

УДК 54-165.2, 543.424.2

PACS number(s): 63.20Dj, 78.30-j, 78.40Me

ВИВЧЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПІІ КРС

В. Рудик¹, В. Капустяник¹, Ю. Еліяшевський², М. Партика¹

¹ Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова 50, 79005 Львів, Україна
e-mail: kapustianyk@yahoo.co.uk

² Інститут експериментальної фізики, Вроцлавський університет,
пл. М. Борна 9, 50-204, Вроцлав, Польща

Досліджено температурну еволюцію структури твердих розчинів $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$ (DMAСС) за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання світла. З'ясовано, що, як і кристал $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}$ (DMAСС), досліджуваний твердий розчин містить складні аніони, утворені трьома тетрагонально спотвореними метал-галогенними октаедричними комплексами. На підставі аналізу температурних залежностей основних параметрів спектрів КРС вивчено структурні зміни в околі $T_0 = 315$ К, що пов'язані з комплексним явищем послаблення водневих зв'язків і температурною зміною ян-теллерівського спотворення октаедрів. Запропоновано механізм виникнення просторової модуляції, зумовлений певним розподілом іонів міді по позиціях металу у складних метал-галогенних поліедрах.

Ключові слова: тверді розчини DMAСС, модульована структура, ефект Яна-Теллера, КРС.

Кристали з алкіламонієвими катіонами досить активно вивчають за допомогою різних експериментальних методів [1-10]. Передусім це пов'язано з тим, що вони характеризуються складною послідовністю фазових переходів (ФП), які супроводжуються різними типами структурних перетворень, спричинених динамікою органічних катіонів і неорганічних аніонів.

Інформацію про кристалічну структуру сполук $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}$ (DMAСС) вперше опубліковано в роботі [1]. Симетрія кристала DMAСС за кімнатної температури орторомбічна із просторовою групою $C_{mcn} (D_{2h}^{17})$, кількість формульних одиниць в елементарній комірниці $z=4$ [2]. Кристалічна структура формується двома типами почергових шарів, паралельних до площини (001) [3]. Один з них сформований диметиламонієвими катіонами, пов'язаними між собою Ван-дер-Ваальсівською взаємодією, інший – комплексами $\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}^{5-}$, поєднаними в ланцюги одним з катіонів $[\text{N}(1)\text{H}_2\text{C}(1)\text{H}_2]$. Комплекс $[\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}]^{5-}$ має локальну

симетрію *mm*. Цей аніон складається з атомів кадмію, октаедрично координуваних атомами хлору з довжинами зв'язків Cd-Cl в межах від 2,503 до 2,784 Å. Кожен з трьох тетрагонально спотворених октаедрів з'єднується з іншими так, що кожен октаедр має по одній спільній грані із двома іншими, а ребро екваторіальної площини для всіх трьох октаедрів є спільним. Загалом в метал-галогенному комплексі можна умовно виділити два типи октаедрів, при цьому найдовша вісь для октаедра першого типу (октаедр (I)) збігається з напрямом [100]. Тоді осі *x* і *y* спрямовані, відповідно, вздовж [011] і $[0\bar{1}1]$. Для двох октаедрів другого типу (октаедр (II)) зручно скерувати вісь *z* вздовж [110] або $[\bar{1}10]$ і відповідно *x* і *y* – вздовж [101] і $[\bar{1}01]$.

Температурні залежності діелектричної сприйнятливості [3], оптичного двозаломлення, п'єзооптичних коефіцієнтів і параметрів правила Урбаха [4] для кристала DМАСС розшифрувати аномалії за температур 180 і 120 К, що відповідають фазовим переходам відповідно другого і першого роду. Аномальну поведінку залежностей оптичних і спектральних параметрів [4] в околі $T=151$ К також було зачислено до фазового переходу. Діелектричні дослідження визначили наявність двох релаксаційних процесів [3, 5].

Для з'ясування природи структурних змін за фазових переходів в кристалах DМАСС, насамперед тих, що стосуються метал-галогенної підґратки, було вирошено твердий розчин $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$ (DМАССС) і детально проаналізовано температурні залежності його електронних спектрів [6]. Двовалентний іон міді завдяки сильним зв'язкам з оточуючими лігандами є зручним зондом для вивчення симетрії і сили кристалічного поля [7, 8]. З даних, отриманих на основі спектрів кристалічного поля, зроблено висновок, що метал-галогенні комплекси у твердому розчині DМАССС мають симетрію, схожу до випадку “чистого” DМАСС [6]. На температурних залежностях параметрів кристалічного поля виявлено стрибки при $T_0=313$ і $T_2=115$ К, а при $T_1=176$ К простежують зміну нахилу. Дві низькотемпературні аномалії відповідають фазовим переходам. Причому ФП за температур, близьких до T_2 і T_1 , простежували і у „чистому” DМАСС [3–5, 9].

Аналіз температурних залежностей параметрів кристалічного поля для твердого розчину DМАССС дав змогу [6] запропонувати механізм структурних змін метал-галогенного комплексу в області високих температур. Зокрема, з підвищенням температури до T_0 спостерігають зменшення ступеня тетрагонального спотворення октаедрів (I) і відповідне його збільшення для октаедрів (II). Вище від T_0 простежують зворотний ефект, причиною якого є комплексне явище послаблення водневих зв'язків і температурна зміна ян-теллерівського спотворення октаедрів. З'ясовано також, що октаедри типу (I) характеризуються більшим ступенем тетрагонального спотворення порівняно з октаедрами (II) [6].

Цікавою особливістю температурної еволюції спектральних параметрів DМАССС [6] є так званий „глобальний” гістерезис, що виляється в околі і особливо вище від температури $T_0=313$ К. Така поведінка параметрів (у тім числі сталі ґратки) характерна для просторово модульованих фаз [10].

Керуючись аналізом експериментальних даних робимо висновок, що просторова модуляція в твердих розчинах DМАССС може бути пов'язаною з певним періодичним розподілом іонів міді по позиціях металу в метал-галогенних поліедрах. Дослідження також свідчать, що виявлені при T_0 аномалії не можна

вважати звичайними фазовими переходами, оскільки вони пов'язані зі структурними змінами лише в мідь-галогенній підґратці і жодним чином не проявляють себе в „чистих” кристалах ДМАСС [3–5, 9].

Зважаючи на складний характер структурних перетворень і явищ, притаманних твердим розчинам ДМАССС, перспективним методом їхнього дослідження можна вважати спектри комбінаційного розсіювання. Метою цієї роботи було детальне вивчення еволюції спектрів комбінаційного розсіювання (КРС) перелічених кристалів в області температур в околі T_0 для отримання якомога повнішої інформації про природу ефекту Яна-Теллера і просторової модуляції. Суто методологічний аспект цього дослідження пов'язаний з розв'язанням проблеми вивчення структури дуже складних комплексів іонів перехідних металів методами оптичної спектроскопії.

Жовті призматичні кристали ДМАССС вирощувалися при $T=300$ К з водних розчинів солей $\text{CdCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 і $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$, взятих у стехіометричному співвідношенні з невеликим надлишком HCl . Молярне співвідношення $\text{Cd}^{2+}:\text{Cu}^{2+}$ в розчині становило 2:1.

Зразки для досліджень вирізали у формі паралелепіпедів.

Спектри КР (РКР) досліджували на дифракційному спектрометрі ДФС-52 (ЛОМО) зі спектральним розділенням $1\text{--}2$ cm^{-1} і джерелом збудження – *He-Ne* лазером ЛГН-111 ($\lambda=632,8$ нм). З метою регулювання температури використовували автоматизовану систему „УТРЕКС”, яка забезпечувала необхідну точність вимірювання і стабілізації температури ($\Delta T = \pm 0,1$ К).

Для отримання детальнішої інформації щодо природи гіпотетичної просторової модуляції [6] і структурних змін в околі температури T_0 було досліджено спектри комбінаційного розсіювання світла кристалів ДМАССС за нагрівання в температурній області 291–325 К.

Домішка Cu^{2+} у кристалі ДМАССС дає змогу, завдяки наявності електронних переходів у видимому діапазоні спектра, спостерігати резонансне комбінаційне розсіювання (РКР). Кристали ДМАССС характеризуються значним внутрішньо-іонним поглинанням світла в спектральних областях 500–640 нм і 685–800 нм [6]. Отже, використання гелій-неонового лазера (довжина хвилі генерованого випромінювання 632,8 нм) як джерела збудження дає підстави озвояє спостерігати явище резонансного або „пре-резонансного” КРС. При цьому моди, пов'язані з коливаннями, в яких бере участь Cu^{2+} і його ліганди, повинні бути найбільш інтенсивними. За таких обставин порівняння резонансного спектра ДМАССС зі спектром КРС „чистого” ДМАСС дає змогу однозначно ідентифікувати насамперед внутрішні коливання метал-галогенного комплексу.

Як видно з рисунків 1 і 2, суттєві відмінності спектрів простежують головно на ділянці $100\text{--}300$ cm^{-1} , що відповідає внутрішнім коливанням метал-галогенних октаедрів. На підставі порівняння спектрів КРС твердих розчинів ДМАССС і кристалів ДМАСС можна зробити висновок, що найінтенсивніші смуги при 136 і 182 cm^{-1} , які з'явилися у спектрах твердого розчину і яких не було в „чистому” кристалі, можуть бути віднесені до вироджених коливань мідь-галогенних октаедрів.

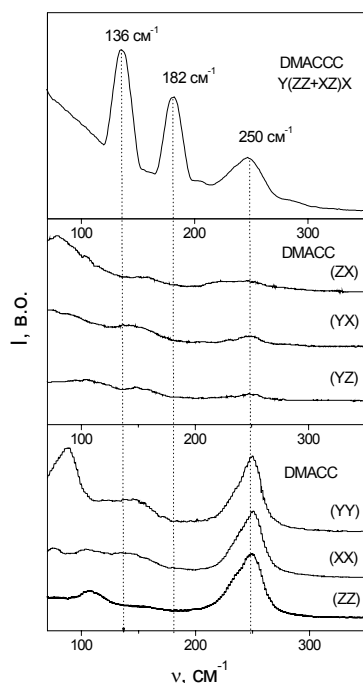


Рис. 1. Спектри КРС кристалів DMACC [11] і резонансного КР твердих розчинів DMACCC, одержані за кімнатної температури для різних геометрій експерименту в області коливань метал-галогенного комплексу

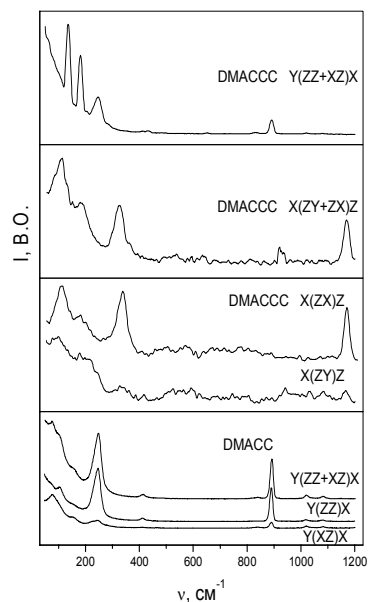


Рис. 2. Спектри КРС кристалів DMACCC і DMACC для різних геометрій експерименту в ширшому діапазоні хвильових чисел

Ще однією особливістю спектрів DMACCC є суттєве розширення смуги в околі 250 cm^{-1} порівняно з випадком кристала DMACC. Ця смуга відповідає повносиметричній моді розтягу метал-галогенного октаедра [11]. Для віднесення мод у коливному спектрі побудовані кореляційні діаграми (табл. 1, 2). Для фактор-групового аналізу використані дані, отримані на основі рентгеноструктурного аналізу [3] і спектроскопії КРС [11] кристалів DMACC, а також висновки щодо позиційної симетрії метал-галогенних комплексів в твердих розчинах DMACCC, зроблені на підставі аналізу їхніх спектрів кристалічного поля [6]. Як бачимо з кореляційних діаграм, за рахунок низької позиційної симетрії метал-галогенного поліедра у спектрах DMACCC наявні моди, заборонені у випадку октаедричної симетрії. Зазначимо, що такі кореляційні діаграми можна вважати правильними тільки для поліедрів $[\text{Me}_3\text{Cl}_{11}]^{5-}$, що містять лише один тип іонів металу – Cu^{2+} або Cd^{2+} . У випадку твердих розчинів атоми міді впорядковано займають положення кадмію певним чином. Таке впорядкування пов'язане з різною електронегативністю іонів Cu^{2+} і Cd^{2+} . Згідно з даними попередніх досліджень [6] це має зумовлювати виникнення просторової модуляції структури і, відповідно, до мультиплікації елементарної комірки. При цьому, зазвичай, повинно відбуватися розщеплення

коливних мод, що визначається параметром мультиплікації [13, 14]. У такому випадку зростання півширини згаданої повносиметричної моди пов'язане із накладанням відповідних коливань для різних варіантів комбінацій октаедрів, що утворюють складний поліедр $[\text{Me}_3\text{Cl}_{11}]^{5-}$, для якого $\text{Me}=\text{Cu}$ або Cd . Зважаючи на значну кількість таких варіантів (варто враховувати ще два типи октаедрів, притаманних „чистому” кристалу DMACC), у такій ситуації майже неможливо спостерігати відповідне розщеплення, а лише помітне розширення аналізованої смуги. Ці результати добре корелюють з даними дослідження [6] і загалом підтверджують точність висновку про існування просторової модуляції. Цікаво відзначити, що відповідна смуга у чистому DMACC складається з двох контурів, які добре розділяються за низьких температур [11], і відповідають симетричним коливанням A_g для різних типів октаедрів (I та II). Цей випадок відповідає давидівському розщепленню.

Таблиця 1

Кореляційна діаграма для комплексу $[\text{Me}-\text{Cl}_6]^{3+}$ (октаедр I типу)

Симетрія молекули	Позиційна симетрія	Точкова група кристала	Активність
$[\text{Me}-\text{Cl}_6]$	O_h	D_{2h}	
$\nu_1 [\nu(\text{Me}-\text{Cl}_6)] A_{1g}$		$6A_g (\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6)$	КР $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$\nu_2 [\nu(\text{Me}-\text{Cl}_6)] E_g$		$4B_{1g} (\nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_6)$	КР α_{xy}
$\nu_3 [\delta(\text{Me}-\text{Cl}_6)] F_{1u}$		$3B_{2g} (\nu_3, \nu_4, \nu_5)$	КР α_{xz}
$\nu_4 [\nu(\text{Me}-\text{Cl}_6)] F_{1u}$		$2B_{3g} (\nu_5, \nu_6)$	КР α_{yz}
$\nu_5 [\delta(\text{Me}-\text{Cl}_6)] F_{2g}$		$2A_u (\nu_5, \nu_6)$	ГЧ неакт.
$\nu_6 [\delta(\text{Me}-\text{Cl}_6)] F_{2g}$		$3B_{1u} (\nu_3, \nu_4, \nu_5)$	ГЧ T_z
		$4B_{2u} (\nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_6)$	ГЧ T_y
		$6B_{3u} (\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6)$	ГЧ T_x

Таблиця 2

Кореляційна діаграма для комплексу $[\text{Me}-\text{Cl}_6]^{3+}$ (октаедр II типу)

Симетрія молекули	Позиційна симетрія	Точкова група кристала	Активність
$[\text{Me}-\text{Cl}_6]$	O_h	D_{2h}	
$\nu_1 [\nu(\text{Me}-\text{Cl}_6)] A_{1g}$		$6A_g (\nu_1, 2\nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6)$	КР $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$\nu_2 [\nu(\text{Me}-\text{Cl}_6)] E_g$		$B_{1g} (\nu_5)$	КР α_{xy}
$\nu_3 [\delta(\text{Me}-\text{Cl}_6)] F_{1u}$		$4B_{2g} (\nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6)$	КР α_{xz}
$\nu_4 [\nu(\text{Me}-\text{Cl}_6)] F_{1u}$		$4B_{3g} (\nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6)$	КР α_{yz}
$\nu_5 [\delta(\text{Me}-\text{Cl}_6)] F_{2g}$		$A_u (\nu_5)$	ГЧ неакт.
$\nu_6 [\delta(\text{Me}-\text{Cl}_6)] F_{2g}$		$6B_{1u} (\nu_1, 2\nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6)$	ГЧ T_z
		$4B_{2u} (\nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6)$	ГЧ T_y
		$4B_{3u} (\nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6)$	ГЧ T_x

Порівняння коливних спектрів DMACCC та кристалів $(\text{CH}_8\text{N}_4)_2[\text{CuCl}_6]$, $(\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_5)_2[\text{CuCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $(\text{CH}_8\text{N}_4\text{O})_4[\text{CuCl}_6]\text{Cl}_4$ [15], які містять ізольовані октаедричні комплекси CuCl_6 , дало змогу провести ідентифікацію частот коливань $\text{Cu}-\text{Cl}$ в твердому розчині DMACCC (див. табл. 3).

Таблиця 3

Ідентифікація мод у спектрах КР кристалів DMACC і DMACCC

Частоти (хвильові числа), см ⁻¹						Ідентифікація
DMACC			DMACCC			
Y(ZZ+XZ) X	Y(ZZ)X	Y(XZ)X	Y(ZZ+XZ)X	X(ZX)Z	X(ZY)Z	
76	79	-	-	-	77	C-N-C трансляційні
102	101	-	-	111	100	ν_5 (F _{2g}) Cd-Cl
-	-	-	133(A), 140 (B)	142	-	ν_5 (F _{2g}) Cu-Cl
157	147	151	-	-	-	ν_2 (E _g) Cd-Cl
-	-	-	176 (C), 184 (D)	182	179	ν_2 (E _g) Cu-Cl
-	-	-	205	200	216	ν_4 (F _{1u}) Me-Cl
250	246	247	247	-	246	ν_1 (A _{1g}) Me-Cl
-	-	-	-	339	329	ν_3 (F _{1u}) Cu-Cl
-	-	-	359	-	360	δ C-N-C
414	-	413	412, 432	409	383, 416	
-	465	-	-	460-505	-	
-	-	-	-	-	525	
-	-	-	-	570	565, 593	
-	-	-	651	635-730	623	
-	-	-	-	770, 804	746, 780-805	ν сим. C-N-C
840, 892	841, 892	890	831, 891	866, 875, 889	853, 869, 892	
-	-	-	-	-	942	ν асим. C-N-C
1020, 1082	1021, 1084	1018, 1078	1020, 1078	994, 1170	1030, 1085, 1166	ν_R CH ₃
-	-	-	-	1238	1238, 1282	
-	-	-	-	1330	1330, 1340	ν_2 CH ₃
-	-	-	-	1400	1400	

(Позначення мод ν_1 - ν_5 Me-Cl і відповідні незвідні подання відповідають коливанням недеформованого октаедра [15])

Зазначимо, що просторова модуляція має проявляти себе не лише в коливаннях метал-галогенного аніона, але й органічного катіона. Прикладом такого впливу є виявлене розщеплення деформаційної моди коливання скелета C-N-C диметиламонію (рис. 3) у спектрах КР кристалів DMACCC, що є

результатом взаємодії молекули диметиламонію з октаедрами, які містять Cu і Cd, відповідно.

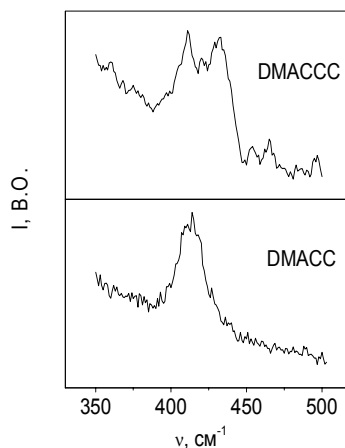


Рис. 3. Розщеплення деформаційної моди скелетного коливання диметиламонію

Як видно з рис. 1, смугам, що відповідають метал-галогенним коливанням, властиві асиметрична форма і значна півширина. Тому під час одержання спектрів РКР твердих розчинів DMACCC в області низьких частот, було апроксимовано лоренцівськими контурами (рис. 4) і проаналізовано температурну залежність їхніх основних параметрів. Схожий підхід застосовували для аналізу окремих мод і у випадку кристалів DMACC [11]. Для забезпечення об'єктивності поділу на контури використано метод похідної спектроскопії [16]. Зазвичай його застосовують для аналізу складних асиметричних смуг, утворених елементарними симетричними контурами. У цьому методі використовується диференціювання вихідного спектра. Друга похідна від спектра, взята з від'ємним знаком, містить таку саму кількість симетричних елементарних контурів, що і вихідний спектр (рис. 4, а), однак їхня півширина зменшується приблизно втричі. Це дає змогу об'єктивно визначити кількість лоренціанів, які формують кожну складну спектральну смугу. Результируюча лоренцівських контурів добре збігається із експериментальною кривою в межах точності експерименту. Як уже було зазначено, у випадку DMACCC смугу E в околі 250 cm^{-1} неможливо розділити, оскільки вона складається з багатьох близько розташованих смуг за рахунок мультиплікації комірки [13, 14]. Водночас більш низькочастотні смуги добре апроксимуються кількома лоренцівськими контурами (рис. 4). Як видно з табл. 3, чітко розділяються на два контури моди $\nu_5 (F_{2g})$ Cu-Cl і $\nu_2 (E_g)$ Cu-Cl. Це розщеплення відповідає зняттю виродження за рахунок низької симетрії комплексів. У цьому випадку спотворення мідь-галогенних октаедрів повинно відобразитися у зміні положення максимумів відповідних контурів.

Найбільш чутливими до зміни температури виявилися параметри контурів A і C . Як видно з рис. 5, температурні залежності положень їхніх максимумів і півширин в околі $T_0=315\text{ K}$ виявляють аномальну поведінку, спричинену зміною тетрагонального спотворення мідь-галогенних октаедрів в рамках запропонованої вище моделі. Причиною цього комплексного явища є послаблення водневих

зв'язків і, особливо, температурна зміна ян-теллерівського спотворення октаедрів. Такий висновок збігається з даними попередніх досліджень [6]. Відповідні зміни виявляють і температурні залежності площ, обмежених відповідними контурами (рис. 6), що є пропорційними до сили осцилятора.

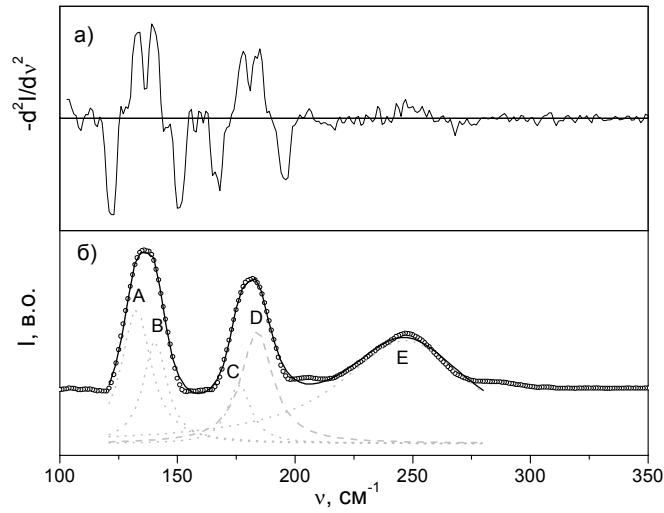


Рис. 4. Спектр КРС за температури 296,2 К, апроксимований лоренцівськими контурами (б), друга похідна від вихідного спектру взята з від'ємним знаком (а). Суцільна лінія – результуюча лоренцівських контурів

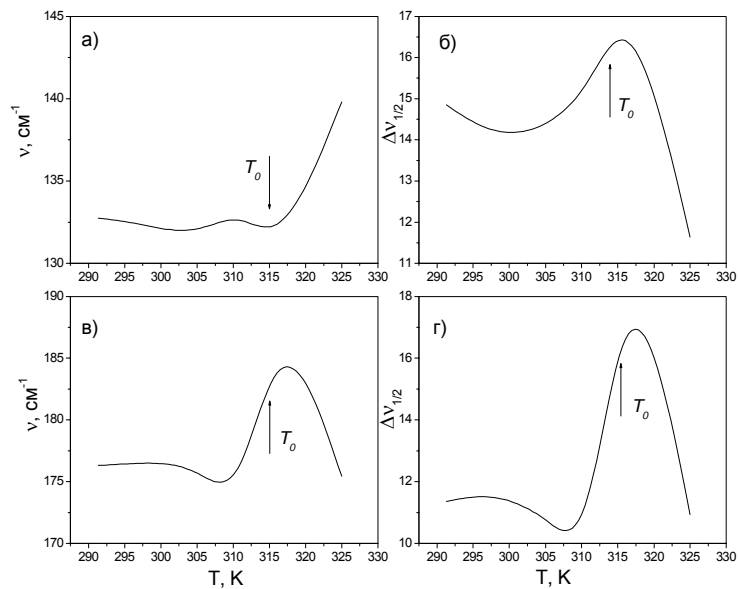


Рис. 5. Температурні залежності положень максимумів смуг А (а) і С (в) та півширин смуг А (б) і С (г)

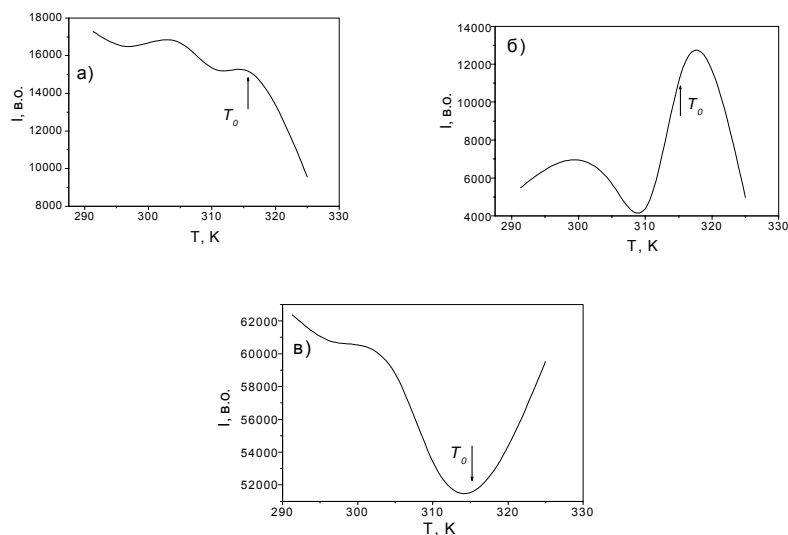


Рис. 6. Температурні залежності площ під контурами *A* (а), *C* (б) і *E* (в) у спектрі КРС

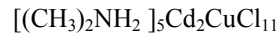
Зміна інтенсивностей смуг у спектрах РКР, що відображає зміну ступеня тетрагонального спотворення обох типів октаедрів, зумовлена двома чинниками. Перший із них пов'язаний з природою РКР. Смуга в спектрі поглинання, що відповідає за резонансний (пре-резонансний) характер КР у кристалах ДМАССС, за рахунок тетрагонального спотворення зазнає зміщення за частотою, що, своєю чергою, спричинює збільшення інтенсивності спектра РКР [6]. З іншого боку, зміна ступеня тетрагонального спотворення октаедрів супроводжується істотною зміною інтенсивності саме тих мод у спектрі КРС, які заборонені правилами відбору для симетричної октаедричної конфігурації і стають дозволеними лише завдяки виникненню тетрагонального спотворення. Це стосується, зокрема, і мод ν_1 і ν_2 коливань Cu-Cl, що відповідають мідь-галогенним октаедрам I і II у зазначених геометріях експерименту. По суті інтенсивність таких мод відображає ступінь тетрагонального спотворення мідь-галогенних октаедрів, насамперед за рахунок ефекту Яна–Теллера. Доцільність такого підходу добре продемонстрована на прикладі аналізу впливу гідростатичного тиску на ступінь тетрагонального спотворення мідь-галогенних октаедрів у споріднених янтеллерівських сполуках $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ [17]. Температурна зміна інтенсивностей смуг, що відповідають модам ν_1 і ν_2 , добре узгоджується із результатами попередніх досліджень. Зокрема, відповідно до висновків роботи [6] з підвищенням температури до T_0 простежують зменшення ступеня тетрагонального спотворення октаедрів (I) і відповідне його збільшення для октаедрів (II). Вище від T_0 спостерігається зворотний ефект.

Однозначне розділення внесків обох чинників є надзвичайно складним завданням, оскільки під час аналізу спектрів КРС необхідно брати до уваги, що позиційна симетрія іонів міді в твердому розчині може бути різною – ці іони

можуть бути як у центрі октаедра (I), так і октаедра (II). При цьому вигляд спектра КРС суттєво модифікується за рахунок просторової модуляції структури, пов'язаної з певним розподілом іонів міді по позиціях металу у складних метал-галогенних поліедрах. Завдяки такій модуляції найближчими сусідами іона міді можуть виявитися як інші іони міді, так і іони кадмію, які по-різному впливатимуть на частоти внутрішніх коливань мідь-галогенного октаедра. Відображенням такого впливу є як істотне розщеплення, так і розширення відповідних мод, в тому числі і невироджених.

На підставі результатів досліджень можна констатувати, що присутність комплексів іонів Cu^{2+} в твердому розчині ДМАСС дає змогу спостерігати резонансне комбінаційне розсіювання (РКР). Виявлені зміни при T_0 не можна вважати ФП, оскільки вони не проявляються в „чистих” кристалах ДМАСС і пов'язані головно зі структурними змінами поліедрів мідь-галогенної підґратки. Зокрема, при T_0 проявляються чіткі аномалії на температурних залежностях частот, півширин та сил осцилятора вироджених деформаційних коливань та коливань розтягу мідь-галогенних октаедрів.

Унаслідок досліджень резонансного комбінаційного розсіювання світла визначено, що октаедри метал-галогенних комплексів кристала



є суттєво спотвореними, насамперед тетрагонально. Враховуючи дані дослідження [6], можна зробити висновок, що зміни параметра тетрагональності в околі температури T_0 є наслідком комплексного явища послаблення водневих зв'язків і температурної зміни ян-теллерівського спотворення октаедрів.

З'ясовано, що вигляд спектра КРС суттєво модифікується за рахунок просторової модуляції структури, пов'язаної з певним розподілом іонів міді по позиціях металу у складних метал-галогенних поліедрах. Відображенням модуляції є як розщеплення, так і розширення відповідних мод, в тому числі і невироджених. Таке явище є характерною ознакою фероїків з просторовою модуляцією структури [13, 14].

1. *Czapla Z., Dacko S., Krzewska U., Waśkowska A.* Dielectric properties and phase transitions in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}$ single crystals // *Solid State Commun.* 1989. Vol. 71. P. 139–141.
2. *Sobiestianskas R., Grigas J., Czapla Z.* // Microwave dielectric dispersion in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}$ crystals // *Acta Phys. Pol.* 1990. Vol. A78. N 3. P. 477–481.
3. *Waśkowska A., Lis T., Krzewska U., Czapla Z.* Structure of penta (dimethylammonium) undecachlorotricadmiate(II) // *Acta Cryst.* 1990. Vol. C46. P. 1768–1770.
4. *Капустяник В.Б., Батюк А.Я., Свалеба С.А.* Оптические свойства кристаллов $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}$ в области их фазовых переходов // *Журн. прикл. спектр.* 2004. Т. 71. С. 213–217.
5. *Sobiestianskas R., Abe K., Shigenari T.* Line Shape of the Raman Spectrum and the Disorder Mechanism of the Methylammonium Group in a $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}$ Crystal // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996. Vol. 65. N 10. P. 3146–3149.
6. *Капустяник В., Батиук А., Czapla Z., Podsiadla D.* et al. Electronic spectra of $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$ crystals // *Phys. Stat. Sol. (b).* 2004. Vol. 241. N 11. P. 2538–2548.
7. *Moral B.A., Rodriguez F.* Dependence of the charge transfer spectra of $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4 : \text{Cu}^{2+}$ with Hydrostatic pressure: Structural changes around Cu^{2+} // *J. Phys. Chem. Sol.* 1997. Vol. 58. N 9. P. 1487–1490.
8. *Valiente R., Rodriguez F., Moreno M., Hitchman M.* Effect of pressure on the $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ charge transfer in A_2CuCl_4 layer perovskites ($\text{A}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3$, $n=2, 3$) and (3-Chloroanilinium) $_8[\text{CuCl}_6]\text{Cl}_4$: structural correlations // *Phys. B.* 1999. Vol. 265. P. 176–180.
9. *Elyashevskyy Yu., Dacko S., Kosturek B., Czapla Z.* et al. Dielectric and optical studies of phase transitions in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$ crystal // *Phys. Stat. Sol. (b).* 2004. Vol. 241. N 12. P. R57–R59.
10. *Cummins Z.* Experimental studies of structurally incommensurate crystal phases // *Phys. Rep.* 1990. Vol. 185. N 5-6. P. 212–409.
11. *Sobiestianskas R., Abe K., Shigenari T.* Raman scattering in a $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}$ crystal // *J. of Raman Spect.* 1998. Vol. 29. N 5. P. 399–404.
12. *Шелудьова Л.А., Басова Т.В.* Гексахлорокупрат(II) анион: колебательные спектры и строение // *Журн. структ. хим.* 2002. Т. 43. N 4. С. 629–633.
13. *Капустяник В.* Manifestations of Incommensurate Modulation in the Spectral Properties of A_2MeCl_4 Type Crystals // *Phys. Stat. Sol. (b).* 1997. Vol. 207. N 2. P. 509–520.
14. *Ветров С.Я., Втюрин А.Н., Шабанов В.Ф.* Колебательная спектроскопия несоизмерных кристаллов. Новосибирск: Наука, 1991. 124 с.
15. *Накамото К.* Спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
16. *Капустяник В., Мокрий В.* Оптико-спектральні методи в науково-технічній експертизі. Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2004. 207 с.
17. *Moritomo Y., Tokura Y.* Pressure-induced disappearance of the in-plane lattice distortion in layered cupric chloride: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 101. N 3. P. 1763–1766.

**STUDY OF PECULIARITIES OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF
[(CH₃)₂NH₂]₅Cd₂CuCl₁₁ SOLID SOLUTIONS USING RAMAN SPECTROSCOPY****V. Rudyk¹, V. Kapustianyk¹, Yu. Eliyashevskyy², M. Partyka¹**

¹ *Ivan Franko National University of Lviv, Scientific-Technical and Educational Center of Low Temperature Studies, Dragomanova Str., 50, UA 79005, Lviv, Ukraine
e-mail : kapustianyk@yahoo.co.uk*

² *Institute of Experimental Physics, University of Wroclaw, Pl. M.Borna 9, 50-204 Wroclaw, Poland*

The temperature evolution of ((CH₃)₂NH₂)₅Cd₂CuCl₁₁ solid solution crystal structure was studied by means of Raman spectroscopy. It has been found that similarly to the crystal of ((CH₃)₂NH₂)₅Cd₃Cl₁₁ (DMAACC) the investigated solid solution contains complex anions formed by three tetragonally distorted copper-halogen octahedra. On the basis of analysis of the temperature dependences of Raman spectra principal parameters the structural changes in the vicinity of T₀=315 K, connected with a complex cooperative effect involving weakening of the hydrogen bonds and modification of the Jahn-Teller distortion of the octahedra with temperature, were revealed. The mechanism of formation of spatial modulation, connected with certain copper ions distribution among metal sites in the complex metal-halogen polyhedron was proposed.

Key words: DMAACC solid solution, modulated structure, Jahn-Teller effect, Raman spectroscopy.

Стаття надійшла до редколегії 22.09.2006
Прийнята до друку 26.02.2007