 см^{-1} . Локальное колебание ω_4' ионов $\text{N}^{15}\text{H}_4^+$ не наблюдается, что объясняется малой величиной изотопического сдвига ($\Delta = -6 \text{ см}^{-1}$ [5]) по сравнению с шириной зоны, т.е. спектры кристалла $\text{N}_x^{15}\text{N}_{1-x}\text{H}_4\text{Cl}$ в области колебания ω_4 демонстрируют типично одномодовое поведение.

Рассмотрим теперь обертоновый переход $\omega_4 + \omega_4$. Вид спектров КРС в поляризациях, соответствующих A и F_2 неприводимым представлениям, совершенно различен (рис. а)¹⁾. В поляризации z (yz) $_y$ (F_2) наблюдается широкая полоса в интервале 2800 — 2900 см^{-1} . В спектре A симметрии на низкочастотном краю широкой полосы наблюдается резкий пик (2804 см^{-1}), который в работе [3] был интерпретирован как проявление бифона. Образование бифона происходит за счет ангармо-

¹⁾ В поляризации, соответствующей E неприводимому представлению, спектр практически отсутствует.

низма, который в случае изолированной молекулы приводит к ангармоническому сдвигу частот составных переходов. Различие спектров A и F_2 симметрии обусловлено разными правилами отбора для двухфононных переходов и различной величиной постоянных ангармонизма для разных типов колебаний.



Спектры КРС кристалла NH_4Cl в области двухфононных переходов $\omega_4 + \omega_4$ при $T = 80 \text{ K}$: $a - 1 - z(xx)y$ геометрия ($A + E$ симметрия), $2 - z(yz)y$ геометрия (F_2 симметрия). Сплошная линия для кристалла с естественным содержанием изотопа N^{15} , штриховая — $10\% \text{ N}^{15}$. $б - z(xx)y$ геометрия, спектральная ширина щели $0,25 \text{ см}^{-1}$: $1 - 0,37\%$, $2 - 2\%$, $3 - 5\%$ изотопа N^{15}

Согласно результатам теории [2] при отсутствии локального колебания в спектре первого порядка оно может отщепиться от зоны бифона, так как она должна быть существенно уже зоны основного перехода. В этом случае ниже полосы бифона должна наблюдаться дополнительная слабая линия, отстоящая от нее приблизительно на величину 2Δ .

Однако наблюдаемая экспериментально картина не укладывается в рамки рассмотренного в [2] случая. Введение изотопических ионов $\text{N}^{15}\text{H}_4^+$ не приводит к возникновению добавочной линии в спектре A симметрии, а вызывает появление на полосе бифона узкого провала, час-

тота которого почти равна удвоенной частоте $\omega_4(TO)$ (см. рисунок). При увеличении концентрации примесных ионов происходит смещение спектра в низкочастотную сторону, а провал практически остается на месте, существенно уширяясь. Измерения с предельно узкой спектральной шириной щели ($0,25 \text{ см}^{-1}$) показали, что даже естественное содержание изотопа N^{15} ($0,37\%$) приводит к появлению провала в самом максимуме полосы $2\omega_4$ (рис. б).

В настоящее время нельзя провести количественную оценку обнаруженного в данной работе эффекта влияния примеси на спектр второго порядка из-за отсутствия соответствующего теоретического рассмотрения. Однако, используя результаты, полученные Рашба [6] при рассмотрении вибронных спектров молекулярных кристаллов, можно предложить следующее качественное объяснение.

Прежде всего отметим, что пик 2804 см^{-1} , наблюдаемый в спектре чистого NH_4Cl лежит на краю зоны диссоциированных состояний, нижняя граница которой определяется удвоенной частотой TO колебания ($2\omega_4(TO) = 2804 \text{ см}^{-1}$). Низкочастотный край этой линии очень резкий, тогда как высокочастотный плавно переходит в сплошной спектр диссоциированных состояний. Все это свидетельствует о том, что в спектре A симметрии наблюдается не бифонон, а квазисвязанное состояние. Тогда можно ожидать, что введение ионов $N^{15}H_4^+$ (для $2\omega_4$ изотопический сдвиг равен -12 см^{-1}) приводит к образованию квазилокального квазисвязанного состояния примеси. Спектр такого состояния должен иметь еще более узкий пик с частотой, также лежащей на нижнем краю зоны. Появление узкого провала в спектре кристалла с примесью изотопа, по-видимому, связано с интерференцией резонансно совпадающих по частоте состояний чистого кристалла и примеси.

Ленинградский
Государственный Университет
им. А.А.Жданова

Поступила в редакцию
1 ноября 1978 г.

Литература

- [1] М.В.Белоусов, Д.Е.Погарев. ФТТ, 17, 2832, 1975.
- [2] В.М.Агранович. ФТТ, 12, 562, 1970.
- [3] В.С.Горелик, Г.Г.Митин, М.М.Сущинский. ФТТ, 16, 2956, 1974.
- [4] L.R.Fredrickson, J.C.Deicus. J. Chem. Phys., 66, 2297, 1977.
- [5] W.G.Pine, W.F.Sherman, G.R.Wilkinson. Proc. Royal Soc., (London), 255, 5, 1960.
- [6] Э.И.Рашба. ЖЭТФ, 50, 1064, 1966.