

07,16

Наблюдение фазового перехода порядок–беспорядок в спектрах комбинационного рассеяния света моноклинной фазы серы

© А.В. Иго

Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: igoalexander@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 ноября 2025 г.

В окончательной редакцию 9 февраля 2026 г.

Принята к публикации 3 марта 2026 г.

Впервые проведены измерения спектров КРС моноклинной серы в области фазового перехода порядок–беспорядок (198 К). Получено, что в интервале температур порядка 50 К спектры претерпевают значительные изменения характерные для структурной перестройки кристаллической решетки. Анализ зависимости интенсивности КРС от температуры двух спектральных линий 27 и 56 см⁻¹ позволил определить значение температуры фазового перехода. Полученные значения 196 и 201 К близки к известному значению 198 К, полученному из калориметрических измерений.

Ключевые слова: фазовый переход, порядок–беспорядок, комбинационное рассеяние света, моноклинная сера.

DOI: 10.61011/FTT.2026.03.62946.334-25

1. Введение

Кристаллические ромбическая (α -S₈) и моноклинная (β -S₈) фазы серы содержат молекулы серы S₈ в узлах решетки. При атмосферном давлении ромбическая сера стабильна в области температур от 0 до 368 К. При нагревании выше 368 К происходит фазовый переход, и ромбическая фаза переходит в моноклинную. Моноклинная фаза стабильна вплоть до температуры плавления 392 К. При охлаждении моноклинной фазы ниже температуры 368 К она может существовать в метастабильном состоянии некоторое время, и в течение нескольких часов переходит в ромбическую фазу. Исследования показывают, что если моноклинную фазу быстро охладить до температуры ниже 250 К и поддерживать при этой или меньшей температуре, то моноклинная фаза остается стабильной в течение длительного периода [1,2].

Проведенные исследования показывают, что при температуре 198 К в моноклинной фазе серы наблюдается структурный переход, заключающийся в упорядочении ориентации молекул серы. Молекула S₈ имеет конфигурацию „короны“ и не обладает центром инверсии. В элементарной ячейке моноклинной фазы содержится 6 молекул серы, две из которых произвольным образом ориентированы в одном из двух возможных направлений для температуры решетки выше 198 К. Понижение температуры до 198 К и ниже приводит к уменьшению числа произвольно ориентированных молекул в решетке, и при 0 К все молекулы ориентированы упорядоченно. В этом, собственно, и состоит фазовый переход беспорядок–порядок. Уменьшение разупорядоченности наблюдали по изменению теплоемкости, при исследовании дифракции рентгеновских лучей и нейтронов [1–3].

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в моноклинной фазе менее изучены, чем в ромбической [4]. Известны измерения спектров при температурах 373 и 40 К [5]. Сравнение этих спектров показывает, что наиболее значимые изменения с понижением температуры в спектре КРС проявляется в области решеточных колебаний. Решеточные колебания связаны со слабыми межмолекулярными силами притяжения, в отличие от прочной ковалентной связи внутри молекул. В кристаллах серы решеточные колебания лежат в диапазоне ниже 100 см⁻¹. Проведенный анализ изменения решеточных спектров КРС связывается со структурной перестройкой кристаллической решетки (фазовым переходом порядок–беспорядок) [5].

Целью настоящей работы является измерение и анализ спектров КРС в моноклинной сере в диапазоне температур, близком к температуре фазового перехода.

2. Методика эксперимента

Измерение спектров КРС проводилось на модернизированном спектрометре ДФС-52 с ФЭУ Н6240-01 в конфигурации рассеяния 90°. Ширина входной щели спектрометра составляла 0.08 мм, что обеспечивало спектральную ширину щели 1 см⁻¹. Для возбуждения КРС использовался лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мW.

Образец серы размером 2×2×2 мм помещался в откачиваемый криостат, охлаждаемый жидким азотом. Температура измерялась и поддерживалась системой с регулятором ТРМ-01 и термопарой хромель–алюмель. Образец моноклинной серы приготавливался следующим образом: образец ромбической серы размером

$2 \times 2 \times 2$ mm помещался в криостат и нагревался до температуры 373 К. После этого образец вместе с держателем извлекался из криостата и опускался в жидкий азот для создания стабильной фазы моноклинной серы. После этого охлажденный образец вместе с держателем вновь помещался в криостат.

На всех этапах приготовления образца для контроля фазового состояния образца проводились измерения спектров КРС, а именно, после помещения образца в криостат при комнатной температуре контролировался спектр образца, соответствующий α -S₈; при нагреве до 373 К и охлаждении образца в криостате контролировалось образование и поддержание β -S₈. Для целей исследования измерение спектров КРС проведено в диапазоне температур от 123 до 208 К.

3. Результаты измерения

Результаты измерения β -S₈ для нескольких температур представлены на рис. 1. Частоты максимумов спектральных линий для 123 К — 23, 27, 35, 45, 50, 56, 62, 67, 71, 79, 85, 96 cm^{-1} , что совпадает с данными [5], с тем отличием, что измеренный при более низкой температуре спектр в [5] показывает расщепление линии 35 cm^{-1} на две 34 и 36 cm^{-1} , линии 45 — на 43 и 46 cm^{-1} , линии 56 — на 56 и 57 cm^{-1} , линии 71 — на 71 и 73 cm^{-1} . Температурная зависимость частоты спектральных линий очень слабая. Так, увеличение температуры от 123 до 180 К приводит к уменьшению частоты линии 27 cm^{-1} на 0.4 cm^{-1} , линии 35 cm^{-1} — на 1.2 cm^{-1} , линии 45 cm^{-1} — на 0.7 cm^{-1} . Вблизи температуры фазового перехода особенного изменения частот спектральных линий не наблюдается.

Фазовый переход в области 150–200 К существенным образом проявляется в спектрах КРС. При повышении температуры наблюдается значительное увеличение ширины спектральных линий, и при приближении к температуре фазового перехода линии практически сливаются в общий широкий максимум с отдельными оставшимися локальными максимумами. Такой спектр в КРС характерен для неупорядоченных веществ и согласуется с данными измерения плотности колебательных состояний в β -S₈, полученной методом неупругого рассеяния нейтронов [6]. Характерно, что линия 85 cm^{-1} , относящаяся к внутренним колебаниям молекулы S₈, не проявляет значительного изменения. Самое значительное изменение по ширине и интенсивности происходит с линиями 23, 27 и 56 cm^{-1} : при приближении к температуре фазового перехода интенсивность этих линий уменьшается на два порядка. На рис. 2 представлена приведенная к температурному фактору зависимость интенсивности спектральных линий от температуры. Температурный фактор $(1+n)$ учитывает вероятность заполнения колебательных состояний, участвующих в комбинационном рассеянии света. Здесь $n(\Omega, T)$ — распределение Бозе–Эйнштейна для частоты Ω указанного оптического фо-

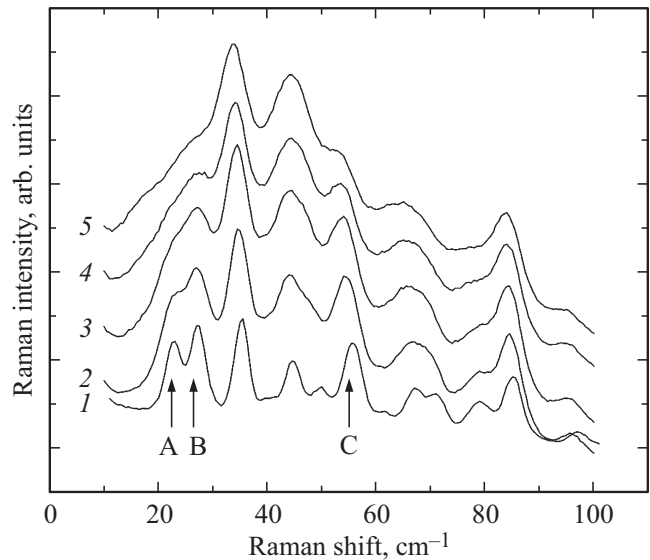


Рис. 1. Спектр КРС образца моноклинной серы в области решеточных колебаний для температуры 123 К (кривая 1), 160 К (2), 180 К (3), 190 К (4), 198 К (5). Стрелками обозначены частоты: А — 23 cm^{-1} , В — 27 cm^{-1} , С — 56 cm^{-1} .

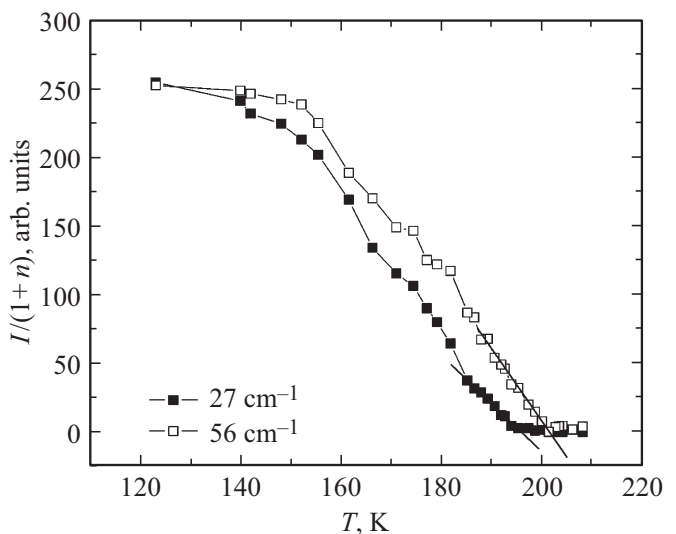


Рис. 2. Температурная зависимость приведенной интенсивности спектральных линий (точки соединены линиями для наглядности). Для сравнения, интенсивности линий нормированы. Сплошные прямые — линейная аппроксимация зависимости.

нона. Интенсивности двух близких линий 23 и 27 cm^{-1} объединены и обозначены на графике линией 27 cm^{-1} ввиду сложности разделения спектральных контуров.

Согласно теории рассеяния света Гинзбурга–Ландау, вблизи точки фазового перехода интенсивность рассеянного света связана с флуктуациями величин, приводящих к флуктуациям диэлектрической проницаемости среды [7]. В случае фазового перехода порядок беспорядок приведенная интенсивность КРС связана с

параметром порядка P соотношением [7,8]

$$I = A + B \cdot P^2. \quad (1)$$

Исследование температурной зависимости параметра порядка, полученного из данных по измерению дифракции нейтронов [2], показывает, что температурная зависимость параметра порядка вблизи температуры фазового перехода может быть описана приближением Брэгга–Вильямса [9]. В данном приближении относительное число упорядоченных узлов решетки (параметр порядка P) зависит от температуры T и от энергии упорядочения (температуры фазового перехода T_0). Вблизи температуры T_0 решение для P может быть получено в явном виде [9]:

$$P = \sqrt{3 \frac{T_0 - T}{T_0}}, \quad \text{для } \frac{T_0 - T}{T_0} \ll 1. \quad (2)$$

Сопоставление уравнений (1) и (2) приводит к линейной зависимости интенсивности от температуры, как и наблюдается на рис. 2 для обеих спектральных линий. Полученная линейной аппроксимацией величина T_0 в области $(T_0 - T)/T_0 < 0.05$ для линий 27 и 56 см⁻¹ равна 196 и 201 К соответственно.

Общее решение Брэгга–Вильямса можно представить в следующем виде [2,9]:

$$\frac{1}{P} \ln \left(\frac{1 + P}{1 - P} \right) = \frac{U}{T}. \quad (3)$$

Энергия упорядочения U равна линейному коэффициенту наклона зависимости при $1/T$. Проведенные построения для экспериментальных точек в области температур 150–208 К для линии 27 см⁻¹ дает наклон 386 ± 8 К, а для линии 56 см⁻¹ — 399 ± 11 К. Для сравнения, в [2] построением зависимости (3) получено 462 К, а в [1] — 553 К. Определенная в (3) величина U является удвоенным значением температуры фазового перехода T_0 [9].

4. Заключение

Впервые проведены измерения спектров КРС моноклинной серы в области фазового перехода порядок–беспорядок (198 К). Получено, что в относительно узком интервале температур (порядка 50 К) спектры претерпевают значительные изменения. Спектральные линии КРС в области решеточных колебаний значительно уширяются, и спектр приобретает вид, характерный для неупорядоченных веществ. Интенсивность спектральных линий 23, 27 и 56 см⁻¹ уменьшается на 2 порядка, практически до нуля. По температурной зависимости интенсивности спектральных линий определен параметр порядка для фазового перехода. Температурная зависимость параметра порядка хорошо согласуется с приближенным решением Брэгга–Вильямса для фазовых переходов. Определена температура фазового перехода

по зависимости интенсивности КРС от температуры двух спектральных линий, 27 и 56 см⁻¹. Полученные значения 196 и 201 К близки к известному значению 198 К, полученному из калориметрических измерений.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L.M. Goldsmith, C.E. Strouse. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 23, 7580 (1977).
- [2] W.I.F. David, R.M. Ibberson, S.F.J. Cox, P.T. Wood. *Acta Crystallographica B* **62**, Part 6, 953 (2006).
- [3] R.L. Montgomery. *Sci.* **184**, 4136, 562 (1974).
- [4] B. Eckert, R. Steudel. In: *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II* / Ed. R. Steudel. Springer (2003). Pp. 31–98. <https://doi.org/10.1007/b13181>
- [5] G. Gautier, M. Debeau. *Spectrochimica Acta A* **32**, 5, 1007 (1976).
- [6] C. Biermann, R. Winter, C. Benmore, P.A. Egelstaff. *J. Non-Crystal. Solids* **232–234**, 309 (1998).
- [7] В.С. Горелик. Неупругое рассеяние света в кристаллах. Наука, М. (1987). С. 182.
- [8] C. Carabatos-Nédelec, P. Becker. *J. Raman Spectrosc.* **28**, 9, 663 (1997).
- [9] К. Хуанг. *Статистическая механика*. Мир, М. (1965). С. 369. [K. Huang. *Statistical Mechanics*. John Wiley & Sons, Inc. (1963).]

Редактор Е.В. Толстякова