

**ВОЗГОРАНИЕ ЛИНИЙ
В ИНФРАКРАСНОМ СПЕКТРЕ КРИСТАЛЛОВ Hg_2Cl_2 ,
ВЫЗВАННОЕ УДВОЕНИЕМ ЯЧЕЙКИ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ**

А.А.Каплянский, М.Ф.Лимонов, Ю.Ф.Марков

Впервые обнаружено возгорание новых линий в инфракрасных спектрах кристаллов, обусловленное удвоением элементарной ячейки при структурном фазовом переходе (на примере несобственных ферроэластиков Hg_2Cl_2). Число и поляризация возгорающих при $T < T_c$ линий совпадают с предсказаниями теоретико-группового анализа. Экспериментально определена величина дисперсии оптических ветвей по критическому направлению $\Gamma \rightarrow X$ зоны Бриллюэна парафазы.

Как известно, фазовые переходы (ФП) в несобственных сегнетоэлектриках и ферроэластиках сопровождаются перебросом критической точки с границы зоны Бриллюэна (ЗБ) парафазы в центр ЗБ феррофазы, что делает возможным наблюдение при $T < T_c$ колебаний ре-

шет: и с границы ЗБ парафазы в оптических спектрах первого порядка. Ранее эффект наблюдался по возгоранию при $T < T_c$ новых линий первого порядка в спектрах комбинационного рассеяния (СКР) света. В настоящей работе впервые эффект возгорания новых линий обнаружен в инфракрасных (ИК) спектрах кристаллов.

D_{4h}^{17} , $T = 300$ К		D_{2h}^{17} , $T = 100$ К			Дисперсия ветвей D_{4h}^{17} , $T = 300$ К
Точка Γ	Точка X	Точка Γ (из X)	ν	α , см^{-1}	
1	2	3	4	5	6
$\nu_1 (E_g)$, 40	$B_{2g} (43) + B_{3g}$	$B_{1u} (z) + A_u$	45,5	15	0,08
$\nu_2 (E_g)$, 137	$B_{2g} (143) + B_{3g}$	$B_{1u} (z) + A_u$	148,0	60	0,04
$\nu_3 (A_{1g})$, 167	$A_g (160)$	$B_{3u} (x)$	163,0	50	-0,04
$\nu_4 (A_{1g})$, 275	$A_g (280)$	$B_{3u} (x)$	288,0	10	0,02

Частоты в столбцах 1, 2, 4 даны в см^{-1} .

Исследовались кристаллы Hg_2Cl_2 , которые испытывают при охлаждении до $T_c = 185$ К структурный ФП $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ с удвоением элементарной ячейки, индуцируемый акустической мягкой модой из X -точки ЗБ парафазы (несобственный ферроэластик) ¹. Как показал геометрический анализ ¹, переброс X -точки ЗБ парафазы (D_{4h}^{17}) в Γ -точку ЗБ феррофазы (D_{2h}^{17}) должен приводить к появлению в ИК спектрах феррофазы четырех новых линий (см. таблицу). Они генетически связаны с колебаниями из X -точки ЗБ парафазы, отвечающими четным (в Γ -точке) оптическим ветвям, проявляющимся в СКР первого порядка. Колебательный спектр Hg_2Cl_2 при $T > T_c$ содержит четыре четных фундаментальных колебания: два вырожденных симметрии E_g и два полносимметричных типа A_{1g} ². Колебания E_g -ветвей в X -точке ЗБ парафазы расщепляются на два – симметрии B_{2g} и B_{3g} (группа волнового вектора D_{2h} , столбец 2). Одно из них (B_{2g}) при ФП превращается в ИК активное колебание B_{1u} , а другое (B_{3g}) – в неактивное колебание A_u (представления группы D_{2h} феррофазы). Колебания двух A_{1g} -ветвей в X -точке ЗБ обладают симметрией A_g и при ФП переходят в ИК активные колебания типа B_{3u} . Следовательно, после $X \rightarrow \Gamma$ переброса, в ИК спектрах феррофазы должны возгорать две линии симметрии B_{1u} и две линии B_{3u} . Поляризации этих линий (в осях ромбической феррофазы) указана в столбце 3. Частоты возгорающих в ИК спектрах линий, очевидно, будут отличаться (при $T = T_c$) от частот соответствующих линий в СКР первого порядка на величину дисперсии оптических ветвей по направлению $\Gamma \rightarrow X$ в ЗБ парафазы.

ИК спектры Hg_2Cl_2 (поглощение на порошках ³ и отражение на монокристаллах ^{4,5}) исследовались ранее в широком температурном интервале, включающем $T_c = 185$ К, однако никаких изменений, связанных с ФП, в ³⁻⁵ обнаружить не удалось. В настоящей работе спектры ИК поглощения Hg_2Cl_2 изучались на длинноволновом ИК спектрометре оригинальной конструкции в спектральном диапазоне 20 – 330 мкм ($500 - 30 \text{ см}^{-1}$). Исследовались монокристаллические пластинки с толщиной от 0,1 до 1 мм. Тетрагональная ось z лежала в плоскости образцов, что позволило провести измерения в поляризациях $E \parallel z$ и $E \perp z$.

Измеренные спектры пропускания (рис.1) при $T = 300$ К содержат – в полном соответствии с данными теоретико-группового анализа ⁴ – две чрезвычайно интенсивные полосы поглощения, принадлежащие нечетным фундаментальным колебаниям. Одна из полос наблюдается в геометрии $E \parallel z$ и отвечает колебаниям симметрии A_{2u} ($\nu_{\text{то}} = 241 \text{ см}^{-1}$), другая –

в геометрии $E \perp z$ (колебание E_u , $\nu_{TO} = 69 \text{ см}^{-1}$)⁵. С понижением температуры увеличивается общая прозрачность кристаллов, полосы A_{2u} и E_u несколько сужаются, но никаких качественных изменений вплоть до $T_c = 185 \text{ К}$ в спектрах не происходит.

При $T < T_c$ в ИК спектрах Hg_2Cl_2 удалось наблюдать возгорание всех четырех теоретически предсказанных полос поглощения (рис.1). Полосы $\nu'_1, \nu'_2, \nu'_3, \nu'_4$ располагаются в спектральных областях, близких к положению четырех линий СКР первого порядка ν_1, ν_2, ν_3 и ν_4 соответственно (положение последних при $T = 100 \text{ К}$ ¹ указано на рис.1 вертикальными отрезками) и имеют поляризацию, полностью соответствующую результатам теоретико-группового анализа (столбец 3)¹. Это позволило однозначно идентифицировать возгорающие полосы. В столбцах 4, 5 таблицы приведены частоты возгорающих полос и коэффициент поглощения α в их максимуме при $T = 100 \text{ К}$.

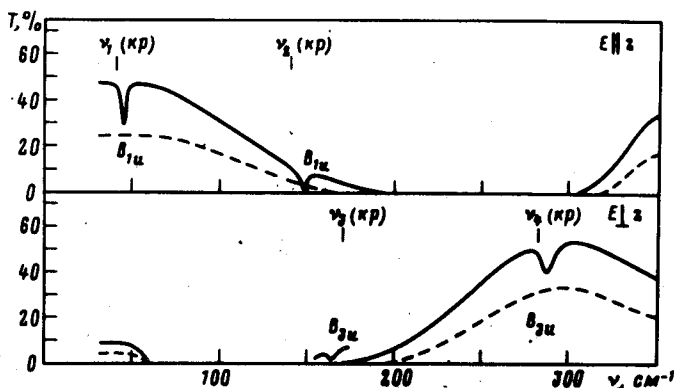


Рис.1. Спектры ИК пропускания монокристаллов Hg_2Cl_2 толщиной $d = 0,4 \text{ мм}$ (область, отмеченная звездочкой – образец $d = 0,14 \text{ мм}$). Непрерывная кривая – $T = 100 \text{ К}$, штриховая – $T = 300 \text{ К}$

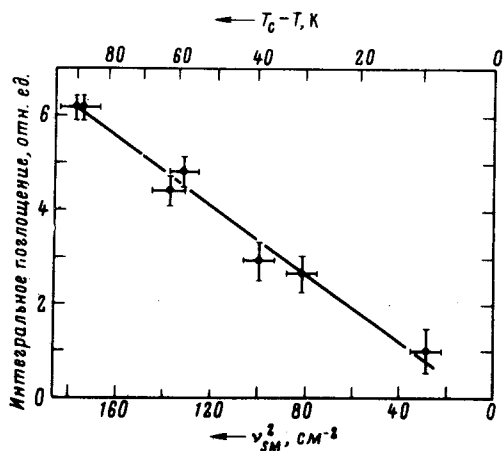


Рис.2. Зависимость интегрального поглощения возгорающей ИК линии ν'_4 от ν^2_{SM} и от $(T_c - T)$

Интегральные коэффициенты поглощения $A \sim \int \alpha(\nu) d\nu$ трех возгорающих полос (ν'_1, ν'_2, ν'_4) стремятся к нулю при $T \rightarrow T_c^-$. Для линии ν'_4 удалось количественно измерить зависимость A от $|T - T_c|$ (см. рис.2). На рис.2 представлена также зависимость A от квадрата частоты линии мягкой моды ν^2_{SM} , наблюдаемой в СКР при $T < T_c$ ¹. Теоретически $A \sim \eta^2$ (η – параметр порядка при ФП), поэтому линейная зависимость $A(\nu^2_{SM})$ свидетельствует о том, что в рассматриваемом интервале температур $\nu_{SM} \sim \eta$.

¹) Из-за сильного поглощения на основной ИК полосе E_u линия ν'_3 наблюдается лишь на самых тонких образцах $d < 0,2 \text{ мм}$. С влиянием поверхностного поврежденного слоя в таких образцах возможно связано наблюдение остаточной интенсивности полосы ν'_3 в ИК спектрах при $T > T_c$

По величине коэффициентов поглощения α в максимуме возгорающих полос были оценены возможные эффекты возгорания в спектрах ИК отражения кристаллов Hg_2Cl_2 . Оценка показала, что в наиболее благоприятном случае ($\nu'_2, \alpha \sim 60 \text{ см}^{-1}$) возгорание новой полосы ИК поглощения должно привести к возрастанию коэффициента отражения в области полосы всего на $\sim 1\%$. Это объясняет, почему в ^{4,5} не наблюдалось никаких проявлений ФП в спектрах ИК отражения Hg_2Cl_2 .

Измеренные нами температурные сдвиги частот четырех возгорающих ИК линий оказались аналогичными температурным сдвигам соответствующих линий в СКР ¹. Это позволило экстраполировать положение наблюдаемых частот возгорающих ИК линий к $T = 300 \text{ К}$ и таким образом получить частоты колебаний „четных” ветвей в X-точке ЗБ парафазы. Эти частоты $\nu(X)$ приведены в скобках в столбце 2 таблицы. Заметим, что полученная частота либрационной ветви $\nu_1(X) = 43 \text{ см}^{-1}$ согласуется с величиной, следующей из положения обертона этого колебания $2\nu_1(X) = 89 \text{ см}^{-1}$ в СКР второго порядка Hg_2Cl_2 ⁶. Полученные значения $\nu(X)$ дают возможность определить относительную дисперсию „четных” оптических ветвей вдоль направления $\Gamma \rightarrow X$:
$$n = \frac{\nu(X) - \nu(\Gamma)}{\nu(\Gamma)}$$
 (столбец 6 таблицы). Видно, что

дисперсия очень мала для ветвей внутримолекулярных валентных (ν_3, ν_4) и деформационного (ν_2) колебаний и лишь несколько больше для ветви межмолекулярного (либрационного) колебания ν_1 . Этот факт дополнительно свидетельствует о „квазимолекулярной” структуре кристаллов Hg_2Cl_2 .

Результаты исследования возгорающих ИК линий вместе с результатами ¹ по возгоранию новых линий в СКР создают полную спектроскопическую картину переброса $X \rightarrow \Gamma$ и вновь убедительно подтверждают модель структурного ФП в кристаллах Hg_2Cl_2 ¹.

Литература

1. Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф. ЖЭТФ, 1976, 70, 1429.
2. Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Марков Ю.Ф. Оптика и спектроскопия, 1974, 37, 95.
3. Osaka T. J. Chem. Phys., 1971, 54, 863.
4. Petzelt J., Mayerova I., Barta C., Kislovskii L.D. Czech. J. Phys. B, 1973, 23, 845.
5. Барта Ч., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф. ФТТ, 1978, 20, 3724.
6. Задохин Б.С., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф. ФТТ, 1980, 22, 2659.