

УДК 535.343.2;535:548

©1993

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ВНУТРИИОННОГО
АНГАРМОНИЗМА ВОДОРОДА
В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$

В.Г.Плезанов

В широкой области концентраций ($0 \leq x \leq 1$) с высоким разрешением при комнатной температуре впервые измерены спектры комбинационного рассеяния кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$. В согласии с теоретическим предсказанием степень внутриионного ангармонизма определена как величина, пропорциональная нормированной интенсивности самого высокочастотного пика в спектрах, обусловленного колебанием аниона. Показано, что для $x \lesssim 0.4$ и $x \gtrsim 0.3$ степень внутриионного ангармонизма для D и H соответственно в первом приближении является линейной функцией. Полученные результаты свидетельствуют о самосогласованности оболочечной модели, описывающей нелинейную поляризацию внутриионным ангармонизмом аниона.

Большое различие электронных поляризуемостей ионов водорода ($\alpha^- = 1.68$) и лития (0.029) в гидриде лития (и его изотопа дейтерида лития) до сих пор остается одним из главных источников затруднения в выработке единой модели для последовательного и удовлетворительного описания дисперсионных кривых фононов и упругих постоянных. С этим же связано отсутствие до сих пор и последовательного микроскопического объяснения нарушения соотношения Коши в этих кристаллах. Для этих кристаллов, как известно [1], $C_{12} \neq C_{44}$; при этом $C_{44}/C_{12} > 3$, что явно свидетельствует о недостаточности модели центральных сил для описания динамики решетки. В пользу этого говорит и большое отличие зарядов ионов лития и водорода от единицы (≈ 0.8 ; см. [2] и ссылки там), которое, как правило, близко единице для большинства ионных кристаллов, где хорошо "работает" модель центральных сил. Эти обстоятельства, являющиеся следствием большого значения α и, следовательно, большой деформируемости иона водорода, приводят к необходимости учета трехчастичного взаимодействия [2,3]. В рамках деформируемой оболочечной модели Лапласу [2] удалось получить в целом хорошее согласие фононного спектра с экспериментальными значениями упругих постоянных. Однако в рамках этой модели не удается удовлетворительно описать ТО ветвь фононов в направлении $\langle 111 \rangle$ [4], особенно в L-точке зоны Бриллюэна. Лучшего описания фононного спектра удастся достичь в рамках модели деформируемых диполей с 13 подгоночными параметрами [3]. Заметим попутно, что совсем не объясненным остается также экспериментальный факт (см., например, [1]), что для LiD C_{11} и C_{44}

больше, а C_{12} меньше, чем для LiH. Можно думать, что это также связано с большой (но отличной от H) деформируемостью ионов дейтерия. Перечисленные, а также другие трудности [2,3] заставляют более подробно исследовать эффекты ангармонизма в этих простейших и во многом модельных системах. Эвристичность такого подхода очевидна, поскольку именно последовательный учет [4] внутрияионного ангармонизма [5] позволил получить согласованное с экспериментом соотношение интенсивностей в рассчитанных спектрах комбинационного рассеяния (КР) второго порядка кристаллов LiH.

Внутрияионный ангармонизм как способ описания нелинейного взаимодействия оболочка-остов и дыхательной деформации отрицательного иона впервые был введен Коули и др. [6,7] для описания спектров КР в ШГК (см., однако, [8]). Впоследствии этот подход был использован для расчета фононного спектра MgO [9], где поляризуемость отрицательного иона существенно превосходит поляризуемость катиона. Согласно [9], только учет внутрияионного ангармонизма и в первую очередь аниона привел к хорошему согласию теории с экспериментом по спектрам КР в области $2LO$ обертона, где в эксперименте имеется заметная амплитуда (но не пик) рассеяния. Несмотря на явный успех в получении согласия теории с экспериментом по спектрам КР, нам неизвестно ни одной работы, где эффект внутрияионного ангармонизма изучался бы экспериментально.

Настоящее сообщение посвящено первому экспериментальному исследованию внутрияионного ангармонизма на примере ионов водорода (дейтерия), который имеет чрезвычайно большое значение поляризуемости. Следствием этого является большая деформация ионов водорода (см. ниже). Кроме этого, в спектрах КР кристаллов LiH (LiD) наблюдается интенсивный пик в области $2LO$ повторения, природа которого связывается как с обычным КР [2,4,10], так и резонансным КР (РКР) [11-13].

Ярко выраженный характер этого пика существенно облегчает решение поставленной задачи. С этой целью были выполнены аккуратные измерения спектров КР второго порядка смешанных кристаллов LiH_xD_{1-x} .

Используемая в работе аппаратура неоднократно описывалась ранее (см., например, [14-16] и ссылки там). Здесь же для удобства понимания кратко напомним основное. Кристаллы возбуждались различными линиями аргонового лазера (в частности, 514.5, 488.0 и 467.5 нм), а также линией второй гармоники YAG-Nd³⁺ лазера ($\lambda_L = 532$ нм). Во всех случаях используемая мощность составляла величину между 50 и 200 мВт в зависимости от интенсивности рассеянного света, который варьировался более чем на порядок. Спектры КР измерены на автоматической установке, выполненной на базе двойного решеточного монохроматора. Регистрация сигнала осуществлялась охлаждаемым ФЭУ в режиме счета фотонов с накоплением в памяти управляющего персонального компьютера. Необходимое время счета, как правило, не превышало 10 с. Типичная ширина щели составляла менее 200 мкм. Для кубических кристаллов (решетка типа NaCl) LiH_xD_{1-x} первый порядок КР по правилам отбора запрещен, поэтому в работе измерялись спектры КР второго порядка. Наиболее часто использовалась 90° геометрия рассеяния, хотя аналогичные результаты получены и в геометрии рассеяния назад. Как LiH, так и смешанные кристаллы на его основе отличаются высокой гигроскопичностью. Поэтому принимались специальные методы контроля состояния поверхности исследуемых образцов. Наиболее удобно было следить за пиком в спектрах КР на частоте 1450 см^{-1} , обусловленным молекулярны-

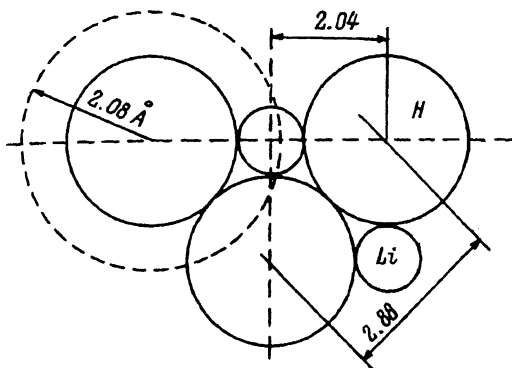


Рис. 1. Сравнение постоянной решетки и ионных радиусов LiH при комнатной температуре.

Расстояние между первыми соседями 2.04 Å, между вторыми — 2.88 Å [21]. Штриховый круг показывает ионный радиус водорода, полученный в работах [3,19,22].

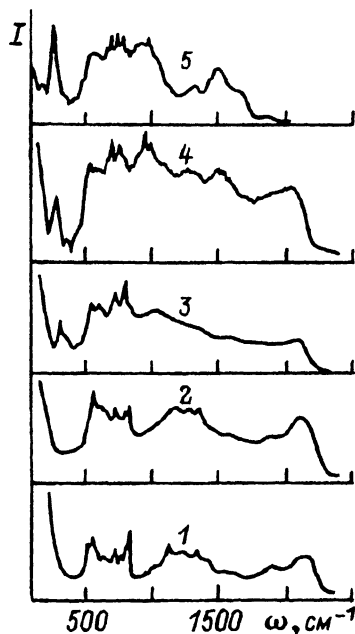


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния смешанных кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ при комнатной температуре.

1 — $x = 1.0$, 2 — 0.79, 3 — 0.61, 4 — 0.40, 5 — 0.0. $\lambda_L = 532 \text{ nm}$.

ми колебаниями CO_2 [17], либо за пиком на $\omega = 500 \text{ cm}^{-1}$, вызванным OH колебаниями [18,19]. Исследуемые в экспериментах образцы представляли собой свежевыколотые толстые пластинки. Они выкальвывались из совершенных объемных монокристаллов, выращенных модифицированным методом Бриджмена–Стокбаргера (см. [12,20] и ссылки там).

Сравнение постоянной решетки этих кристаллов и ионных радиусов кристаллообразующих элементов показывает, что для них правило аддитивности не выполняется (рис. 1). Отсюда следует важный вывод о том, что вторые соседи ионов водорода не только соприкасаются, но и сильно деформируют друг друга. Это обстоятельство является побудительным мотивом аккуратного учета в первую очередь взаимодействия между ионами водорода во второй координационной сфере. Учет этого взаимодействия позволяет понять физическую природу различия между C_{12} и C_{44} [23] и правильно описать его в рамках оболочечной модели с нелинейной деформацией ионов водорода. В указанной модели это различие описывается как сумма межионного и нелинейного взаимодействия оболочки с остовом иона водорода. Последняя часть и определяется внутриионным ангармонизмом. Таким образом, изменяя величину деформации ионов водорода (например, варьируя концентрацию изотопов и тем самым H–H расстояние в смешанных кристаллах), можно проследить за внутриионным ангармонизмом.

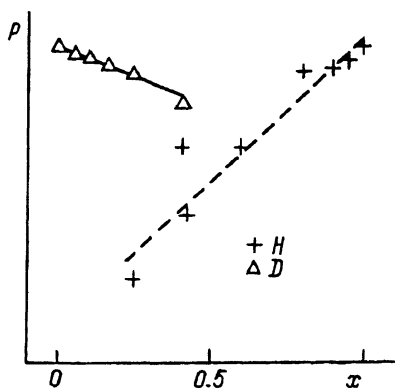


Рис. 3. Зависимость степени ангармонизма ρ от концентрации изотопов x .

На рис. 2 приведено семейство спектров КР кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ для различных значений x . Отметим прежде всего практическую неизменность низкочастотной структуры спектров, связанную в основном с колебаниями ионов лития [10,12,16]. Исключением является самый низкочастотный пик, интенсивность которого с ростом x уменьшается. Практически линейный характер этой зависимости [16] наряду с другими методами (см., например, [24]) может служить независимым способом определения композиционного состава кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$. В противоположность этому высокочастотная часть спектров КР, особенно самый высокочастотный пик, подвержена сильному изменению с ростом x . Как было показано ранее [16], сдвиг максимума этого пика с частотой при росте x не только немонотонный, но и нелинейный. Такой характер сдвига связан со сложным поведением перестройки (двух-одномодовое [13]) оптических колебаний этих простейших бинарных соединений. С ростом x интенсивность самого высокочастотного пика в кристалле LiD (его природа связана с РКР на LO фонах в $\Gamma(L, X)$ -точках зоны Бриллюэна [16]) начинает уменьшаться. Из имеющихся в нашем распоряжении данных можно заключить, что спад интенсивности линеен по x до $x \leq 0.4$ (рис. 3). После этой концентрации, согласно ранее полученным результатам [16], пик замыкается и становится неразличимым (см. кривые 3 и 2 на рис. 2). В то же время, начиная с $x \gtrsim 0.15$, наблюдается рост интенсивности самого высокочастотного пика КР смешанных кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$. Природа этого пика также связывается с перенормированным LO колебанием. В области концентраций $x \gtrsim 0.25$ эту зависимость в первом приближении также можно аппроксимировать линейной функцией (рис. 3). На этом рисунке, используя результаты, приведенные на рис. 2, а также данные, полученные на других кристаллах, мы построили зависимость величины ангармонизма от концентрации x (от величины деформации анионов). В согласии с результатами работ [4-9] предполагается, что степень внутри-ионного ангармонизма пропорциональна приведенной интенсивности самого высокочастотного пика в спектрах КР. Из рис. 3 видно, что в случае смешанных кристаллов, обогащенных дейтерием (малые значения x), эта функция имеет более пологий спад. Такой характер функции может быть связан прежде всего с меньшим геометрическим размером иона дейтерия и, следовательно, меньшим его искажением во второй координационной сфере. Это заключение может указывать также на более легкую сжимае-

мость кристаллов LiD по сравнению с LiH, что уже отмечалось в работе [18]. Однако литературные данные по сжимаемости получены с недостаточной точностью (см. [1,25] и ссылки там) и не позволяют в настоящее время провести однозначное сравнение.

Таким образом, выполненные в настоящей работе аккуратные измерения спектров комбинационного рассеяния света второго порядка кубических кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ позволили впервые количественно изучить внутриионный ангармонизм ионов водорода и дейтерия.

Искренне благодарю Ф.Ф.Гаврилова за использованные в экспериментах кристаллы.

Список литературы

- [1] James B.W., Kherandish H. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. N 31. P. 6321-6337.
- [2] Laplace D. // Ibid. 1977. V. 10. N 21. P. 3499-3520.
- [3] Dyck W., Jex H. // Ibid. 1981 V. 14. N 19. P. 4193-4215.
- [4] Laplace D. // Phys. Stat. Sol. 1979. V. (b)91. N 1. P. 59-69.
- [5] Bilz H., Strauch D., Wehner R.K. Vibrational Infrared and Raman Spectra of Non-Metals, in Handbuch der Physik 25/2d/. L. Genzel. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- [6] Cowley R.A. // Proc. Phys. Soc. 1964. V. 84. N 1. P. 281-291.
- [7] Bruce A.D., Cowley R.A. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1972. V. 5. N 2. P. 595-607.
- [8] Krauzman M. // Solid State Commun. 1973. V. 12. N 2. P. 157-160.
- [9] Harbekorn R., Buchanan M., Bilz H. // Ibid. 1973. V. 12. N 4. P. 681-683.
- [10] Anderson A., Lüty F. // Phys. Rev. 1983. V. B28. N 6. P. 3415-3421.
- [11] Плеханов В.Г., О'Коннель-Бронин А.А. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27. № 7. С. 413-416.
- [12] Tyutyunnik V.I., Tyutyunnik O.I. // Phys. Stat. Sol. 1990. V. (b)162. N 2. P. 597-604.
- [13] Plekhanov V.G. // J. Phys. Condens. Matter. 1992 (in press).
- [14] Plekhanov V.G. // Phys. Lett. 1990. V. A148. N 5. P. 281-284.
- [15] Плеханов В.Г., Вельтри В.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2384-2388.
- [16] Plekhanov V.G. // J. Raman Spectr. 1992 (in press).
- [17] Smyrl N.R., Fuller E.L., Powell G.L. // Appl. Spectr. 1983. V. 37. N 1. P. 38-44.
- [18] Brodsky M.H., Burstein E.J. // Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. N 6. P. 1655-1668.
- [19] Laplace D. // J. de Phys. (France).1976. V. 3. N 9. P. 1051-1059.
- [20] Pilipenko G.I., Gavrilov F.F., Tyutyunnik V.I., Oparin D.V. // J. Solid State Chem. 1986. V. 63. N 2. P. 353-361.
- [21] Smith D.K., Leider H.R. // J. Appl. Cryst. 1968. V. 1. N 1. P. 246-251.
- [22] Zimmerman W.B. // Phys. Rev. 1972. V. B5. N 7. P. 4704-4707.
- [23] Gerlich D., Smith C.S. // J. Phys. Chem. Solids. 1974. V. 35. N 6. P. 1587-1593.
- [24] Plekhanov V.G. // Solid State Commun. 1990. V. 76. N 1. P. 51-53.
- [25] Guinan M.W., Cline C.F. // J. Nonmetals. 1972. V. 1. N 1. P. 11-18.

А/О Элорес
Таллинн

Поступило в Редакцию
10 сентября 1992 г.