

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ $Y_2O_2S-Er^{+3}$

Г.И.АБУТАЛЫБОВ, В.З.ГАСЫМОВ, А.А.МАМЕДОВ

*Институт физики НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр.Г.Джавида,33*

Методом позиционной симметрии определено число нормальных колебаний в кристаллах Y_2O_2S , их тип симметрии. Используя технику операторов проектирования, получена детальная информация о динамике движения атомов в элементарной ячейке Y_2O_2S , построены матрицы координат симметрии. Определены частоты нормальных колебаний Y_2O_2S активные в спектрах комбинационного рассеяния света. Определены величины шести силовых постоянных в Y_2O_2S .

Оксисульфиды иттрия, активированные многими редкоземельными трехвалентными (R_3^{3+}) ионами, обладают большим квантовым выходом люминесценции как при фото, так и при катодовозбуждении. В последнее время возрос интерес к полупроводниковым материалам, активированным редкоземельными ионами Er^{3+} , с целью создания на их основе миниатюрных лазеров с длиной волны излучения $\lambda \geq 2\text{мкм}$. Для выяснения перспективности использования полупроводникового материала, как лазерного, а также для определения максимальной длины волны генерации, необходимо исследование его колебательных спектров. Целью настоящей работы является определение числа нормальных колебаний в кристаллах Y_2O_2S , получение детальной информации о динамике движения атомов в элементарной ячейке, определение частоты нормальных колебаний кристаллов Y_2O_2S активных в спектрах комбинационного рассеяния света, а также определение силовых постоянных в кристаллах оксисульфидов.

Теоретико-групповые методы анализа фундаментальных колебаний кристаллов позволяют однозначно определить число колебаний, их тип симметрии, а также указать условия при использовании того или иного метода исследования. Проведем классификацию колебаний кристалла Y_2O_2S методом позиционной симметрии [1]. Для этого необходимо воспользоваться таблицей характеров неприводимых представлений точечной группы D_{3d} [2]. Возможные позиции атомов в группе D_{3d}^3 следующие: $2D_{3d}$ (1), $2C_{3v}$ (2), $2C_{2h}$ (3), $2C_2$ (6), C_s (6), C_1 (12). Позиции атомов определяется однозначно: C_{3v} для атомов Y и O и D_{3d} для атомов S (в других позициях может размещаться только три или более атомов). Векторные представления позиционной группы D_{3d} не содержатся в представлениях A_{1g} , A_{2g} , E_g и A_{2u} группы D_{3d} кристалла. Представление E_u группы D_{3d} содержит одно векторное представление E_u и по одному векторному представлению ($E_u + E_g$) для Y и O . Поэтому в полное колебательное представление группы D_{3d} входят три представления E_u и два E_g :

$$\Gamma = 3A_{2u} + 2A_{1g} + 3E_u + 2E_g. \quad (1)$$

Форма нормальных колебаний, т.е. направление и амплитуда смещения каждого атома находятся при полном решении колебательной задачи. Теоретико-групповые методы позволяют сделать выводы о форме колебаний, не прибегая к

полному расчету. Детальную информацию содержат координаты симметрии, определяемые с помощью операторов проектирования [3].

Если вектор смещения U_e -го атома имеет компоненты x_i, y_i, z_i то в результате действия оператора проектирования на каждую компоненту (например, x_i) получим линейные комбинации компонент смещения других атомов, называемые базисными функциями U_x^α :

$$U_x^\alpha = (f_\alpha / f) \sum_n (\tau_{ij}^\alpha)^* R x_i, \quad h \in G_O, \quad (2)$$

где f - размерность фактор группы G_O , f_α - размерность α -го неприводимого представления, τ_{ij}^α - матричный элемент i -ой строки; j -го столбца матрицы неприводимого представления фактор группы G_O , R - оператор матрицы преобразования, соответствующий элементу $h \in G_O$.

Такие же функции можно найти для смещения U_y^α и U_z^α . Число различных базисных функций U^α может быть меньше либо равно $3N$, где N - число атомов в примитивной решетке. Базисные функции преобразуются по α -му неприводимому представлению и, следовательно, относятся к определенному типу симметрии.

Сначала составляется матрицы неприводимых представлений группы D_{3d} , а затем трехмерные матрицы преобразования оператора R , соответствующих каждому элементу точечной группы D_{3d}^3 . Для определения координат симметрии, преобразующихся по представлению A_{1g} пользуются формулой (2). В колебательное представление входит $2A_{1g}$ и следовательно, будут две координаты симметрии U_1 и U_2 . Представление одномерно и все $\tau_{ij} = 1$. Нетрудно найти, что

$$\sum_h R x_1 = 0, \quad h \in G_O. \quad (3)$$

Также найдем

$$\sum_h R y_1 = 0, \quad \sum_h R Z_1 = 6Z_1 - 6Z_1 = 0, \quad h \in G_O. \quad (4)$$

Таким образом можно сделать вывод, что атомы серы в колебаниях типа A_{1g} не участвуют. Далее найдем координаты симметрии для атомов кислорода и металла:

$$U_O = (Z_3 - Z_2) / 2, \quad U_M = (Z_5 - Z_4) / 2. \quad (5)$$

Координаты симметрии, преобразующиеся по другим представлениям, имеют следующий вид:

$$U_S(A_{2U}) = Z_1, \quad U_O(A_{2U}) = \frac{Z_2 + Z_3}{2}, \quad U_M = \frac{Z_5 - Z_4}{2}. \quad (6)$$

$$\left. \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} U_{11} = 0 \\ U_{21} = \frac{y_2 - y_3}{2} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} U_{12} = 0 \\ U_{22} = \frac{x_3 - x_2}{2} \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} O \\ M \end{array} \right\} E_g \\ \left\{ \begin{array}{l} U_{11} = 0 \\ U_{21} = \frac{y_4 - y_5}{2} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} U_{12} = 0 \\ U_{22} = \frac{x_5 - x_4}{2} \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} M \\ S \end{array} \right\} E_g \\ U_{11} = U_{22} = U_{12} = U_{21} = 0 \end{array} \right\} E_g \quad (7)$$

$$\left. \begin{array}{l}
 \left\{ \begin{array}{l} U_{11} = \frac{x_2 + x_3}{2} \\ U_{21} = 0 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} U_{12} = \frac{y_2 + y_3}{2} \\ U_{22} = 0 \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} O \\ \\ \end{array} \right\} \\
 \left\{ \begin{array}{l} U_{11} = \frac{x_4 + x_5}{2} \\ U_{21} = 0 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} U_{12} = \frac{y_4 + y_5}{2} \\ U_{22} = 0 \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} M \\ \\ \end{array} \right\} E_u \\
 \left\{ \begin{array}{l} U_{11} = x_1 \\ U_{21} = 0 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} U_{12} = y_1 \\ U_{22} = 0 \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} S \\ \\ \end{array} \right\}
 \end{array} \right\} \quad (8)$$

Дважды вырожденным колебаниям E_g и E_u соответствует движение атомов в плоскости xou , при этом пары координат (U_{11} и U_{12} , U_{21} и U_{22}) объединяются следующим образом:

$$\begin{array}{ll}
 U_s(E_g) = 0 & U_s(E_u) = U_{11} + iU_{12} \\
 U_M(E_g) = U_{21} + iU_{22} & U_M(E_u) = U_{11} + iU_{12} \\
 U_o(E_g) = U_{21} + iU_{22} & U_o(E_u) = U_{11} + iU_{12}
 \end{array} \quad (9)$$

Любые две координаты симметрии, преобразующиеся по одному неприведенному представлению, соответствуют одинаковому направлению смещения атомов: $U(A_{1g})$ и $U(A_{2u})$ по оси Z , $U(E_u)$ и $U(E_g)$ в плоскости xou . Учитывая, что в каждом колебании участвуют все атомы ячейки, получим, что любая пара нормальных колебаний кристалла, преобразующихся по одному представлению, есть линейная комбинация соответствующих им координат симметрии:

$$\begin{array}{ll}
 q_1(A_{1g}) = U_M(A_{1g}) - U_o(A_{1g}), & q_5(A_{2u}) = U_M(A_{2u}) - U_o(A_{2u}) + U_s(A_{2u}) \\
 q_2(A_{1g}) = U_M(A_{1g}) + U_o(A_{1g}), & q_6(A_{2u}) = U_M(A_{2u}) + U_o(A_{2u}) - U_s(A_{2u}) \\
 q_3(E_g) = U_M(E_g) - U_o(E_g), & q_7(E_u) = U_M(E_u) - U_o(E_u) + U_s(A_{2u}) \\
 q_4(E_g) = U_M(E_g) + U_o(E_g), & q_8(E_u) = U_M(E_u) + U_o(E_u) - U_s(A_{2u})
 \end{array}$$

В матричной форме координаты симметрии могут быть представлены в виде квадратных субматриц 5-го порядка (Таблица 1). Спектры комбинационного рассеяния света возбуждались излучением аргонового лазера с $\lambda_B = 476,3$ и $488,0$ нм в 90° геометрии и регистрировались ФЭУ при комнатной температуре с помощью двойного монохроматора ДФС-24, с разрешением не хуже 1 см^{-1} .

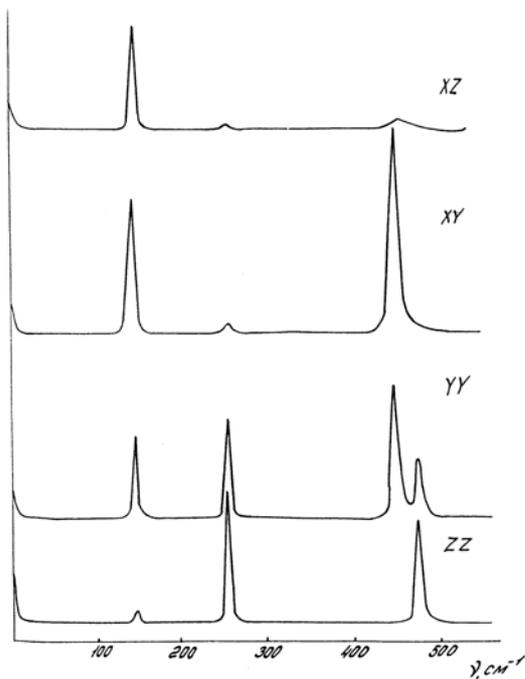


Рис.1.

Спектры комбинационного рассеяния света кристалла $Y_{1,88}Er_{0,12}O_2S$ при $T=293K$, $\lambda=476,3$ нм.

Излучение аргонового лазера обладает достаточной интенсивностью в непрерывном режиме для наблюдения активных в спектрах комбинационного рассеяния света колебаний, а возможность перестройки длины волны возбуждения позволило в эксперименте отстроиться от линий люминесценции ионов эрбия. На рис.1 приведен спектр комбинационного рассеяния света для кристаллов $Y_{1.88}Er_{0.12}O_2S$ при различных направлениях поляризации падающего и рассеянного света. Частоты нормальных колебаний в спектрах комбинационного рассеяния света оказались следующими:

$$251\text{см}^{-1} - \nu_1(A_{1g}), \quad 475\text{см}^{-1} - \nu_2(A_{1g}), \quad 143\text{см}^{-1} - \nu_3(E_g), \quad 447\text{см}^{-1} - \nu_4(E_g).$$

Таблица 1.

Матрицы нормальных координат кристалла Y_2O_2S

| | | Z_1 | Z_2 | Z_3 | Z_4 | Z_5 |
|----------|-------|-------|---------------|--------------|--------------|---------------|
| U_Z | S_1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | S_2 | 0 | $1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{2}$ | 0 | 0 |
| | S_3 | 0 | 0 | 0 | $1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{2}$ |
| | S_4 | 0 | $-1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{2}$ | 0 | 0 |
| | S_5 | 0 | 0 | 0 | $1/\sqrt{2}$ | $-1/\sqrt{2}$ |
| U_{xy} | S_1 | 0 | $-1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{2}$ | 0 | 0 |
| | S_2 | 0 | 0 | 0 | $1/\sqrt{2}$ | $-1/\sqrt{2}$ |
| | S_3 | 0 | $1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{2}$ | 0 | 0 |
| | S_4 | 0 | 0 | 0 | $1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{2}$ |
| | S_5 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Для анализа оптически активных нормальных колебаний вычислим силовые постоянные в кристаллах оксисульфида иттрия. Впервые метод $F - G$ матриц для анализа оптически активных нормальных колебаний был применен для цепочечных полимеров с трансляционной симметрией [4,5]. В последствии он был распространен и для трехмерных кристаллических решеток. Одними из первых были исследованы важные в практическом отношении кристаллические решетки типа алмаза и флюорита [6]. Метод $F - G$ матриц приводит к решению секулярного уравнения:

$$|F \cdot G - \lambda E| = 0, \quad (10)$$

где E – единичная матрица одного порядка с матрицами F и G ; $\lambda = 4\pi^2\nu^2c^2$, где c – скорость света, ν – экспериментальное волновое число (см^{-1}).

Составление матриц обратных атомных масс G и матриц потенциальных энергий F производится в два этапа. На первом этапе матрицы F и G составляются во внутренних координатах.

Рассмотрим элементарную (ijk) -ую ячейку кристалла оксисульфида иттрия (рис.2). Ячейки соседние с данными могут быть обозначены индексами $(i+1, j, k)$, $(i-1, j, k)$ и т. д. Расстояния между атомами обозначены как $r_1, r_2, r_3, \dots, r_{26}$.

Выражение для потенциальной энергии имеет вид:

$$2V = f_1 \sum_{i=1}^2 \Delta r_i^2 + f_2 \sum_{i=3}^8 \Delta r_i^2 + f_3 \sum_{i=9}^{14} \Delta r_i^2 + f_4 \sum_{i=15}^{20} \Delta r_i^2 + f_5 \sum_{i=21}^{23} \Delta r_i^2 + f_6 \sum_{i=24}^{26} \Delta r_i^2, \quad (11)$$

где f_i – силовые постоянные. Силовые постоянные f_i , где $i = 1 \div 6$ соответствуют следующими видами связи:

$$f_1 \Rightarrow Y(C_{3v}) - O(C_{3v}), \quad f_2 \Rightarrow Y(C_{3v}) - O(C_{3v}), \quad f_3 \Rightarrow Y(C_{3v}) - S(D_{3d}), \quad f_4 \Rightarrow O(C_{3v}) - S(D_{3d}), \\ f_5 \Rightarrow O(C_{3v}) - O(C_{3v}), \quad f_6 \Rightarrow Y(C_{3v}) - Y(C_{3v})$$

В матричной форме

$$2V = R^+ F_i R = X^+ B^+ F_i B X = X^+ F_C X, \quad (12)$$

Где F_i и F_C - матрицы потенциальных энергий в нормальных и декартовых координатах, соответственно, R и X векторы смещений в нормальных и декартовых координатах, соответственно.

Таблица 2.

Матрица B_X^1 .

| $\Delta\tau_i$ | $N=1$ | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 0 | $-\cos \alpha / 2$ | 0 | $\cos \alpha / 2$ | 0 |
| 4 | 0 | $\sin \alpha$ | 0 | $-\sin \alpha$ | 0 |
| 5 | 0 | $-\sin \alpha / 2$ | 0 | $\cos \alpha / 2$ | 0 |
| 6 | 0 | 0 | $\cos \alpha / 2$ | 0 | $-\cos \alpha / 2$ |
| 7 | 0 | 0 | $-\sin \alpha$ | 0 | $\sin \alpha$ |
| 8 | 0 | 0 | $\cos \alpha / 2$ | 0 | $-\cos \alpha / 2$ |
| 9 | $\cos \beta / 2$ | 0 | 0 | $-\cos \beta / 2$ | 0 |
| 10 | $\cos \beta / 2$ | 0 | 0 | $-\cos \beta / 2$ | 0 |
| 11 | $-\sin \beta$ | 0 | 0 | $\sin \beta$ | 0 |
| 12 | $-\cos \beta / 2$ | 0 | 0 | 0 | $\cos \beta / 2$ |
| 13 | $\sin \beta$ | 0 | 0 | 0 | $\sin \beta$ |
| 14 | $-\cos \beta / 2$ | 0 | 0 | 0 | $\cos \beta / 2$ |
| 15 | $\cos \gamma / 2$ | 0 | $-\cos \gamma / 2$ | 0 | 0 |
| 16 | $-\sin \gamma$ | 0 | $\sin \gamma$ | 0 | 0 |
| 17 | $\cos \gamma / 2$ | 0 | $-\cos \gamma / 2$ | 0 | 0 |
| 18 | $-\cos \gamma / 2$ | $\cos \gamma / 2$ | 0 | 0 | 0 |
| 19 | $\sin \gamma$ | $-\sin \gamma$ | 0 | 0 | 0 |
| 20 | $-\cos \gamma / 2$ | $\cos \gamma / 2$ | 0 | 0 | 0 |
| 21 | 0 | $-\cos \delta / 2$ | $\cos \delta / 2$ | 0 | 0 |
| 22 | 0 | $\sin \delta$ | $-\sin \delta$ | 0 | 0 |
| 23 | 0 | $-\cos \delta / 2$ | $\cos \delta / 2$ | 0 | 0 |
| 24 | 0 | 0 | 0 | $-\cos \theta / 2$ | $-\cos \theta / 2$ |
| 25 | 0 | 0 | 0 | $\sin \theta$ | $\sin \theta$ |
| 26 | 0 | 0 | 0 | $-\cos \theta / 2$ | $\cos \theta / 2$ |

Матрица B может быть представлена в виде суммы трех матриц B_X^1 , B_Y^1 и B_Z^1 , причем

$$B_X^+ F_i B_X^1 = B_Y^+ F_i B_Y^1. \quad (13)$$

Матрицы B_X^1 и B_Z^1 приведены в Таблице 2 и Таблице 3, а на Рис. 2. обозначены углы, входящие в элементы матрицы B^1 . Матрицы F_i и G_i а также F_C и G_C являются матрицами одного порядка.

Таблица 3

Матрица B_z^1

| $\Delta\tau_i$ | $N=1$ | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 2 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| 3 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 |
| 4 | 0 | $\cos \alpha$ | 0 | $-\cos \alpha$ | 0 |
| 5 | 0 | $\cos \alpha$ | 0 | $-\cos \alpha$ | 0 |
| 6 | 0 | $\cos \alpha$ | 0 | $-\cos \alpha$ | 0 |
| 7 | 0 | 0 | $-\cos \alpha$ | 0 | $\cos \alpha$ |
| 8 | 0 | 0 | $-\cos \alpha$ | 0 | $\cos \alpha$ |
| 9 | 0 | 0 | $-\cos \alpha$ | 0 | $\cos \alpha$ |
| 10 | $-\cos \beta$ | 0 | 0 | $\cos \beta$ | 0 |
| 11 | $-\cos \beta$ | 0 | 0 | $\cos \beta$ | 0 |
| 12 | $-\cos \beta$ | 0 | 0 | $\cos \beta$ | 0 |
| 13 | $\cos \beta$ | 0 | 0 | 0 | $-\cos \beta$ |
| 14 | $\cos \beta$ | 0 | 0 | 0 | $-\cos \beta$ |
| 15 | $\cos \beta$ | 0 | 0 | 0 | $-\cos \beta$ |
| 16 | $\cos \gamma$ | 0 | $-\cos \gamma$ | 0 | 0 |
| 17 | $\cos \gamma$ | 0 | $-\cos \gamma$ | 0 | 0 |
| 18 | $\cos \gamma$ | 0 | $-\cos \gamma$ | 0 | 0 |
| 19 | $-\cos \gamma$ | $\cos \gamma$ | 0 | 0 | 0 |
| 20 | $-\cos \gamma$ | $\cos \gamma$ | 0 | 0 | 0 |
| 21 | $-\cos \gamma$ | $\cos \gamma$ | 0 | 0 | 0 |
| 22 | 0 | $-\cos \gamma$ | $\cos \delta$ | 0 | 0 |
| 23 | 0 | $-\cos \gamma$ | $\cos \delta$ | 0 | 0 |
| 24 | 0 | $-\cos \gamma$ | $\cos \delta$ | 0 | 0 |
| 25 | 0 | 0 | 0 | $\cos \theta$ | $-\cos \theta$ |
| 26 | 0 | 0 | 0 | $\cos \theta$ | $-\cos \theta$ |
| | 0 | 0 | 0 | $\cos \theta$ | $-\cos \theta$ |

На втором этапе переходим к декартовым координатам. Выполнение умножения $B_z^+ F_i' B_z'$ и $B_x^+ F_i' B_x'$ приводит к двум квадратным матрицам F_{CZ}' и F_{CX}' пятого порядка. Для диагонализации матриц F_{CZ}' и F_{CX}' воспользуемся матрицами нормальных координат (Таблица 1):

$$F_{CZ}' = U_Z F_{CZ}' U_Z^+ \quad \text{и} \quad F_{CX}' = U_X F_{CX}' U_X^+ \quad (14)$$

Симметризация матрицы F_{CZ}' приводит к двум матрицам:

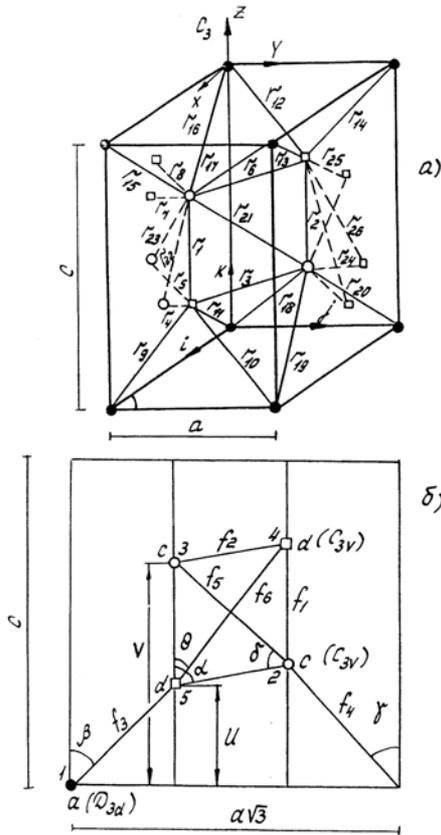
$$A_{1g} \begin{bmatrix} f_1 + 3f_2 \cos^2 \alpha + 3f_4 \cos^2 \gamma + 6f_5 \cos^2 \delta & -f_1 + 3f_2 \cos^2 \alpha \\ -f_1 + 3f_2 \cos^2 \alpha & f_1 + 3f_2 \cos^2 \alpha + 3f_3 \cos^2 \beta + 6f_6 \cos^2 \theta \end{bmatrix} \quad (15)$$

$$A_{2U} \begin{bmatrix} 6f_3 \cos^2 \beta + 6f_4 \cos^2 \gamma & -3\sqrt{2}f_4 \cos^2 \gamma & -3\sqrt{2}f_3 \cos^2 \beta \\ -3\sqrt{2}f_4 \cos^2 \gamma & f_1 + 3f_2 \cos^2 \alpha + 3f_4 \cos^2 \gamma & -(f_1 + 3f_2 \cos^2 \alpha) \\ -3\sqrt{2}f_3 \cos^2 \beta & -(f_1 + 3f_2 \cos^2 \alpha) & f_1 + 3f_2 \cos^2 \alpha + 3f_3 \cos^2 \beta \end{bmatrix} \quad (16)$$

Симметризация матрицы F_{CX}^i приводит к двум матрицам:

$$E_g \begin{bmatrix} 1,5f_2 \sin^2 \alpha + 1,5f_4 \sin^2 \gamma + & 1,5f_2 \sin^2 \alpha \\ + 3f_5 \sin^2 \delta + 3f_6 \sin^2 \theta & 1,5(f_2 \sin^2 \alpha + f_3 \cos^2 \beta) \\ 1,5f_2 \sin^2 \alpha & \end{bmatrix} \quad (17)$$

$$E_U \begin{bmatrix} 1,5(f_2 \sin^2 \alpha + f_4 \sin^2 \gamma) & -1,5f_1 \sin^2 \alpha & -1,5\sqrt{2}f_4 \sin^2 \gamma \\ -1,5f_1 \sin^2 \alpha & 1,5(f_2 \sin^2 \alpha + f_3 \sin^2 \beta) & -1,5\sqrt{2}f_3 \sin^2 \beta \\ -1,5\sqrt{2}f_4 \sin^2 \gamma & -1,5\sqrt{2}f_3 \sin^2 \beta & 3(f_3 \sin^2 \beta + f_4 \sin^2 \gamma) \end{bmatrix}. \quad (18)$$



Процедура симметризации матриц обратных масс приводит к двумерным матрицам для колебаний A_{1g} и E_g

$$\begin{bmatrix} \mu_O & O \\ O & \mu_M \end{bmatrix} \quad (19)$$

и трехмерные для A_{2U} и E_U

$$A_{2U} \begin{bmatrix} \mu_S & O & O \\ O & \mu_O & O \\ O & O & \mu_m \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad E_U \begin{bmatrix} \mu_O & O & O \\ O & \mu_M & O \\ O & O & \mu_S \end{bmatrix} \quad (20)$$

Рис.2.

Элементарная ячейка (а), принятые валентные углы (б) в структуре оксисульфида иттрия.

Нетрудно видеть, что определители для колебаний типа A_{2U} и E_U с помощью линейных преобразований сводятся к двумерным. Линейная зависимость предполагает равенство нулю определителя матриц F для колебаний типа A_{2U} и E_U :

$$-\lambda^3 + I_2 \lambda^2 - I_1 \lambda + I_0 = 0, \quad (21)$$

где I_0 – определитель матриц F_C для A_{2U} и E_U , $I_0 = 0$, I_1 – сумма миноров по диагональным элементам матриц F_C для A_{2U} и E_U , I_2 след матриц F_C для A_{2U} и E_U [7].

Это соответствует равенству нулю частот акустических колебаний A_{2U} и E_U . Для определения силовых постоянных необходимо решить задачу оптимизации. Целевая функция составляется в виде суммы

$$\delta = \sum_{i=1}^8 (v_i^{\text{эксн}} - v_i^{\text{расч}})^2. \quad (22)$$

Значения силовых постоянных подбираются таким образом, чтобы целевая функция (22) была минимальна. Модель, учитывающая все шесть связей позволила получить значения силовых постоянных и вычисленные значения силовых постоянных, представлены ниже:

$$f_1 = 138 \text{ нм}^{-1}, f_2 = 83 \text{ нм}^{-1}, f_3 = 37 \text{ нм}^{-1}, f_4 = 4 \text{ нм}^{-1}, f_5 = 14 \text{ нм}^{-1}, f_6 = 59 \text{ нм}^{-1}.$$

Проанализируем вычисленные значения силовых постоянных. Силовые постоянные f_1 и f_2 отвечают за связи металл-кислород вдоль оси C_3 и перпендикулярно ей, соответственно. При замене кислорода на серу взаимодействие между кислородом в позиции C_{3V} и кислородом (серой) в позиции D_{3d} увеличиваются, что связано с большей поляризуемостью серы.

Силовые постоянные f_4 при переходе от оксидов иттрия к оксисульфиду иттрия практически не изменяется, что говорит о слабом влиянии серы (кислорода) в позиции D_{3d} на группу атомов, объединенную в параллелограмм Y_2O_2 , Рис.2. Это подтверждается тем, что силовые постоянные $f_4: O(C_{3V}) - O(C_{3V})$ или $S(D_{3d})$ и $f_5 \Rightarrow O(C_{3V}) - O(C_{3V})$ существенно слабее силовых постоянных, отвечающих за связи металла с кислородом, находящимся в позициях C_{3V} . Следует отметить, что в оксисульфидах также как и в оксидах сера (кислород) в позиции D_{3d} является наиболее слабо связанной в кристаллической решетке. Можно допустить, что ионы S^{2-} – могут мигрировать вдоль оси C_3 через регулярную пустоту в центре элементарной решетки (позиция $(00\frac{1}{2})$).

Если миграция возможна, то это автоматически влечет к анизотропии свойств, связанных с распространением тепловых колебаний и массопереносом ионов S^{2-} в направлении оси C_3

1. Г.И.Жижин, Б.Н.Маврин, В.Ф.Шабанов, *Оптические колебательные спектры кристаллов.*-М.: Наука, (1984).
2. D.L.Rousseau, R.P.Bauman, *J.Raman spectroscopy*, **10** (1981) 253.
3. Дж.Эллиот, П.Добер, *Симметрия в физике.*-М: Мир, **1** (1983).
4. Т.Miyazawa, *J.Chem. Phys.*, **35** (1961) 693.
5. L.Piseri, G.Zerbi, *J.of Molec. Spectr.*, **26** (1968) 254.
6. О.Я.Манаширов, Е.П.Селихова, В.Н.Власова, *сб.: Люминофоры. Синтез и исследование*, вып.16 (1976) 45.
7. Г.Корн, Т.Корн, *Справочник по математике для научных работников и инженеров.*-М.: Наука, (1977).

$Y_2O_2S-Er^{+3}$ KRİSTALLARIN RƏQS SPEKTLƏRİ

H.İ.ABUTALIBOV, V.Z.QASIMOV, A.Ə.MƏMMƏDOV

$Y_2O_2S-Er^{+3}$ kristallarında mövqe simmetriyası metodunu tətbiq etməklə normal rəqslərin sayı və simmetriyası təyin edilmişdir. Proeksiya operatorları texnikasından istifadə etməklə atomların hərəkətinin dinamikası barədə tam məlumat alınmış, koordinat simmetriyası matrisaları qurulmuşdur. Işığın kombinasiya səpilmə spektrlərində aktiv olan normal rəqslərin tezliyi təyin edilmişdir. Y_2O_2S -də altı ədəd güc sabitləri təyin edilmişdir.

VIBRATIONAL SPECTRUM OF CRYSTAL $Y_2O_2S-Er^{+3}$

H.I.ABUTALIBOV, V.Z.QASIMOV, A.A.MAMEDOV

Number of normal vibration and type their symmetry in crystal $Y_2O_2S-Er^{+3}$ was obtained. By using technique operators of project, detailed information about dynamics motion of atoms in elementary cell $Y_2O_2S-Er^{+3}$ was got and matrix of co-ordinate symmetry was constructed. Frequency of normal vibration $Y_2O_2S-Er^{+3}$ active in spectra combinative diffused light was obtained. Value of force constants in $Y_2O_2S-Er^{+3}$ was obtained.

Редактор: Б.Аскеров