

Изотопические эффекты в раман-спектрах кристаллической серы α -S₈

Б. А. Колесов¹⁾, Н. Б. Егоров⁺

Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

⁺Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

Поступила в редакцию 7 июня 2013 г.

В работе измерялись раман-спектры порошков изотопов серы ³²S, ³³S, ³⁴S, а также серы ^{nat}S с природным составом изотопов в интервале температур 5–300 К. Получены зависимости частот колебаний от массы изотопа. Показано, что в области смешанных трансляционно-либрационных мод такая зависимость отличается от известных для монокристаллических неорганических кристаллов. Выявлена роль нулевых колебаний для низко- и высокочастотных мод во всем интервале температур.

DOI: 10.7868/S0370274X13150034

Привлечение колебательных (КР) спектров к исследованию различных изотопов основывается на известном положении о том, что среднеквадратичная амплитуда колебаний, нулевых и возбужденных, пропорциональна $m^{-1/2}$ (где m – масса изотопа) при неизменной силовой постоянной связи (условие, обычно принимаемое при изотопозамещении). Это приводит к различиям в структурных параметрах, ширине запрещенной зоны, колебательных спектрах кристаллов моноизотопного состава. Принято считать, что нулевые колебания вносят реальные поправки в колебательный спектр при температурах ниже температуры Дебая кристалла. Измерение температурной зависимости КР-спектров изотопов одного и того же элемента позволит определить температурную область, в которой нулевые колебания вносят эффективный вклад в колебательный спектр (т.е. частоты и полуширины колебательных мод), и сравнить ее с рассчитанной (или оцененной) температурой Дебая. Кроме того, амплитуды колебаний, различные для разных изотопов, определяют степень их ангармоничности. Последняя также может быть оценена из температурной зависимости положения максимума и полуширины колебательной моды. Исчерпывающее описание ожидаемых и наблюдаемых изотопных эффектов для монокристаллов (кремний, германий, алмаз) представлено в работе [1].

Сера (α -S₈) значительно отличается от Si, Ge и С тем, что относится к молекулярным кристаллам, в которых молекулы S₈ связаны между собой сла-

бым ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Следовательно, температурные зависимости раман-спектров α -S₈ позволят оценить изотопные эффекты как для слабых кристаллических (ван-дер-ваальсовых), так и для сильных внутримолекулярных (ковалентных) взаимодействий. Кроме того, появляется возможность рассматривать изотопические эффекты на колебаниях различных типов, внутри- и межмолекулярных, деформационных и валентных. Наконец, крайне интересно выявить роль нулевых колебаний в спектре и их относительную значимость для колебаний различных частоты и типа.

Эти вопросы явились предметом исследования настоящей работы.

В исследованиях использовались изотопы серы производства ОАО Сибирский химический комбинат со следующей изотопной чистотой: ³²S – 99.9%; ³³S – 99.4%; ³⁴S – 99.9%.

Для получения химически чистой ромбической модификации серы (α -S) изотопы подвергались трехкратной дистилляции в вакууме с последующей их кристаллизацией из четыреххлористого углерода. Полученные таким образом изотопы серы имели химическую чистоту не менее 99.9%.

Раман-спектры были получены на спектрометре LabRAM HR, Horiba с возбуждением линий 488 нм Ar⁺ лазера. Мощность света, сфокусированного в пятно диаметром ~ 2 нм, составляла 0.8 мВт на поверхности образца. При всех температурах спектры были получены в геометрии обратного рассеяния с использованием рамановского микроскопа. Порошок исследуемого соединения вдавливался в металлический индий, размещенный на холодном пальце гели-

¹⁾e-mail: kolesov@niic.nsc.ru

евого криостата (ST-500, Janis company, USA). Стабильность температуры не хуже 0.1° поддерживалась температурным контроллером криостата. Все измерения были выполнены со спектральным разрешением 0.7 см^{-1} .

При измерении спектров порошков не удается поддерживать строго одинаковые условия для всех температур с точки зрения локального нагрева образца лазерным излучением. Как следствие спектральные параметры каждой колебательной моды (положение максимума, полуширина и интегральная интенсивность) восстанавливаются после разложения спектра на лоренцовы компоненты с некоторым шумом. По этой причине для сравнения спектральных характеристик различных изотопов мы использовали не сами экспериментальные точки, а те огибающие кривые, которые наилучшим образом соответствовали эксперименту. Последние получались при описании экспериментальных температурных зависимостей $\omega(T)$ частот колебательных мод ангармоническими процессами третьего и четвертого порядков [2]:

$$\omega(T) = \omega_0 + A \left(1 + \frac{2}{e^{x/2} - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{e^{x/3} - 1} + \frac{3}{(e^{x/3} - 1)^2} \right), \quad (1)$$

где $x(T) = \hbar\omega_0/k_B T$. Сумма констант A и B составляет собой ангармоническую поправку Δ_{anh} , на которую частота фонона ω_0 (гармонического колебания, не взаимодействующего с другими модами) отличается от частоты экспериментально наблюдаемого фонона. Однако это описание не включает поправку на нулевые колебания.

Предложенное в [2] описание температурной зависимости положения максимума взаимодействием данного колебания с двумя другими колебаниями меньшей энергии, на которые оно предположительно распадается, не является адекватным для колебаний всех типов и частот. Нам же необходимо было получить аналитические зависимости, хорошо описывающие эксперимент, с тем чтобы сравнивать их между собой для различных составов по изотопу.

Определение зависимостей полуширин колебательных мод от массы изотопа серы на данном этапе не представлялось возможным, поскольку при низкой температуре почти для всех мод измеряемая полуширина оказалась равной спектральному пределу разрешения прибора (0.7 см^{-1}), а истинное ее значение могло быть меньше этого предела.

Раман-спектр $\alpha\text{-S}_8$ (рис. 1) состоит из трех областей, разделенных значительными частотными ин-

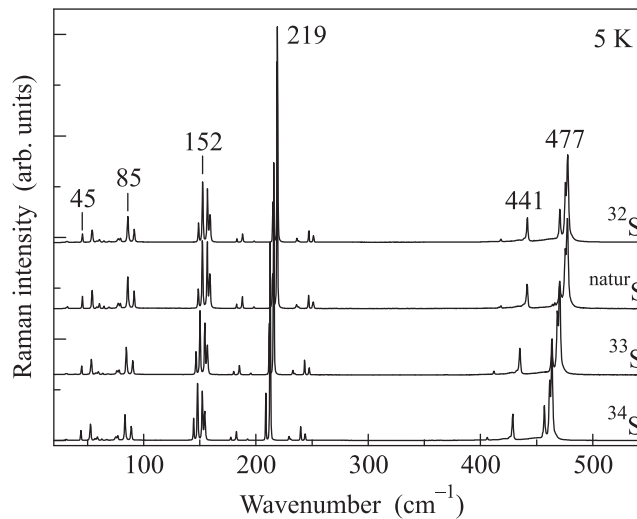


Рис. 1. Раман-спектры порошков $\alpha\text{-}^{32}\text{S}_8$, $\alpha\text{-}^{\text{natur}}\text{S}_8$, $\alpha\text{-}^{33}\text{S}_8$ и $\alpha\text{-}^{34}\text{S}_8$ при 5 К

тервалами. Эти области, $30\text{--}100$, $140\text{--}260$ и $400\text{--}500 \text{ см}^{-1}$, вполне естественно отнести к внешним (кристаллическим), деформационным и валентным колебаниям молекулы S_8 соответственно. Молекула S_8 представляет собой “корону” с пустым центром. Поэтому либрационные и трансляционные моды должны иметь сравнимые частоты, так как в обоих типах смещений принимают участие все восемь атомов серы. Таким образом, область $30\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ скорее всего относится к смешанным либрационно-трансляционным модам. Представленное схематическое отнесение колебаний вполне достаточно для целей, заявленных в работе. Более детальное описание спектра можно найти в работах [3, 4].

Температурная зависимость спектральных параметров. Температурные зависимости спектральных параметров (рис. 2) всех мод и всех изотопных составов обнаруживают две особенности, проявляющиеся, как правило, в виде узких провалов на зависимости частот колебаний и всплесков на зависимостях полуширин и интенсивностей. Они наблюдаются при 80 и 190 К для ^{32}S , 90 и 190 К для $^{\text{natur}}\text{S}$, 110 и 190 К для ^{33}S и 80 и 140 К для ^{34}S . Температуры, при которых проявляются указанные особенности, зависят от изотопного состава. Это означает, что в основе явления лежит изменение межмолекулярных расстояний, зависящих как от температуры, так и от амплитуды нулевых колебаний. Можно предположить, что появление особенностей вызвано небольшими жесткими поворотами молекул S_8 друг относительно друга в решетке кристалла, происходящими в результате температурного изменения параметров элементарной ячейки. Явление структурной и конформацион-

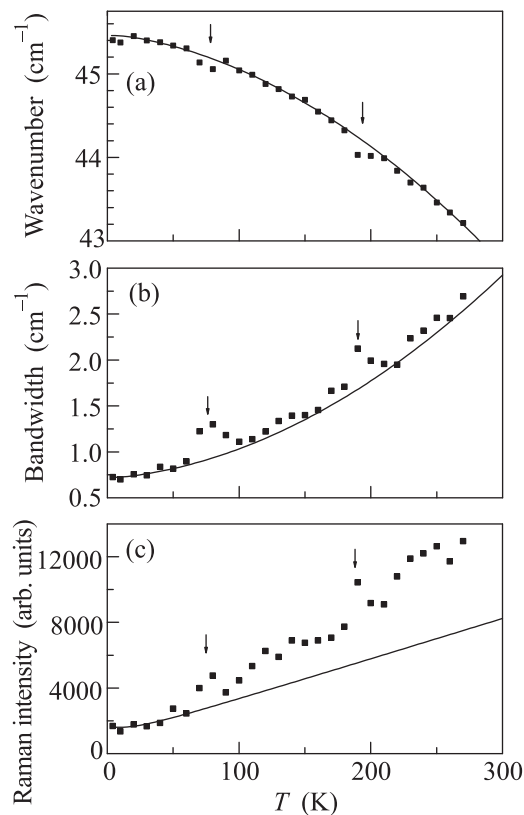


Рис. 2. Зависимости положения максимума (а), полуширины (б) и интегральной интенсивности (с) от температуры для моды 45 см^{-1} порошка $\alpha\text{-}^{32}\text{S}_8$. Температурная зависимость частоты колебания подгонялась выражением (1) (сплошная кривая), полуширины – аналогичным выражением, описывающим распад фона [2]. Сплошная кривая для интенсивности построена с учетом статистики Больцмана. Стрелками показаны относящиеся к структурным изменениям решетки кристалла особенности, типичные для всех колебательных мод и всех изотопных составов

ной неустойчивости широко распространено в молекулярных кристаллах. Оно связано: а) с очень слабым межмолекулярным взаимодействием и б) с низкой симметрией кристаллов, благодаря которой изменение параметров решетки с температурой в различных кристаллографических направлениях происходит с различной скоростью.

Кроме того, некоторые моды (например, 79, 148, 152, 183, 215, 219 и 236 см^{-1} для ^{32}S) демонстрируют аномальную зависимость положения максимума от температуры. Она выражается в уменьшении с понижением температуры (начиная приблизительно с 200 К) частоты колебания, а не в монотонном ее увеличении, как для всех других мод (см. рис. 2а). Особенно ярко этот эффект демонстрируют интенсивные линии 215 и 236 см^{-1} . Поскольку практиче-

ски все аномальные моды приходятся на область деформационных колебаний молекулы S_8 , естественно предположить, что ниже 200 К происходит некоторое изменение геометрии скелета молекулы. (Проявление модой 79 см^{-1} из области кристаллических колебаний аномальной температурной зависимости говорит о том, что данная мода относится к повороту одной части молекулы относительно другой, т.е. она принадлежит к сложным деформационно-либрационным колебаниям, которые в [4] были ошибочно названы торсионными.)

Зависимость частоты колебания от массы изотопа. Поскольку частота моды ω_0 в выражении (1) пропорциональна $m^{-1/2}$, а ангармоническая поправка Δ_{anh} пропорциональна m^{-1} , частота ω_{0i} должна меняться с массой изотопа m_i как [5]

$$\omega_{0i}(m_i) = \omega_0 \sqrt{\frac{m_0}{m_i}} + \Delta_{\text{anh}} \frac{m_0}{m_i}. \quad (2)$$

В качестве точки отсчета возьмем значения частот колебаний и массы изотопа ^{32}S . Тогда частота колебаний должна следовать выражению (2) (сплошная прямая на рис. 3; здесь значения ω_0 и Δ_{anh} взяты из подгоночных параметров для описания температурной зависимости рассматриваемой моды по выражению (1)). Обычно второе слагаемое в правой части соотношения (2) на полтора-два порядка меньше, чем первое. Зависимости частот колебаний мод от массы изотопа, приведенные на рис. 3, являются типичными для того диапазона частот колебаний в спектре, к которому эти моды относятся. Видно, что зависимости частот внутримолекулярных (деформационных и валентных) колебаний от массы изотопа строго следуют выражению (2). Смешанные же трансляционно-либрационные моды обнаруживают значительное отклонение от (2). Причина этого несоответствия лежит как раз в природе внешних колебаний молекулярного кристалла. Если частота трансляционных мод пропорциональна $m^{-1/2}$, где m – масса молекулы (в точности как частота колебаний в кристалле, не содержащем молекулярных фрагментов), то частота либраций в молекулярном кристалле $\omega \propto I^{-1/2}$, где $I = \sum m_j r_j^2$ – момент инерции молекулы. При низких температурах расстояния r_j пропорциональны среднеквадратичной амплитуде нулевых колебаний Q_0 . В свою очередь, амплитуда

$$Q_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\sqrt{k/m}}} \propto m^{-1/4}. \quad (3)$$

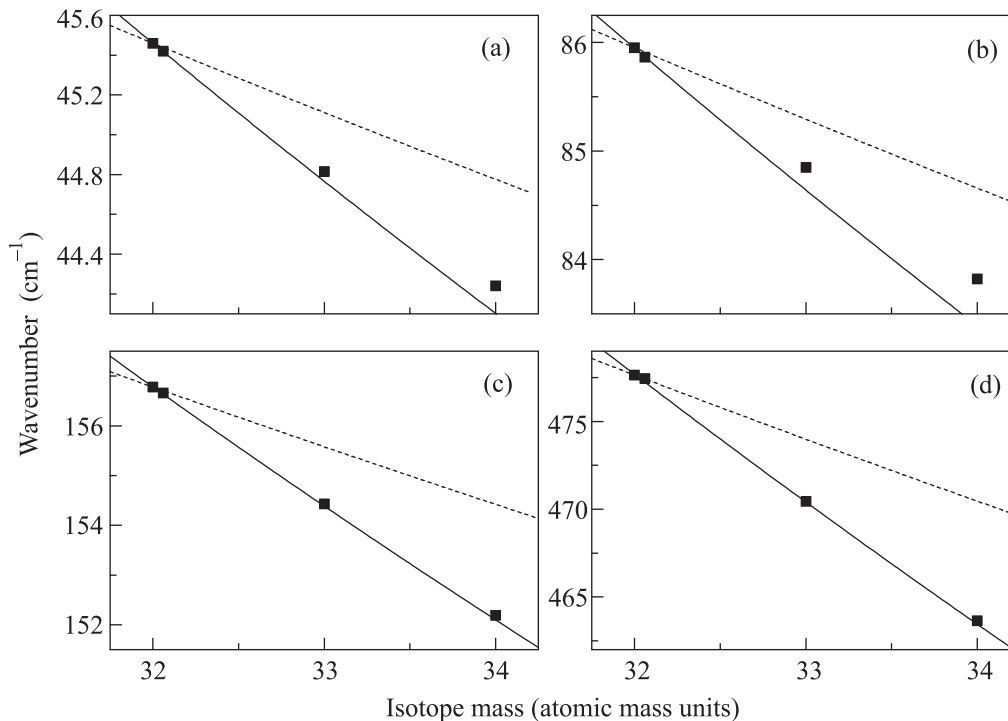


Рис. 3. Зависимости частот колебаний мод 45 (а), 85 (б), 156 (с) и 478 (д) см^{-1} от массы изотопов при $T = 5 \text{ К}$, типичные для своих частотных диапазонов. Сплошная прямая – $m^{-1/2}$, пунктир – $m^{-1/4}$

Отсюда частота либраций

$$\omega \propto I^{-1/2} \propto \frac{1}{\sqrt{mr^2}} \propto \frac{1}{\sqrt{mQ_0^2}} \propto \frac{1}{\sqrt{mm^{-1/2}}} = m^{-1/4}. \quad (4)$$

Таким образом, частота либраций пропорциональна не $m^{-1/2}$, как частота трансляций в выражении (2), а $m^{-1/4}$. На рис. 3 пунктирными линиями показаны зависимости, аналогичные (2), но построенные по закону $f(m^{-1/4})$. Видно, что экспериментальные точки для низкочастотных мод ($30\text{--}100 \text{ см}^{-1}$) ложатся между зависимостями $m^{-1/2}$ и $m^{-1/4}$, подтверждая предположение о смешанном характере низкочастотных колебаний.

Проявление нулевых колебаний. На рис. 4а приведены отношения подгоночных функций (1), построенных для описания экспериментальных температурных зависимостей частот колебаний различных мод для двух крайних по массе изотопных составов, ^{32}S и ^{34}S . Штриховой прямой обозначено ожидаемое отношение частот колебаний $\omega(^{32}\text{S})/\omega(^{34}\text{S}) = (34/32)^{1/2} = 1.0308$. Отклонение экспериментального отношения от теоретического есть прямое следствие доминирования при низких температурах нулевых колебаний, амплитуда которых пропорциональна $m^{-1/4}$ (3). (Под низкими подразумеваются температуры, при которых больцмановская заселен-

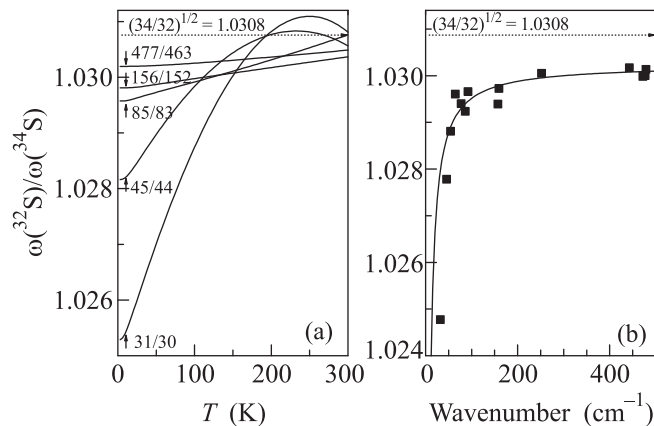


Рис. 4. (а) – Отношение температурных зависимостей частот колебаний, полученных подгонкой по выражению (1), для нескольких пар колебательных мод изотопно чистых составов ^{32}S и ^{34}S . (б) – Отношение частот колебаний различных пар колебательных мод в ^{32}S и ^{34}S при 5 К

ность данного колебания близка к нулю.) Наличие нулевых колебаний и зависимость их амплитуды от массы изотопа являются основным изотопическим эффектом, приводящим к различию физических параметров разных изотопно чистых составов (подробнее см. [1]). Можно заметить, что все представленные

зависимости стремятся (в пределах ошибки эксперимента и подгонки) к ожидаемому отношению частот. Однако низкочастотные моды достигают этого значения гораздо раньше (по температуре), чем высокочастотные. Последнее связано с тем, что чем выше бальмановская заселенность колебательного состояния и, соответственно, среднеквадратичная амплитуда возбужденных колебаний, тем меньшую долю в них составляют нулевые колебания. В высокотемпературном пределе амплитуда колебаний каждого из изотопов становится пропорциональной T [1].

На рис. 4а можно обнаружить еще одну особенность, не обсуждавшуюся ранее (насколько нам известно) в литературе: отклонение отношения частот от теоретического значения гораздо сильнее для низкочастотных мод, чем для высокочастотных. На рис. 4б представлено отношение частот $\omega_0(^{32}\text{S})/\omega_0(^{34}\text{S})$ при $T = 5$ К для различных мод, где ω_0 – подгоночный параметр в выражении (1) для соответствующей моды. Сплошная кривая на этом же рисунке проведена в соответствии с уравнением

$$\frac{\omega_0(^{32}\text{S})}{\omega_0(^{34}\text{S})} = a - \frac{b}{\sqrt{\omega}}, \quad (5)$$

где a, b – константы. Наблюдаемое для всех линий спектра отклонение $\omega_0(^{32}\text{S})/\omega_0(^{34}\text{S})$ от ожидаемого значения $(34/32)^{1/2} = 1.0308$ является следствием изменения среднеквадратичной амплитуды нулевых колебаний. Аномальное отклонение для низкочастотных мод происходит благодаря уже обсуж-

дававшемуся выше эффекту либрационной составляющей. По этой причине описание экспериментальных данных зависимостью $\omega^{-1/2}$ в выражении (5), скорее всего, отражает возрастающую долю либраций в низкочастотных колебаниях, а не зависимость амплитуды нулевых колебаний от частоты моды, как это может показаться на первый взгляд.

Таким образом, благодаря наличию в колебательных спектрах молекулярных кристаллов изотопно чистого состава большого числа мод различных типов (низко- и высокочастотных по сравнению с kT , внутри- и межмолекулярных), их раман-спектры содержат более разнообразную информацию, чем аналогичные спектры одноатомных соединений. И хотя в данной работе обсуждались лишь температурные зависимости частот колебаний изотопно чистых соединений, исследования поведения полуширин колебательных мод, а также спектров смешанных изотопных составов также могут быть проведены.

-
1. M. Cardona and M. L. Thewalt, Rev. Mod. Phys. **77**, 1174 (2005).
 2. M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, Phys. Rev. B **28**, 1928 (1983).
 3. M. Becucci, R. Bini, E. Castellucci et al., J. Phys. Chem. И **101**, 2132 (1997).
 4. V. Eckert and R. Steudel, Top. Curr. Chem. **231**, 31 (2003).
 5. F. Widulle, T. Ruf, M. Konuma et al., Solid. State Com. **118**, 1 (2001).