

05:07

Оптические фононы и симметрия Hg_2F_2

© Ю.Ф. Марков, Е.М. Рогинский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

E-mail: Yu.Markov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 28 апреля 2008 г.

Экспериментально наблюдаются четные оптические фононы в спектрах комбинационного рассеяния света поликристаллов Hg_2F_2 . Из рентгеноструктурного анализа и теоретико-группового рассмотрения установлены симметрия Hg_2F_2 (D_{4h}^{17}) и правила отбора в колебательных спектрах. Полученные результаты обсуждены в сравнении со спектрами изоморфных аналогов Hg_2Hal_2 и интерпретированы.

PACS: 61.05.js, 78.30.-j

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) изоморфны при комнатной температуре и образуют объемно-центрированную тетрагональную решетку D_{4h}^{17} с двумя линейными $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$ молекулами (вдоль оптической оси $C_4(Z)$) в элементарной ячейке [1,2]. Цепочечное строение этих кристаллов приводит к очень сильной анизотропии упругих и оптических свойств. Например, кристаллы Hg_2I_2 имеют рекордно низкую среди твердых тел скорость поперечного (ТА) звука $V_{[110]}^{[110]} = 254 \text{ m/s}$, рекордно высокие двулучепреломление $\Delta n = +1.5$ и коэффициент акусто-оптического взаимодействия ($M_2 = 4284 \cdot 10^{-18}$ CGSU для ТА-волны) [3]. Эти кристаллы используются в технике как основные элементы акустооптических фильтров, акустических линий задержки, поляризаторов, модуляторов, дефлекторов и др.

При охлаждении, при температуре $T_c = 186 \text{ K}$ в кристаллах Hg_2Cl_2 и $T_c = 144 \text{ K}$ в Hg_2Br_2 происходят несобственные сегнетоэластические фазовые переходы из тетрагональной фазы в ромбическую ($D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$), индуцированные конденсацией наиболее медленной, мягкой ТА-ветви в X-точках границы зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы. Переходы сопровождаются при $T \leq T_c$ удвоением элементарной ячейки и возникновением спонтанной деформации [4,5]. Фазовый переход в кри-

сталлах Hg_2I_2 удалось реализовать лишь при высоком гидростатическом давлении ($P_c = 9 \text{ Kbar}$ при $T = 293 \text{ K}$) [6].

Галогениды одновалентной ртути, обладающие очень простой кристаллической структурой и ярко выраженными эффектами фазовых переходов, являются модельными объектами при изучении общих проблем структурных фазовых переходов.

Фторид одновалентной ртути Hg_2F_2 при комнатной температуре, по-видимому, изоморфен вышеупомянутым галогенидам ртути и имеет близкие значения параметров элементарной ячейки и межатомных расстояний к кристаллам других соединений Hg_2Hal_2 [7,8]. Однако мы неоднократно проводили химический синтез и приобретали коммерческую шихту (чистота которой не превышает 95–98%) этого практически неизученного соединения Hg_2F_2 , но все наши попытки были тщетны — ни рентгеновские, ни прецизионные оптические исследования не давали однозначного и объяснимого результата в рамках знаний об этом соединении.

Следует заметить, что структура и симметрия Hg_2F_2 (по материалам некоторых статей и справочников) до настоящего времени является спорной — от кубической, тетрагональной до моноклинной (см., например, [9]). Возможно, что такая неоднозначность связана со сложной фазовой диаграммой и сложным синтезом этого соединения (Hg_2F_2), когда в нем могут присутствовать HgF_2 (фторид 2-валентной ртути), HF , HgO и другие примеси. Очевидно, что под воздействием света или температуры, по аналогии с поведением Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 , может иметь место декомпозиция Hg_2F_2 с образованием $\text{HgF}_2 + \text{Hg}$. При изучении этого соединения по аналогии с другими галогенидами одновалентной ртути (см., например, [4–6]) нельзя забывать и о возможности структурного фазового перехода в нем, индуцированного как температурой, так и давлением.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались при помощи тройного Раман-спектрометра Dilor-Z24 с использованием аргонового и гелий-неонового лазеров с длинами волн излучения $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ и $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, соответственно, мощности которых варьировались от нескольких до десятков mW. Рентгеноструктурные измерения выполнялись на двухкружных дифрактометрах, использовалось K_α излучение медного анода и „ $2\theta-\theta$ “ сканирования. В обеих методиках в качестве образцов использовался порошок Hg_2F_2 с размерами зерен от нескольких микрон до десятков.

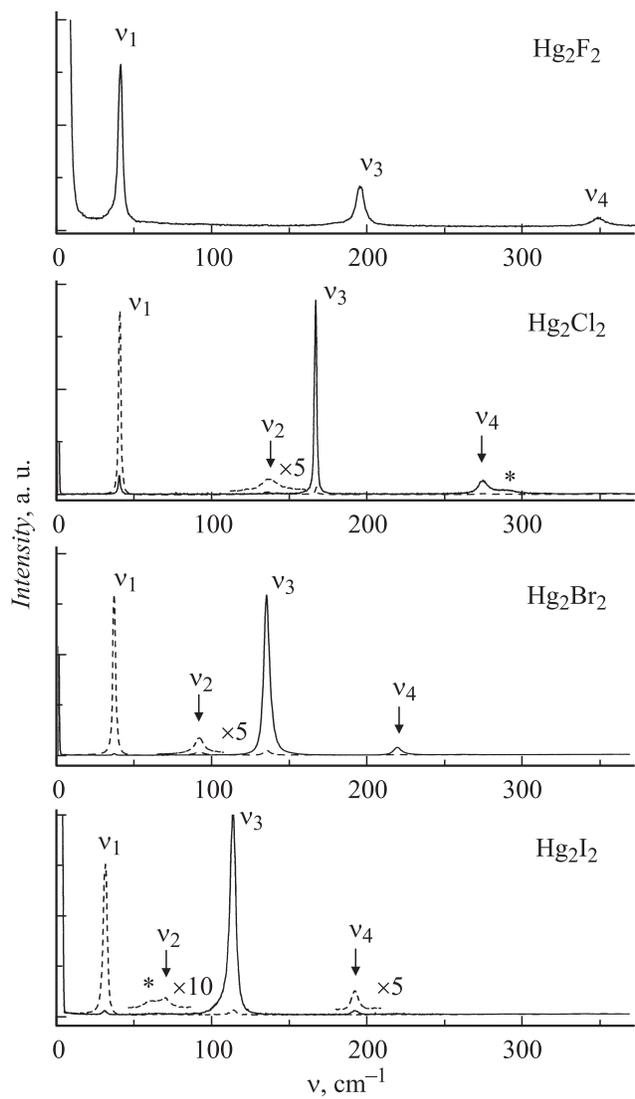


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния поликристалла Hg_2F_2 и монокристаллов Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 и Hg_2I_2 в различных поляризациях $XZ(YZ)$ (штриховые линии) и ZZ (сплошные линии) (линии, обозначенные * соответствуют СКР II-го порядка).

На рис. 1 сверху можно видеть спектр комбинационного рассеяния (СКР) поликристаллических образцов Hg_2F_2 , полученный при комнатной температуре. Здесь же (рис. 1) для сравнения ниже приведены поляризованные СКР ($T = 300\text{ K}$) других изоморфных кристаллов Hg_2Hal_2 . Из поляризационных измерений спектров, теоретико-группового анализа и правил отбора для колебательных спектров, динамических расчетов и т.д., выполненных ранее (см., например, [10,11]), следует однозначная интерпретация СКР кристаллов Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 и Hg_2I_2 . В спектрах наблюдается по две линии ν_1 , ν_2 в поляризации $XZ(YZ)$ (E_g -симметрия) и ν_3 , ν_4 в поляризации ZZ (A_{1g} -симметрия), что полностью согласуется с результатами теоретико-группового рассмотрения, согласно которому в СКР первого порядка этих кристаллов, имеющих при комнатной температуре тетрагональную решетку D_{4h}^{17} и одну формульную единицу (четырёхатомную линейную молекулу $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$) в примитивной ячейке, разрешены четыре колебания: два дважды вырожденных симметрии $E_g(XZ, YZ)$ и два полносимметричных $A_{1g}(XX + YY, ZZ)$ [10,11] (в скобках указаны компоненты поляризуемости, активные в СКР). Следует заметить, что первое колебание симметрии E_g — это либрация — качание линейной молекулы как целого относительно горизонтальной оси X (или Y), обозначенное ν_1 . Второе колебание симметрии E_g — деформационное „зигзагообразное“ (ν_2). Полносимметричные валентные колебания A_{1g} соответствуют главным образом смещениям $\text{Hg}-\text{Hg}$ (ν_3) и $\text{Hal}-\text{Hg}$ (ν_4).

В случае поликристаллов Hg_2F_2 , использованных в настоящей работе, необходимо было выполнить предварительные рентгеноструктурные измерения. На рис. 2 приведены экспериментальная (из „ $2\theta-\theta$ “ сканирования) и теоретическая дифрактограммы при комнатной температуре. Последняя построена с использованием расчетной программы „Powderwin“ для тетрагональной решетки $\text{Hg}_2\text{F}_2(D_{4h}^{17})$ с параметрами, взятыми из работ [7,8]. Видно полное соответствие всех брэгговских рефлексов в теоретической и экспериментальной кривых, хотя и имеются несколько лишних малоинтенсивных максимумов в эксперименте, что можно связать с недостаточной чистотой исходной шихты.

Таким образом, в исследованных нами образцах сохраняется тетрагональная решетка, аналогичная другим галогенидам одновалентной ртути. Следовательно, правила отбора для колебательных спектров кристаллов Hg_2F_2 должны быть такими же, как и в случае исходных кристаллов Hg_2Hal_2 , т.е. в спектре должны наблюдаться 4 линии в соответ-

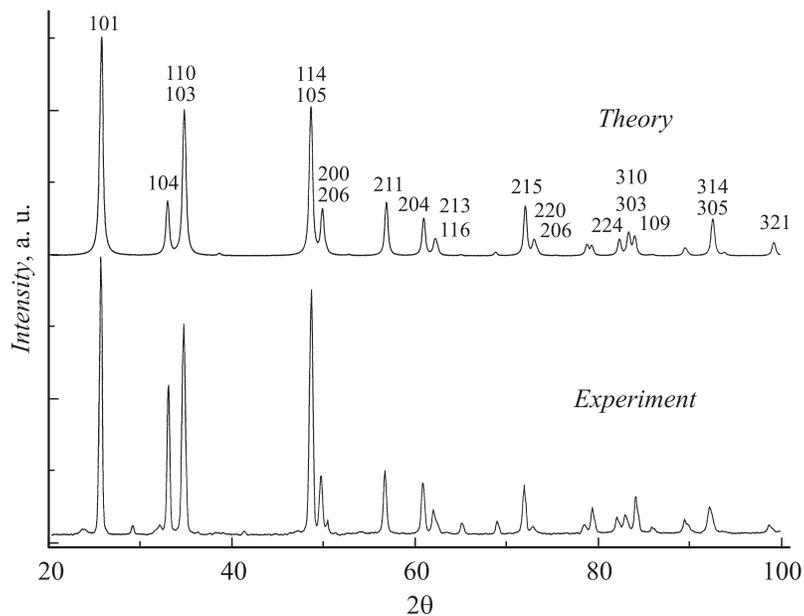


Рис. 2. Теоретические и экспериментальные („ $2\theta-\theta$ “ сканирование) дифрактограммы использованных в работе порошков Hg_2F_2 .

ствующих поляризациях. Естественно, поляризационные исследования поликристаллического Hg_2F_2 не проводились, так как такие измерения порошкообразных образцов не несут строгой информации. В спектрах Hg_2F_2 были экспериментально обнаружены лишь 3 линии, а именно: $\nu_1 = 41(4) \text{ cm}^{-1}$ — либрация симметрии E_g , $\nu_3 = 196(6) \text{ cm}^{-1}$ — валентное колебание A_{1g} , соответствующее главным образом смещениям $\text{Hg}-\text{Hg}$, и $\nu_4 = 350(9) \text{ cm}^{-1}$ — валентное колебание A_{1g} , соответствующее смещениям $\text{F}-\text{Hg}$. Заметим, что в скобках приведены полуширины линий спектра. Дважды вырожденное деформационное колебание ν_2 симметрии E_g , имеющее в спектрах изоморфных аналогов Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 и Hg_2I_2 наименьшие интенсивности, уверенно наблюдать не удалось.

Выполненные предварительные динамические расчеты частот и интенсивностей колебаний в Hg_2F_2 показали, что интенсивность этого

Частоты нормальных колебаний и полуширина линий спектра (в скобках)

Химическая формула	Частоты колебаний, cm^{-1}			
	$\nu_1(E_g)$	$\nu_2(E_g)$	$\nu_3(A_{1g})$	$\nu_4(A_{1g})$
Hg_2F_2	41(4)	117(15)	196(6)	350(9)
Hg_2Cl_2	40(2)	137(12)	167(2)	275(9)
Hg_2Br_2	35(2)	91(8)	135(4)	221(8)
Hg_2I_2	30(3)	74(10)	113(4)	192(5)

колебания должна быть на несколько порядков меньше, чем интенсивность остальных линий спектра, что, по-видимому, связано с аномально маленькими зарядом и радиусом ионов фтора, приводящими к очень малому изменению поляризуемости при этих колебаниях. Однако, при дальнейшем тщательном поиске новых линий в спектре, в интервале частот между сильными линиями ν_1 и ν_3 , где и должна находиться линия ν_2 , была обнаружена очень малоинтенсивная линия с частотой 117 cm^{-1} и значительной полушириной.

На рис. 1 видна удовлетворительная корреляция всех линий спектра (кроме ν_2) для вышеупомянутых четырех соединений. Имеется хорошее соответствие как частот, так и интегральных интенсивностей, но полуширины линий в спектре Hg_2F_2 заметно больше, чем в случае других изоморфных соединений, что можно объяснить неоднородным уширением, связанным со значительной дефектностью порошкообразных образцов по сравнению с монокристаллами. Для лучшего восприятия вышесказанного основные характеристики линий спектра всех четырех соединений приведены в таблице. Из рис. 1 и таблицы видно, что самая низкочастотная линия, соответствующая либрационному колебанию ν_1 — качанию линейной молекулы как целого, имеет минимальную полуширину и большую интенсивность. Либрация, которую в некотором приближении можно рассматривать как заторможенный ротатор, обычно имеет большую интенсивность, связанную с большой амплитудой колебаний, приводящей к сильному изменению поляризуемости. Частоты этих колебаний возрастают в ряду соединений Hg_2I_2 — Hg_2Br_2 — Hg_2Cl_2 — Hg_2F_2 и равны соответственно 30—35—40—41 cm^{-1} . Рост частот и должен был иметь место в связи с уменьшением момента инерции молекулы Hg_2Hal_2 , вызванным

понижением массы галогена в этой последовательности соединений, да и пренебрегать изменением силовых констант в этом ряду соединений также нельзя.

Колебание $\nu_2(E_g)$ — деформационное „зигзагообразное“ имеет во всем ряду изоморфных соединений Hg_2Hal_2 минимальную интенсивность и максимальную полуширину, связанную с большим ангармонизмом этих колебаний (см. таблицу). Возможно, что на аномальное уменьшение интенсивности этого колебания в Hg_2F_2 влияет (кроме вышесказанного) также аномально малая величина постоянной решетки в базисе, равная $a = 3.66 \text{ \AA}$ [7,8], блокирующая амплитуду этих колебаний.

Валентное колебание $\nu_3(A_{1g}) = 196 \text{ cm}^{-1}$, соответствующее главным образом смещениям $\text{Hg}-\text{Hg}$ (отметим, что в это колебание вносят также небольшой вклад смещения $\text{Hal}-\text{Hg}$), во всех галогенидах одновалентной ртути является характеристичным по интенсивности, но не по частоте, так как в ряду $\text{Hg}_2\text{I}_2-\text{Hg}_2\text{Br}_2-\text{Hg}_2\text{Cl}_2-\text{Hg}_2\text{F}_2$ заметно уменьшаются расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ [1,2,7,8] и соответственно увеличиваются силовые постоянные, приводящие к увеличению частоты колебаний ν_3 . Заметим также, что энергия связи $\text{Hg}-\text{Hg}$, например, в соединениях Hg_2F_2 равна 10 kcal/mol , а в Hg_2Cl_2 лишь 8 kcal/mol , что подтверждает наши предыдущие рассуждения.

Величина частоты валентного колебания $\text{Hal}-\text{Hg}-\nu_4(A_{1g})$ в Hg_2F_2 аномально высока и составляет 350 cm^{-1} , но ввиду того, что частоты валентных колебаний $\text{Hal}-\text{Hg}-\nu_4(A_{1g})$ очень сильно увеличиваются от соединения к соединению в этом ряду, что главным образом связано с уменьшением приведенной массы $\mu = m_{\text{Hal}} \cdot m_{\text{Hg}} / (m_{\text{Hal}} + m_{\text{Hg}})$ при „движении“ от тяжелого йода (Hg_2I_2) к легкому фтору (Hg_2F_2), вполне объяснима в этом подходе.

Обратимся к работе [9], в которой ранее изучались Раман-спектры, якобы, этих соединений (Hg_2F_2). При выполнении этой работы в течение длительного времени и при достаточно высокой температуре (что могло вызвать термодеконпозицию) выращивались в отпаянной ампуле микрокристаллы из исходной шихты Hg_2F_2 . В результате в ампуле выросли кристаллы двух типов (по цвету и по симметрии), причем, как считает автор, одни Hg_2F_2 , а другие — не известно какие? Возможно, последние являются продуктами распада Hg_2F_2 . Кроме этого, спектры и рентгенограммы, которые получил автор, не соответствуют тетрагональной симметрии D_{4h}^{17} этих кристаллов и, есте-

ственно, не имеют никакого отношения к кристаллам истинного фторида одновалентной ртути Hg_2F_2 . Привлечение же автором работы [9] к объяснению полученного им сложного спектра комбинационного рассеяния структурного фазового перехода, аналогичного переходам в других галогенидах одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($Hal = Cl, Br, I$) (см., например, [4,5]), совершенно не обоснованно, так как не имеет никакого экспериментального подтверждения.

Итак, из выполненных нами исследований следует вывод, что изученное соединение Hg_2F_2 при комнатной температуре имеет тетрагональную симметрию, с учетом которой, а также результатов теоретико-группового рассмотрения, правил отбора для колебательных спектров и сравнения со спектрами изоморфных аналогов Hg_2Hal_2 , полученные спектры удалось полностью интерпретировать.

В заключение авторы выражают благодарности А.А. Каплянскому за обсуждение полученных результатов и программам РФФИ (грант № 05-08-33431), президиума РАН (П-03), ОФН РАН и субсидии молодым ученым, молодым кандидатам наук и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга (грант № 112-мкн) за финансовую поддержку настоящей работы.

Список литературы

- [1] *Havighurst R.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1926. V. 48. P. 2113.
- [2] *Mark H., Steinbach J.* // Z. Krystallogr. 1926. V. 64. P. 79.
- [3] Proc. II Int. Symposium on Univalent Mercury Halides Trutnov, ČSSR, 1989. P. 1–265.
- [4] *Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф.* // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. № 4. С. 1429.
- [5] *Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Барта Ч.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. В. 8. С. 1641.
- [6] *Барта Ч., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Мирвицкий В.Ю.* // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 8. С. 2500.
- [7] *Ebert F., Woitinel H.* // Z. Anorg. Chem. 1933. V. 210. P. 269.
- [8] *Grednic D., Djordjevic C.* // J. Chem. Soc. 1956. V. 6. P. 1316.
- [9] *Emura S.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 7877.
- [10] *Барта Ч., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф.* // ФТТ. 1973. Т. 15. С. 2835.
- [11] *Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Марков Ю.Ф.* // Опт. и спектр. 1974. Т. 37. С. 95.