

# АНИЗОТРОПИЯ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ МОЛЕКУЛ СУЛЬФОЛАНА В ПЛАСТИЧЕСКОЙ ФАЗЕ КРИСТАЛЛА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

© С.В.Карпов, М.В.Яковенко

Научно-исследовательский институт физики  
Санкт-Петербургского государственного университета,  
198904 Петродворец, Россия  
(Поступило в Редакцию 20 июня 1995 г.  
В окончательной редакции 20 сентября 1995 г.)

Пластическая фаза кристалла сульфолана (тетраметилсульфона) существует при обычном давлении в области температур от  $15.5^{\circ}\text{C}$  до точки плавления  $28.45^{\circ}\text{C}$ . Согласно рентгеноструктурным данным [1], эта фаза имеет плотнейшую гексагональную упаковку с двумя молекулами в элементарной ячейке. При рассмотрении пластических фаз обычно считается, что подвижность молекул в кристалле изотропна и мало отличается от вращательной подвижности в жидкости, хотя спектроскопические данные [2] указывают на то, что для ряда пластических кристаллов имеет место анизотропия ориентационной подвижности. В то же время модель ориентационного беспорядка для кристалла сульфолана не предложена. С этой целью проведено подробное изучение степени деполяризации линии комбинационного рассеяния (КР) внутреннего полносимметричного колебания C-S-C молекулы сульфолана с частотой около  $675\text{ cm}^{-1}$  как в фазе пластического кристалла, так и в жидкости.

Исследование поляризованных спектров КР кристалла показало, что в области внутренних колебаний молекулы сульфолана спектры практически не отличаются от спектров жидкой фазы [3]. Однако внутреннее полносимметричное колебание C-S-C молекулы сильно поляризовано (рис. 1), причем количественная связь между элементами тензора КР такова:  $(A_{xx}/A_{zz}) = 2.5$ .

При нагревании в спектре кристалла практически не происходит изменения интенсивности различных компонент этой линии. В то же время при переходе в жидкое состояние степень деполяризации линии меняется весьма существенно. В точке плавления интенсивность полносимметричной компоненты резко растет, в то время как интенсивность недиагональной компоненты в жидкости чрезвычайно мала. Степень деполяризации линии в жидкости оказалась равной величине 0.06.

Степень деполяризации линий КР в жидкости в предположении изотропного вращательного движения позволяет оценить степень анизотропии тензора КР одиночной молекулы сульфолана. Это дает возможность в определенной модели переориентации молекулы в пластической фазе выразить тензор КР кристалла для сравнения с экспериментом.

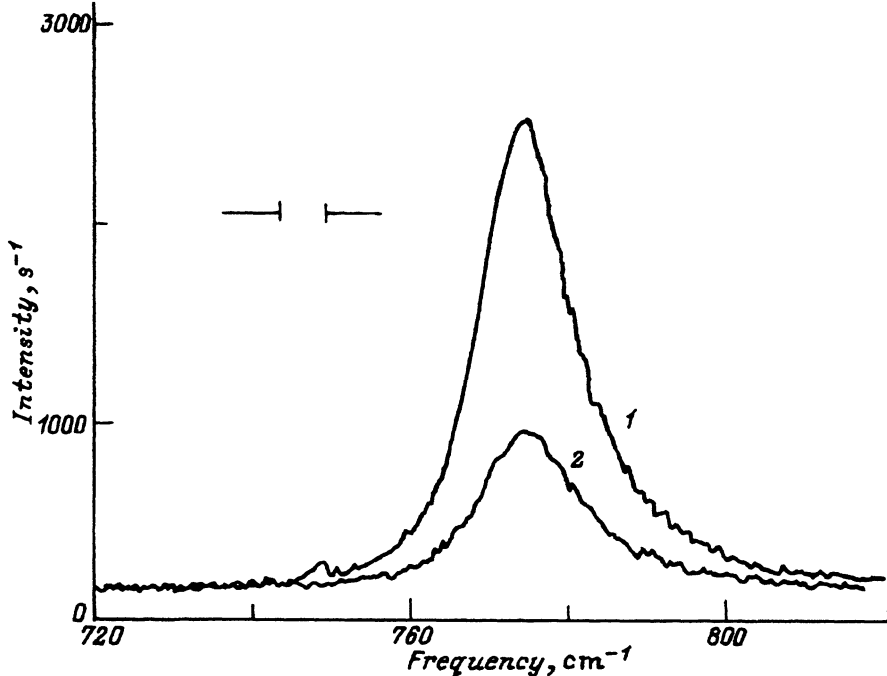


Рис. 1. Спектр КР кристалла сульфолана в области деформационного колебания C-S-C в различных поляризациях.

1 —  $I_{xx}$ , 2 —  $I_{zz}$ .

Степень деполаризации  $R$  линии в жидкости равна [4]

$$R = \frac{I_{xx}}{I_{zz}} = \frac{3(a+b)^2}{45(2a+b)^2 + 4(a+b)^2},$$

где  $a$  и  $b$  — элементы тензора КР аксиально-симметричной молекулы. Степень деполаризации линии полносимметричного колебания C-S-C в кристалле была нами вычислена в предположении модели ориентированного газа, причем считалось, что молекулярная ось  $C$  имеет проекцию на кристаллическую ось  $Z$ , а вращение вокруг оси  $C$  почти свободно. Кроме того, предполагалось, что в кристалле могут осуществляться реориентации молекулярной оси  $C$  (составляющей угол  $V$  с осью кристалла  $Z$ ) между несколькими (например, 3, 6, 12, 24) положениями, совместимыми с гексагональной структурой кристалла. В этом случае элементы  $A_{ij}$  тензора КР элементарной ячейки кристалла могут быть выражены через элементы  $a$  и  $b$  тензора молекулы для заданной ориентации молекул в ячейке и будут иметь вид

$$A_{xx} = A_{yy} = 1/2 [a(\cos^2 V + 1) + b \sin^2 V]; \quad A_{zz} = a \sin^2 V + b \cos^2 V.$$

При рассмотрении кристалла усреднение по различным ориентациям молекул в элементарной ячейке проводилось для элемента тензора (а не его квадрата), и тем самым учитывалось когерентное внутримолекулярное движение молекул, соответствующее длинноволновым кристаллическим колебаниям с волновым вектором  $\mathbf{K} = 0$ . Очевидно,

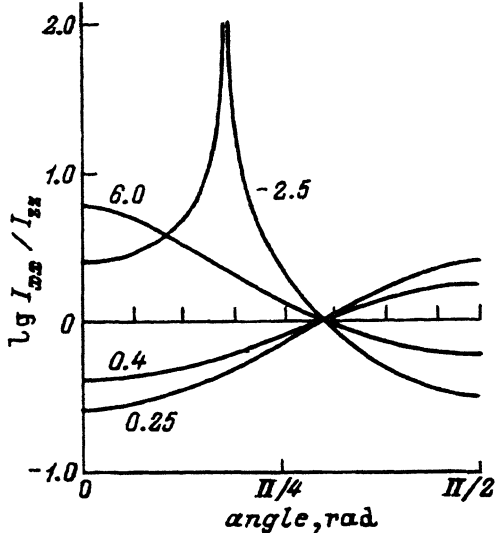


Рис. 2. Теоретическая зависимость отношения интенсивностей диагональных компонент  $I_{xx}/I_{zz}$  спектра КР пластического кристалла в определенной модели вращательного движения молекул от величины угла  $V$  между молекулярной осью  $C$  и кристаллической осью  $Z$ .

Числа у кривых — анизотропия молекулы  $a/b$ .

что получаемый в этом случае результат принципиально отличается от результата для жидкости. В частности, в нематическом жидком кристалле недиагональные элементы тензора КР  $A_{zy}$ ,  $A_{zx}$ ,  $A_{xy}$  имеют ненулевые значения [5], в то время как в кристалле отличны от нуля лишь диагональные элементы тензора КР. Этот факт связан с тем, что при описании жидкости необходимо производить усреднение по несфазированному ансамблю молекул.

Экспериментальная проверка этих соображений показывает, что недиагональные элементы тензора КР пластического кристалла для симметричного колебания  $C-S-C$  с частотой  $675\text{ cm}^{-1}$  составляют менее 1% от диагональных компонент. Таким образом, установлено, что в пластическом кристалле при высокой ориентационной подвижности молекул внутримолекулярные колебания сфазированы, в то время как реориентационные движения не когерентны. Исследование спектра жидкости показало, что степень анизотропии тензора КР колебания  $C-S-C$  составляет около 0.4, а отношение интенсивностей КР диагональных компонент  $I_{xx}/I_{zz}$  в пластическом кристалле равно 6. Теоретическая зависимость отношения диагональных компонент тензора КР кристалла от угла  $V$  ориентации молекулы в рассматриваемой модели для пластического кристалла представлена в логарифмическом масштабе на рис. 2. Равенство интенсивностей компонент  $I_{xx}$  и  $I_{zz}$  происходит при одной и той же величине угла  $V = 55^\circ$  для различных значений степени анизотропии тензора КР колебания, что с учетом разной плотности среды вдоль осей  $X$  и  $Z$  дает наблюдаемое отношение интенсивностей диагональных компонент. Таким образом, исследование депolarизации спектра КР кристалла сульфолана и жидкости позволило предложить модель ориентационного беспорядка в пластическом кристалле и оценить значение угла  $V$  между молекулярной осью  $C$  и кристаллической осью  $Z$ , который оказался равным  $55^\circ$ .

- [1] Immersi A.A., Janelli L. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **91**, 39 (1983).  
 [2] Акимов М.Н., Безруков О.Ф., Струц А.В. Вестн. ЛГУ. Сер. физ., **4**, 24 (1984).  
 [3] Katon J.E., Feairheller W.R. Spectroch. Acta **21**, 1, 195 (1965).  
 [4] Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П.П. Теория колебательных спектров молекул. М. (1960). 354 с.  
 [5] Шабанов Е.Ф., Аверьянов Е.М., Адоменас П.В., Спиридонов В.П. ЖЭТФ **75**, 7, 1926 (1978).

Физика твердого тела, том 38, № 4, 1996  
 Solid State Physics, vol. 38, N 4, 1996

## ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ $ZnCr_2S_4$

© Л.Л.Голик, З.Э.Кунькова, Т.Г.Аминов\*, Г.Г.Шабунина\*

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,  
 141120 Фрязино, Московская обл., Россия

\*Институт общей и неорганической химии Российской академии наук,  
 101000 Москва, Россия  
 (Поступило в Редакцию 27 сентября 1995 г.)

Соединение  $ZnCr_2S_4$  принадлежит к числу магнитных полупроводниковых шпинелей  $ACr_2X_4$  ( $A = Cd, Zn, Hg$ ;  $X = S, Se$ ), которые проявляют нетривиальные оптические свойства в области края поглощения [1]. Это связано с близостью энергий начала межзонных переходов и внутривалентных  $d-d$ -переходов в ионе  $Cr^{3+}$  и с сильной зависимостью энергетического спектра носителей заряда от магнитного упорядочения. В четырех соединениях этого класса при понижении температуры наблюдается сильный аномальный «красный сдвиг» края поглощения, а в  $CdCr_2S_4$  — аномальный «голубой сдвиг» [2]. Сведения о спектре поглощения  $ZnCr_2S_4$  отсутствуют. В данной работе представлены результаты исследований края оптического поглощения и фотопроводимости (ФП) монокристаллов  $ZnCr_2S_4$ .

Монокристаллы  $ZnCr_2S_4$  были получены из раствора в расплаве и представляли собой октаэдры с размером ребра  $\sim 0.15-0.2$  см. Поглощение исследовалось на пластинках толщиной  $\sim 20 \mu m$ , полученных шлифовкой и полировкой монокристаллов. Для фотоэлектрических измерений на грани монокристаллов серебряной пастой наносились контакты, расстояние между контактами составляло  $\sim 0.1$  см. Темновое удельное сопротивление кристаллов при комнатной температуре было  $\sim 10^7 \Omega \cdot cm$ . При измерениях ФП к образцу прикладывалось напряжение до 100 В, излучение модулировалось с частотой  $489 s^{-1}$ . В качестве спектрального прибора использовался монохроматор SPM-2, в качестве измерительного — фазочувствительный нановольтметр «Unipal-232b». Зависимость фототока от напряжения была линейной.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$ , измеренные для разных температур в интервале  $T = 80-295$  К, представлены на рис. 1. При определении  $\alpha$  учитывалось отражение от поверхностей пластинки с коэффициентом отражения 0.25. В исследуемом