

УДК 543.424

СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВАНИИ ИХ УГЛОВЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

© 2024 г. Е. В. Головкина¹, С. Н. Крылова¹, А. Н. Втюрин^{1,2}, А. С. Крылов^{1,*}

¹Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр» Сибирского отделения Российской академии наук, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия

* E-mail: shusy@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Предложена методика восстановления тензора комбинационного рассеяния света из анализа угловых зависимостей интенсивностей линий спектра неориентированных микрокристаллов. Корректность методики подтверждена на хорошо изученных кристаллах каломели Hg_2Cl_2 . Для кристаллов DUT-8(Ni) показано, что линии индикаторы фаз с открытыми и закрытыми порами имеют разный тип симметрии. Методика применима для восстановления тензора комбинационного рассеяния любых неориентированных кристаллических образцов.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, угловая зависимость, кристаллы, металло-органические каркасные соединения

DOI: 10.31857/S0367676524050186, EDN: QDWCMР

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) при исследовании поляризованных спектров может дать очень много информации о структуре исследуемого вещества, однако для этого необходимо правильно ориентировать кристаллические образцы по кристаллографическим осям. При исследовании микроскопических образцов, размеры которых составляют несколько микрон, выполнить точную ориентацию практически невозможно. Поэтому расположение кристалла с правильной ориентацией кристаллографических осей для измерения поляризованных спектров под микроскопом является трудной задачей.

Одним из примеров трудных для ориентации микрокристаллов являются представители металлоорганических каркасных соединений. Металлоорганические каркасные соединения выделяются среди других пористых материалов своей чрезвычайно высокой пористостью и модульной перестраиваемостью [1]. Принципиальное понимание динамических явлений в таких материалах представило бы уникальную технологическую основу для приложений нелинейной оптики [2], преобразователей света [3], оптических колючей [4], разработки переключаемых

катализаторов, фильтров, пороговых датчиков [5, 6] или управляемой доставки лекарств [7].

В данной работе мы представляем методику восстановления тензора КРС неориентированных микрокристаллов через измерение угловых зависимостей спектров комбинационного рассеяния света, которая позволяет определить симметрию колебаний кристаллов.

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ

Все измерения проводились на КР-спектрометре Horiba T64000 с тройным монохроматором, позволяющим получать спектры в диапазоне от 5 см^{-1} до 4000 см^{-1} . Для возбуждения спектра комбинационного рассеяния использовались Kг^+ лазер Lextel 95L-K с длиной волны 647 нм и твердотельный лазер Spectra-Physics Excelsior-532—300 с длиной волны 532 нм. Установка позволяет получать спектры КРС-микрообразцов размером от 2 мкм.

Для измерения угловых зависимостей поляризованных спектров КРС по примеру экспериментов в [8–13] разработана и изготовлена на 3D-принтере автоматизированная приставка вращения предметного столика микроскопа спектрометра. Вращение

осуществлялось с помощью шагового двигателя 28BYJ-48 с драйвером ULN2003, который подключался к управляющему компьютеру при помощи платы Arduino. С целью управления приставкой написан скрипт для управляющей программы спектрометра LabSpec 5, позволяющий проводить спектральные измерения в автоматическом режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Правила отбора для КР-активных фононов могут быть определены стандартными теоретико-групповыми методами. Набор экспериментальных поляризованных спектров КРС по известным кристаллографическим плоскостям может рассматриваться как средство обеспечения физического понимания свойств симметрии фононных ветвей и, наоборот, знание правил отбора для исследуемого кристалла применяется для количественной оценки неизвестных кристаллографических направлений [14, 15].

Относительные интенсивности линий спектра комбинационного рассеяния определяются выражением [16]:

$$I \propto |\vec{e}_i R \vec{e}_s|^2, \quad (1)$$

где I — интенсивность КР-излучения, R — тензор комбинационного рассеяния, $\vec{e}_i$ и $\vec{e}_s$ — единичные векторы электрических полей падающего и рассеянного света, соответственно.

Вид тензора комбинационного рассеяния определяется симметрией соответствующей нормальной моды колебаний решетчатого кристалла. Возможные тензоры рассеяния для всех групп симметрии кристаллов приведены в многочисленных справочниках [14, 15]. В произвольно ориентированной анизотропной среде за счет эффекта двулучепреломления волна возбуждающего излучения распадается на две ортогональные электромагнитные моды [17]. Направления их поляризаций определяются главными осями эллиптического сечения оптической индикатрисы, а амплитуды — проекциями поляризации возбуждающего излучения на эти направления. При вращении образца эти направления остаются фиксированными относительно кристаллографических осей, но изменяются величины проекций, то есть амплитуды электромагнитных мод.

Если рассматривается комбинационное рассеяние в геометрии 180° , то рассеянное излучение распространяется в виде мод той же поляризации. Поскольку спонтанное КРС — некогерентный процесс, то интерференционные эффекты между ними на выходе из кристалла отсутствуют, и амплитуда поля на выходе определяется простой суммой амплитуд внутренних мод. Соотношение их амплитуд и, соответственно, амплитуда и поляризация поля на выходе образца будут определяться как величинами проекций возбуждающего излучения, так и видом тензора комбинационного рассеяния. Поскольку

величины проекций поляризации возбуждающего излучения определяются ориентацией образца, то угловая зависимость интенсивности КРС дает возможность определить симметрию тензора КРС и, следовательно, симметрию соответствующей нормальной моды колебаний решетки.

Для проверки этого заключения выбраны микрокристаллы хлорида одновалентной ртути (каломели) Hg_2Cl_2 . Кристаллы являются яркими представителями квазимолекулярных кристаллов [18, 19] и обладают простой кристаллической структурой. Она построена из слабо связанных друг с другом линейных молекул $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$, линейные цепочки которых формируют решетку с пространственной группой $I4/mmm$ [20].

Для тетрагональной фазы с пространственной группой $I4/mmm$ разложение колебательного представления по неприводимым представлениям в центре зоны Бриллюэна выглядит следующим образом:

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{2u} + 2E_g + 2E_u, \quad (2)$$

В спектре комбинационного рассеяния первого порядка разрешены четыре колебания: два дважды вырожденных колебания симметрии E_g и два полностью симметричных колебания A_{1g} . Согласно [21], линии в спектре КРС-ориентированного монокристалла хлорида ртути имеют разную интенсивность в параллельной и скрещенной поляризациях и проявляются попарно [22]. Для поляризации ZZ можно выделить два пика интенсивности, соответствующих волновым числам 167 см^{-1} и 275 см^{-1} , а для поляризаций XZ , YZ — пики, соответствующие волновым числам 40 см^{-1} и 137 см^{-1} . Первое колебание симметрии E_g — это либрация, качание линейной молекулы как целого относительно оси X (или Y), обозначаемое ν_1 . Второе колебание симметрии E_g — деформационное «зигзагообразное» (ν_2). Полносимметричные валентные колебания A_{1g} соответствуют, главным образом, смещениям атомов $\text{Hg}-\text{Hg}$ (ν_3) и $\text{Cl}-\text{Cl}$ (ν_4) [23–25].

Проведены измерения угловых зависимостей интенсивности этих линий на неориентированных кристаллах размером менее 0.3 мм . Спектры измерялись с шагом угла поворота 10° . Измеренные угловые зависимости спектров кристалла Hg_2Cl_2 в параллельной и скрещенной поляризациях представлены на рисунке 1.

Угловая зависимость интенсивности линии 40 см^{-1} (симметрии E_g) имеет четыре максимума как в параллельных, так и в скрещенных поляризаторах, тогда как зависимость интенсивности линии 167 см^{-1} (симметрии A_{1g}) имеет четыре максимума в скрещенных поляризаторах и два максимума — в параллельных (рис. 1). Для кристалла типа каломели возможно провести упрощенную классификацию, исходя из количества максимумов интенсивности для каждой линии, т. е. в спектрах присутствуют только два типа симметрий колебаний. Линии спектра, имеющие одинаковый вид угловой зависимости интенсивности, будут иметь одинаковую симметрию. Так как линии 40 см^{-1} и 137 см^{-1}

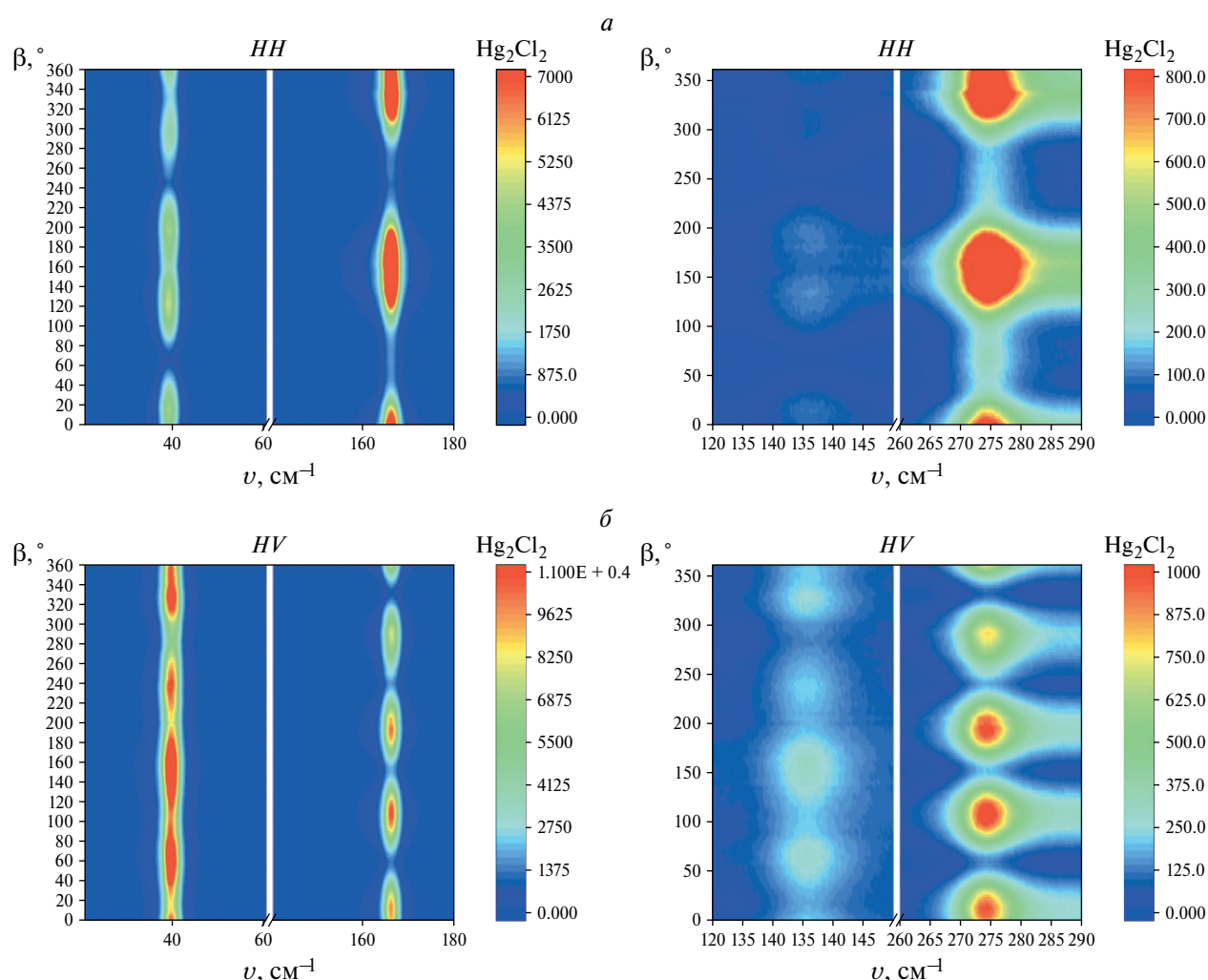


Рис. 1. Угловые зависимости поляризованных спектров Hg_2Cl_2 в случае параллельной (HH) (а) и скрещенной (HV) (б) поляризаций для линий 40 см^{-1} и 167 см^{-1} и линий 137 см^{-1} и 275 см^{-1} .

имеют четыре максимума в обеих поляризациях, а линия 275 см^{-1} ведет себя как линия 167 см^{-1} , мы можем отнести их к группам колебаний E_g и A_{1g} соответственно.

Соответствующие симметрии этих колебаний тензоры комбинационного рассеяния, согласно [20], имеют вид:

$$R(A_{1g}) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}, \quad R_1(E_g) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & b \end{bmatrix}, \quad (3)$$

$$R_2(E_g) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}.$$

Поскольку тензор $R(A_{1g})$ диагонален, то рассеяние возбуждающего излучения на колебаниях этой симметрии происходит в ту же электромагнитную моду. Как следствие, угловая зависимость интенсивности рассеяния в геометрии HH (поляризации

возбуждающей и рассеянной волн параллельны) имеет два максимума (пример подробного расчета приведен в [12]), а в геометрии HV (поляризации возбуждающей и рассеянной волн перпендикулярны) — четыре максимума. Для колебаний симметрии E_g тензор рассеяния недиагонален, «перемешивание» поляризаций рассеянного излучения происходит в любой геометрии, и аналогичная зависимость имеет четыре максимума в любом случае.

Данная методика была использована для интерпретации спектра комбинационного рассеяния микрокристаллов металлоорганической каркасной структуры DUT-8. Металлоорганические каркасные структуры (MOF) представляют собой кристаллические твердые вещества, которые состоят из ионов металла или оксида металла в узлах, соединенных органическими радикалами — линкерами. Сформированные таким образом трехмерные сети химически и термически стабильны и содержат поровые пространства с очень высоким отношением площади

поверхности к объему. Форму пор можно контролировать, изменяя тип и связность ионов металлов, размер и структуру органических линкеров [7]. Некоторые MOF являются гибкими, что означает, что на основе одного химического состава могут быть получены несколько стабильных кристаллических структур. Переключаемые MOF способны специфически реагировать или даже распознавать определенные типы молекулярных частиц, открывая поры, что приводит к постепенному изменению физических (например, магнетизм, оптическая плотность, объемная плотность) и химических характеристик, обратимо закрывая поры в отсутствие адсорбатов определенного типа.

Металлоорганические каркасы DUT-8(Ni) с химической формулой $M_2(ndc)_2(dabco)$ (ndc -2,6-нафталлиндикарбоксилат, $dabco$ -1,4-диазабикакло[2.2.2]октан) могут быть синтезированы в «жесткую» и «гибкую» формы в зависимости от условий синтеза [26]. Жесткий вариант, состоящий из нанокристаллитов, может быть получен при удалении растворителя без какого-либо фазового перехода. Напротив, гибкая форма, кристаллизованная в виде макрокристаллов, претерпевает превращение в фазу с закрытыми порами (ср — closed pore) при удалении растворителя, а также может обратимо превращаться в фазу с открытыми порами (ор — open pore) путем адсорбции газов или жидкостей [27]. С использованием структурных данных [26] рассчитаны симметрия и правила отбора колебаний решетки для открытой фазы DUT-8(Ni) симметрии $P4/n(C_{4h})$ с параметрами ячейки $a = 18.4312 \text{ \AA}$, $b = 18.4312 \text{ \AA}$, $c = 9.3905 \text{ \AA}$. В случае колебаний, активных в спектре КРС первого порядка,

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 73A_g + 69B_g + 73E_g. \quad (4)$$

Тензоры комбинационного рассеяния активных колебаний для группы симметрии C_{4h} согласно [23] имеют вид:

$$R(A_g) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}, \quad R(B_g) = \begin{bmatrix} c & d & 0 \\ d & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (5)$$

$$R_1(E_g) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{bmatrix}, \quad R_2(E_g) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & e \\ -f & e & 0 \end{bmatrix}.$$

Для закрытой фазы кристалла DUT-8(Ni) правила отбора в соответствии с [14, 21] для симметрии кристалла $P1(C_1)$ с параметрами ячейки $a = 6.9472 \text{ \AA}$, $b = 8.1805 \text{ \AA}$, $c = 12.1722 \text{ \AA}$:

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 195A \quad (6)$$

и симметричный тензор КРС — общего вида.

Таблица 1. Частоты и симметрии активных в КРС колебаний кристалла Hg_2Cl_2 при комнатной температуре

Частота, см^{-1}	Поляризация	Симметрия колебаний
$\nu_1 = 40$	zx, zy	E_g
$\nu_2 = 137$	zx, zy	E_g
$\nu_3 = 167$	$zz, xx+yy$	A_{1g}
$\nu_4 = 275$	$zz, xx+yy$	A_{1g}

Ранее было показано, что спектры КРС открытой и закрытой фаз монокристаллов металлоорганического каркаса DUT-8(Ni) отличаются наличием интенсивных пиков в низкочастотной области, соответствующих одной из фаз [28–32] (рис. 2). Самые интенсивные линии спектров 23 и 59 см^{-1} для открытой и для закрытой фазы являются линиями-индикаторами фаз.

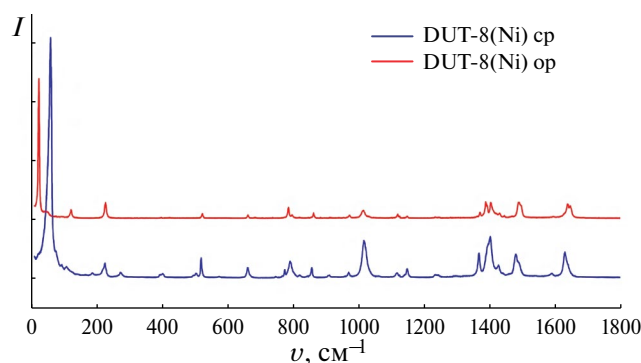


Рис. 2. Спектры КРС для открытой и закрытой фаз DUT-8(Ni).

При испарении молекул гептана из пор MOF в фазе с открытыми порами, каркас частично переходит в фазу с закрытыми порами. Таким образом, кристалл находится в промежуточном состоянии, в котором присутствуют домены открытой и закрытой фазы, что приводит к возможности наблюдать в одном спектре линии, соответствующие разным структурам каркаса.

Из рисунка 3 видно, что при различной поляризации света линия 23 см^{-1} всегда имеет четыре максимума поглощения через каждые 90° , а линия 60 см^{-1} имеет четыре максимума в одном случае и два максимума в другом. Таким образом, по аналогии с хлоридом ртути мы делаем вывод, что линия 23 см^{-1} , соответствующая открытой фазе вещества, относится к группе колебаний B_g , а линия 60 см^{-1} , отвечающая за закрытие кристалла, относится к группе A_{1g} .

Рассчитаны и построены теоретические картограммы, показывающие зависимость вида паттерна линий от двух углов при фиксированном третьем. Соединяя теоретические расчеты и эксперимент, мы видим полное согласование теоретических картин с реальными и верное распределение колебаний по группам (рис. 4).

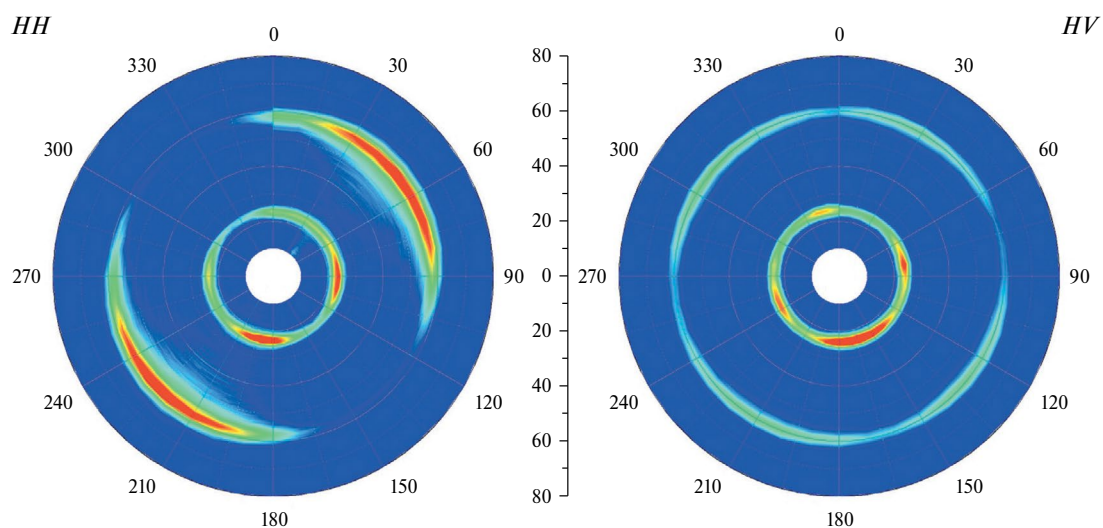


Рис. 3. Угловые зависимости поляризованных спектров DUT-8(Ni) для а) параллельного (HH) и б) скрещенного (HV) положения анализатора и поляризатора в полярных координатах.

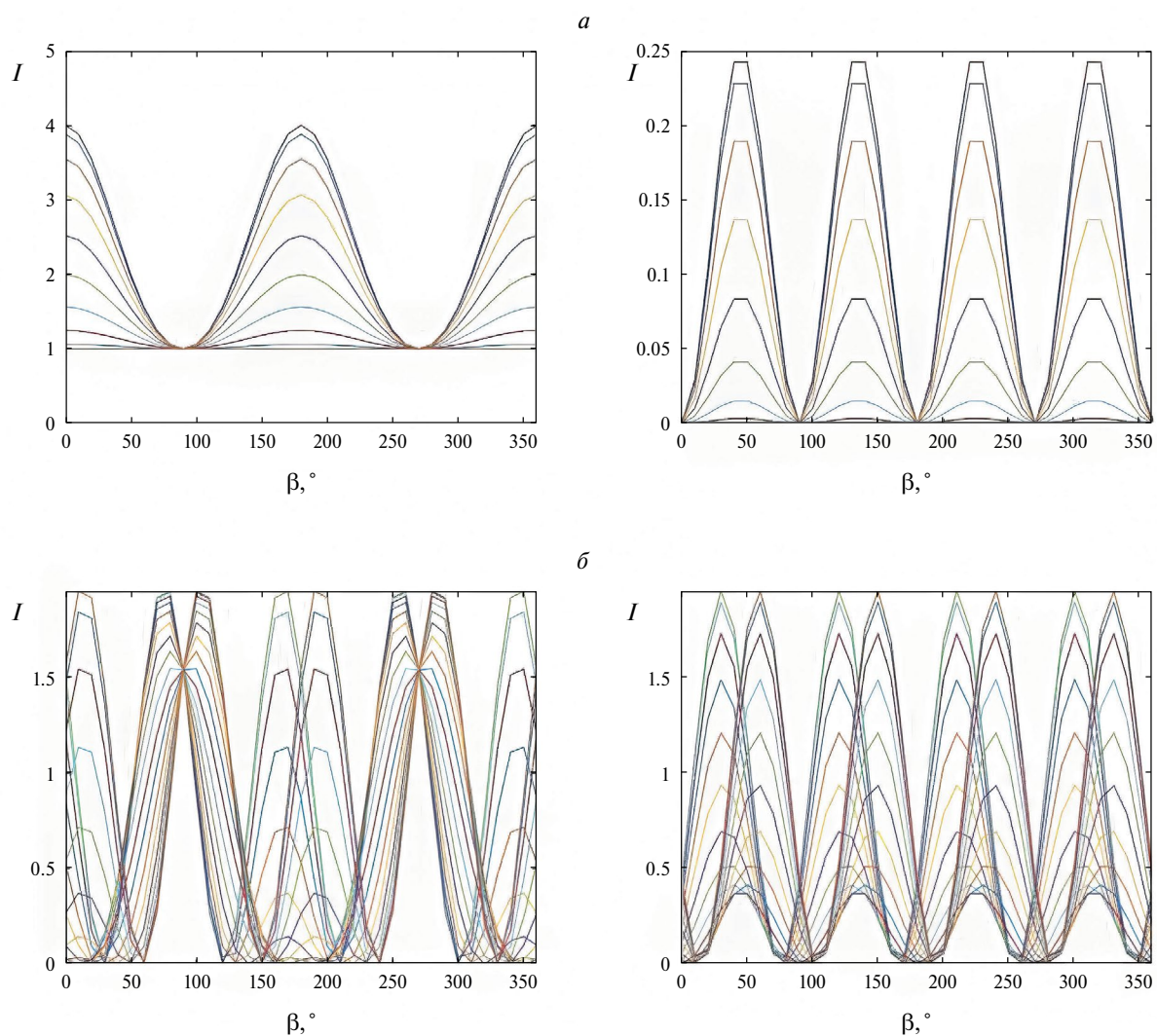


Рис. 4. Теоретически построенные зависимости интенсивностей колебаний от угла β^* для структуры DUT-8(Ni) с симметрией C_{4h} , а) колебания типа B_g ; б) колебания типа A_{1g} ; в параллельной и скрещенной поляризациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализована методика изучения поляризованных спектров микроразмерных кристаллических материалов. Измерения выполнены на разработанной и изготовленной автоматизированной установке для измерения угловых зависимостей спектров КРС, написаны управляющие программы.

Для проверки достоверности методики выполнен эксперимент для хорошо изученного и описанного в литературе кристалла каломели Hg_2Cl_2 . Полученные результаты анализа экспериментальных угловых зависимостей спектров Hg_2Cl_2 полностью согласуются с известными литературными данными.

Выполнен анализ спектров и угловых зависимостей спектров металлоорганического каркаса DUT-8(Ni). Проведено сопоставление линий спектра и типа колебаний. Показано, что симметрия колебаний-индикаторов открытой и закрытой фаз различна.

Предложенная методика позволяет эффективно исследовать малоразмерные кристаллы и получать большой набор данных, анализ которых в совокупности с теоретическим расчётом помогает установить тип колебаний линий КРС, восстановить тензор КРС кристалла, параметры и углы кристаллической решетки, а также дополнительные свойства неоднородностей структуры кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (РЦНИ) проект № 21-52-12018. Эксперименты выполнены в ЦКП Красноярского научного центра СО РАН. Авторы благодарны Dr. Irena Senkovska за предоставленные образцы DUT-8(Ni).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou H.C., Long J.R., Yaghi O.M. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 673.
2. Mingabudinova L.R., Vinogradov V.V., Milichko V.A. et al. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 5408.
3. Zhestkij N.A., Efimova A.S., Kenzhebayeva Y. et al. // Adv. Opt. Mater. 2023. V. 11. No. 22. Art. No. 2300881.
4. Kulachenkov N.K., Orlioglo B., Vasilyev E.S. et al. // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 9964.
5. Milichko V.A., Makarov S.V., Yulin A.V. et al. // Adv. Mater. 2017. V. 29. No. 12. Art. No. 1606034.
6. Kulachenkov N., Barsukova M., Alekseevskiy P. et al. // Nano Lett. 2022. V. 22. No. 17. P. 6972.
7. Horike S., Shimomura S., Kitagawa S. // Nature Chem. 2009. V. 1. No. 9. P. 695.
8. Oreshonkov A.S., Gerasimova J.V., Ershov A.A. et al. // J. Raman Spectrosc. 2016. V. 47. No. 5. P. 531.
9. Pezzotti G. // J. Appl. Phys. 2011. V.110. No. 1. Art. No. 013527.
10. Munisso M. // Phys. Stat. Sol. B. 2009. V. 246. No. 8. P. 1893.
11. Fujii Y. // Ferroelectrics. 2014. V. 462. P. 8.
12. Krylov A., Krylova S., Gudim I. et al. // Magnetochemistry. 2022. V. 8. P. 59.
13. Chang Y., Xiao A., Li R., et al. // Crystals. 2021. V.11. P. 62.
14. Сущинский М.М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества. М: Наука, 1981. 183 с.
15. Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М: МИР, 1973. 439 с.; Poulet H., Mathieu J.-P. Spectres de vibration et symétrie des cristaux. P: Gordon and Breach, 1970. 438 p.
16. Munisso M.C., Zhu W., Pezzotti G. // Phys. Stat. Sol. 2009. V. 246. No. 8. P. 1893.
17. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М: Наука, 1973. 720 с.
18. Рогинский Е.М., Марков Ю.Ф., Лебедев А.И. // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. № 5. С. 855; Roginskii E.M., Markov Yu.F., Lebedev A.I. // JETP. 2019. V. 128. No. 5. P. 727.
19. Loudon R. // Adv. Phys. 1964. V. 13. P. 423.
20. Марков Ю.Ф., Рогинский Е.М., Юрков А.С. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 6. С. 1197; Markov Yu.F., Roginskii E.M., Yurkov A.S. // Phys. Solid. State. 2012. V. 54. No. 6. P. 1212.
21. Kaplyanskii A.A. Theory of light scattering in condensed matter. Proc. of the First Joint USA–USSR Symp. 1976. Ch. 4. P. 31.
22. Damen T.C., Porto S.P.S., Tell B. // Phys. Rev. 1966. V. 142. P. 570.
23. Марков Ю.Ф., Рогинский Е.М. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 2. С. 282; Markov Yu.F., Roginskii E.M. // Phys. Sol. State. 2009. V. 51. No. 2. P. 298.
24. Барта Ч., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 9. С. 2835; Barta Ch., Kaplyanskii A.A., Markov Yu.F. // Phys. Sol. State. 1973. V. 15. No. 9. P. 2835.
25. Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Марков Ю.Ф. // Опт. и спектроск. 1974. № 37. С. 95.
26. Klein N., Herzog C., Sabo M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 11778.
27. Petkov P., Bon V., Hobday C.L. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 674.
28. Krylov A., Vtyurin A., Petkov P. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 32099.
29. Krylov A., Yushina I., Slyusareva E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 3788.
30. Ehrling S., Senkovska I., Bon V. et al. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 21459.
31. Krylov A., Senkovska I., Ehrling S. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 8269.
32. Грибанев Д.А., Рудакова Е.В., Завьялова Е.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 2. P. 194; Gribanov D.A., Rudakova E.V., Zavalova E.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Ser. Phys. 2023. V. 87. No. 2. P. 165.

Symmetry analysis of Raman spectra of crystals based on angular dependencies**E. V. Golovkina¹, S. N. Krylova¹, A. N. Vtyurin^{1,2}, A. S. Krylov^{1,*}**

¹*Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

²*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

* e-mail: shusy@iph.krasn.ru

Suggested a method to reconstruct the Raman scattering tensor by studying the angular dependences of Raman line intensities in tiny unoriented microcrystals. The method was verified on well-known calomel Hg_2Cl_2 model crystals. The spectral line phase-indicators in the Raman spectra reveal different symmetry types of DUT-8 (Ni) metal-organic framework crystals in the open pores and closed pores phases. A technique can be used to reconstruct the Raman scattering tensor of any unoriented crystalline samples.

Keywords: angular dependences of Raman scattering, metal-organic framework crystal