

УДК 535.375

© 1990

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В ОРИЕНТАЦИОННО НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$)

В. П. Гнездилов, В. В. Еременко, А. В. Песчанский, В. И. Фомин

Методом комбинационного рассеяния (КР) исследованы при $T=300$ К кристаллы семейства $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Определены частоты и симметрия колебательных мод. Обсуждается проявление неупорядоченности кристаллической структуры в спектрах КР кристаллов, как претерпевающих структурные фазовые переходы, так и сохраняющих симметрию до низких температур.

Структурные фазовые переходы (ФП) в гексагидратах фторосиликатов двухвалентных металлов ($\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в последние годы интенсивно изучаются различными методами. Однако остается открытым вопрос, почему только некоторые из кристаллов с одинаковой упаковкой и близкими параметрами решетки претерпевают ФП. До сих пор не выяснены их механизм и роль водородных связей.

Рентгеноструктурные исследования [1-3] показывают, что для изучаемых кристаллов при $T=300$ К характерна ориентационная неупорядоченность ионов, что само по себе определяет возможность структурных изменений при понижении температуры. Спектроскопический метод, чувствительный к локальным взаимодействиям, может служить полезным дополнением к рентгеноструктурным методам. Исследование спектров комбинационного рассеяния (КР) позволяет определить локальную симметрию позиции иона, которая в свою очередь несет информацию о структурной неупорядоченности.

В настоящей работе при $T=300$ К методом КР изучены кристаллы $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, как претерпевающие ФП, так и сохраняющие симметрию до низких температур, с целью установления связи особенностей спектров КР с неупорядоченностью кристаллической структуры. Особое внимание уделено исследованию решеточных колебаний, поскольку они являются важным источником информации о межмолекулярных силах и именно здесь следует ожидать наибольших изменений в случае ФП.

1. Методика измерений

В работе использовались фторосиликаты ряда двухвалентных металлов, выращенные методом спонтанной кристаллизации из водного раствора. Исследования были выполнены на кристаллах хорошего оптического качества. Проверка качества и ориентирование образцов проводились с помощью поляризационного микроскопа. Образцы вырезались в виде прямоугольных параллелепипедов с типичными размерами $4 \times 4 \times 6$ мм, грани которых тщательно полировались. Ребра образцов были параллельны осям X , Y и Z , выбранным обычным для тригональной сингонии образом: $Z \parallel c_3$, $X \perp c_3$ и параллельна ростовой гексагональной границе монокристалла, $Y \perp Z$, X . Ориентация оси c_3 выдерживалась с точностью до 1° .

Спектры рассеяния возбуждались линией излучения 4880 \AA Ar^+ -лазера ($W \sim 100 \div 200 \text{ мВт}$) и анализировались двойным монохроматором Ramanog U-1000. Спектры представлены в стандартных обозначениях $k(ij)q$, где k, q — направления распространения падающего и рассеянного света с электрическим вектором E вдоль i и j соответственно. В связи с тем что линия возбуждения 4880 \AA попадает в область поглощения кристалла $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, его спектры КР в интервале частот $750\text{—}150 \text{ см}^{-1}$ были изучены методом «рассеяние на отражение».

2. Кристаллическая структура

Исследуемые соединения $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где Me — двухвалентный металл, имеют подобную кристаллическую структуру и содержат ионы SiF_6^{2-} и $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Атомы Me и Si окружены шестью молекулами воды и

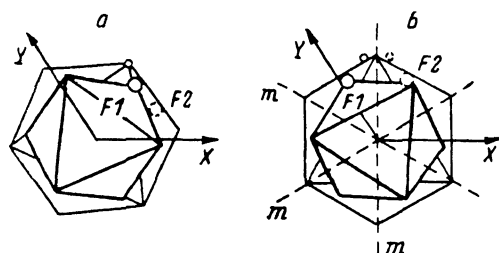


Рис. 1. Относительная ориентация атомов кислорода на верхней поверхности октаэдра $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и атомов фтора на нижней поверхности смежного октаэдра SiF_6^{2-} в кристаллах.

a — $\text{Me}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$ [1], b — $\text{Me}=\text{Fe}$ [4].

фтора соответственно, образующими почти правильные октаэдры. Эти октаэдры упакованы в ромбоэдрически искаженную структуру типа CsCl . Ось c_3 каждого октаэдра $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и SiF_6^{2-} совпадает с направлением $[111]$ ромбоэдрической ячейки. Чередующиеся катионы и анионы образуют колонки вдоль оси $[111]$. Каждая пара смежных октаэдров в колонке соединена тремя водородными связями $\text{O—H} \cdots \text{F}$, в то время как октаэдр в колонке имеет только по одной водородной связи с каждым из шести октаэдров в соседних колонках.

Установлено, что структура соединений с $\text{Me}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$ при $T=300 \text{ К}$ описывается пространственной группой симметрии C_{3i}^2 , содержит одну формульную единицу в элементарной ячейке ($z=1$) и имеет ориентационную неупорядоченность октаэдров SiF_6^{2-} [1]. Последние, находясь в регулярных узлах решетки, развернуты относительно друг друга на угол $\sim 30^\circ$ и не связаны между собой каким-либо элементом симметрии. На рис. 1, a два неэквивалентных положения обозначены как $F1$ и $F2$, которые при 300 К хаотически распределены по кристаллу в соотношении $F1/F2=0.43/0.57$ для $\text{Me}=\text{Co}$ и $F1/F2=0.33/0.67$ для $\text{Me}=\text{Zn}, \text{Ni}$.

Симметрия $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ найдена D_{3d}^3 ($z=3$) [4] (данные о характере неупорядоченности отсутствуют). Исследования дифракции нейтронов [5] показали, что при $T=300 \text{ К}$ кристалл $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеет симметрию D_{3d}^3 ($z=1$), но осуществляющуюся только статистически. Структура кристалла может быть представлена как суперпозиция двух структур, каждая из которых имеет симметрию C_{3i}^2 , и преобразуется одна в другую отражением в плоскости симметрии m . Октаэдры каждого типа имеют две равновероятные ориентации (рис. 1, b). Наблюдение в экспериментах по дифракции рентгеновских лучей при комнатной температуре сверхструктурных рефлексов в Fe - и Mn -содержащих кристаллах предполагает существование трехмерных периодических корреляций в ориентации октаэдров кислорода и фтора [3].

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Поляризационные исследования КР изучаемых кристаллов в диапазоне частот $150\text{—}750 \text{ см}^{-1}$ показывают, что при $T=300 \text{ К}$ спектры содержат широкие линии, интенсивность и частотное положение которых проявляют

определенную закономерность. Наиболее интенсивными являются линии с ZZ , XX , YY компонентами тензора КР (рис. 2). Недиагональные компоненты YZ , XZ слабы по сравнению с YX . Поляризационные исследования спектров сложны. Это связано с тем, что (как следует из правил отбора для кристаллов C_{3i} , D_{3d} симметрии [6]) колебательные моды E_g симметрии должны наблюдаться во всех экспериментальных геометриях, за

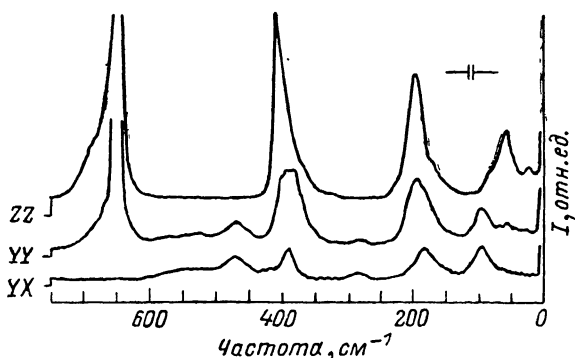


Рис. 2. X (ZZ) Y, X (YY) Z, X (YX) Z спектры КР $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $T=300$ К.

исключением случая, в котором поляризации падающего и рассеянного света параллельны оси Z , т. е. X (ZZ)Y. Используя эту геометрию, удается выделить A_g (A_{1g}) моды. Низкочастотные спектры исследуемых кристаллов существенно отличаются. Число линий и их поляризация одинаковы в спектрах $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, а, б), в то время как спектры $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеют гораздо более сложную структуру

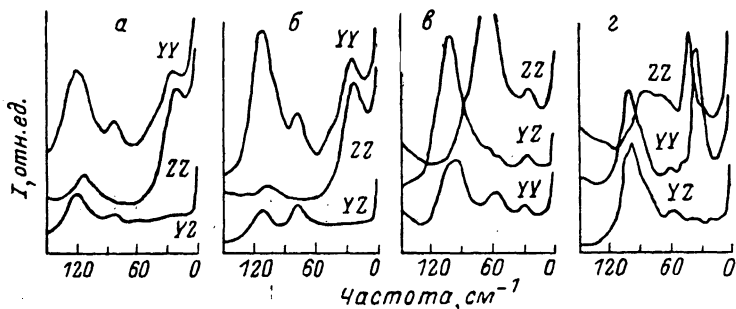


Рис. 3. Низкочастотный участок X (YY) Z, X (ZZ) Y и Z (YZ) X спектров КР кристаллов.

а — $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, б — $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в — $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г — $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Все кривые даны в одном и том же масштабе интенсивности, но для ясности они раздвинуты по вертикали.

(рис. 3, в, г). Поляризации (рис. 2, 3) соответствуют $ZZ - A_g$ (A_{1g}), YZ , $YX - E_g$, $YY - A_g + E_g$ ($A_{1g} + E_g$) колебательным модам для кристаллов C_{3i} (D_{3d}) симметрии.

Спектр КР может быть условно разделен на частотные диапазоны, включающие внутренние колебания ионов SiF_6^{2-} , $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и вращательные колебания H_2O ($150-750$ cm^{-1}), а также вращательные моды октаэдрических комплексов SiF_6^{2-} и $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ($0-150$ cm^{-1}). Слабые асимметричные линии, наблюдаемые в спектре всех исследуемых кристаллов в интервале $450-750$ cm^{-1} , отнесены в настоящей работе к вращательным модам H_2O (табл. 1, рис. 2). Их частотное положение согласуется с данными по ИК исследованиям [7]. Спектры свободных октаэдрических комплексов легко распознаются, так как они содержат три линии, одна из которых (полносимметричное валентное колебание) интенсивна и поляризована. Частотное положение колебательных мод хорошо изучено для ионов SiF_6^{2-} ($A_{1g} \approx 655$ cm^{-1} , $E_g \approx 475$ cm^{-1} , $F_{2g} \approx 395$ cm^{-1}) [6] и $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ($400-$

Таблица 1

Вращательные моды молекул воды в кристаллогидратах $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Me	Частота колебаний, см^{-1}				
	наст. раб.	ИК [$^\circ$]		наст. раб.	расчет [$^\circ$]
		экспер.	расчет		
Zn	475	—	—	—	—
Ni	500	645	636	—	752
Mn	550	560	572	675	658
Fe	550	575	576	675	653

150 см^{-1}) [8-10]. Влияние статического кристаллического поля прежде всего сказывается на более или менее значительном смещении колебательных уровней и снятии вырождения колебательных состояний свободных ионов. Существенную роль в объяснении этих эффектов играет позиционная симметрия ионов в кристалле.

Предсказываемый на основе теоретико-группового анализа спектр КР внутренних колебаний иона SiF_6^{2-} с позиционной симметрией C_{3i} (D_{3d}) приведен в табл. 2. В области 400 см^{-1} (положение F_{2g} моды свободного

Таблица 2

Корреляционная диаграмма для внутренних колебаний SiF_6^{2-} и $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и наблюдаемые частоты

Свободный ион	Позиционная симметрия и фактор-группа	Частота колебаний, см^{-1} $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$								
		C_{3i}	D_{3d}	Co	Zn	Ni	Ni [$^\circ$]	Mn	Fe	Fe [$^\circ$]
SiF_6^{2-}										
O_h	A_{1g} — A_g — A_{1g}			658	660	661	661	651	652	651
	E_g — E_g — E_g			460 ± 2	461	461	463	462	468	462
	F_{2g} < A_g — A_{1g}			403 ± 2	402	403	400	401	404	405
	E_g — E_g			391 ± 2	391	392	400	395	396	—
$\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$										
	A_g — A_g — A_{1g}			381 ± 3	381	391	—	364	381	380
	E_g — E_g — E_g			—	267 ± 3	306 ± 2	300	276 ± 3	288 ± 3	300
	F_g < A_g — A_{2g}			200 ± 3	205	213	—	187	201	—
	E_g — E_g			210 ± 3	217	225	220	182	183	198

октаэдра) должны наблюдаться две компоненты с симметрией A_g (A_{1g}) и E_g . В этом же интервале частот находится полносимметричное валентное колебание $\text{Me}-\text{O}$ [8-10]. Действительно, как видно из рис. 2, контур широких полос с $Y\bar{Y}$, $Z\bar{Z}$ компонентами тензора КР связан с присутствием в спектре нескольких линий. Результаты обработки экспериментального спектра на ЭВМ, отнесение линий к определенному типу колебаний в сравнении с известными литературными данными приведены в табл. 2.

Свободные вращения ионов SiF_6^{2-} и $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ преобразуются в кристалле в колебания решетки. Согласно теоретико-групповой классификации колебаний [9], вращательные моды активны в КР. Ожидается $2A_g + 2E_g$ моды в кристаллах C_{3i}^2 симметрии и $2E_g$ в D_{3d}^5 . В спектре $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обнаружены все предсказываемые внутренние (табл. 2) и вращательные моды (рис. 3, а, б). Экспериментальные данные для этих соединений в согласии с результатами [8, 9] могут быть интерпретированы в предположении C_{3i}^2 ($z=1$) симметрии упорядоченных кристаллов. Отсутствие трансляционной симметрии кристаллической ре-

шетки, однако, должно приводить к нарушению правил отбора процесса КР и возбуждению колебаний с $k \neq 0$. В этом случае особенности спектра КР отражают однофононную плотность состояний. Неупорядоченность в ближайшем окружении ионов SiF_6^{2-} и $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ проявляется в уширении и асимметричной форме ряда линий спектра КР.

Спектры КР $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отличаются от предсказываемых для кристаллов, описываемых D_{3d} симметрией. В ZZ спектрах как в области внутренних колебаний $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (табл. 2, рис. 2), так и в области решеточных колебаний (рис. 3, *в*, *з*) наблюдаются интенсивные линии, запрещенные правилами отбора КР для указанной симметрии. Появление этих линий может быть связано с тем, что в неупорядоченной фазе некоторые из неактивных мод, в том числе ИК, могут приобретать активность. Поскольку в соединениях с $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Ni}$, также неупорядоченных при $T = 300 \text{ K}$, в низкочастотном спектре не наблюдаются дополнительные линии, такие процессы, по-видимому, слабы. Наблюдение в настоящем эксперименте этих возбуждений в высокотемпературной фазе кристаллов $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ может указывать на более низкую, чем D_{3d} (например, C_{3i}), позиционную симметрию. Однако описание низкочастотного спектра в рамках симметрии C_{3i} также затруднено, поскольку наблюдается большее количество линий.

Другое объяснение может быть предложено на основе результатов рентгеноструктурных исследований [2, 3]. Приведенные в работе [3] оценки показывают, что в кристалле $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ размеры упорядоченных областей (в которых существует характерный для упорядоченной низкотемпературной фазы ближний ориентационный порядок) меняются вдоль оси c от 96 до 230 Å в интервале температур 293—247 К. Найдено, что ниже $T_c \approx 240 \text{ K}$ ($\text{Me} = \text{Fe}$) [2] и $T_c \approx 230 \text{ K}$ ($\text{Me} = \text{Mn}$) [11] симметрия кристаллов понижается до моноклинной C_{2h}^5 ($z = 2$) [2, 4]. Предполагается [8], что ФП в низкотемпературную фазу связан с фононной неустойчивостью на границе зоны Бриллюэна (ЗБ). В таком случае в спектре КР низкотемпературной фазы должны наблюдаться новые линии, поскольку снимается вырождение E_g мод и возникают новые колебательные возбуждения в центре ЗБ ($k = 0$) в силу удвоения объема элементарной ячейки. Таким образом, сложный низкочастотный спектр КР кристаллов, претерпевающих структурные ФП, отражает уже при $T = 300 \text{ K}$ существование ближнего порядка, характерного для низкотемпературной фазы.

Представляют интерес дальнейшие исследования температурного поведения спектров КР кристаллов указанного семейства, которые позволят установить природу линий в неупорядоченной фазе.

В заключение авторы выражают благодарность Б. Я. Сухаревскому и В. П. Дьяконову за предоставленные для настоящих исследований монокристаллы и интерес к работе.

Список литературы

- [1] Ray S., Zalkin A., Templeton D. H. // Acta Cryst. B. 1973. V. 29. P. 2741—2747.
- [2] Jehanno G., Varret F. // Acta Cryst. A. 1975. V. 31. P. 857—858.
- [3] Chevrier G., Hardy A., Jehanno G. // Acta Cryst. A. 1981. V. 37. P. 578—584.
- [4] Kodera E., Torii A., Osaki K., Watanabe T. // J. Phys. Soc. Jap. 1972. V. 32. N 3. P. 863.
- [5] Hamilton W. C. // Acta Cryst. 1962. V. 15. P. 353—360.
- [6] Применение спектров комбинационного рассеяния / Под ред. А. Андерсона. М., 1977. 586 с.
- [7] Nakagawa I., Shimanouchi T. // Spektrochim. Acta. 1964. V. 20. P. 429—439.
- [8] Poulet H., Mathieu J.-P. // Compt. Rend. 1978. V. 286. N 23. P. 331—333.
- [9] Lewis J., Jenkins T. E. // J. Raman Spectroscopy. 1979. V. 8. N 2. P. 111—114.
- [10] Mathieu J.-P. // Compt. Rend. 1950. V. 231. N 18. P. 896—897.
- [11] Tsujikawa I., Couture L. // J. Physique Rad. 1955. V. 16. N 5. P. 430—431.