

УДК 535.375

**ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ
НИЗКОЧАСТОТНОГО СПЕКТРА
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
В СЛОИСТОМ КРИСТАЛЛЕ $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\text{MnCl}_4$**

В. П. Гнездилов, В. В. Еременко, В. С. Курносков, В. И. Фомин

Исследованы низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света в кристалле $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\text{MnCl}_4$ в области температур 80—300 К. Проведены теоретико-групповой анализ фундаментальных решеточных колебаний и отнесение наблюдаемых линий. Обнаружено аномальное температурное поведение полуширины и интегральной интенсивности линии в области 330 см^{-1} , отвечающей торсионному колебанию NH_3 групп. По результатам экспериментов определен потенциальный барьер переориентации $E_0=417 \text{ см}^{-1}$ и сделан вывод о важной роли активированных температурой процессов разрыва водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ в описании динамических особенностей кристаллической решетки.

Перовскитоподобные слоистые соединения с общими формулами $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2 \text{MCl}_4$ и $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3\text{MCl}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Cd}, \text{Cu}$) обладают интересными магнитными и структурными свойствами. Необычная последовательность структурных фазовых переходов (ФП) у представителей первого семейства, связанная с особенностями динамики кристаллической решетки, исследовалась в последнее время в ряде теоретических и экспериментальных работ [1-6]. Большой интерес также представляет изучение магнитных свойств обоих типов Mn -содержащих соединений, поскольку при низких температурах они претерпевают переход в магнитоупорядоченное состояние и представляют собой квазидвумерные антиферромагнетики [7] с уникальной возможностью, практически не изменяя двумерного характера расположения парамагнитных ионов, увеличивать расстояние между их слоями в несколько раз за счет удлинения органических цепей.

Ожидаемые особенности, связанные с комбинационным рассеянием света (КРС) на спиновых волнах в рассматриваемых низкоразмерных магнетиках при переходе в магнитоупорядоченное состояние, совпадают по частотному положению с областью решеточных колебаний. Поэтому необходимы тщательные исследования температурного поведения фоновых мод в парамагнитной фазе. Наличие структурных ФП может затенять наблюдение указанных особенностей, и в связи с этим наши исследования были проведены на представителе второго семейства кристаллов, моноклинном $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\text{MnCl}_4$ (EDAMnCl_4), который в парамагнитной фазе ($T > 45 \text{ К}$) не претерпевает структурных изменений [3, 7] и позволяет проследить за особенностями динамики кристаллической решетки в данной области температур.

1. Особенности структуры и теоретико-групповой анализ фундаментальных колебаний EDAMnCl_4

Примитивная ячейка EDAMnCl_4 содержит две формульные единицы ($Z=2$) и описывается пространственной группой $\text{C}_{2h}^5 (P_{21}/c)$. Струк-

тура представляет собой плоские перовскитоподобные параллельные слои $MnCl_4^{2-}$, связанные между собой органическими цепочками $NH_3(CH_2)_2NH_3^{2+}$, расположенными приблизительно перпендикулярно к слоям. Слои образованы октаэдрами $MnCl_6$, связанными четырьмя экваториальными вершинами, и содержат два типа неэквивалентных ионов Cl (Cl (1) — экваториальный, Cl (2) — аксиальный). Концевые NH_3 группы органических цепочек входят в перовскитные слои и образуют с ними водородные связи $N-H \dots Cl$ [8].

Таблица 1

Симметрия фундаментальных колебаний $NH_3(CH_2)_2NH_3MnCl_4$

Тип колебаний	Симметрия колебаний			
	A_g	B_g	A_u	B_u
Акустические	—	—	1	2
Оптические	27	27	29	28
Колебания ионов в перовскитном слое $MnCl_4^{2-}$	6	6	9	9
Вращения жестких октаэдров $MnCl_6$	2	1	—	—
Внутренние колебания $MnCl_6$	4	5	8	7
Трансляции слоя	—	—	1	2
Колебания цепочек $NH_3(CH_2)_2NH_3^{2+}$	21	21	21	21
Вращения цепочек	3	3	—	—
Трансляции цепочек	—	—	3	3
Внутренние колебания цепочек	18	18	18	18

Из-за различия сил связи между ионами в слоях и цепочках, а также между слоями и цепочками, теоретико-групповой анализ фундаментальных колебаний кристалла был проведен в терминах внешних и внутренних колебаний ионных комплексов. Моды, включающие в себя движения $MnCl_6$ октаэдров, были получены на основании анализа симметрических координат [9]. Результаты теоретико-группового анализа колебаний приведены в табл. 1.

2. Методика эксперимента

Для возбуждения КРС использовался He—Cd лазер ($\lambda_0 = 441.6$ нм). Свет, рассеянный образцом под углом 90° , анализировался двойным монохроматором «Ramanog U 1000» с линейной дисперсией $2.43 \text{ \AA}/\text{мм}$. Для исключения поляризующего влияния прибора на результаты поляризационных измерений перед входной щелью был установлен деполаризующий клин. В качестве приемника рассеянного света применялся охлаждаемый фотоумножитель ФЭУ-136. Спектры регистрировались с помощью схемы счета фотонов.

Кристаллы $EDAMnCl_4$ выращивались из водного раствора $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и $(NH_3)_2(CH_2)_2Cl_2$ методом медленного выпаривания при температуре $40 \pm 1^\circ C$. Выращенные кристаллы имели вид тонких прямоугольных пластин розового цвета с развитой поверхностью, параллельной плоскости расположения перовскитных слоев, и содержали зеркально-симметричные двойники. Плоскости двойникования параллельны развитой поверхности кристалла [8]. Кристаллы ориентировались с помощью поляризационного микроскопа по известным данным об ориентации эллипсоида показателей преломления относительно кристаллографических осей [10]. Вырезанные из кристаллов образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды (характерные размеры $5 \times 2 \times 1$ мм) с тщательно поли-

рованными гранями и ребрами, ориентированными $X \parallel a$, $Z \parallel c \parallel C_2$, $Y \perp a$, c .

Образцы помещались в оптический криостат, позволяющий проводить измерения в температурном интервале от 4.2 до 300 К. Температура измерялась медьконстантановой термпарой, расположенной на поверхности образца, и поддерживалась с точностью не хуже 1 К.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Тензор рассеяния моноклинного кристалла с выделенной осью Z имеет вид

$$A_g - \begin{pmatrix} a & d \\ d & b \\ & & c \end{pmatrix}, \quad B_g - \begin{pmatrix} e \\ & f \\ e & f \end{pmatrix} \quad [11].$$

Преобразование поворота относительно оси Z не приводит к смешиванию компонент тензора, отвечающих колебаниям A_g и B_g симметрии. По-

этому при распространении возбуждающего излучения вдоль оси C_2 моноклинного кристалла возможно экспериментальное разделение линий КРС по типу симметрии, что подтверждается также поляризованным характером экспериментальных спектров (рис. 1).

При понижении температуры от 300 до 80 К все линии КРС претерпевают плавный сдвиг в высокочастотную область и уменьшение полуширины (рис. 2, 3). В области частот от 0 до 240 см^{-1} обнаружено 9 A_g и 7 B_g колебаний (рис. 2), которые, по данным многочисленных исследований сое-

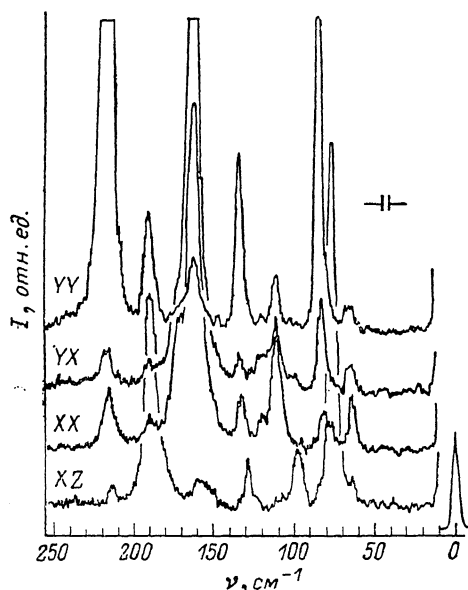


Рис. 1. Спектры КРС кристалла EDAMnCl_4 при $T=155 \text{ К}$.

Направление Z параллельно оси C_2 кристалла.

динений, содержащих перовскитные слои MCl_2^{2-} ($\text{M}=\text{Mn, Cd}$) [1, 2, 4, 5], относятся к колебаниям MCl_6 октаэдров и внешним колебаниям органических цепочек. Теоретико-групповой анализ предсказывает 9 A_g и 9 B_g активных в КРС колебаний, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами (табл. 2). Наличие в примитивной ячейке двух одинаковых органических молекул, взаимодействие которых с перовскитными слоями сильнее, чем друг с другом [8], должно приводить к возникновению колебательных давидовских дублетов с малым расщеплением в спектрах КРС.

Экспериментально наблюдаются два дублета со слабым расщеплением в областях 130 и 190 см^{-1} (рис. 1, 2). Отнесение этих пар линий, а также возбуждений 153 и 162 см^{-1} к вращательным модам органических цепочек подтверждается реакцией частот соответствующих линий на дейтерирование в изоструктурном EDACdCl_4 [12]. Три низкочастотные колебания 63 (A_g), 77 (B_g) и 82 (A_g) см^{-1} отнесены нами к вращениям жестких октаэдров MnCl_6 , поскольку симметрия этих колебаний совпадает с предсказанной теоретико-групповым анализом (табл. 1), а частоты аналогичных линий в EDACdCl_4 не реагируют на дейтерирование [12].

Линия с частотой 214 см^{-1} соответствует колебанию «растяжение—сжатие» $\text{Cl}(2) - \text{Mn} - \text{Cl}(2)$. Указанная частота характерна для всех перечисленных выше слоистых перовскитоподобных соединений [2, 4, 5, 12]. Фрагменты перовскитного слоя $\text{Cl}(2) - \text{Mn} - \text{Cl}(2)$ непосредственно не связаны между собой, поэтому для них, так же как и для цепочек, можно ожидать слабое расщепление компонент давидовского дублета A_g и B_g . Возможно, что B_g компонента дублета слаба и маскируется экспериментально-возможной деполаризацией, происходящей от мощной A_g (214 см^{-1}) компоненты этого колебания (рис. 1).

В области 330 см^{-1} наблюдается слабая, диффузная, асимметричная при комнатной температуре линия. Как видно из рис. 4, максимум линии

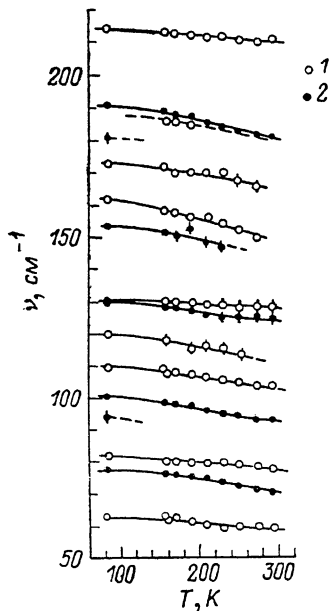


Рис. 2. Температурное поведение частот линий в спектре КРС EDAMnCl_4 , A_g (1), B_g (2).

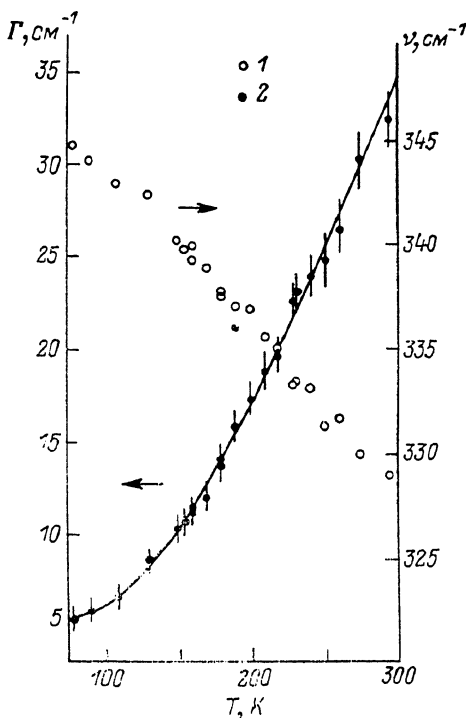


Рис. 3. Зависимость от температуры частоты (1) и полуширины (2) линии КРС, отвечающей торсионному колебанию NH_3 .

Сплошная линия — результат расчета.

при понижении температуры смещается в высокочастотную область, полуширина уменьшается, а интегральная интенсивность увеличивается. Это колебание также характерно для всех соединений указанных выше семейств кристаллов и относится к торсионному колебанию NH_3 комплексов в органических цепочках [2, 4, 5, 12].

Теоретическая зависимость полуширины линии КРС от температуры при учете переориентационных процессов определяется выражением [13]

$$\Gamma = \Gamma_a + \delta\Gamma = AT + B\tau / (\omega\tau)^2 + 1), \quad (1)$$

где τ — характерное время переориентации — задается выражением $\tau = \tau_0 \exp(E_0/kT)$; A , B , τ_0 — константы; T — температура; E_0 — высота потенциального барьера переориентации; ω — частота колебания. Первое слагаемое в выражении (1) описывает обычное уширение линии КРС из-за фоновых-фононных взаимодействий, второе определяет переориентационный вклад в полуширину линии. Расчет по формуле (1) с учетом того, что наблюдаемая форма линии определяется сверткой аппаратной функции

Таблица 2

Частоты колебаний $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\text{CdCl}_4$ [12] и $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\text{MnCl}_4$

EDAMnCl ₄ , наст. раб.				Отнесение	EDAGdCl ₄ , [12]
Частота, см ⁻¹		Симметрия			Частота, см ⁻¹ (300 К)
80 К	300 К	A _g	B _g		
63	59	XX		Вращения MnCl ₆	Ry (x) 59
77	70		XZ		Rz 69
82	77	YY			Rx (y) 71
94	85±5		YZ		83
100	93		YZ	96	
110	103	XX		100	
120	112±2	YX+XX		106	
129	124		XZ	Вращение органических цепочек	118
131	128	YY			
153	142±3		XZ+YZ	То же	
162	149	XX+YX			
173	165±2	XX			154
181	172±5		YZ		
188	180	YY		» »	178
191	181		XZ+YZ		181
214	210	YY	?	Cl (2)—Mn—Cl (2) растя- жение—сжатие	214

Примечание. Указана поляризация, в которой наблюдается наибольшая интенсивность линий КРС.

и истинной формы линии, дает хорошее согласие с экспериментом при значении параметров: $A=0.043$, $B=53263$, $\tau_0=10^{-13}$ с, $E_0=417\pm 30$ см⁻¹,

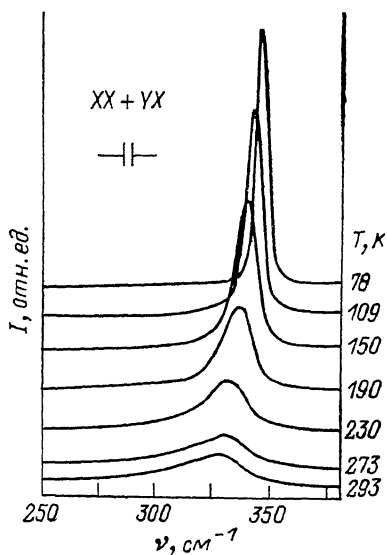


Рис. 4. Линия КРС NH_3 торсионного колебания при различных температурах.

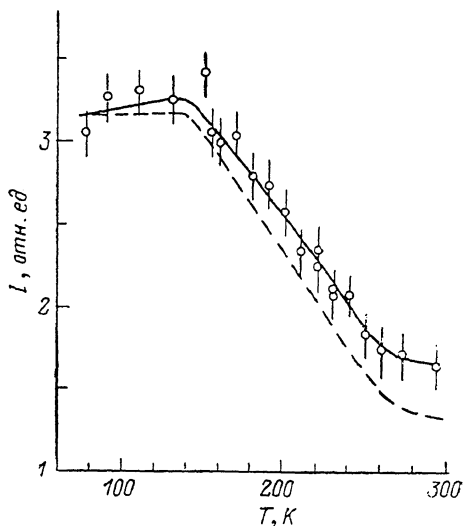


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности линии КРС NH_3 торсионного колебания в кристалле EDAMnCl₄ от температуры.

Штриховая кривая — результат нормирования на температурный фактор заселенности.

полуширина аппаратной функции 4.2 см⁻¹ (рис. 3). Близкое значение величины потенциального барьера получается для описания температурной зависимости полуширины линии 162 см⁻¹, отнесенной также к вращательной моде цепочек. В изоструктурном соединении EDACdCl₄ величина потенциального барьера $E_0=1.2$ ккал/моль= 420 см⁻¹ для NH_3 торсионного колебания была определена по данным КРС в работе [12].

и хорошо согласуется с результатами наших измерений. Однако исследование ЯМР в кристалле EDACdCl_4 показывают существенное отличие барьера ($E_0 = 0.19 \text{ эВ} = 1540 \text{ см}^{-1}$) для либраций NH_3 [3]. Подобное разногласие наблюдалось, например, в кристаллах NH_4Br , где величина энергии активации для NH_4^+ либраций, по данным КРС и ЯМР, отличается приблизительно в 2.5 раза [14]. Авторы [14] предполагают, что причиной различия являются процессы разрыва водородных связей $\text{N}-\text{H} \dots \text{Br}$, активированные температурой. В EDAMCl_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$), так же как и в NH_4Br , комплексы NH_3 связаны со своим окружением помимо электростатического взаимодействия водородными связями. Тогда при разрыве водородных связей происходит уменьшение суммарного взаимодействия с соседними ионами, что должно приводить к уменьшению частоты торсионной моды. Как видно из рис. 3, торсионное колебание действительно проявляет существенное смягчение при повышении температуры. Кроме того, наблюдается рост интегральной интенсивности этой линии в спектре КРС (рис. 5) при понижении температуры.

Как указывалось в [2], торсионное колебание соответствует вращению свободной NH_3 молекулы относительно собственной оси 3-го порядка, которое неактивно ни в ИК поглощении, ни в КРС. Поэтому интенсивность этого колебания в кристалле характеризует степень искажения молекулы вследствие взаимодействия с окружением. Плавное нарастание интенсивности линии при охлаждении от 300 до 130 К, а затем, при дальнейшем понижении температуры, почти горизонтальный ход кривой (рис. 5) могут служить подтверждением приведенного выше факта существенной роли процессов разрыва водородных связей в описании температурного поведения NH_3 торсионной моды. Асимметричная форма линии при высоких температурах также может объясняться этими процессами, приводящими к разупорядочению органических цепочек в кристалле (рис. 4).

Ранее аномальное поведение NH_3 торсионной моды наблюдалось в соединениях $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$. В спектрах КРС при высоких температурах наблюдалось рэлеевское крыло, простирающееся до 50 см^{-1} , которое было избыточным по числу линий, предсказываемому теоретико-групповым анализом [1, 2, 5]. Авторы объясняли аномальное уширение линии, отвечающей торсионному колебанию, и рэлеевское крыло быстрыми скоррелированными наклонами CdCl_6 октаэдров, которые через водородные связи модулируют торсионное колебание NH_3 групп. Такой вывод был сделан на основании несоответствия характерного времени переориентационных движений органических цепочек ширине рэлеевского крыла и полуширине линии торсионного колебания. В кристаллах указанного семейства процессы динамического разупорядочения органических цепочек и CdCl_6 октаэдров связаны с последовательностью структурных ФП и определяют высокую симметрию неупорядоченных высокотемпературных фаз.

В изученном в настоящей работе EDAMnCl_4 , не претерпевающим структурных ФП, возможность скоррелированных наклонов MnCl_6 октаэдров неочевидна. Не наблюдается также заметное рэлеевское крыло, как и в случае соединений $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MCl}_4$. Поэтому природа аномального уширения NH_3 торсионной моды в EDAMCl_4 скорее лежит в процессах разрыва и восстановления водородных связей, чем в модуляции NH_3 колебаний случайными флуктуациями MCl_6 октаэдров.

В заключение авторы выражают благодарность А. А. Степанову за интерес к работе и плодотворные дискуссии.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Mokhlisse R., Couzi M., Loyzanse P. L. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1983. V. 16. N 8. P. 1367—1384.
- [2] Mokhlisse R., Couzi M., Wang C. H. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. N 3. P. 1138—1143.
- [3] Blinc R., Burgar M., Lozar B., Seliger J., Slak J., Rutar V., Arend H., Kind R. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. N 1. P. 278—287.
- [4] Couzi M., Daoud A., Perret R. // Phys. St. Sol. 1977. V. A41. N 1. P. 271—282

- [5] Hagemann H., Bill H. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1985. V. 18. N 35. P. 6441—6456.
- [6] Blinc R., Zeks B., Kind R. // Phys. Rev. 1978. V. B17; N 8. P. 3409—3420.
- [7] Arend H., Tichy K., Baberschke K., Rys F. // Sol. St. Comm. 1976. V. 18. N 8. P. 999—1003.
- [8] Tichy K., Benes J., Hälj W., Arend H. // Progress Report AF SSP-108, 1978. Institut für Reaktortechnik ETH Zürich.
- [9] Geik R., Strobel K. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1977. V. 10. N 21. P. 4221—4240.
- [10] Von Känel H., Arend H., Wachter P. // Phys. Lett. 1978. V. 64A. N 5. P. 480—482.
- [11] Пуле А., Матъе Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М.: Мир, 1973. 438 с.
- [12] Iqbal Z., Arend H., Wachter P. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1981. V. 14. N 10. P. 1497—1506.
- [13] Andrade P. da R., Prasad Rao A. D., Katiyar R. S., Porto S. P. S. // Sol. St. Comm. 1973. V. 12. N 9. P. 847—853.
- [14] Wang C. H., Wright R. B. // J. Phys. Chem. 1973. V. 58. N 7. P. 2934—2939.

Физико-технический институт
низких температур АН УССР
Харьков

Поступило в Редакцию
6 декабря 1988 г.
