

## ДВОЙНОЙ РЕЗОНАНС ДАВЫДОВА В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ КРИСТАЛЛОВ

В. Ю. Сливка, Ю. М. Высочанский,  
В. А. Стефанович и Д. В. Чепур

При анализе колебательных спектров кристаллов необходимы сведения не только о симметрии их решеток, но и о характере сил взаимодействия между атомами. Им определяется резонанс Давыдова (РД) [1] внутренних мод ионов, молекул или слоев в ионно-ковалентных, молекулярных и слоистых кристаллах. Представляет интерес формирование колебательных спектров в результате суперпозиции двух резонансов, что возможно в слоистых кристаллах, сами слои которых состоят из структурных комплексов (ионов).

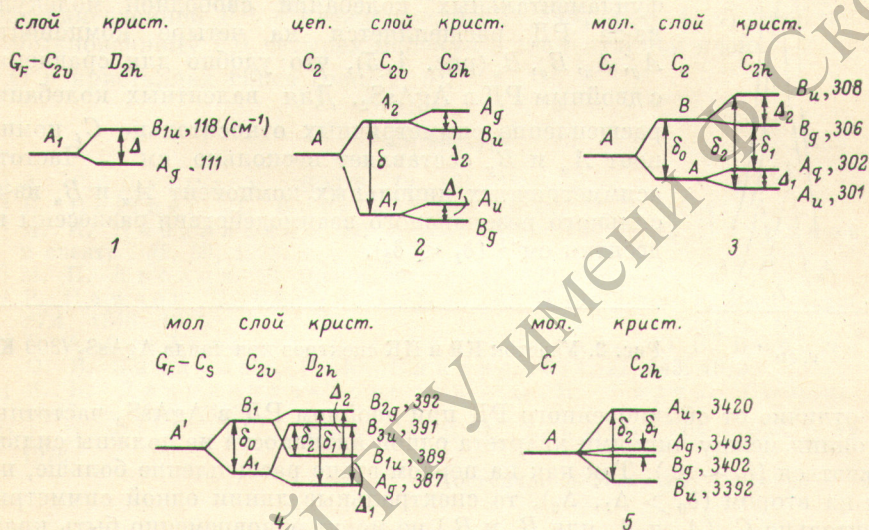
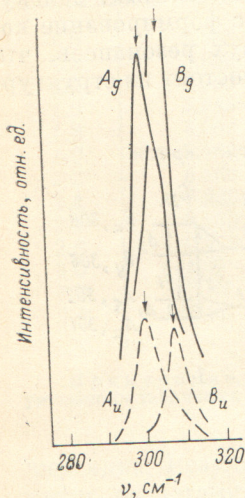


Рис. 1. Диаграммы резонансных расщеплений колебательных уровней в кристаллах  $\text{GeS}$  [8] (1),  $\text{As}_2\text{S}_3$  (2),  $\text{AgAsS}_2$  (3),  $\text{Ti}_3\text{AsS}_4$  (4) и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [5] (5).

В структуре кристаллов  $\text{AgAsS}_2$  ( $C_{2h}^6$ ) [2] выделяются комплексы  $\text{As}_3\text{S}_6$ , образованные прочными ковалентными  $\text{As-S}$ -связями и соединенные в слои ( $C_2^3$ ) посредством ионных  $\text{Ag-S}$ -связей. Прimitивная часть элементарной ячейки  $\text{AgAsS}_2$  охватывает два слоя, содержащие по два комплекса. В данных кристаллах предполагается суперпозиция двух этапов резонанса атомных групп (рис. 1, 3). На первом этапе взаимодействуют комплексы  $\text{As}_3\text{S}_6$  посредством электростатических сил  $\text{Ag-S}$ -связей, в результате чего их внутренние колебания расщепляются на две компоненты  $A$  и  $B$ . Так как комплексы не имеют центра инверсии, то здесь должна преобладать резонансная связь диполь-дипольного типа [3]. Поэтому ожидается значительное расщепление колебательных уровней  $A$  и  $B$ . На втором этапе резонируют слои, связанные слабыми ван-дер-ваальсовскими силами, в результате чего каждая компонента первого этапа резонанса расщепляется на две моды — симметричную (активная в комбинационном рассеянии (КР) света) и асимметричную (активна в инфракрасном (ИК) отражении) относительно центра инверсии, преобразующего один слой в другой. Согласно [3], резонансное взаимодействие более сильно влияет на асимметричные полярные колебания —  $A_u$  и  $B_u$  в  $\text{AgAsS}_2$ . Поэтому резонанс комплексов в слое, по-видимому, лучше характеризуется разностью частот неполярных мод  $A_g$  и  $B_g$  ( $\delta_0 \approx \delta_1$ ).

При наложении разных по природе внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействий возникает комбинированный резонанс Ферми—Давыдова [4]. Суперпозицию двух резонансов, проявляющихся в случае  $\text{AgAsS}_2$  в виде межкомплексного и межслоевого взаимодействий и отличающихся, по-видимому, только величиной вследствие различных межатомных сил, участвующих в резонансной передаче энергии, можно назвать двойным резонансом Давыдова.

Отметим отличия двойного РД четырех молекул или структурных групп в элементарной ячейке кристалла от обыкновенного РД. Для молекулярных кристаллов расщепление КР активных неполярных давидовских компонент незначительно (единицы  $\text{см}^{-1}$ ) и намного меньше расщепления ИК активных дипольных компонент, составляющего десятки  $\text{см}^{-1}$  [3].



Подтверждением этому является колебательный спектр молекул воды в кристаллах гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [5]. В их элементарной ячейке ( $C_{2h}^5$ ) четыре молекулы воды. Каждое из трех фундаментальных колебаний свободной молекулы из-за РД расщепляется на четыре компонента  $A_g, A_u, B_g, B_u$  (рис. 1, 5), что удобно для сравнения с двойным РД в  $\text{AgAsS}_2$ . Для валентных колебаний расщепление симметричных относительно  $C_i$  компонент  $A_g$  и  $B_g$  составляет несколько  $\text{см}^{-1}$ . Частоты асимметричных дипольных компонент  $A_u$  и  $B_u$  из-за сильного резонансного взаимодействия разнесены на десятки  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta_1 < \delta_2$ ).

Рис. 2. Участок КР и ИК спектров кристалла  $\text{AgAsS}_2$  (300 К).

В отличие от обыкновенного РД при двойном РД в  $\text{AgAsS}_2$  частотные расстояния между линиями квартета одной активности не должны сильно различаться ( $\delta_1 \sim \delta_2$ ). Так как на первом этапе расщепление больше, нежели на втором ( $\delta_0 > \Delta_1, \Delta_2$ ), то спектральные линии одной симметрии относительно  $C_2$  ( $A_g$  и  $A_u$  или  $B_g$  и  $B_u$ ) не могут одновременно быть крайними линиями квартета.

КР и ИК спектры кристаллов  $\text{AgAsS}_2$  (методики экспериментов описаны в [6]), указывают на группировку внутренних мод комплексов  $\text{As}_3\text{S}_6$  по квартетам  $A_g, A_u, B_g, B_u$  с отмеченными выше особенностями двойного РД. На рис. 1, 3 и 2 показаны диаграмма колебательных уровней и участок спектров, иллюстрирующие один из них.

Эффект двойного РД должен иметь место в широком классе анизотропных соединений. Примером также являются квазислоистые кристаллы  $\text{Tl}_3\text{AsS}_4$  ( $D_{2h}^{16}$ ), в элементарной ячейке которых содержатся четыре формульные единицы [6]. Связи  $\text{Tl—S}$ , соединяющие анионы  $(\text{AsS}_4)^{3-}$  в решетку, значительно неэквивалентны. Это приводит к наличию в ячейке двух пар анионов с более сильной связью внутри пары, что и обуславливает квазислоистость кристалла. На рис. 1, 4 приведена схема трансформации при двойном РД одной из трех компонент расщепленного кристаллическим полем внутреннего валентного колебания  $F_2$  «свободного» аниона  $(\text{AsS}_4)^{3-}$ . В данном кристалле накладывающиеся резонансы не сильно отличаются величиной, так как различие сил внутрислоевых и межслоевых связей, обладающих одинаковой природой, не такое существенное, как в слоистом  $\text{AgAsS}_2$ .

Внутрислоевые  $\text{As—S}$ -связи кристалла  $\text{As}_2\text{S}_3$  также в значительной степени неэквивалентны, что позволяет полагать о формировании его колебательного спектра в результате суперпозиции двух резонансных взаимодействий — межцепочечного и межслоевого [7]. Взаимодействие

между цепочками не является давидовским, поэтому в данном кристалле реализуется комбинированный резонанс (рис. 1, 2). Так как межцепочечное взаимодействие намного сильнее межслоевого, спектральные линии квартетов комбинированного резонанса в  $As_2S_3$ , обладающие одинаковой активностью, должны быть сильно разнесены по частоте. Квартеты могут перекрываться, что усложняет анализ спектров.

В заключение отметим, что при переходе от слоистых кристаллов с эквивалентными межатомными внутрислоевыми силами (например,  $GeS$  [8]) к кристаллам, обладающим их неэквивалентностью, на межслоевое взаимодействие накладываются эффекты резонансного взаимодействия атомных групп внутри слоев. При увеличении неэквивалентности межатомных сил, сопряженном с усложнением структуры кристаллического слоя, что имеет место в ряду кристаллов  $GeS-As_2S_3-AgAsS_2$ , резонансные взаимодействия трансформируются следующим образом (рис. 1): резонанс Давыдова (1) — комбинированный резонанс (2) — двойной резонанс Давыдова (3). В результате усиления межслоевого взаимодействия двойной РД в квазислоистом  $Tl_3AsS_4$  (рис. 1, 4) приближается к обыкновенному РД четырех молекул в элементарной ячейке, например,  $H_2O$  в кристаллах гипса (рис. 1, 5).

#### Литература

- [1] А. С. Давыдов. ЖЭТФ, 19, 181, 1949.
- [2] E. Hellner, H. Burglaff. Naturwiss., 51, 35, 1964.
- [3] И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, Г. С. Литвинов. Опт. и спектр., 32, 69, 1972.
- [4] М. П. Лисица. Ж. прикл. спектр., 27, 589, 1977.
- [5] P. Dawson, B. Berunblut, G. R. Wilkinson. Spectrochem. Acta, 27A, 1849, 1971.
- [6] В. А. Стефанович, В. С. Герасименко, Ю. В. Ворошилов, О. В. Захарова, В. Ю. Сливка. ФТТ, 21, 843, 1979.
- [7] К. К. Данилевич-Товстюк, Д. М. Берча. Препринт ИТФ 18-17 Р, Киев, 1980.
- [8] J. D. Wiley, W. J. Bucket, R. L. Schmidt. Phys. Rev. B, 13, 2489, 1976.

Поступило в Редакцию 17 февраля 1981 г.

УДК 535.37 : 548.0

### ЭКСИТОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $CuJ$

В. А. Никитенко, С. Г. Стоюгин,  
В. И. Пополитов и Ю. М. Мининзон

В предыдущих работах [1-3] исследовалась люминесценция гидротермальных монокристаллов  $CuJ$  в интервале температур от 80 до 400 К. При этом в зависимости от технологии получения монокристаллов и способа возбуждения образца в спектре излучения в области края фундаментального поглощения наблюдались ( $T=80$  К) узкие полосы 4045 и 4059 Å, обусловленные распадом поляритонов верхней и нижней ветви дисперсионной кривой, серии узких эквидистантных полос многофононной аннигиляции связанных экситонов 4072 ÷ 4075, 4100 ÷ 4103 и 4114, 4142, 4170 Å ( $LO - 20$  мэВ) и широкие полосы люминесценции с максимумом при 4200 ÷ 4220, 4370 ÷ 4400 Å, приписанные рекомбинации носителей заряда в донорно-акцепторных парах (ДАП).

Данное сообщение посвящено дальнейшему изучению люминесценции этих монокристаллов в более широком диапазоне температур от 4.2 до 400 К при высоком уровне возбуждения образцов излучением азотного лазера. Эти условия позволили выявить новые проявления экситонной