

第四章 拉曼實驗結果與討論

4.1 實驗結果

(TEA)₂ZnCl₄ 晶體在室溫時的空間群(Space Group)為 P4₂/nmc，單位原包中含有 2 個分子(Z=2)，屬於長方晶系(Tetragonal)。在拉曼散射實驗中，以 514.5nm 的 Ar⁺離子雷射，經過偏振片(取 X 偏振)，沿著主軸(Z 軸)方向入射，並收集主軸光，即 \bar{Z} 方向，因此兩種偏振拉曼光譜被量測，即如圖 4.1 所示的 Z(XX) \bar{Z} 和 Z(XY) \bar{Z} 兩種偏振拉曼散射方式。圖 4.2~4.13 為(TEA)₂ZnCl₄ 晶體升溫(10K~300K)及降溫 (10K~270K)過程中 Z(XX) \bar{Z} 和 Z(XY) \bar{Z} 方向的拉曼光譜。

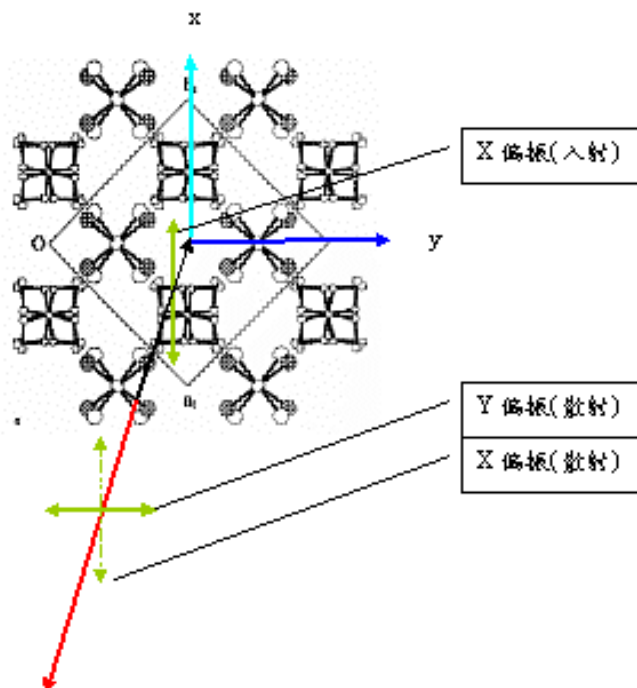


圖 4.1: (TEA)₂ZnCl₄ 晶體在室溫時 Z(XX) \bar{Z} 及 Z(XY) \bar{Z} 偏振拉曼散射實驗示意圖
其中黑色射線表沿主軸入射，紅色表主軸方向散色的光。

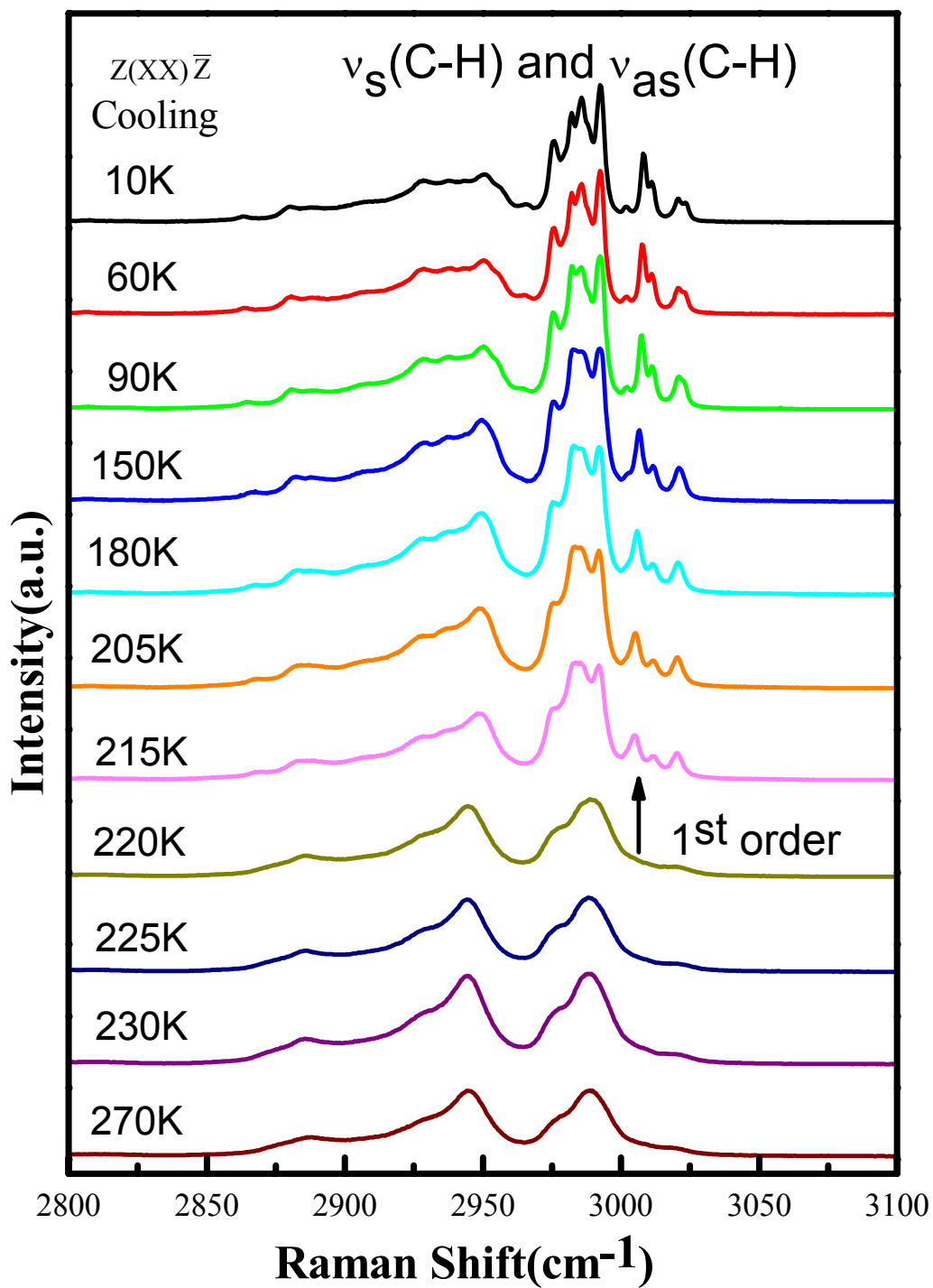


圖 4.2 : Raman spectra of CH_3 and CH_2 asymmetric(symmetrical) stretching modes for $Z(\text{XX})\bar{Z}$ scattering geometry when sample was cooled from room temperature to 10K.

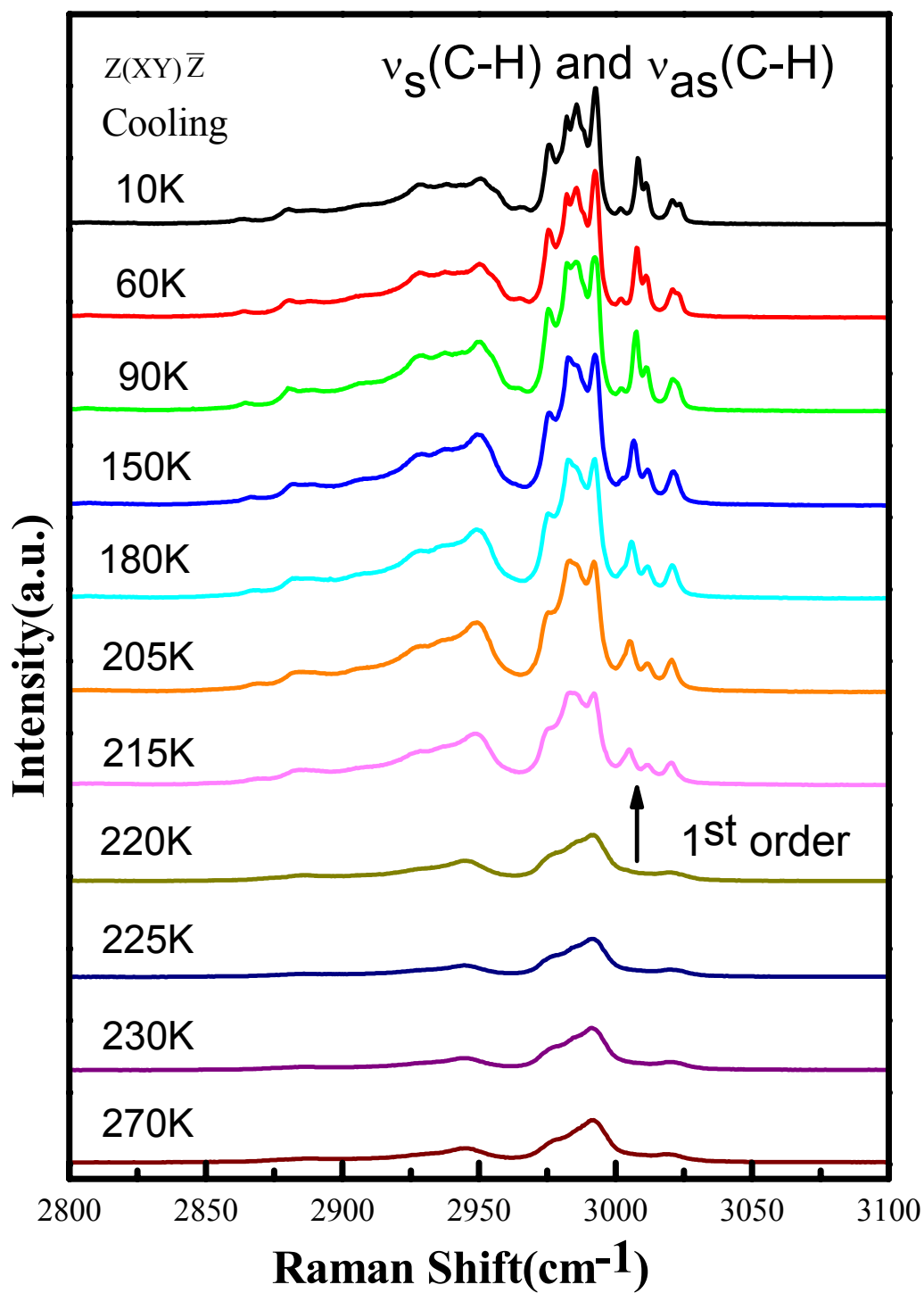


圖 4.3 : Raman spectra of CH_3 and CH_2 asymmetric(symmetrical) stretching modes for $Z(XY)\bar{Z}$ scattering geometry when sample was cooled from room temperature to 10K.

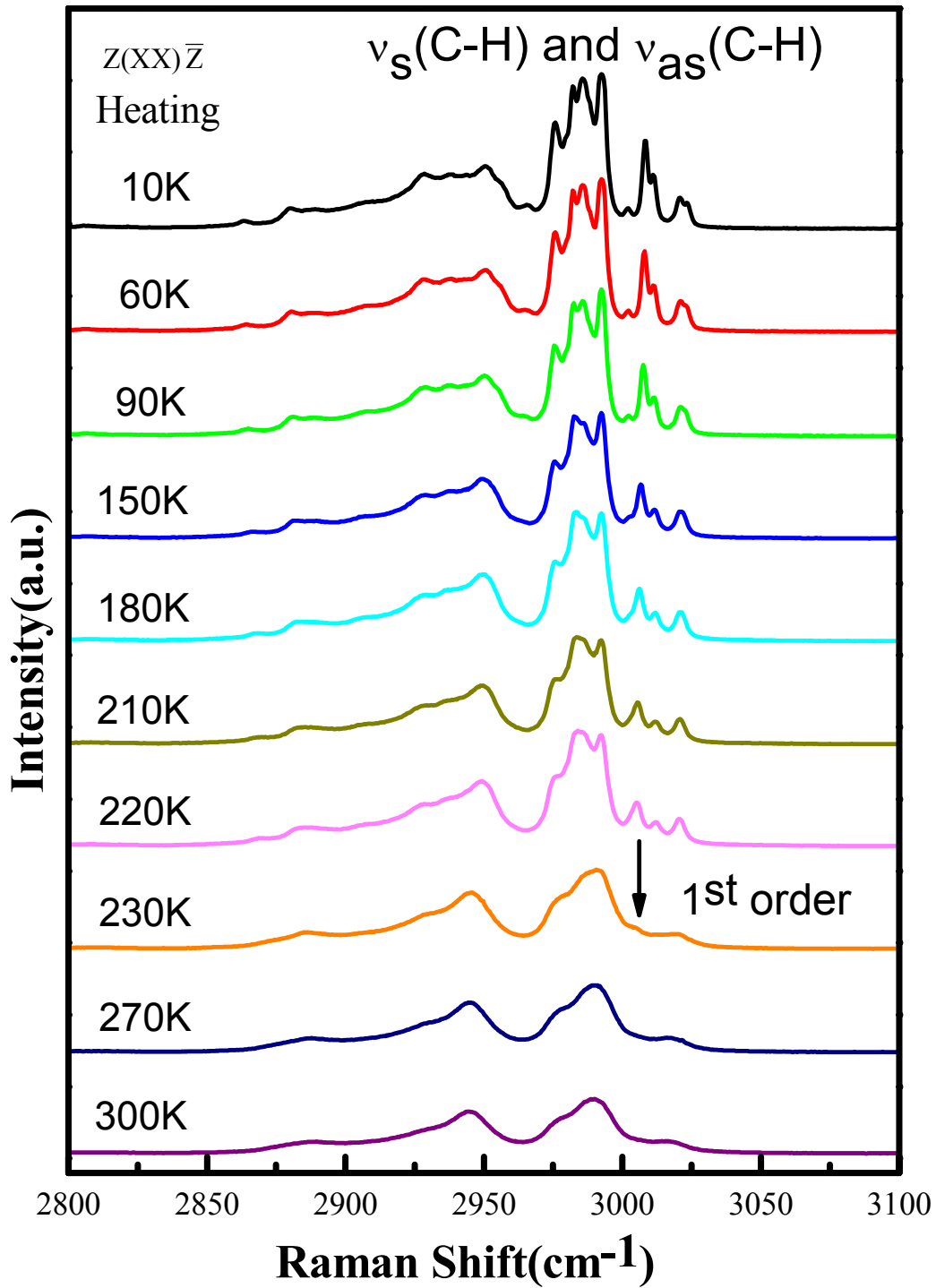


圖 4.4: Raman spectra of CH_3 and CH_2 asymmetric(symmetrical) stretching modes for $Z(XX)\bar{Z}$ scattering geometry when sample was heated from 10K to room temperature.

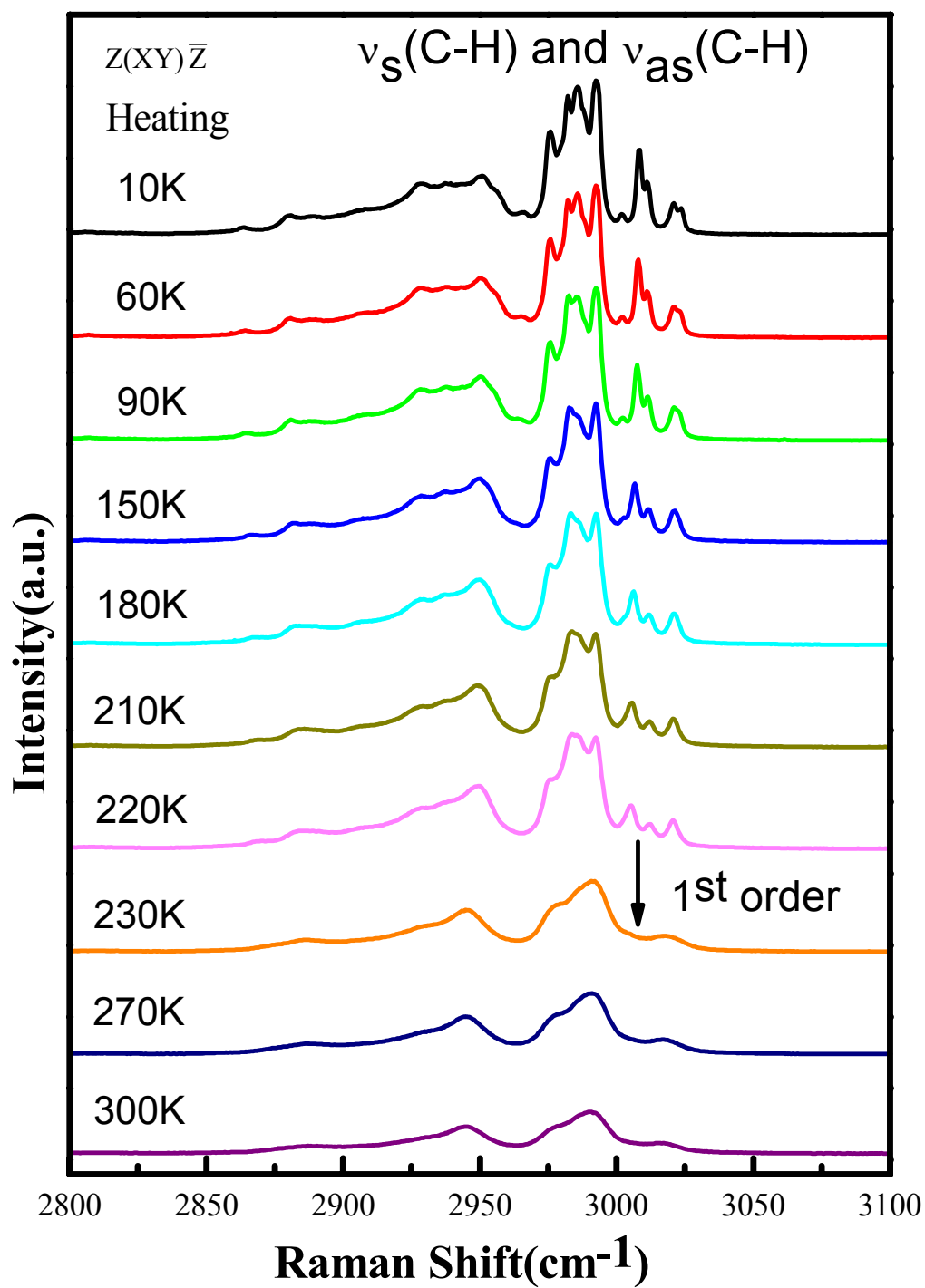


圖 4.5 : Raman spectra of CH_3 and CH_2 asymmetric (symmetric) stretching modes for $Z(XY)\bar{Z}$ scattering geometry when heated from 10K to room temperature.

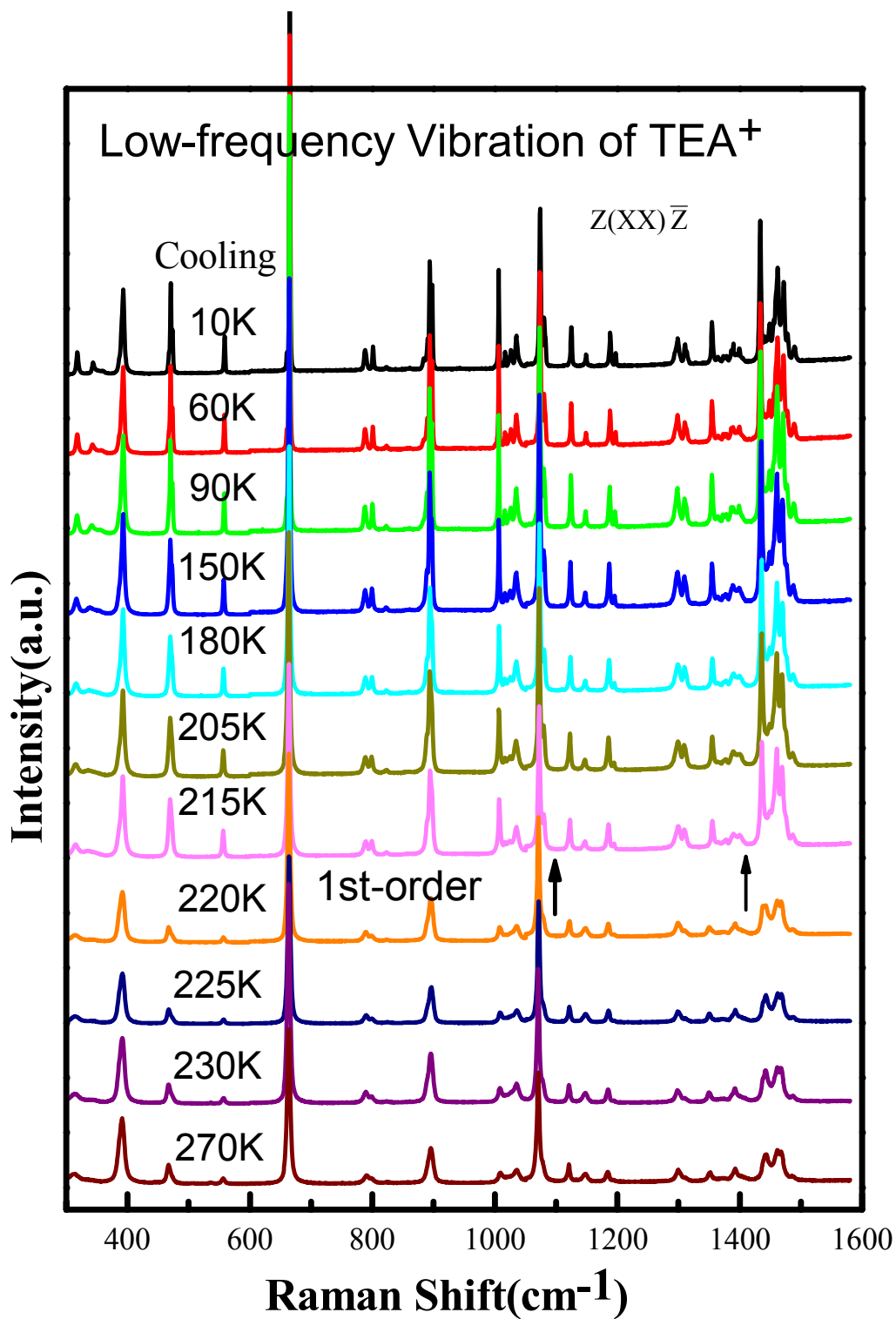


圖 4.6 : Raman spectra of low-frequency vibration of TEA⁺, such as \square C-C, $r\text{CH}_3$, $r\text{CH}_2$, $w\text{CH}_2$ etc., for $Z(XX)\bar{Z}$ scattering geometry when sample was cooled from room temperature to 10K.

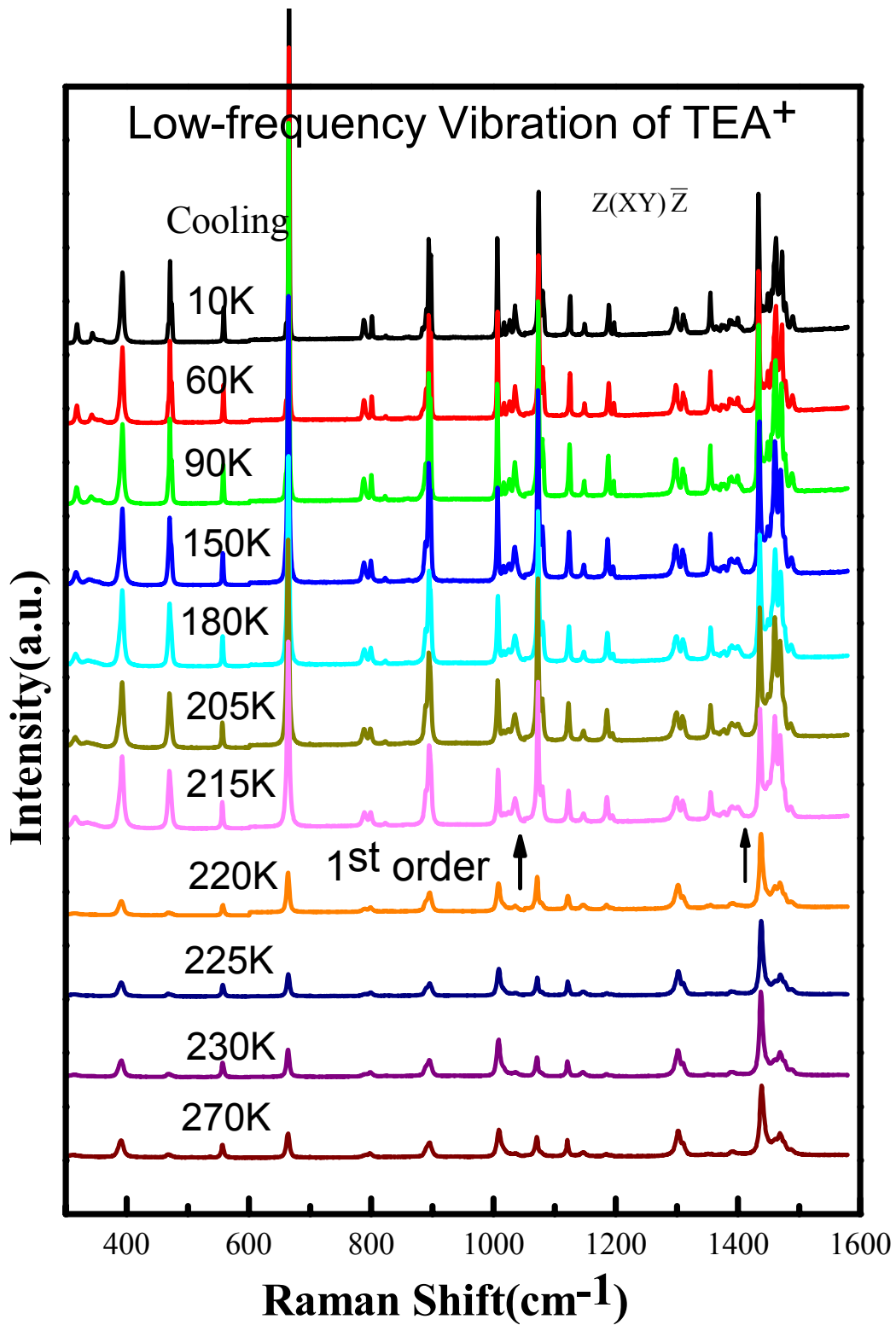


圖 4.7: Raman spectra of low-frequency vibration of TEA⁺, such as \square C-C, r CH₃, r CH₂, w CH₂ etc., for Z(XY) \bar{Z} scattering geometry when sample was cooled from room temperature to 10K.

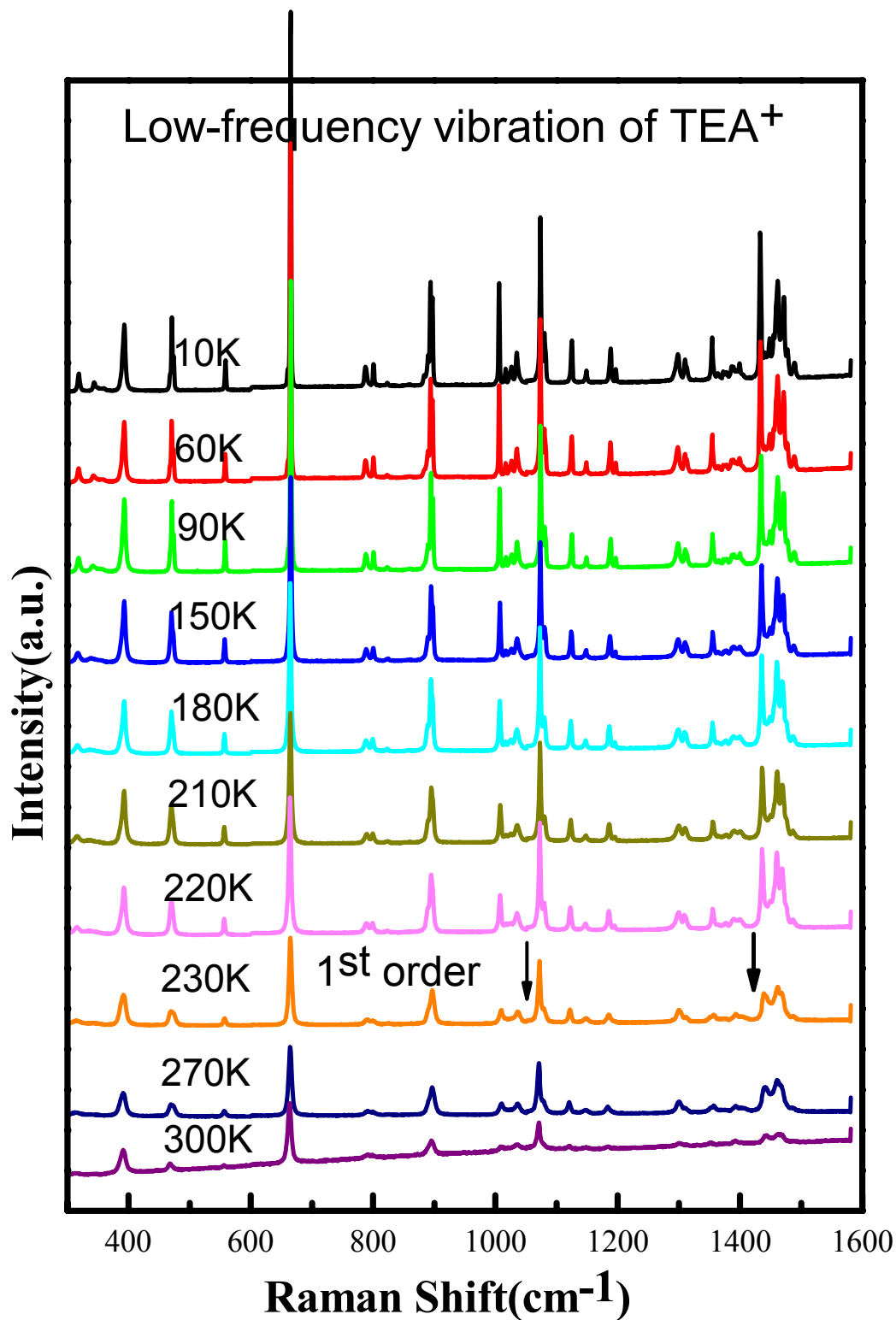


圖 4.8 : Raman spectra of low-frequency vibration of TEA⁺, such as \square C-C, r CH₃, r CH₂, w CH₂ etc., for Z(XX) \bar{Z} scattering geometry when sample was heated from 10K to room temperature.

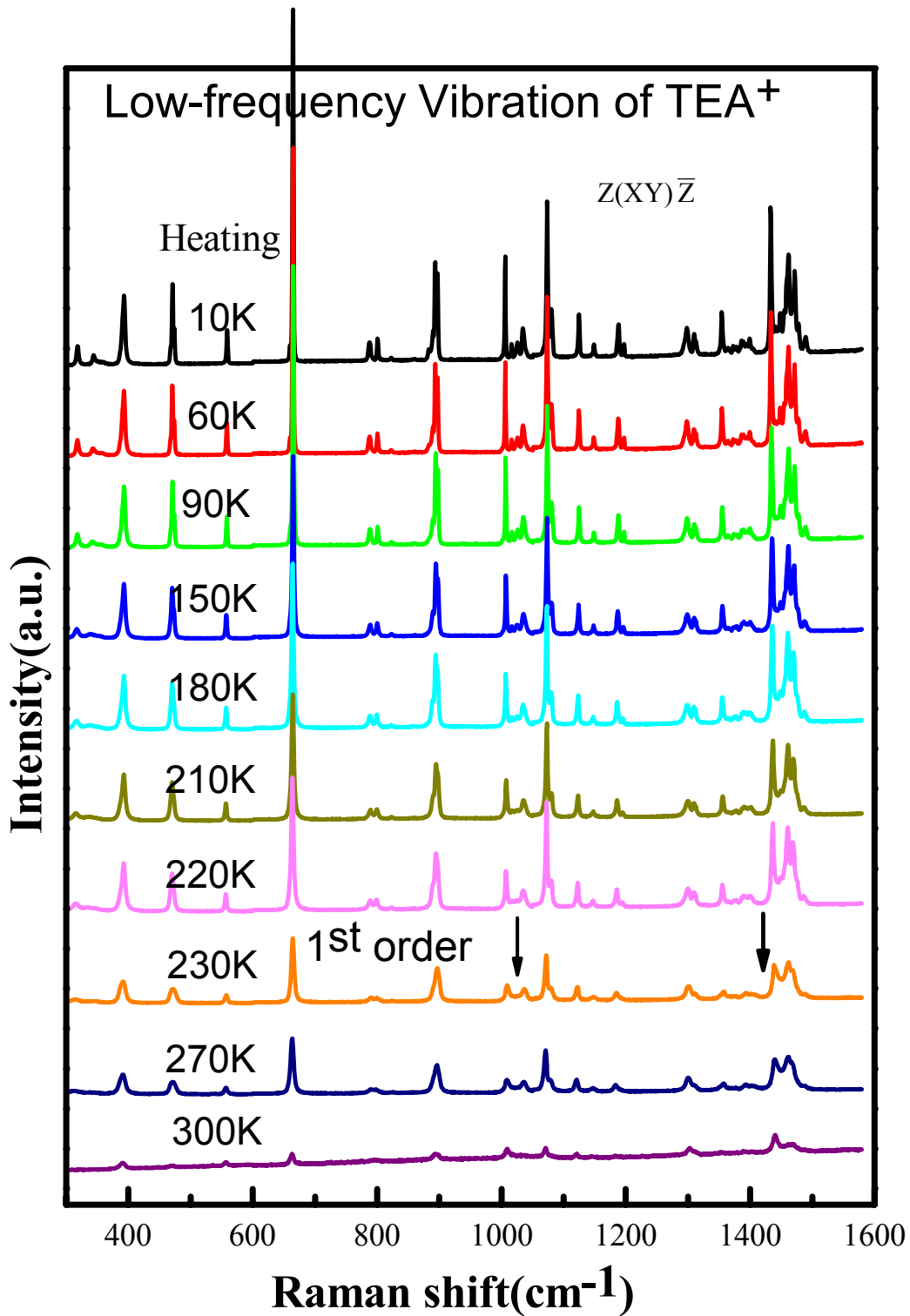


圖 4.9 : Raman spectra of low-frequency vibration of TEA⁺, such as \square C-C, r CH₃, r CH₂, w CH₂ etc., for Z(XY) \bar{Z} scattering geometry when sample was heated from 10K to room temperature.

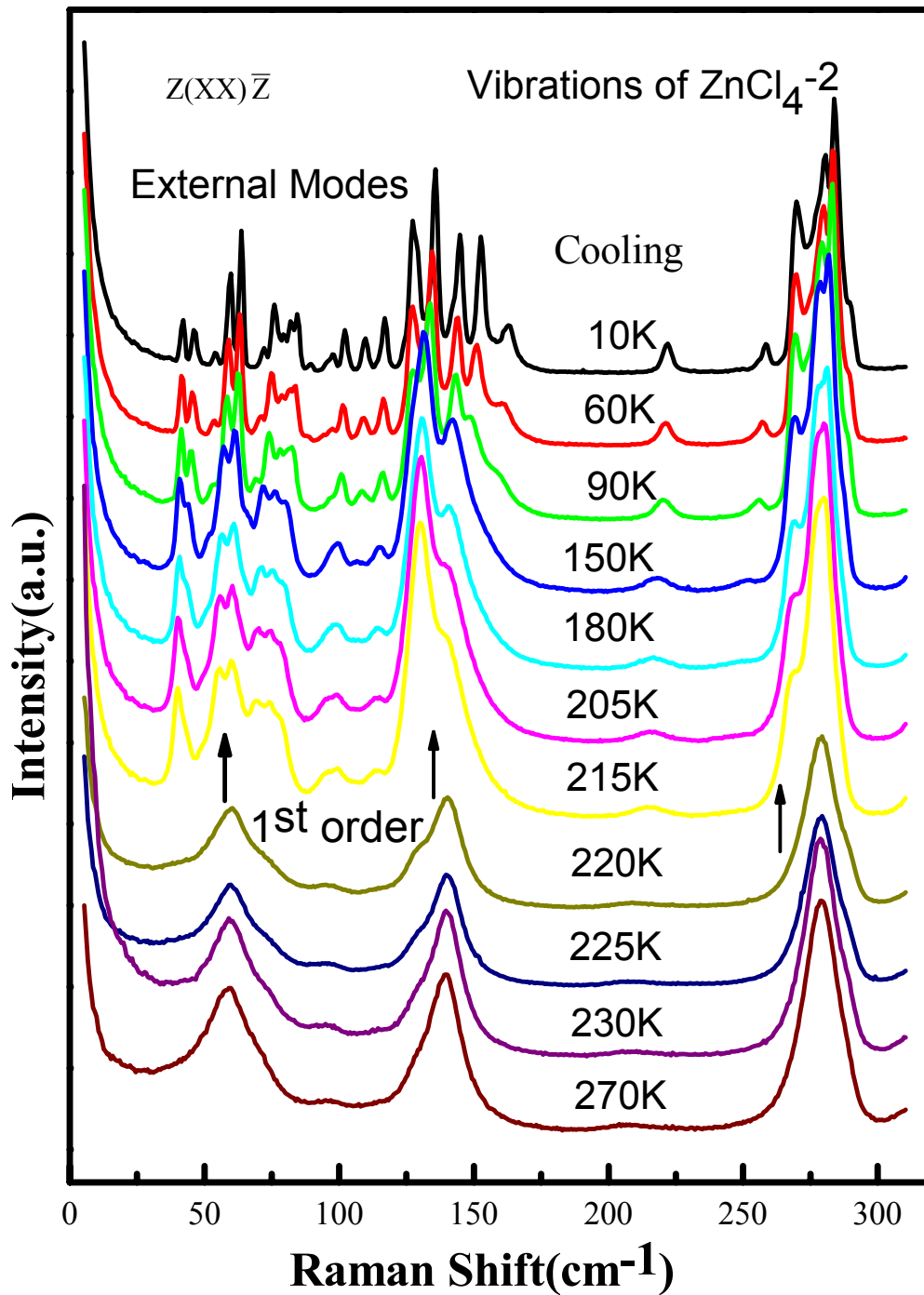


圖 4.10 : Raman spectra of vibration of ZnCl_4^{2-} anion and external modes for $Z(XX)\bar{Z}$ scattering geometry when sample was cooled from room temperature to 10K.

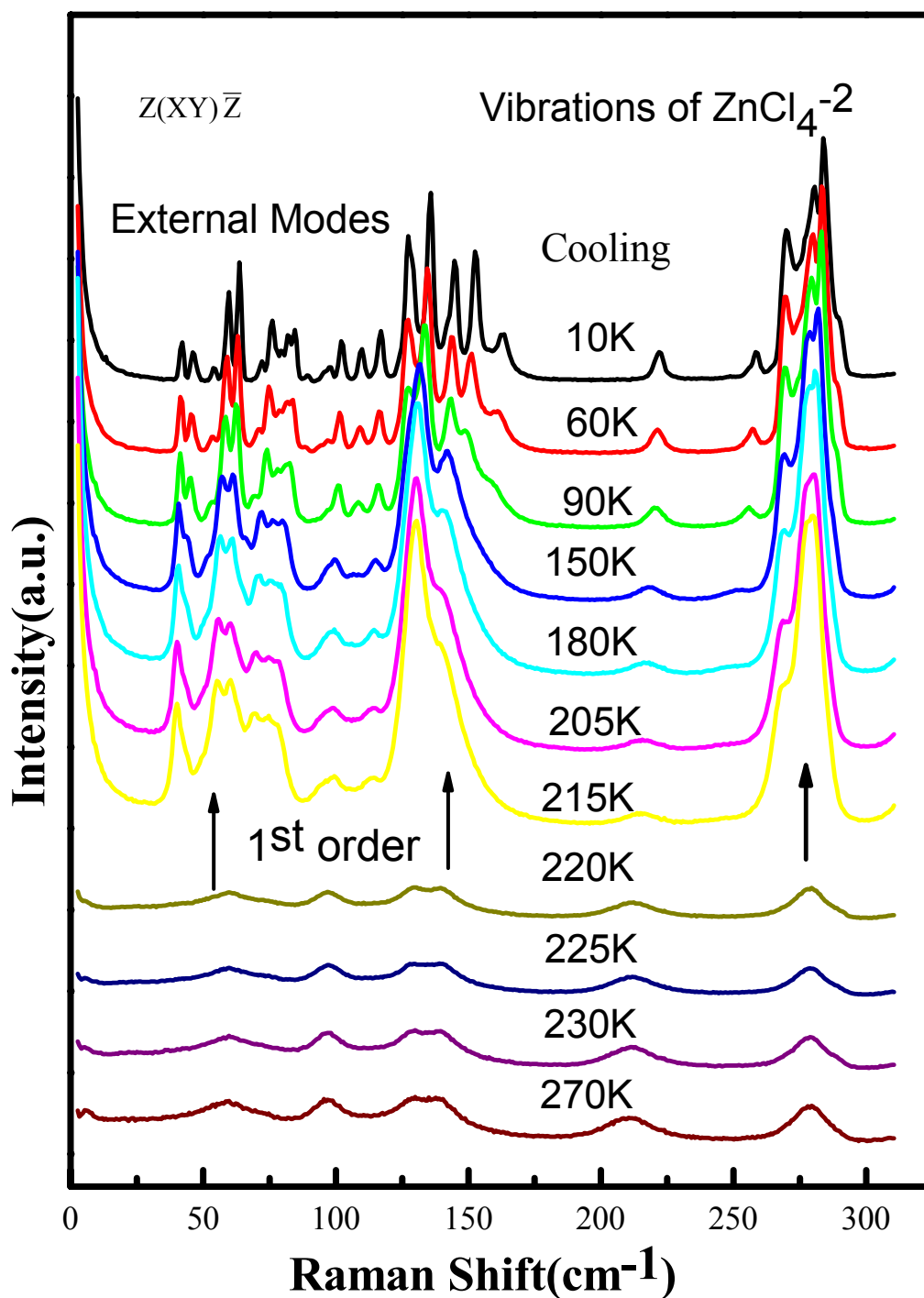


圖 4.11: Raman spectra of vibration of $ZnCl_4^{2-}$ anion and external modes for $Z(XY)\bar{Z}$ scattering geometry when sample was cooled from room temperature to 10K.

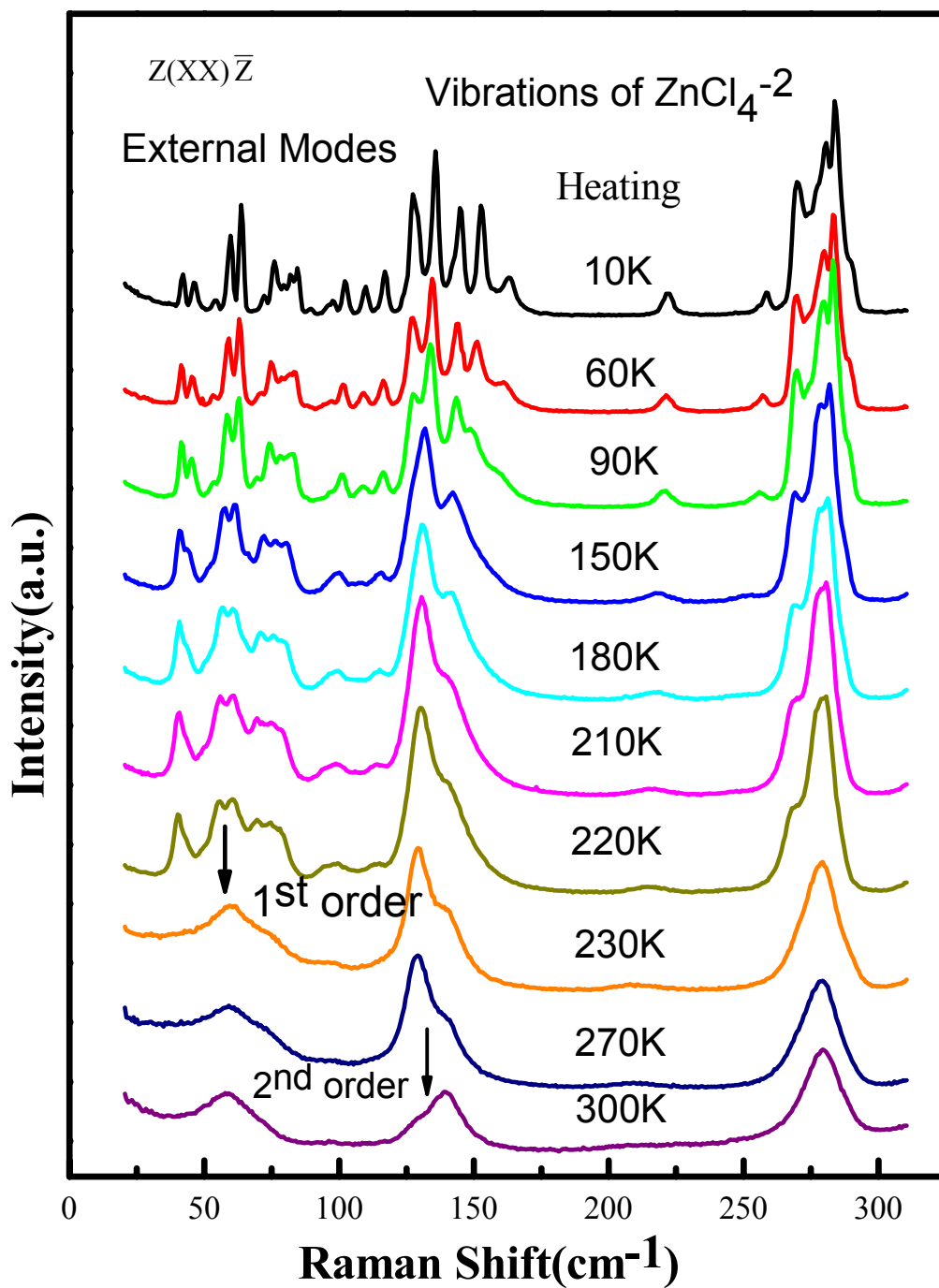


圖 4.12 : Raman spectra of vibration of ZnCl_4^{2-} anion and external modes for $Z(XX)\bar{Z}$ scattering geometry when sample was heated from 10K to room temperature.

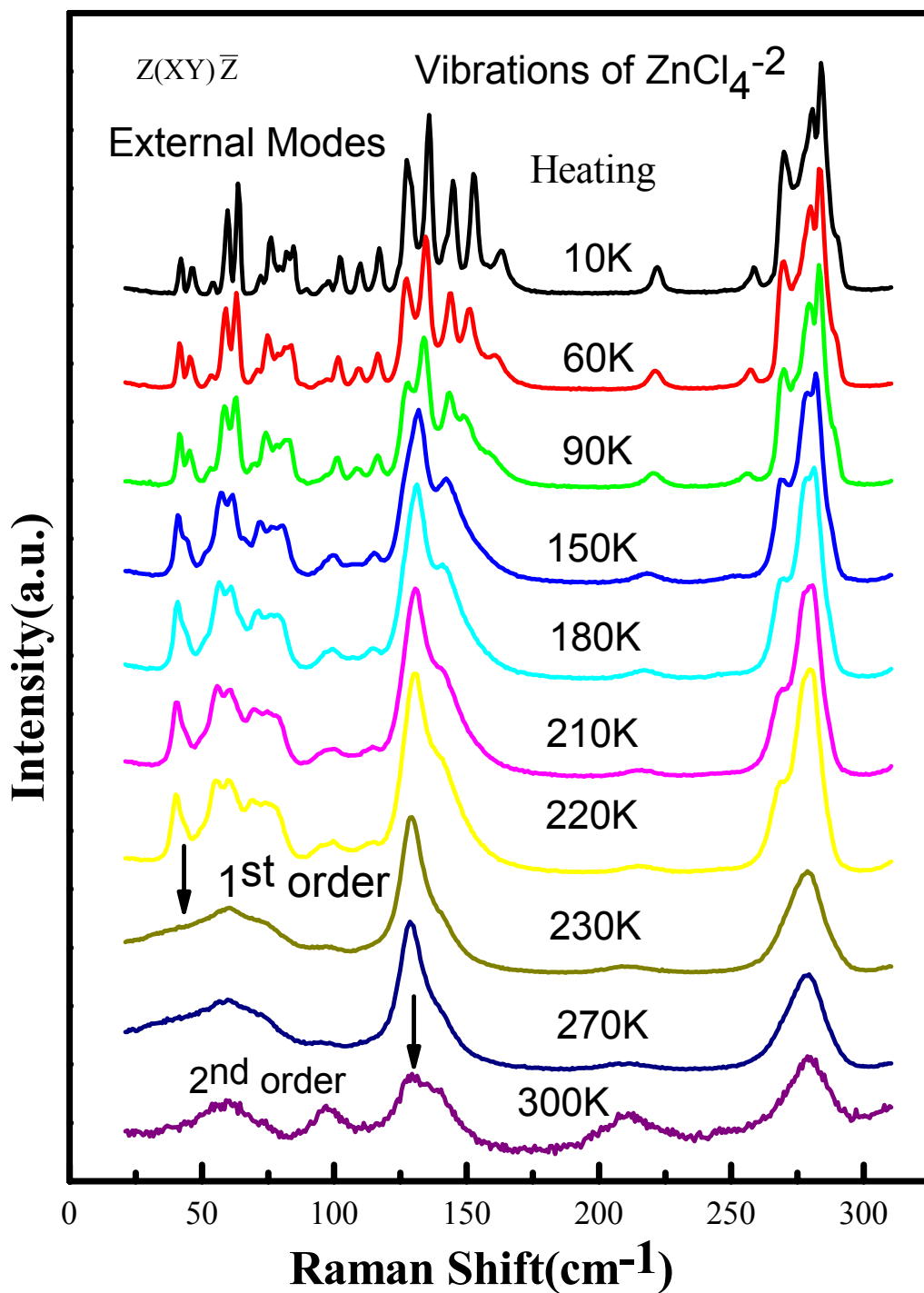


圖 4.13 : Raman spectra of vibration of $ZnCl_4^{2-}$ anion and external modes for $Z(XY)\bar{Z}$ scattering geometry when sample was heated from 10K to room temperature.

圖 4.2~4.5 是 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體有關 TEA^+ 陽離子中 CH_3 和 CH_2 反對稱(asymmetric) 及對稱(symmetric) 振動模的拉曼光譜，其振動的頻率介於 $2800\text{cm}^{-1}\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 之間。從圖 4.2 偏振拉曼 $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 的結果和圖 4.3 偏振拉曼 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 結果，發現 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體在降溫($10\text{K}\sim 270\text{K}$)過程中，其第一級相變溫度介於 $215\text{K}\sim 220\text{K}$ 之間。圖 4.4 偏振拉曼 $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 和圖 4.5 偏振拉曼 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 的升溫($10\text{K}\sim 300\text{K}$)過程中，第一級相變溫度為 $220\text{K}\sim 230\text{K}$ ，與降溫時相差約 10K 。這樣的現象為晶體相變過程中的著名的熱遲滯現象(thermal hysteresis)。從圖 4.2~4.5 中，我們發現低溫時之兩種偏振拉曼 $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 和 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 所測量到的光譜完全相同，因此確認 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體在低於第一級相變溫度之後，晶體的對稱型式發生變化。我們認為晶體是由 $P4_2/nmc$ 四折軸對稱的結構變為二折對稱的結構；其空間群可能如同 $(\text{TEA})_2\text{CuCl}_4$ 晶體在低於相變溫度後由 $P4_2/nmc$ 變為 $Pnna$ 空間群。因為 $Pnna$ 空間群相當於晶軸旋轉 45° 即室溫時 $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 及 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 方向的拉曼光譜變成低溫時 $Z(\text{XY}, \pm\text{XY})\bar{Z}$ 方向的拉曼光譜。在下一章討論外模時會再加以驗證。

圖 4.6~4.9 是 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體中 TEA^+ 陽離子其他型式的振動模，此一部份的振動模非常複雜，但是可以由這些光譜來判斷 TEA^+ 離子的結構是屬於北歐十字還是希臘十字。我們主要是從 $\delta(\text{C-N-C})$ 、 $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ 及 $\nu_{as}(\text{C}_4\text{N})$ 三個部分的振動模所出現的頻率來判斷 TEA^+ 陽離子的結構。根據 n-戊烷(n-pentane)在一般固態中 [8]，分子振動頻率為 401cm^{-1} 的振動模被指定為希臘十字結構(C_{2v})中 $\delta(\text{C-C-C})$ 的 A_1 振動模，而液態中分子振動的頻率為 336cm^{-1} 及 470cm^{-1} 的振動模被指定為北歐十字結構(C_1)中 $\delta(\text{C-C-C})$ 的振動模，從圖 4.6~4.9 的觀察中我們發現 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體中僅存在類似北歐十字結構中 $\delta(\text{C-C-C})$ 的振動模並未出現類似希臘十字結構中 $\delta(\text{C-C-C})$ 的振動模，類似的情況亦發生於 $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ 的振動模，根據 C. Naudin 等人的研究希臘十字結構 $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ 的振動模的頻率為 $678\pm 3\text{cm}^{-1}$ ，北歐十字結構 $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ 的振動模的頻率為 $663\pm 1\text{cm}^{-1}$ ，在 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體中僅出現類似北歐十字結構中 $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ 的振動模。溫度由室溫降至低溫時振動模的分裂是

由於晶體中 TEA^+ 陽離子有序-無序(order- disorder)的結構改變。

圖 4.10~4.13 是 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體中有關外模及 ZnCl_4^{-2} 陰離子的振動模。從圖中可得除了得知晶體無論在升溫(10K~300K)或降溫(10K~270K)過程中當溫度低於第一級相變溫度後，兩種拉曼偏振 $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 及 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 的光譜完全重合，此驗證了前面所述的晶體對稱型式發生變化，即由 $P4_2/nmc$ 結構變為二折對稱的結構。介於第一級相變溫度至室溫之間，兩種拉曼偏振 $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 及 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 的光譜，在降溫(300K~10K)及升溫(10K~300K)過程中出現不同的變化情況，在降溫(10K~270K)過程中，當溫度高於第一級相變溫度，外模及 ZnCl_4^{-2} 陰離子的振動模在拉曼偏振 $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 及 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 的光譜中，存在相對強度上的差異，此說明了在降溫時高於第一級相變溫度除了 TEA^+ 陽離子是無序(disorder)的結構外， ZnCl_4^{-2} 陰離子也是無序(disorder)的結構。升溫過程中，除了低溫時兩種偏振 $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 及 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 的光譜完全重合外，在高於相變溫度(220K~230K)後，230K 及 270K 的 $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 及 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 方向拉曼散射光譜亦重合。直至 300K 兩方向的拉曼光譜才出現明顯的差異，此說明了晶體在升溫過程中，高於第一級相變溫度僅 TEA^+ 陽離子從有序(order)變為無序(disorder)，而此時的 ZnCl_4^{-2} 陰離子仍為有序的結構， ZnCl_4^{-2} 陰離子有序-無序(order- disorder)的相變溫度介於 270K~300K 之間。

從以上的觀察得知 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體於降溫及升溫過程中存在不同的相變行為，我們將分別從 TEA^+ 陽離子、 ZnCl_4^{-2} 陰離子及外模三個部分討論 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體在低溫時的晶體及離子結構。

4.2 TEA⁺陽離子的振動模

四乙基銨鹽的陽離子(TEA⁺=[(C₂H₅)₄N]⁺)可能存在兩種不同的結構，即所謂的希臘十字或是北歐十字結構[8]。從(TEA)₂MCl₄晶體的相關研究中可知 TEA⁺陽離子的振動模絕大多數出現在 300 cm⁻¹ 以上，但亦存在低頻的部分，例如 t(CH₂) 及 t(CH₃)，其振動頻率約為 200 cm⁻¹[8~10]。

圖 4-14，所繪的是(TEA)₂ZnCl₄ 晶體 270K 時的實驗結果。得知在室溫時，TEA⁺陽離子存在 $\Gamma_1=390.5\text{cm}^{-1}$ 及 $\Gamma_2=467.5\text{cm}^{-1}$ 的 $\delta(\text{C-N-C})$ 振動模，符合 n-戊烷(n-pentant)中的北歐十字(Nordic crosses)結構[8,13,14]，所以(TEA)₂ZnCl₄ 晶體中 TEA⁺陽離子於室時的結構為一垂直四折軸的北歐十字(Nordic crosses)結構。

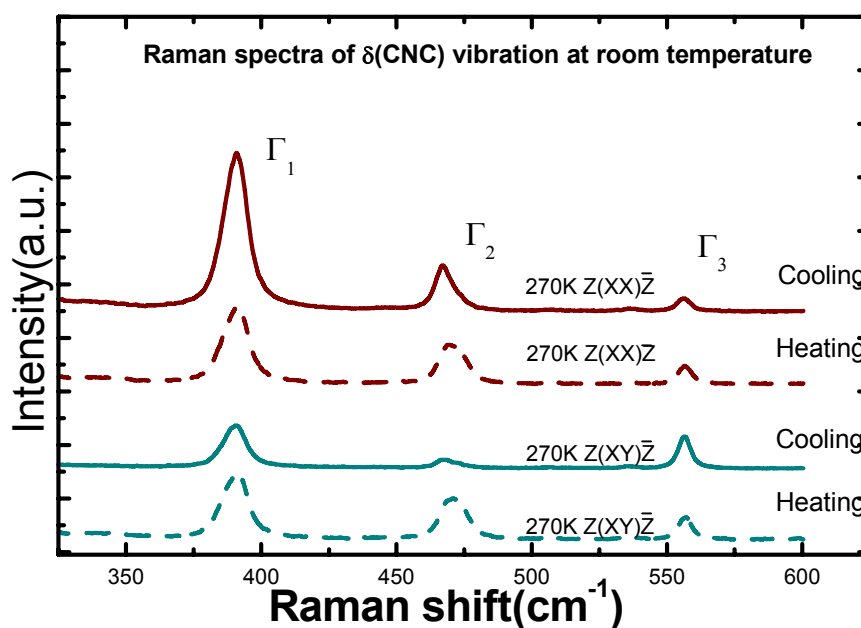


圖 4-14. 室溫時(TEA)₂ZnCl₄ 晶體中 TEA⁺陽離子存在 Γ_1 及 Γ_2 的 $\delta(\text{C-N-C})$ 振動模
符合 n-戊烷(n-pentant)中的北歐十字(Nordic crosses)結構 $\delta(\text{C-N-C})$ 振動模
從 TEA⁺陽離子本身而言，北歐十字結構屬於 S₄ 對稱，存在有 81 個振動模，
即 3N-6 個振動模，其中 N 代表單位晶胞中 TEA⁺離子的原子數目，所以 N=29，
其所對應的不可約表示如 4.1 式：

$$\Gamma_{\text{TEA}^+ \text{-vibration}} = 5A + 22B + 27E \quad (4.1)$$

其中拉曼激活(Raman active)振動模為 $5A+22B$ 。從先前的資料中得知室溫時 $(TEA)_2ZnCl_4$ 晶體中的 TEA^+ 陽離子和 $ZnCl_4^{2-}$ 陰離子之間的交互作用很弱[8]，我們參考含 TEA^+ 陽離子的相關研究[8~10]，確定室溫時 $(TEA)_2ZnCl_4$ 晶體中有關 TEA^+ 陽離子的振動模如表 4-1 所示；我們實驗的結果見圖 4-15。

表 4-1: 室溫時 $(TEA)_2ZnCl_4$ 晶體中有關 TEA^+ 陽離子及 $ZnCl_4^{2-}$ 陰離子的振動模

$(TEA)_2ZnCl_4$ 晶體					
Γ_1	External	100 cm^{-1}	$\Gamma_{12}\ \Gamma_{13}\ \Gamma_{14}$	CH_3 rocking	1000cm^{-1}
$\Gamma_2\Gamma_5$	$ZnCl_4^{2-}$	$100\sim 300\text{cm}^{-1}$	$\Gamma_{15}\Gamma_{16}\ \Gamma_{17}$	CH_2 twising	$\sim 1550\text{cm}^{-1}$
$\Gamma_3\Gamma_4$	t(CH_2) t(CH_3)	$180\sim 260\text{cm}^{-1}$	$\Gamma_{18}\ \Gamma_{19}$	$\delta_s(CH_2)$ $\delta_{as}(CH_3)$	
$\Gamma_6\Gamma_7\Gamma_8$	$\delta(C-N-C)$	$350\sim 600\text{cm}^{-1}$		$\nu_s(CH_3)$	
Γ_9	$\nu_s(C_4N)$	665 cm^{-1}			
$\Gamma_{10}\ \Gamma_{11}$	$\nu_{as}(C_4N)$	$740\sim 930\text{cm}^{-1}$	$\Gamma_{24}\Gamma_{25}\Gamma_{26}\Gamma_{27}$	$\nu_{as}(C-H)$	$2800\sim 3100\text{cm}^{-1}$

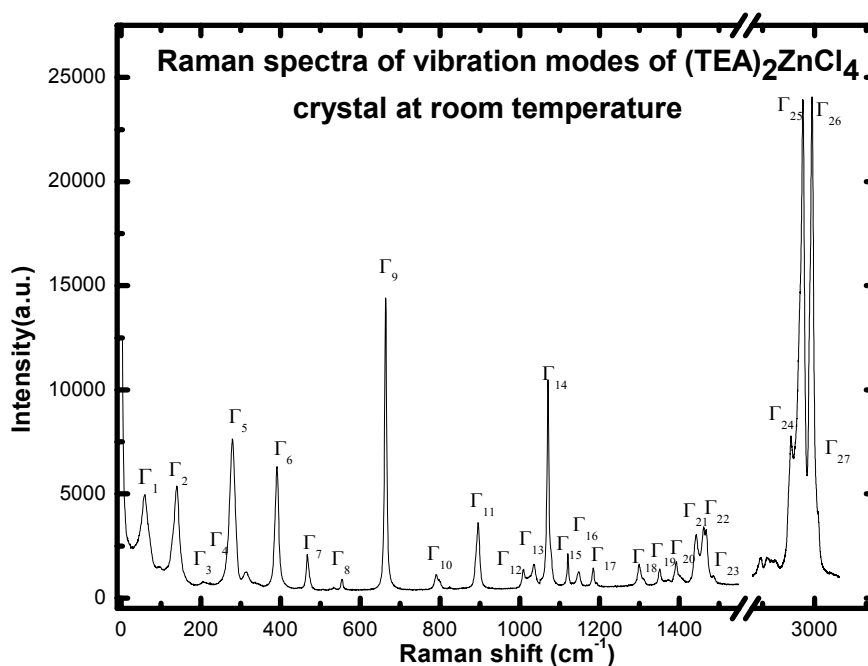


圖 4-15. 室溫時 $(TEA)_2ZnCl_4$ 晶體中 TEA^+ 及 $ZnCl_4^{2-}$ 離子振動模的拉曼光譜

室溫時 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體中的 TEA^+ 陽離子是無序結構，所謂的無序結構是指在某一平均體積或時間內存在多個等價指向，就是說有多個平衡位置。從對稱性分析來看， TEA^+ 陽離子會受到晶體本身對稱型的影響，導致其對稱度降低，所以從單一個 TEA^+ 陽離子來說，晶體中的 TEA^+ 陽離子的稱型式會低於本身的 S_4 對稱。換言之，室溫時無序(Disorder)的 TEA^+ 陽離子本身仍是北歐十字(Nordic crosses)結構，但就晶體中的每一個 TEA^+ 陽離子即存不同指向性的結構。所以從晶體來看室溫時 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體中的 TEA^+ 陽離子在某一平均的體積中應是屬於高度對稱陽離子團。因此室溫時不同偏振方向的拉曼光譜可看可所有拉曼激活(Raman active)振動模，但僅相對強度存在差異(圖 4.2~4.5)[14]。

從表 4-1 中得知 TEA^+ 陽離子的振動模十分複雜，以下將針對 $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ 、 $\nu_{as}(\text{C}_4\text{N})$ 兩個振動模討論有關 TEA^+ 陽離子室溫-低溫時的結構變化。

室溫時晶體中 TEA^+ 陽離子的 $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ 振動模的頻率介於 $664 \pm 1 \text{cm}^{-1}$ 的範圍[8]，符合先前從 $\delta(\text{C-N-C})$ 振動模的預測，屬於北歐十字(Nordic crosses)結構，在低於相變溫度之後並未出現與希臘十字(Greek cross)結構相符合的振動頻率[8]，亦即晶體中的 TEA^+ 陽離子於相變前後皆屬於北歐十字(Nordic crosses)結構，至於 $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ 振動模在低溫出現的分裂現象，是由於晶體在低溫時的窄化，導致 $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ 振動模偏離了原有四面體對稱(Tetragonal Symmetry)形成不同的拉曼激活(Raman active)振動模，如 $(\text{TEA})_2\text{CdBr}_4$ 晶體 TEA^+ 陽離子的 $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ 振動模的分裂[8]。

相似的情況亦發生於 $\nu_{as}(\text{C}_4\text{N})$ 的振動模， $\nu_{as}(\text{C}_4\text{N})$ 振動模為一反對稱的振動，此一反對稱的振動模將會出現更多的振動模出現如圖十七，從圖可知 $\nu_{as}(\text{C}_4\text{N})$ 振動模出現的頻率為 $780 \text{cm}^{-1} \sim 800 \text{cm}^{-1}$ 和 $880 \text{cm}^{-1} \sim 900 \text{cm}^{-1}$ 兩部分[8]。從圖十七中可知在於室溫時 TEA^+ 陽離子的 $\nu_{as}(\text{C}_4\text{N})$ 振動模即屬於 D_{2d} 的對稱型式，而在低於相變溫度後由於晶體的窄化，離子從一無序(Disorder)變成有序(order)的結構而導致晶體對稱性的改變，造成 $\nu_{as}(\text{C}_4\text{N})$ 振動模的分裂。

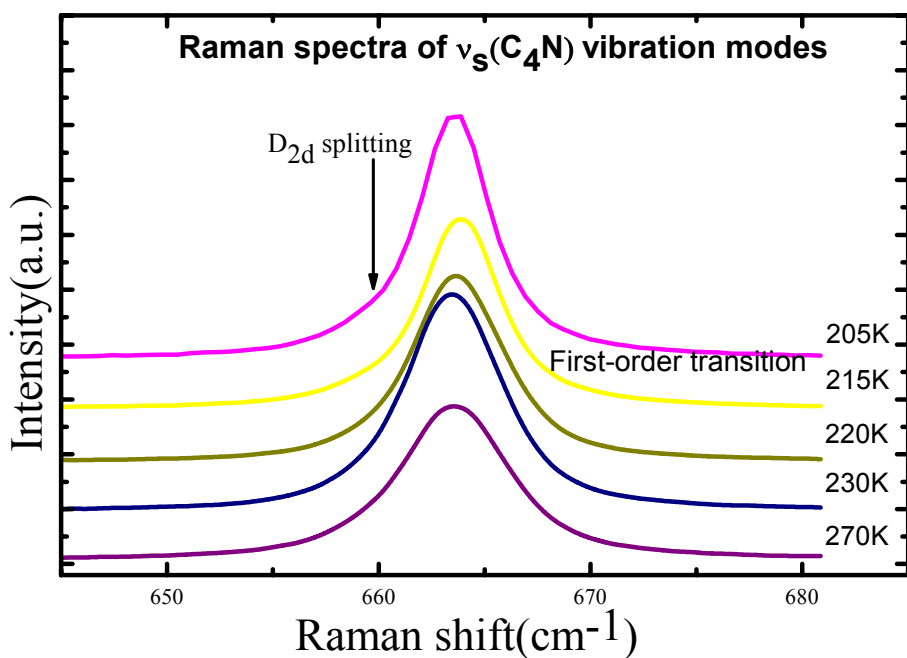


圖 4.16：(TEA)₂ZnCl₄ 晶體 $\nu_s(C_4N)$ 振動模隨溫度變化的拉曼光譜，在低於第一級相變溫度後，因偏離了原有四面體對稱(Tetragonal Symmetry)而造成振動模的分裂，但同時皆符合北歐十字(Nordic crosses)結構

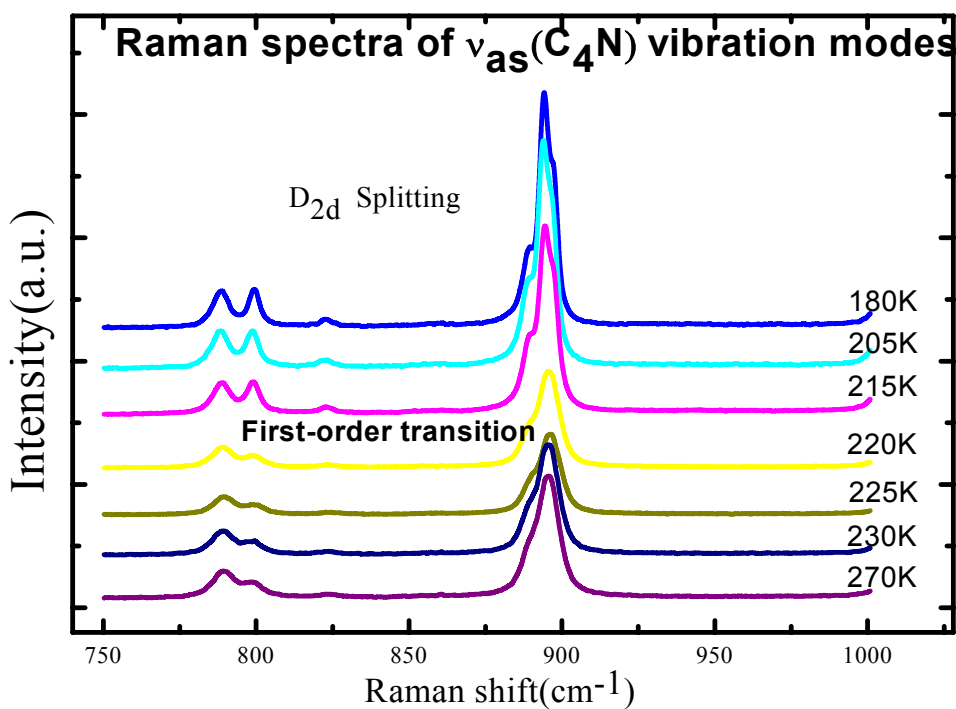


圖 4.17：(TEA)₂ZnCl₄ 晶體 $\nu_{as}(C_4N)$ 振動模隨溫度變化的拉曼光譜， $\nu_{as}(C_4N)$ 振動模在低於第一級相變溫度後因晶體對稱型式改變而分裂，但同時皆符合北歐十字(Nordic crosses)結構

從以上的討論，可知 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體中 TEA^+ 陽離子於室溫時是無序(Disorder)，而低溫時是有序(Order)結構，晶體中 TEA^+ 陽離子有序-無序(Order- Disorder)的結構改變，導致 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體的第一級相變(First-Order Phase Transition)，從 CH_2 、 CH_3 的對稱(symmetric stretching)及反對稱(asymmetric stretching)隨溫度變化振動模(圖 4.2~4.5)拉曼光譜中，可知升溫時第一級相變溫度 220K~230K，而降溫時是 215K~220K，此為晶體相變過程中著名的熱磁滯現象。

從晶體結構來看， $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體在室溫時空間群為 $P4_2/nmc$ ，屬於四折軸的對稱型式，在低於一級相變溫度之後，由於 TEA^+ 陽離子變成一有序結構，此一改變將導致晶體本身的對稱型式發生變化，根據 $(\text{TEA})_2\text{CuCl}_4$ 晶體的 X-ray 繞射實驗，晶體在低於相變溫度之後，晶體的對稱將由室溫時的 $P4_2/nmc$ 空間群轉變為二折對稱的 $Pnna$ 空間群[7]。從 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體低溫的光譜，見圖 4.2~4.13 中得知相對於室溫時不同偏振方向的拉曼光譜- $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 、 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 是完全相同的，此說明了晶體在低於相變溫度後，因晶體的窄化導致結構上從室溫時四折軸對稱的 $P4_2/nmc$ 空間群，變成低溫時二折軸對稱，其空間群亦如同 $(\text{TEA})_2\text{CuCl}_4$ 晶體在低溫時的結構，十分接近 $Pnna$ 空間群，如此布拉菲晶胞 (Bravais lattice)從 $Z=2$ 變成 $Z=4$ ，如同室溫時 XY-軸繞 Z-軸(主軸)旋轉 45° ，形成低溫時的 XY-軸如圖 4.18。

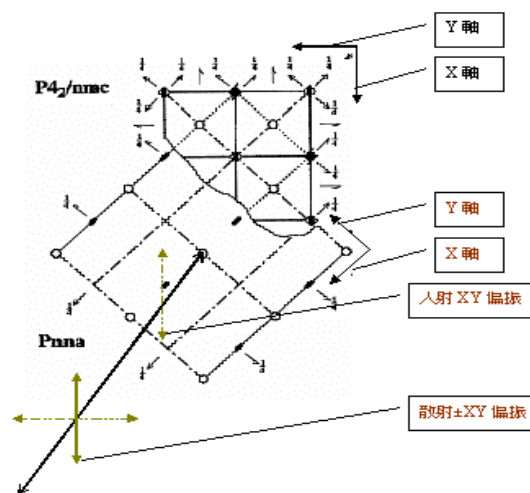


圖 4.18 $P4_2/nmc$ 空間群的 XY -軸繞 Z-軸(主軸)旋轉 45° ，形成低溫時 $Pnna$ 空間群的 XY -軸

因此室溫時相對於晶體 $Z(XX)\bar{Z}$ 及 $Z(XY)\bar{Z}$ 方向的拉曼光譜，在低溫時的皆變為晶體 $Z(XY, \pm XY)\bar{Z}$ 的拉曼光譜，所以低溫時的所有振動模是完全相同的，如圖

4.19 所示。

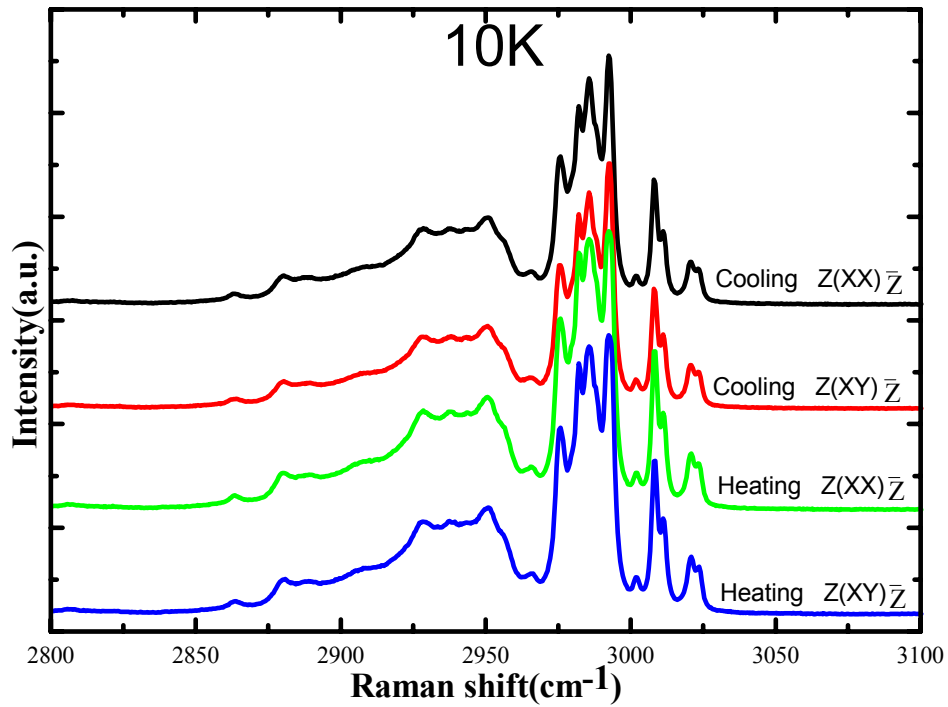


圖 4.19：(TEA)₂ZnCl₄ 晶體在溫度 10K， $Z(XX)\bar{Z}$ 及 $Z(XY)\bar{Z}$ 的拉曼光譜

4.3 ZnCl_4^{-2} 在內模振動

前一節討論 TEA^+ 陽離子有序-無序(Order-Disorder)的改變，導致 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體的第一級相變(First-Order Phase Transition)，本節將討論 ZnCl_4^{-2} 陰離子於相變前後的結構變化。室溫時 ZnCl_4^{-2} 陰離子是一四面體結構，Cl 原子出現在以 Zn 為中心的四折軸相交鏡射平面(Mirror Plane)上，是介於兩個等價位置之間的無序結構，Cl-Zn-Cl 的夾角是介於 $108^\circ \sim 110^\circ$ 之間[6]。室溫時 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體的拉曼光譜中有關 ZnCl_4^{-2} 陰離子的振動模是介於 $300 \text{ cm}^{-1} \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ 之間[18]，見圖 4.10~圖 4.13。我們根據圖中的拉曼結果，討論有關 ZnCl_4^{-2} 陰離子的振動模。

室溫時 ZnCl_4^{-2} 陰離子是一偏離中心對稱的四面結構，從分子對稱性的觀點， ZnCl_4^{-2} 陰離子是 D_{2d} 的點群對稱，存在 $3N-6(N=5)$ 個振動模，利用群論的方法求得所有振動模的不可約表示(Irrducible Representation)為 4.2 式：

$$\Gamma_v = 2 A_1 + 1 B_1 + 2 B_2 + 2 E \quad (4.2)$$

但對於 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體中 ZnCl_4^{-2} 陰離子的振動模，我們要將 4.2 式的不可約表示的振動模對應至 ZnCl_4^{-2} 陰離子於晶體中的位置群(Site Group)及商群(Factor Group)，經分析後室溫時 ZnCl_4^{-2} 陰離子的振動模為 4.3 式：

$$\Gamma_{\text{v-vibration}}^{\text{ZnCl}_4} = 2 A_{1g} + B_{2g} + 2 B_{1g} + 2 B_{2u} + A_{1u} + 1 A_{2u} + 2 E_g + 1 E_u \quad (4.3)$$

其中屬於拉曼激活(Raman active)振動模為 4.4 式：

$$\Gamma_{\text{v-vibration}}^{\text{ZnCl}_4} = 2 A_{1g} + B_{2g} + 2 B_{1g} \quad (4.4)$$

由於先前為方便直接假設室溫時的 ZnCl_4^{-2} 陰離子屬於 D_{2d} 的點群對稱，但從資料中得知室溫時 ZnCl_4^{-2} 陰離子中氯(Cl)原子是介於兩個等價位置之間的無序(Disorder)結構，所以就室溫時某一平均時間或體積而言，晶體中的 ZnCl_4^{-2} 陰離子是一高度對稱的離子團(每一個 ZnCl_4^{-2} 陰離子仍是 D_{2d} 的點群對稱)，以至在不同方向的拉曼光譜皆可觀察到拉曼活性(Raman active)的振動模，但可能存在相對強度的不同，見圖 4.10~圖 4.13。

在低於第一級相變化溫度之後，由於 TEA^+ 陽離子有序-無序(Order-Disorder)的改變，導致晶體對稱型式發生變化，從四折軸對稱的 $P4_2/nmc$ 空間群，變成二

折軸對稱，因此相對於室溫時不同偏振方向 $-Z(XX)\bar{Z}$ 及 $Z(XY)\bar{Z}$ $ZnCl_4^{-2}$ 陰離子振動模的拉曼光譜，在低溫時皆變為相同偏振方向 $-Z(XY, \pm XY)\bar{Z}$ 的拉曼光譜而出現重合的現象，見圖 4.20。

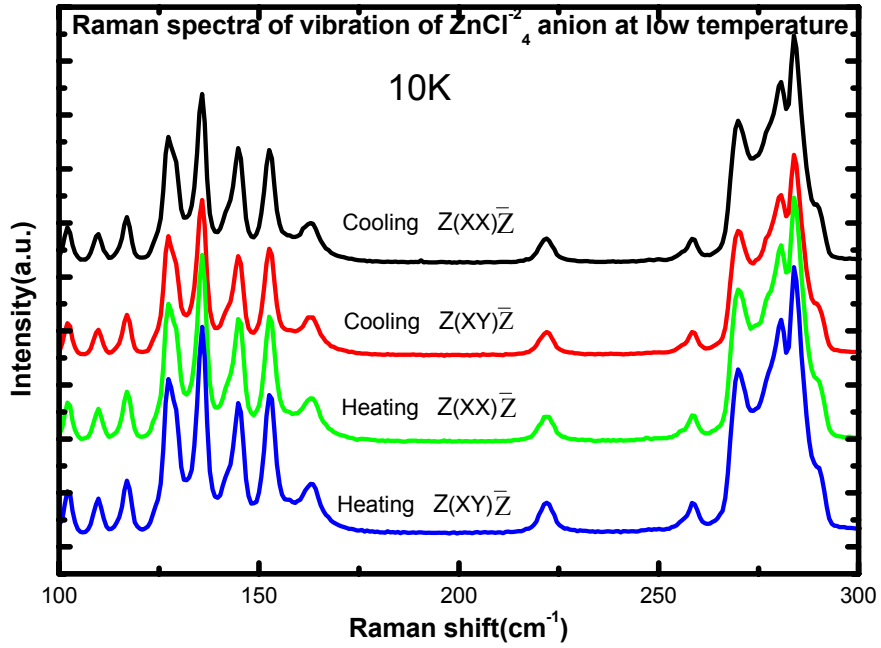


圖 4.20：相對於室溫時不同偏振方向 $-Z(XX)\bar{Z}$ 及 $Z(XY)\bar{Z}$ $ZnCl_4^{-2}$ 陰離子振動模的拉曼光譜，在低溫時皆變為相同偏振方向 $-Z(XY, \pm XY)\bar{Z}$ 的拉曼光譜。我們採用先前群論的方法將 $ZnCl_4^{-2}$ 陰離子的振動模對應至低溫時 $ZnCl_4^{-2}$ 陰離子於晶體中的位置群(Site Group)及商群(Factor Group)，經分析後室溫時 $ZnCl_4^{-2}$ 陰離子的振動模為：

$$\Gamma^{ZnCl_4}_{v-vibration} = 5A_g + 5B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g} + 5A_u + 4B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u} \quad (4.5)$$

其中屬於拉曼激活的聲子 (Raman active) 為：

$$\Gamma^{ZnCl_4}_{v-vibration} = 5A_g + 5B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g} \quad (4.6)$$

於 $Z(XY, \pm XY)\bar{Z}$ 方向可見的光譜為 4.7 式：

$$\Gamma^{ZnCl_4}_{v-vibration} = 5A_g + 5B_{1g} \quad (4.7)$$

從以上的分析中，我們可得知 $(TEA)_2ZnCl_4$ 晶體於室溫時 TEA^+ 陽離子及 $ZnCl_4^{-2}$ 陰離子是一無序(Disorder)結構，而低溫時是一有序(Order)結構，而所謂的第一

級相變(First-Order Transition)是由於 TEA^+ 陽離子有序-無序(Order-Disorder)的變化，導致晶體結構的改變。我們觀察降溫(10K~270K)及升溫(10K~300K)過程中兩種偏振拉曼光譜，見圖 4.21 和 4.22，針對 ZnCl_4^{-2} 陰離子有序-無序(Order-Disorder)的改變加以說明。

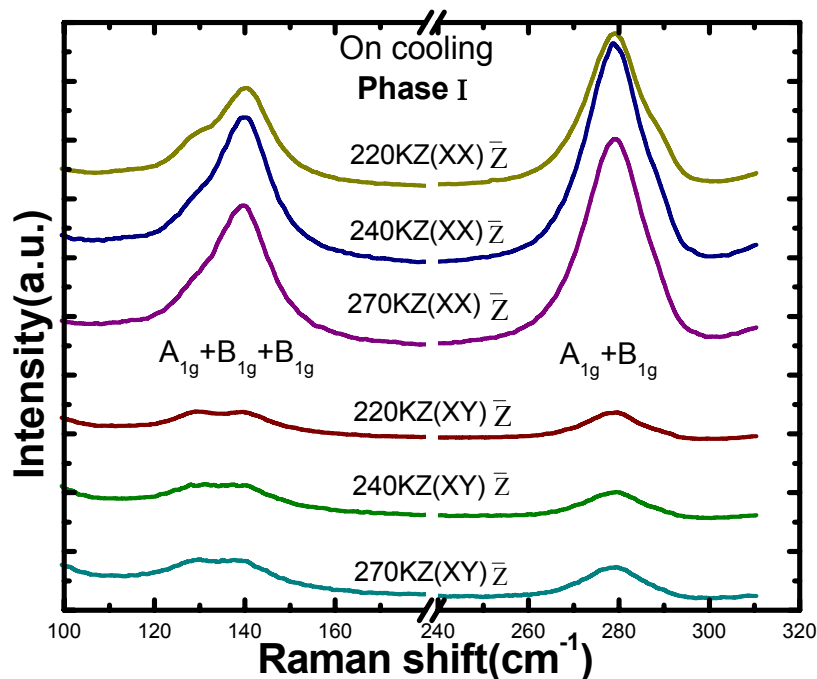


圖 4.21：降溫過程中溫度介 220K~270K 間，不同偏振方向-XX 即 $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 、XY 即 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ ZnCl_4^{-2} 陰離子振動模的拉曼光譜

在圖 4.21 降溫過程中，溫度在高於第一級相變溫度($T_c=215\text{K}\sim 220\text{K}$)時，不同偏振方向- $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 及 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ ZnCl_4^{-2} 陰離子振動模的拉曼光譜存在明顯不同的相對強度，而低於第一相變溫度之後，由於晶體對稱型式發生變化而使相對於室溫時不同方向的光譜呈現重合現象如圖 4.20，此說明了在降溫過程中 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體僅存在一次的第一級相變，此一相變使 TEA^+ 陽離子及 ZnCl_4^{-2} 陰離子同時由無序(disorder)變成有序 (order)。

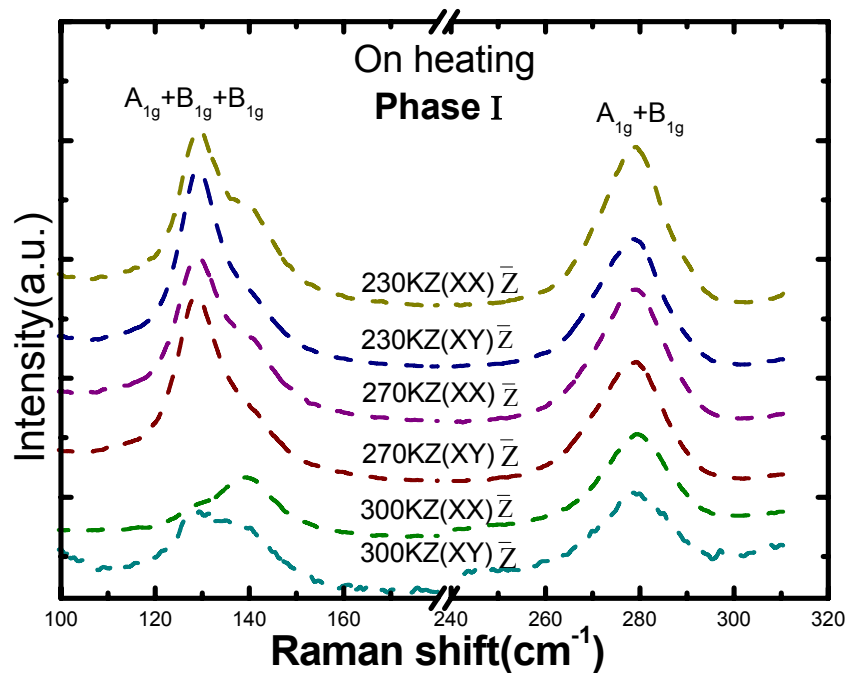


圖 4.22：升溫過程中溫度介 220K~300K 間，不同偏振方向-XX 即 $Z(XX)\bar{Z}$ 、XY 即 $Z(XY)\bar{Z}$ $ZnCl_4^{2-}$ 陰離子振動模的拉曼光譜

在圖 4.22 升溫過程(10K~300K)中，晶體在低溫時的拉曼光譜確是完全相同。上述討論代表著低溫時 TEA^+ 陽離子及 $ZnCl_4^{2-}$ 陰離子都是一有序(Order)結構，晶體空間群接近 Pnna，在溫度高於第一級相變(First-Order Transition Temperature)後， $ZnCl_4^{2-}$ 陰離子振動模發生明顯的相變，此代表著 TEA^+ 陽離子由有序變為無序(order-disorder)，導致晶體本身的對稱型式改變，然而光譜中發現 230K 至 270K 拉曼光譜的相對強度仍完全相同，當 300 K 時不同方向的拉曼光譜才出現相對強度上的差異，此代表著升溫過程中 $ZnCl_4^{2-}$ 陰離子有序-無序(Order-Disorder)的變化，並非發生於第一級相變(First-Order Transition Temperature)前後，而是發生於更高的溫度。換言之 $(TEA)_2ZnCl_4$ 晶體在升溫($T_c=10K\sim 300K$)過程中存在兩次相變其中第一級相變發生在 220K~230K 屬於 TEA^+ 陽離子有序-無序，而第二級相變(Second-Order Transition)發生在 230K~300K 屬於 $ZnCl_4^{2-}$ 陰離子有序-無序變化。

4.4 外模

外模是將晶體中的陰離子和陽離子視為單一個粒子，所以外模所指的亦即是陰離子和陽離子間的振動。由於整個粒子(陰離子或陽離子)的質量很大，所以晶體的外模振動頻率通常很低。就 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體而言，外模振動頻率是低於 100cm^{-1} 以下[16]，從之前有關 TEA^+ 陽離子和 ZnCl_4^{2-} 陰離子內模的討論中得知 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體在升溫及降溫過程中有關陰離子及陽離子有序-無序(order-disorder)的變化，將導致晶體的第一級相變和第二級相變，此一變化應同樣發生於晶體低頻部分的外模。

從內模的討論中， $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體於室溫時為 $P4_2/nmc$ 空間群，低於第一級相變溫度時為二折軸對稱類似於 $(\text{TEA})_2\text{CuCl}_4$ 晶體於低溫的 $Pnna$ 空間群，所以我們利用相關法，求出 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體於室溫及低溫時的外模(附件)，結果如 4.8 式~4.12 式所示：

室溫時為 $P4_2/nmc$ 為：

$$\Gamma_{\text{v-vibration}}^{\text{external}} = A_{1g} + A_{2g} + 2B_{1g} + B_{2g} + 2E_g + A_{2u} + B_{1u} + 2E_u \quad (4.8)$$

上式中屬於拉曼激活的聲子(Raman-active Phonons) 為：

$$\Gamma_{\text{v-vibration}}^{\text{external}} = A_{1g} + 2B_{1g} + B_{2g} + 2E_g \quad (4.9)$$

低溫時為二折軸對稱類似於 $(\text{TEA})_2\text{CuCl}_4$ 晶體的 $Pnna$ 空間群，故外模為：

$$\Gamma_{\text{v-vibration}}^{\text{external}} = 5A_g + 5B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g} + 3A_u + 2B_{1u} + 5B_{2u} + 5B_{3u} \quad (4.10)$$

其中屬於拉曼激活的聲子(Raman-active Phonons) 為：

$$\Gamma_{\text{v-vibration}}^{\text{external}} = 5A_g + 5B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g} \quad (4.11)$$

於 $Z(XY, \pm XY)\bar{Z}$ 方向有值，及可以測量的聲子為：

$$5A_g + 5B_{1g} \quad (4.12)$$

從 4.10~4.13 的光譜圖中得知晶體低溫時外模振動模的數目與計算的結果 4.12 式相符，足以證實 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體在低溫時為二折軸對稱十分接近 $Pnna$ 空間群。除此之外我們從降溫及升溫的過程中驗證 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體相變前後 TEA^+ 陽離子和 ZnCl_4^{2-} 陰離子有序-無序(order-disorder)的變化情況：

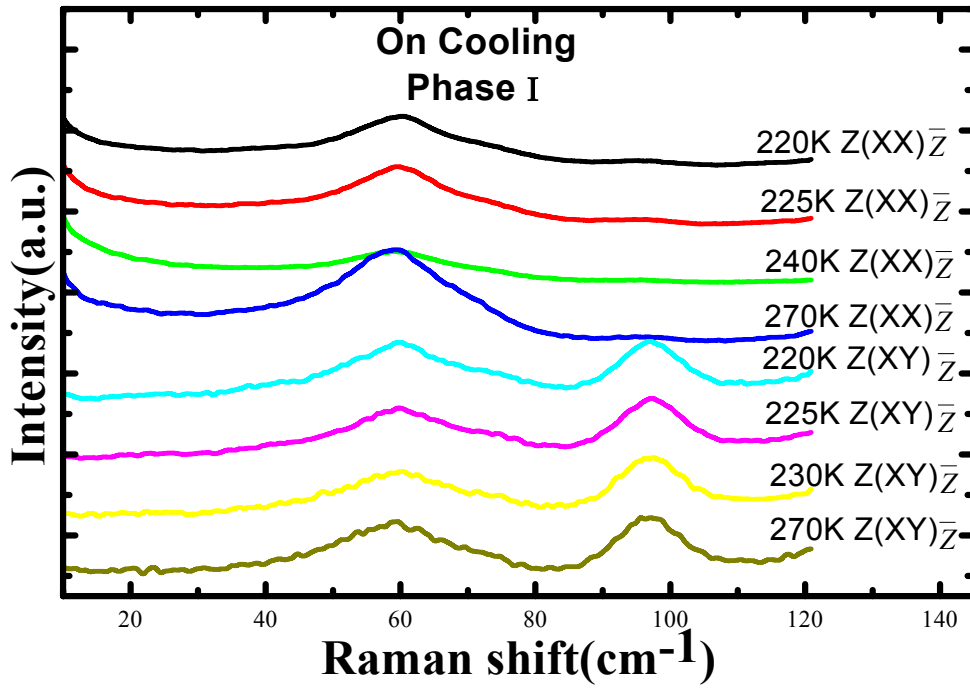


圖 4.23:降溫過程 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體高於第一級相變溫度時 $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 及 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 方向外模的拉曼光譜。

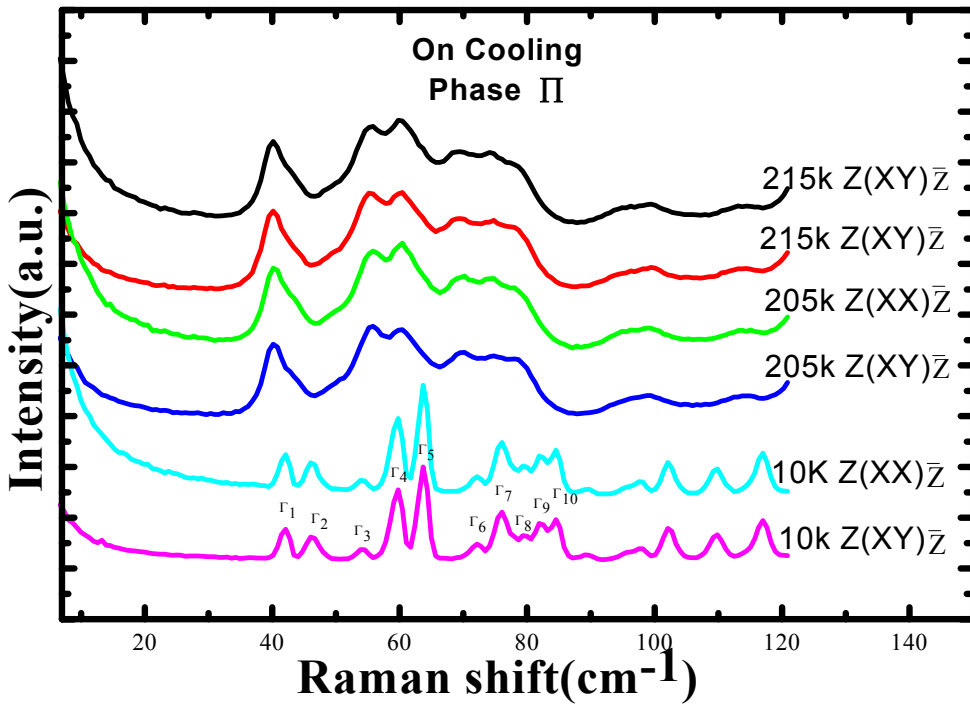


圖 4.24:降溫過程 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體低於第一級相變溫度時 $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 及 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 方向外模的拉曼光譜

就降溫過程(10K~270K)而言， $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體於室溫時，見圖 4.23， TEA^+ 陽離子和 ZnCl_4^{2-} 陰離子是一高度對稱的無序(disorder)結構，在第一級相變溫度以上晶體是四折軸的對稱的 $P4_2/nmc$ 空間群，所以在不同方向 $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 及 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 的拉曼光譜存在相對強度上的差異，晶體中的 TEA^+ 陽離子和 ZnCl_4^{2-} 陰離子皆為無序結構。

低於第一級相變溫度(first-order transition temperature)之後，即降溫時低於 215K 後 如圖 4.24， TEA^+ 陽離子和 ZnCl_4^{2-} 陰離子同時由無序變成有序，使晶體的對稱型式由 $P4_2/nmc$ 空間群變為接近二折軸對稱的 Pnna 空間群，而不同偏振拉曼光譜皆變成了 $Z(\text{XY}, \pm\text{XY})\bar{Z}$ 方向的拉曼光譜，而出現了重合的現象。

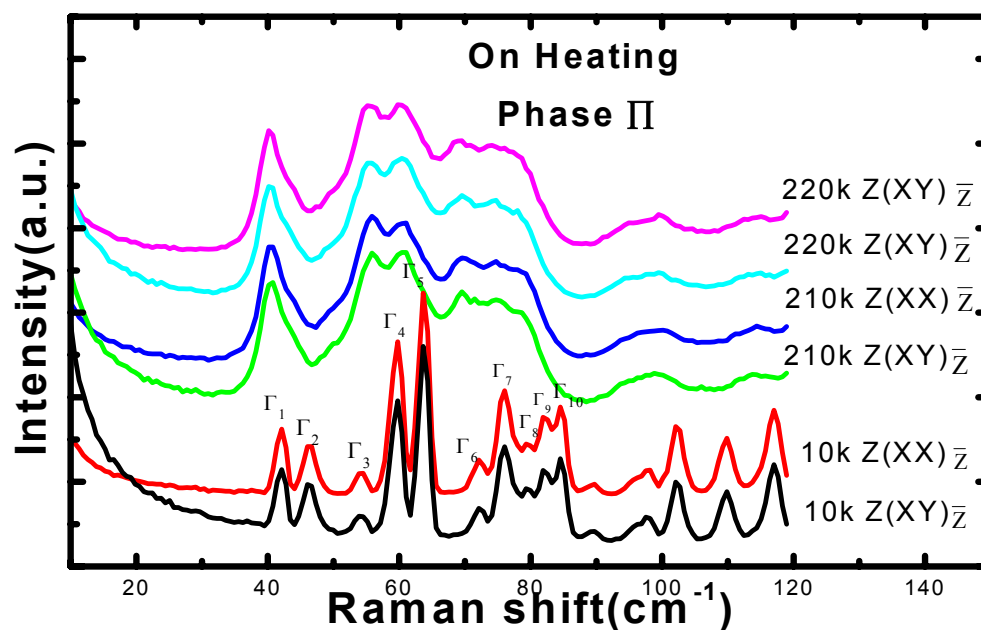


圖 4.25:升溫過程 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體低於第一級相變溫度時 $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 及 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 方向外模的拉曼光譜。

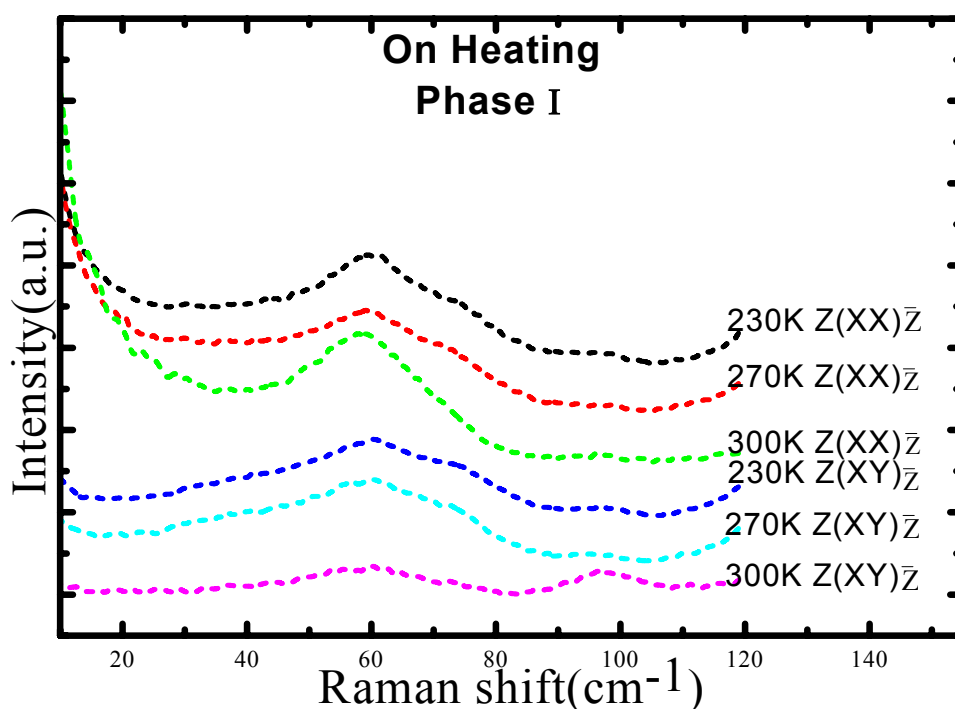


圖 4.26: 升溫過程 $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_4$ 晶體低於第一級相變溫度時 $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 及 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 方向向外模的拉曼光譜

就升溫(10K~300K)過程中，晶體於低溫時是接近二折軸對稱的 Pnna 空間群，從前面的討論中得知，此時相對於室溫時不同向的拉曼光譜- $Z(\text{XX})\bar{Z}$ 及 $Z(\text{XY})\bar{Z}$ 是重合的如圖 4.25。

當溫度上升至第一級相變溫度(First-Order Transition Temperature) (220K~230K)以上，雖然因 TEA^+ 陽離子有序-無序的變化，導致晶體對稱型式的改變，而產生振動模的分裂，但高於第一級相變溫度後不同方向的振動模仍出現相同的相對強度圖 4.26，與降溫時不同。此一現象說明了晶體在升溫過程中，高於第一級相變溫度僅 TEA^+ 陽離子從有序(Order)變為無序(Disorder)，而此時的 ZnCl_4^{-2} 陰離子仍為有序的結構， ZnCl_4^{-2} 陰離子有序-無序(Order- Disorder)的變化發生於 270K~300K，屬於第二級相變。