

УДК 535.361

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ В КРИСТАЛЛАХ α -СЕРЫ ПРИ ГЕЛИЕВЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В. С. Горелик, А. Л. Карузский, А. В. Пересторонин, П. П. Свербиль

Исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР) в кристаллах α -серы при низких температурах. Установлено, что при температуре жидкого гелия в спектре КР в области частот внутримолекулярных колебаний присутствуют дублеты и квартеты. Дано объяснение наблюдаемых расщеплений на основе теоретико-группового анализа колебаний в кристаллическом поле. Измерены температурные сдвиги частот линий КР α -серы.

Кристаллы α -серы являются одной из модификаций кристаллической серы, характеризующейся наличием четырех молекул S_8 в примитивной ячейке. Колебательный спектр такой структуры коррелирует со спектром изолированной молекулы S_8 и должен состоять из мультиплетов, компоненты которых обусловлены расщеплением типа Бете [1] и Давыдова [2].

С целью экспериментального анализа параметров расщеплений, вызванных такого рода эффектами, целесообразно проводить исследования колебательных спектров при низких (желательно гелиевых) температурах для уменьшения влияния температурного размытия. Увеличение добротности колебательных мод с понижением температуры позволяет надежно сравнивать экспериментальные спектры с результатами расчета расщепления на основе теоретико-группового анализа колебаний в кристаллическом поле. К настоящему времени исследования колебательных спектров α -серы методом комбинационного рассеяния света (КР) были проведены только при комнатной и азотной температурах [3]. В связи с этим в данной работе была поставлена задача получения

полных спектров КР α -серы при гелиевых температурах, уточнения их вида при комнатной температуре и проведения сопоставления этих спектров с полученными ранее результатами.

Для исследования низкотемпературных спектров КР применялась экспериментальная установка [4], состоящая из оптического гелиевого криостата, спектрометра ДФС-24 с фотоумножителем ФЭУ-79 в режиме счета фотонов и схемой автоматической регистрации. Для возбуждения спектров КР применялся гелий-неоновый лазер ЛГ-79 с длиной волны генерации 632.8 нм и мощностью около 5 мВт. Регистрация КР осуществлялась методом "на просвет" (угол рассеяния близок к нулю). Спектры КР первого порядка записывались с разрешением 0.9 см^{-1} . Исследуемые кристаллы ромбической серы (α -серы) размалывались в порошок с размером зерна 0.2 – 0.3 мм и засыпались слоем толщиной около 0.5 мм между двумя кварцевыми пластинками размером $1.5 \times 10 \times 30 \text{ мм}^3$, которые затем заклеивались по краю клеем БФ-2. Полученная кювета вставлялась в оправку из медной фольги, которая привинчивалась к концу держателя для образцов и опускалась в оптический гелиевый криостат непосредственно в жидкий кипящий гелий ($T = 4.2 \text{ K}$).

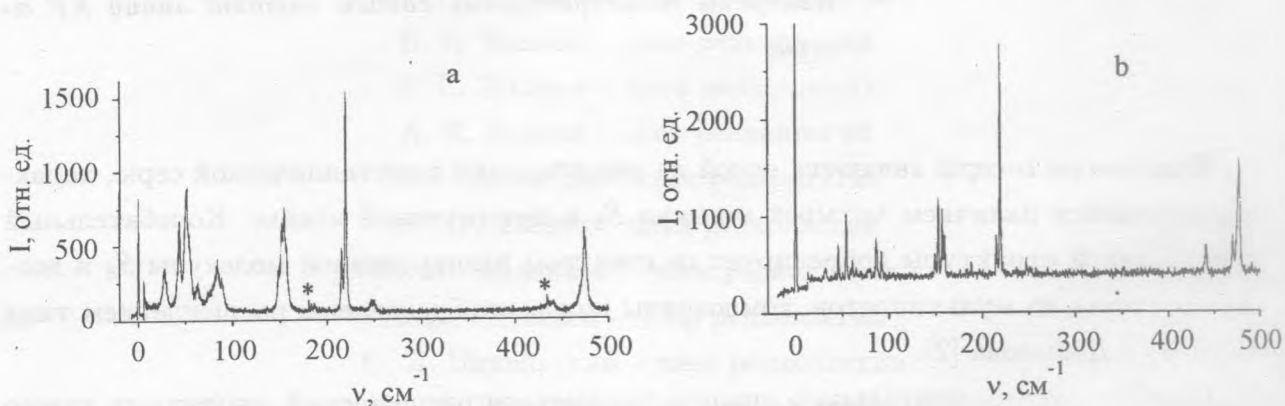


Рис. 1. Комбинационное рассеяние света в α -сере в диапазоне $0 - 500 \text{ см}^{-1}$: а – при комнатной температуре; б – при температуре 4.2 К.

Спектры КР в кристаллах α -серы в диапазоне $0 - 500 \text{ см}^{-1}$ были получены при комнатной и гелиевой температурах. На рис. 1а приведен обзорный спектр КР в α -сере при комнатной температуре. Звездочками отмечены линии лазерного излучения. Как видно, в этом спектре проявляется ряд интенсивных линий КР, относящихся как к внутримолекулярным, так и решеточным (вблизи возбуждающей линии) модам. На

рис. 1b приведен обзорный спектр КР в α -серы при гелиевой температуре в области 0 – 500 см^{-1} . На рис. 2a-2c приведены более подробно участки спектра КР в диапазонах 0 – 120, 140 – 260 и 400 – 500 см^{-1} , полученные при гелиевой температуре.

Частоты и наблюдаемые ширины измеренных линий КР приведены в табл. 1. Данные, полученные при азотной температуре, взяты из работы [3]. При гелиевой температуре наблюдаемые ширины линий в большинстве случаев близки к аппаратной ширине (0.9 см^{-1}).

Т а б л и ц а 1

Спектр КР α -серы первого порядка при $T = 4.2 \text{ K}$

(ν, δ-частоты и наблюдаемые ширины линий КР, соответственно)

$\nu, \text{см}^{-1}$ $T = 295 \text{ K}$	27; 43; 50; 53; 61; 73; 82; 86; 148; 151; 154; 155; 185; 193; 214; 219; 246; 249; 440; 469; 474
$\nu, \text{см}^{-1}$ ($\delta, \text{см}^{-1}$) $T = 77 \text{ K}$	32; 41; 45(1); 54(1.5); 57; 60(1.5); 64(1); 69; 77; 79; 85(1); 91(1); 148; 152; 156; 158; 183(1); 188(1); 198(1); 215(1); 219(1); 236; 238; 247(1); 251(1); 419(1); 442(1.5); 446; 467; 472(1.5); 477(3)
$\nu, \text{см}^{-1}$ ($\delta, \text{см}^{-1}$) $T = 4.2 \text{ K}$	32(1.8); 41; 46(0.9); 54.5(1.0); 59(0.9); 61(0.9); 65(1.1); 69.5(1.0); 77; 79; 86(1.2); 92(1.2); 148(1.1); 152(1.1); 157(0.9); 159(1.2); 183(1.2); 188(1.2); 199; 215(0.9); 219(0.9); 237(2.5); 247(1.2); 251(1.2); 442(1.4); 465; 467; 471(1.8); 476; 478(3.4)

Данные, приведенные в таблице, демонстрируют качественное изменение спектров КР при понижении температуры от азотной до гелиевой. При температуре 4.2 K большинство линий сужается в 1.5 – 2 раза, их ширины становятся меньше характерных минимальных расстояний между линиями. При этом отчетливо проявляется картина расщепления. Линия 60 см^{-1} , характеризующаяся шириной 1.5 см^{-1} при $T = 77 \text{ K}$, расщепляется при $T = 4.2 \text{ K}$ на две линии 59 см^{-1} и 61 см^{-1} с аппаратной шириной 0.9 см^{-1} . Линия 467 см^{-1} (при $T = 77 \text{ K}$) расщепляется при $T = 4.2 \text{ K}$ на две линии 465 см^{-1} и 467 см^{-1} , а линия 477 см^{-1} расщепляется на линии 476 см^{-1} и 478 см^{-1} , причем последняя имеет "плечо" со стороны низких частот. Полученные при гелиевой температуре спектры позволяют идентифицировать мультиплеты, соответствующие внутримолекулярным модам кристалла.

Атомы серы в молекуле S_8 расположены в вершинах двух квадратов, находящихся один под другим и повернутых на 45° друг относительно друга. В соответствии с

этим, группа симметрии изолированной молекулы – D_{4d} . Обычная методика теоретико-групповой классификации для молекул (см. [1], с. 84) при использовании таблиц характеров неприводимых представлений (табл. 2) дает

$$T_{\text{кол}} = 2A_1 + B_1 + B_2 + 2E_1 + 3E_2 + 2E_3.$$

Низкотемпературная модификация кристаллов серы – ромбическая (α -сера). Пространственная группа симметрии этой модификации – $D_{2h}^{24}(F_{ddd})$; в примитивной ячейке содержатся четыре неэквивалентные молекулы S_8 . Позиционная группа симметрии в кристалле понижается до C_2 ; точечная группа направлений – группа $D_{2h}(\text{mmm})$. На основе общей методики классификации колебаний в сложных кристаллах и при использовании характеров неприводимых представлений групп D_{4d} , C_2 и D_{2h} (табл. 2 – 4) может быть установлена корреляция между колебательными термами изолированной молекулы S_8 и колебательными возбуждениями при $k = 0$. Результаты анализа приведены в табл. 5. Как видно из этой таблицы, каждому невырожденному терму молекулы соответствуют четыре колебания в кристалле, два из которых активны в спектре КР; каждый вырожденный терм (типы E_1 , E_2 , E_3) приводит к восьми компонентам в кристалле, четыре из которых активны для процессов КР. Кроме того, из вида тензора поляризуемости $a_{\gamma\sigma}$ следует, что активными для КР являются колебания типа A_1 , E_2 , E_3 .

Т а б л и ц а 2

Характеры неприводимых представлений группы D_{4d}

Элементы	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4\sigma_d$	$4C_2'$	$a_{\gamma\sigma}$	M_γ
A_1	1	1	1	1	1	1	1	a_{xx}, a_{yy}, a_{zz}	–
A_2	1	1	1	1	1	–1	–1	–	–
B_1	1	–1	1	–1	1	1	–1	–	–
B_2	1	–1	1	–1	1	–1	1	–	M_z
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	–2	0	0	–	M_x, M_y
E_2	2	0	–2	0	2	0	0	a_{xy}, a_{yy}	–
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	–2	0	0	a_{xz}, a_{yz}	–
$T_{\text{кол}}$	18	0	–2	0	2	2	2	–	–

Т а б л и ц а 3

Характеры неприводимых представлений группы C_2

Элементы	E	C_2
A	1	1
B	1	-1

Т а б л и ц а 4

Характеры неприводимых представлений группы D_{2h}

Элементы	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	I	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$a_{\gamma\sigma}$	M_γ
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	a_{xx}, a_{yy}, a_{zz}	-
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-	-
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	a_{xy}	-
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	-	M_z
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	a_{xz}	-
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-	M_y
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	a_{yz}	-
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-	M_x

Т а б л и ц а 5

Корреляция между колебательными уровнями молекулы S_8 и кристалла α -серы

Учет симметрии изолированной молекулы	Учет местной симметрии	Учет точечной симметрии кристалла	Компоненты, разрешенные для КР
A_1, B_1	A	A_g, B_{1g}, A_u, B_{1u}	A_g, B_{1g}
B_2	B	$B_{2g}, B_{3g}, B_{2u}, B_{3u}$	B_{2g}, B_{3g}
E_1, E_2, E_3	A	A_g, B_{1g}, A_u, B_{1u}	$A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$
	B	$B_{2g}, B_{3g}, B_{2u}, B_{3u}$	

Частоты нормальных колебаний изолированной молекулы, соответствующие определенным типам симметрии, входящим в колебательное представление, рассчитывались

в ряде работ [5]. В соответствии с этим расчетом наблюдаемые линии КР первого порядка в области от 0 до 80 см^{-1} следует рассматривать как внешние (решеточные) колебания молекул в кристалле, а линии с более высокими частотами ($80 - 500 \text{ см}^{-1}$) относятся к внутримолекулярным колебаниям (область колебательных экситонов).

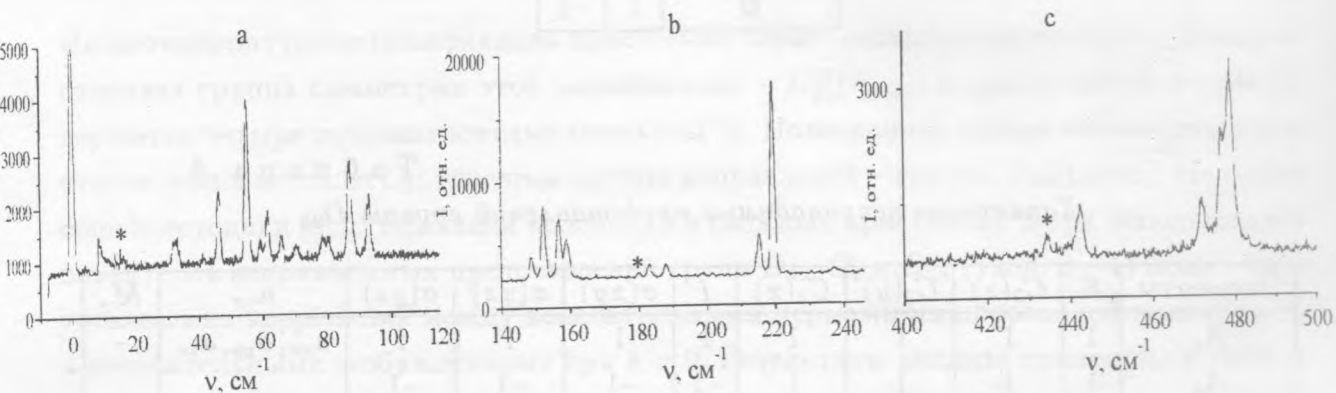


Рис. 2. Детальные спектры комбинационного рассеяния света в α -серы при температуре 4.2 К: а – диапазон $0 - 120 \text{ см}^{-1}$; б – диапазон $140 - 260 \text{ см}^{-1}$; с – диапазон $400 - 500 \text{ см}^{-1}$.

Вычисленные для изолированной молекулы S_8 значения частот различных типов разрешенных и запрещенных для КР внутримолекулярных колебаний [5], ожидаемое число компонентов линий КР в кристалле α -серы приведены в табл. 6. На основе наблюдаемых при гелиевой температуре линий КР (рис. 2) впервые проведено сопоставление расчетных и экспериментально наблюдаемых компонентов расщепления линий КР в кристалле α -серы, результаты которого приведены в последнем столбце. Как видно из этой таблицы, результаты теоретико-группового анализа удовлетворительно согласуются с экспериментом. Влияние кристаллического поля, характеризующегося в данном случае группой симметрии C_2 , приводит к снятию вырождения (расщепление Бете) и к нарушению правил отбора [6] для изолированной молекулы. Слабые линии в области $183 - 199$ и $247 - 251 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о частичном снятии запрета для КР на колебаниях типа E_1, B_2 на относительно низких частотах $\leq 250 \text{ см}^{-1}$, сравнимых с частотами решеточных колебаний. Кроме того, резонансное взаимодействие молекул приводит к возникновению расщепления не только для вырожденных молекулярных термов (E_1, E_2, E_3), но и для невырожденных термов A_1, B_1, B_2 (давидовское расщепление). Вследствие смыкания колебательных зон на границе зоны Бриллюэна можно ожидать, что величина наблюдаемых давидовских расщеплений ($5 - 10 \text{ см}^{-1}$) сравнима с шириной

зон колебательных экситонов в рассматриваемом случае.

Т а б л и ц а 6

Расщепления молекулярных термов в кристалле α -серы

Тип симметрии колебания изолированной молекулы S_8 [5, 6]	Частота, ($см^{-1}$) [5]	Ожидаемое число компонентов линий КР в кристалле	Частоты наблюдае- мых компонент ($см^{-1}$)
E_2	88	4	77; 79; 86; 92
E_2	161	4	148; 152; 157; 159
E_1 (запрещен)	192	4	183; 188; 199
A_1	216	2	215; 219
B_2 (запрещен)	243	2	247; 251
E_3	239	4	237
B_1 (запрещен)	412	2	–
E_3	436	4	442
A_1	473	2	471; 478
E_1 (запрещен)	474	4	–
E_2	474	4	465; 467; 476

Наиболее интенсивные линии КР (215; 219 и 478 $см^{-1}$) можно отнести к полносимметричным (A_1) колебаниям атомов в молекуле S_8 ("дышащие" моды). С понижением температуры от азотной до гелиевой стала яснее картина расщепления в области 460 – 500 $см^{-1}$, в частности, четко выявились три из четырех E_2 -колебаний (465, 467, 476 $см^{-1}$) на фоне интенсивного A_1 -колебания. Четвертый компонент E_2 -колебания проявляется в виде "плеча" со стороны низких частот на интенсивной линии A_1 -колебания (478 $см^{-1}$). Трансляционные (колебания квадратов S_4 в параллельных плоскостях) и либрационные (качания квадратов S_4) моды ответственны, по-видимому, за квартеты 77 – 92 $см^{-1}$ и 148 – 159 $см^{-1}$. Относительно большая ширина линий КР 237 и 442 $см^{-1}$, по-видимому, обусловлена проявлением мультиплетов молекулярных термов E_3 , не разрешаемых даже при гелиевой температуре. В области 0 – 75 $см^{-1}$ проявляется спектр решеточных колебаний α -серы. Наиболее низкочастотное колебание (32 $см^{-1}$ при гелиевой температуре и 27 $см^{-1}$ при комнатной температуре) может играть роль мягкой моды, отвечающей за структурную нестабильность и полиморфизм кристаллической серы.

Таким образом, с помощью разработанных низкотемпературных ($T = 4.2\text{ K}$) методик изучены спектры комбинационного рассеяния света на колебательных модах α -серы. Обнаружено расщепление и сужение линий КР при температуре жидкого гелия, увеличение добротности колебательных мод с понижением температуры. Измерены температурные сдвиги частот линий КР α -серы. Установлено, что при гелиевой температуре в спектре присутствуют дублеты и квартеты, соответствующие внутримолекулярным модам кристалла. Дано объяснение расщепления на основе теоретико-группового анализа колебаний в кристаллическом поле, проведено сопоставление расчетных и экспериментально наблюдаемых компонентов расщепления линий КР в кристалле α -серы и впервые получены экспериментальные значения величин расщеплений при $T = 4.2\text{ K}$. Полученные результаты могут быть использованы для уточнения теории давидовского расщепления и проведения более детальных расчетов спектров КР α -серы. Установлено присутствие низкочастотной моды, ответственной за нестабильность кристаллической решетки серы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект N 98-02-17452.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Горелик В. С., Умаров Б. С. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света в кристаллах. Душанбе, изд. "Дониш", 1982.
- [2] Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов. М., Наука, 1968.
- [3] Горелик В. С., Колдаева Л. Т., Сущинский М. М. ФТТ, **12**, 3276 (1970).
- [4] Карузский А. Л., Квит А. В., Мурзин В. Н. и др. Микроэлектроника, **25**, 13 (1996).
- [5] Scott D. M., Cullough J. P., Kruse F. H. J. Mol. Spectr., **13**, 313 (1964).
- [6] Багавантам С., Венкатарайуду Т. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. М., ИИЛ, 1959.

Поступила в редакцию 3 сентября 1998 г.

После переработки 2 февраля 1999 г.