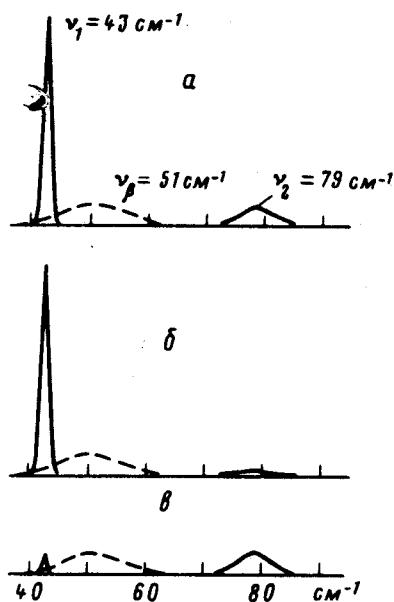


## НИЗКОЧАСТОТНЫЕ СПЕКТРЫ КРС МОНОКРИСТАЛЛОВ $\beta$ - И $\alpha$ -КИСЛОРОДА

А.Ф.Прихотько, Ю.Г.Пикус, Л.И.Шанский, Д.Г.Данилов

На основе изучения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) монокристаллов  $\beta$ - и  $\alpha$ -кислорода однозначно определена симметрия их либрационных колебаний

Впервые спектр КРС твердых фаз кислорода был исследован в работе <sup>1</sup>. В низкочастотной области спектра КРС  $\beta$ -O<sub>2</sub> авторы обнаружили одну широкую полосу, а в  $\alpha$ -O<sub>2</sub> — две полосы (см. рис. а). На основе теоргруппового анализа полосы эти были сопоставлены с межмолекулярными колебаниями в кристалле типа либраций: в  $\beta$ -O<sub>2</sub> — E<sub>g</sub> симметрии, а в  $\alpha$ -O<sub>2</sub> — A<sub>g</sub> и B<sub>g</sub> симметрии; последние обязаны расщеплению E<sub>g</sub> колебания за счет понижения симметрии кристалла при  $\beta$ - $\alpha$  переходе. Однако большая величина расщепления (почти 40 см<sup>-1</sup>) и различие ширины и интенсивности полос  $\alpha$ -O<sub>2</sub> вызвали у ряда авторов <sup>2,3</sup> сомнение относительно правильности такого объяснения полос. По данным этих работ расщепление E<sub>g</sub> колебания на A<sub>g</sub> и B<sub>g</sub> при  $\beta$ - $\alpha$  переходе должно быть очень малым. Поэтому было высказано предположение, что полоса  $\nu_1$  состоит из суммы экспериментально неразрешенных A<sub>g</sub> и B<sub>g</sub> компонент. Полоса  $\nu_2$  была отнесена к одновременному рассеянию света на двух возбуждениях: либлоне и магноне <sup>2</sup> или двух фононах <sup>3</sup>.



Низкочастотный спектр КРС  $\beta$ -O<sub>2</sub> при T = 25 К (пунктирная линия) и  $\alpha$ -O<sub>2</sub> при T = 4,2 К (сплошная линия): а — неполяризованный свет, б — E<sub>1</sub> || c', E<sub>2</sub> || b осям кристалла  $\alpha$ -O<sub>2</sub>, в — E<sub>1</sub> || c', E<sub>2</sub> || a

Экспериментальные исследования спектров КРС кислорода проводились и в ряде более поздних работ <sup>4,5</sup>. Но все они выполнялись на поликристаллах и не давали возможности однозначно сопоставить наблюдаемые полосы колебаниям определенной симметрии и тем самым решить дискуссионный вопрос о природе полос КРС  $\alpha$ -O<sub>2</sub>.

В данной работе исследования выполнены на монокристаллах  $\beta$  и  $\alpha$  кислорода. Монокристаллы  $\beta$ -O<sub>2</sub> имеют ромбоэдрическую структуру D<sub>3d</sub><sup>5</sup>. При  $\beta$ - $\alpha$  превращении (23,9 К) структура их меняется на моноклинную C<sub>2h</sub><sup>3</sup>. Фазовый переход связан с деформацией плотноупакованных слоев  $\beta$ -кристалла — небольшим смещением центров молекул при сохранении направления их осей <sup>2</sup>. При этом изотропная плоскость плотной упаковки ромбоэдра (111) переходит в (ab) плоскость  $\alpha$ -O<sub>2</sub> — плоскость (001). В работе <sup>6</sup> было отмечено, что монокристаллы  $\alpha$ -O<sub>2</sub>

растут преимущественно с развитыми гранями, параллельными диагональным плоскостям (110) и ( $\bar{1}\bar{1}0$ ). При помощи внешнего манипулятора, путем поворота кристалла, можно менять ориентацию кристалла относительно направления падающего и рассеянного света и тем самым менять геометрию опыта. В эксперименте основные направления в монокристалле определялись и контролировались по поляризации полос поглощения изучаемого кристалла<sup>6</sup>. В качестве источника света используется лазер на парах меди ( $\lambda = 510,5$  нм).

Результаты эксперимента показаны на рисунке. При рассеянии неполяризованного света (рис. а) в области частот до  $100 \text{ см}^{-1}$  в спектре КРС  $\beta - O_2$  при  $T = 25 \text{ К}$  наблюдается одна широкая полоса с частотой в максимуме  $\nu_\beta = 51 \text{ см}^{-1}$  и полушириной  $\sim 14 \text{ см}^{-1}$ ; в  $\alpha - O_2$  при  $T = 4,2 \text{ К}$  видны две полосы: узкая сильная  $\nu_1 = 43 \text{ см}^{-1}$  с полушириной около  $1 \text{ см}^{-1}$  и широкая  $\nu_2 = 79 \text{ см}^{-1}$  с полушириной  $\sim 7 \text{ см}^{-1}$ . Первая из них примерно в 2,8 раза интенсивнее второй. С повышением температуры в пределах  $\alpha$ -фазы это отношение интенсивностей с точностью ошибки измерения (20%) не меняется. Спектр, показанный на рис. а, подобен тем, что наблюдались ранее при исследовании поликристаллов<sup>1,5</sup>. Линий, связанных с рассеянием света на магнонах ( $\alpha - O_2$  является антиферромагнетиком) мы не наблюдали, возможно из-за малой толщины монокристалла. Однако, можно сказать, что их интенсивность относительно  $\nu_1$  полосы по крайней мере на порядок меньше, чем сообщалось в работе<sup>4</sup>.

Рис. б и в соответствуют геометрии опыта, когда рассеянный свет распространяется почти перпендикулярно к ( $ab$ ) плоскости  $\alpha - O_2$  и поляризован ( $E_2$ ) по а и в осям кристалла. Вектор электрического поля падающего света —  $E_1$  близок по направлению к оси  $c'$  в кристалле ( $c'$  — перпендикулярно ( $ab$ ) плоскости  $\alpha - O_2$ )<sup>1</sup>. Из рисунка видно, что при  $E_2 \parallel b$  интенсивность полосы  $\nu_2 = 79 \text{ см}^{-1}$  сильно падает, а при  $E_2 \parallel a$ , наоборот, почти равна нулю интенсивность полосы  $\nu_1 = 43 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемый незначительный "остаток" интенсивности полос (неполная поляризация), примерно совпадающий по величине с аналогичными остатками в спектре поглощения поляризованного света, можно объяснить за счет несовершенства кристалла и не совсем строгой ориентации  $E_1$  и  $E_2$  относительно осей. В спектре  $\beta - O_2$  при изменении поляризации рассеянного луча на  $90^\circ$  интенсивность полосы, как видно из рисунка, не меняется. Это объясняется тем, что плоскость ( $ab$ )  $\alpha - O_2$  соответствует изотропной плоскости (111)  $\beta - O_2$ .

Сравнение полученных экспериментальных результатов с известными для группы  $C_{2h}$  тензорами КРС<sup>7</sup> показывает, что полоса  $\nu_1 = 43 \text{ см}^{-1}$  имеет симметрию  $B_g$ , а  $\nu_2 = 79 \text{ см}^{-1}$  — симметрию  $A_g$ , причем им соответствуют те же компоненты тензора, что и для вырожденного  $E_g$  колебания  $\beta$ -фазы. Эксперимент не подтверждает предположения авторов<sup>2,3</sup> о природе наблюдаемых в спектре КРС  $\alpha - O_2$  полос. Действительно если бы полоса  $\nu_1$  представляла собой сумму неразрешенных экспериментально  $A_g$  и  $B_g$  компонент, то интенсивность ее так сильно не менялась бы при изменении поляризации рассеянного света ( $E_2$ ) от в к а направлению. Поэтому нужно считать, что полоса  $\nu_1$  соответствует только  $B_g$  колебанию. Тогда полосу  $\nu_2$  нужно отнести к  $A_g$  либрационному колебанию. Интенсивность ее такого же порядка, что и  $\nu_1$  полосы. Поэтому предположение о ее связи с двухчастичным возбуждением в кристалле<sup>2,3</sup> при рассеянии света вызывает сомнение.

Таким образом, однозначно установлено, что наблюдаемые в спектре КРС  $\alpha - O_2$  полосы  $\nu_1 = 43 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 = 79 \text{ см}^{-1}$  действительно обусловлены колебаниями в кристалле соответственно  $B_g$  (либрации вокруг оси а) и  $A_g$  (либрации вокруг оси в) симметрии, связанными с расщеплением  $E_g$  колебания при  $\beta - \alpha$  переходе, как это предполагалось в работе<sup>1</sup>. Что касается величины расщепления между  $A_g$  и  $B_g$  колебаниями при  $\beta - \alpha$  превращении, то, как показано в работе<sup>8</sup>, она действительно может быть большой при учете обменных

1) Сравнение расчета и эксперимента для других геометрий опыта показали, что составляющие тензора рассеяния  $\alpha - O_2$ :  $\alpha_{aa}$ ,  $\alpha_{bb}$ ,  $\alpha_{c'c'}$ ,  $\alpha_{ab}$  и соответствующие компоненты для  $\beta - O_2$  очень близки к нулю. Только  $\alpha_{c'a}$  и  $\alpha_{c'b}$  имеют конечную величину.

взаимодействий между молекулами, совершающими либрационные колебания. Разная ширина полос, видимо, обязана неодинаковой величине связи  $A_g$  и  $B_g$  либраций с акустическими колебаниями в кристалле.

### Литература

1. Cahill J.E., Leroi G.E. J. Chem. Phys., 1969, 51, 97.
2. Крупский И.Н., Прохвятилов А.И., Фрейман Ю.А., Эренбург А.И. Физика низких температур, 1979, 5, 271.
3. Kobashi K., Klein M.L. J. Chem. Phys., 1979, 71, 843.
4. Mathai P.M., Allin E.J. Canad. J. Phys., 1970, 48, 1518; 1971, 49, 1973.
5. Bier K.D., Jodl H.J. J. Chem. Phys., 1984, 81, 1192.
6. Прихотько А.Ф., Пикус Ю.Г., Шанский Л.И. Письма в ЖЭТФ, 1980, 32, 312.
7. Сущинский М.М. "Спектры КР молекул и кристаллов", М.:Наука, 1969.
8. Wormer P.E.S., Van der Avoird A. J. Chem. Phys., 1984, 81, 1929.

Институт физики  
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию  
15 июля 1985 г