

# Спектроскопия индуцированного давлением виртуального фазового перехода в кристаллах $\text{Hg}_2\text{I}_2$

© Ю.Ф. Марков<sup>1</sup>, В.Ю. Миговицкий<sup>2</sup>, Е.М. Рогинский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Молдова

E-mail: yu.markov@mail.ioffe.ru

В широком интервале гидростатических давлений изучены спектры комбинационного рассеяния виртуальных сегнетоэластиков — кристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ . Получены линейные барические зависимости частот фононов ( $P < P_c$ ), а в точке фазового перехода  $P_c = 9 \text{ Kbar}$  обнаружены скачки и изломы в этих зависимостях. Определены и обсуждены параметры констант Грюнаизена. В спектрах сегнетоэластической фазы ( $P > P_c$ ) в различных поляризациях обнаружено возгорание акустических колебаний из  $X$ -точки границы зоны Бриллюэна: поперечных ( $\text{TA}_1$  и  $\text{TA}_2$ ) и продольного ( $\text{LA}$ ). На основе анализа экспериментальных результатов выполнена интерпретация спектров сегнетоэластической фазы и предложена модель фазового перехода в этих кристаллах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-00930.

## 1. Введение

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) при комнатной температуре имеют очень простую структуру, состоящую из параллельных оптической оси  $C_4(Z)$  цепочек линейных молекул  $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$ , слабо связанных друг с другом и образующих объемноцентрированную тетрагональную решетку  $D_{4h}^{17}$  с двумя молекулами в элементарной ячейке [1]. Цепочечное строение этих кристаллов приводит к очень сильной анизотропии их физических свойств, в том числе упругих, оптических и др. Эти кристаллы демонстрируют уникальные физические свойства. Например, они имеют рекордно низкие среди твердых тел скорости поперечного ( $\text{TA}$ ) звука  $V_{[110]}^{[110]} = 347$  ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) и  $253 \text{ m/s}$  ( $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ), рекордно высокие двулучепреломление  $\Delta n = +0.66$  ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ),  $+1.48$  ( $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ) и акустооптическое взаимодействие  $M_2 = 640 \cdot 10^{-15} \text{ s}^3/\text{kg}$  для  $\text{TA}$ -волны ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) и  $4284 \cdot 10^{-15} \text{ s}^3/\text{kg}$  ( $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ) [2].

Указанные уникальные свойства позволяют успешно использовать эти кристаллы в технике в качестве основных элементов поляризаторов, акустических линий задержки, акустооптических фильтров, модуляторов, дефлекторов и др.

Значительный интерес к этому семейству изоморфных кристаллов связан также с тем, что они являются модельными кристаллическими системами при исследовании общих проблем структурных фазовых переходов (ФП). При охлаждении до  $T_c = 186$  ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) и  $144 \text{ K}$  ( $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ) эти кристаллы испытывают несобственные сегнетоэластические ФП  $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$  из тетрагональной фазы в ромбическую. ФП индуцированы конденсацией наиболее „медленной“, наиболее низкочастотной  $\text{TA}$ -ветви в  $X$ -точке границы зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы и сопровождаются при  $T \leq T_c$  удвоением элементарной ячейки,  $X \rightarrow \Gamma$ -„перебросом“ в ЗБ, возникно-

вением спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [3,4].

Однако в изоморфном  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  ФП при атмосферном давлении не происходит даже при охлаждении до очень низких температур, вплоть до  $1.5 \text{ K}$ , но в рамановских спектрах наблюдается смягчение одного из малоинтенсивных низкочастотных колебаний [5,6]. По аналогии с похожими эффектами в изоморфных кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  предполагалось, что это колебание является обертоном мягкой  $\text{TA}$ -моды с границы ЗБ ( $X$ -точка). При атмосферном давлении кристаллы  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  являются виртуальными сегнетоэластиками ( $T_c \approx -20 \text{ K}$ ). ФП в этих кристаллах удалось реализовать лишь при высоком гидростатическом давлении  $9 \text{ kbar}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ) [7,8].

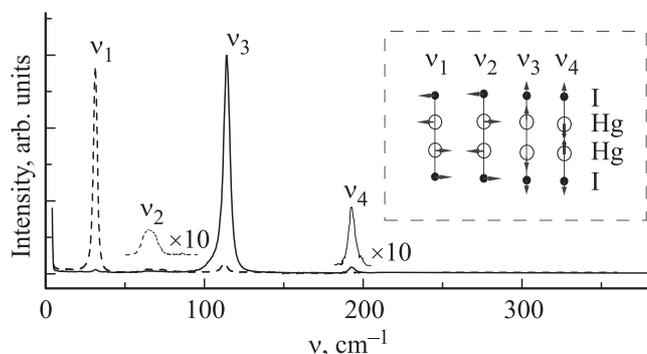
## 2. Эксперимент

Оптические измерения кристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  выполнялись на тройном рамановском спектрометре DILOR-Z24 с использованием гелий-неонового лазера небольшой мощности от нескольких до десятков милливатт. Кристаллы раскалывались по плоскостям спайности  $\{110\}$  и разрезались по плоскостям  $\{001\}$ , а затем образцы для измерений шлифовались и полировались. Изучаемые образцы размером  $\sim 5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$  помещались в автономную оптическую камеру высокого гидростатического давления, позволяющую проводить поляризационные оптические исследования при давлениях от нуля до  $15 \text{ kbar}$  [9]. Давление в камере измерялось при помощи манганинового датчика с точностью не хуже  $0.03 \text{ kbar}$ .

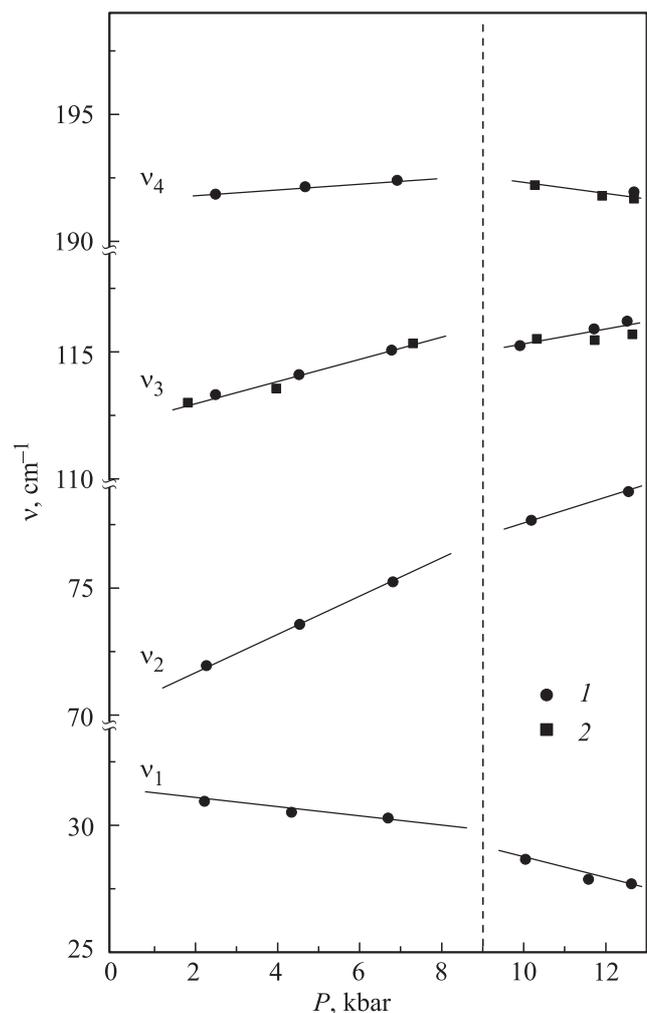
## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры комбинационного рассеяния (КР) изучаемых монокристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  при комнат-

ной температуре и нормальном атмосферном давлении. В спектрах наблюдается по две линии  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  в поляризации  $XZ(YZ)$  ( $E_g$ -симметрия) и  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  в поляризации  $ZZ$  ( $A_{1g}$ -симметрия), что согласуется с результатами



**Рис. 1.** Рамановские спектры в кристаллах  $Hg_2I_2$  и нормальные координаты фононов (на вставке). Поляризации:  $XZ$  ( $YZ$ ) — штриховые линии,  $ZZ$  — сплошные линии.



**Рис. 2.** Барические зависимости поведения частот фононов в кристаллах  $Hg_2I_2$ . Сплошные прямые линии — визуализация эксперимента; поляризации: 1 —  $XZ$ , 2 —  $XX$ .

Барические коэффициенты частот фононов

Частоты фононов, $cm^{-1}$ (при нормальном атмосферном давлении)	Симметрия колебаний ( $P < P_c$ )	Барический коэффициент частоты $\Delta\nu_i/\nu_i P \cdot 10^3, kbar^{-1}$	
$\nu_1 = 31$	$E_g$	-4.8	-12
$\nu_2 = 73$	$E_g$	10.0	6.4
$\nu_3 = 113$	$A_{1g}$	3.8	2.4
$\nu_4 = 192$	$A_{1g}$	0.6	-1.2

теоретико-группового рассмотрения, согласно которому в спектрах КР первого порядка этих кристаллов, имеющих при комнатной температуре тетрагональную решетку  $D_{4h}^{17}$  и одну формульную единицу (четырёхатомную линейную молекулу  $Hal-Hg-Hg-Hal$ ) в примитивной ячейке, разрешены четыре колебания: два дважды вырожденных симметрии  $E_g$  ( $XZ$ ,  $YZ$ ) и два полносимметричных  $A_{1g}$  ( $XX + YY$ ,  $ZZ$ ) (в скобках указаны компоненты поляризуемости, активные в спектре КР). Собственные векторы этих колебаний приведены также на рис. 1 (см. вставку). Следует заметить, что первое колебание симметрии  $E_g$  — это либрация, качание линейной молекулы как целого относительно горизонтальной оси  $X$  (или  $Y$ ), обозначенное  $\nu_1$ . Второе колебание симметрии  $E_g$  — деформационное „зигзагообразное“ ( $\nu_2$ ). Полносимметричные валентные колебания  $A_{1g}$  соответствуют главным образом смещениям  $Hg-Hg$  ( $\nu_3$ ) и  $Hal-Hg$  ( $\nu_4$ ).

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости фундаментальных колебаний  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  от гидростатического давления также при комнатной температуре. Видно, что барические зависимости этих фононов могут быть экстраполированы прямыми линиями в области давлений вплоть до критического  $P_c = 9 kbar$  (вертикальная штриховая линия соответствует давлению фазового перехода). При  $P \geq P_c$  изменяется наклон зависимостей, а в случае колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_3$  имеют место небольшие скачки частот этих фононов. Указанные эффекты убедительно демонстрируют наличие фазового перехода в этих кристаллах и его „первородность“, хотя и достаточно слабую. В пользу такой интерпретации свидетельствуют и неоднократные факты разрушения качественных монокристаллов  $Hg_2I_2$  при прохождении „по давлению“ через точку фазового перехода  $P_c$ , что обычно может происходить в случае фазовых переходов первого рода.

Барические зависимости частот  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  демонстрируют положительные значения параметров Грюнайна (см. также таблицу), что обычно имеет место в большинстве кристаллов. Внутримолекулярные валентные колебания  $Hg-Hg$  ( $\nu_3$ ) и колебания  $I-Hg$  ( $\nu_4$ ) со смещениями атомов (ионов) вдоль оптической оси  $Z$  испытывают очень небольшие деформации длин связей, параллельных  $Z$ -оси, при приложении гидростатического давления. Этот вывод подтверждает-

ся минимальным значением модуля упругой податливости  $S_{33} = 1.564 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$  и соответственно аномально большим значением модуля упругости  $C_{33} = 104.11 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$  [10].

В случае деформационного колебания  $\nu_2$ , когда смещения колеблющихся атомов (ионов) происходят главным образом в базисной плоскости (рис. 1), влияние гидростатического давления на частоты зависит в значительной степени от величин соответствующих модулей в базисной плоскости: податливости (например,  $S_{11} = 54.06 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ ) и упругости ( $C_{11} = 14.26 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ ), значения модулей податливости в базисной плоскости значительно выше, чем соответствующие значения по оси  $[Z]$  [10]. В результате в этом случае (колебание  $\nu_2$ ) и реализуется большая деформация, приводящая к более значительному увеличению силовых констант, чем в случае колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_4$ , и к более сильной зависимости частоты  $\nu_2$  от давления.

Совсем другим является барическое поведение либрационного колебания  $\nu_1$ : параметр Грюнайзена в этом случае принимает отрицательные значения — довольно редкое явление в кристаллах. Макроскопическое объяснение этого эффекта неочевидно, но можно попытаться связать такое аномальное поведение с конкуренцией силовых констант (притяжение —  $\text{I}-\text{Hg}$  — и отталкивание —  $\text{Hg}-\text{Hg}$  или  $\text{I}-\text{I}$ ), ответственных за взаимодействие с соседними (по пространственной диагонали) молекулами [11]. Наши предварительные расчеты в рамках теории функционала плотности с использованием эмпирических поправок [12], учитывающих дальнедействующее парное взаимодействие вида  $C_6R^{-6}$ , также показали сходное с описанным выше барическое поведение фонона  $\nu_1$  в центре ЗБ.

Здесь следует напомнить о барическом поведении частот фононов в сегнетоэластической фазе ( $P > P_c$ ). Как указывалось ранее, частоты  $\nu_1$  и  $\nu_3$  в точке перехода ( $P = P_c$ ) испытывают небольшие скачки, а их наклон немного изменяется. Следовательно, при фазовом переходе параметры Грюнайзена немного изменяются (см. таблицу), что естественно, так как понижается симметрия кристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , изменяются силовые константы, значительно меняются межмолекулярные расстояния и лишь немного внутримолекулярные.

Предполагается, что, как и в случае кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , в результате фазового перехода линейные молекулы  $\text{I}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{I}$  испытывают небольшой „трапециевидный“ изгиб, что в принципе может переключить знак параметра Грюнайзена (например, в случае  $\nu_4$ ) с положительного на отрицательный. Возникновение изгиба молекул деформирует главным образом связь  $\text{I}-\text{Hg}$ , ответственную за колебание  $\nu_4$ . Возникшая асимметрия молекул при  $P > P_c$  вызывает заметное изменение силовых констант и их соотношения, что может приводить к другой (отрицательной) барической зависимости в случае колебаний  $\nu_4$ .

Ранее на основе известных частот фононов в центре (см., например, [11]) и на границе ЗБ ( $X$ -точка) кри-

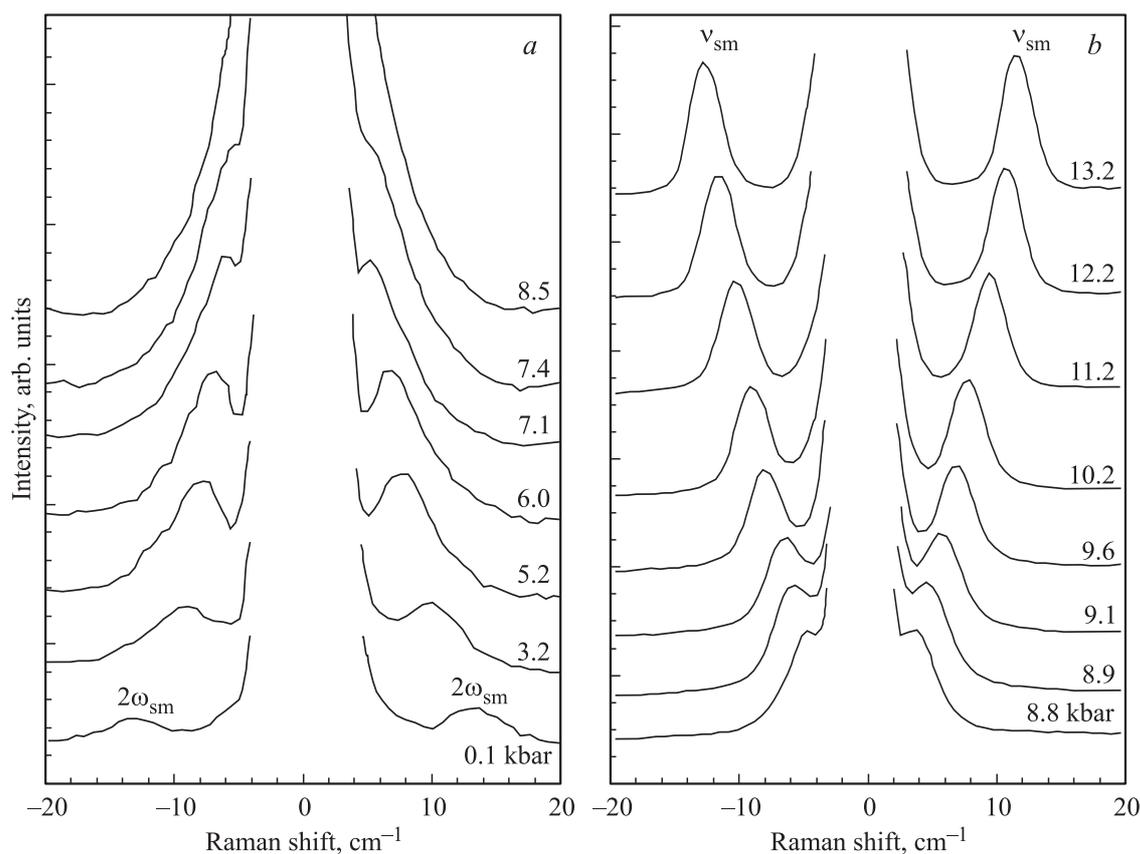
сталлов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  были вычислены дисперсионные зависимости частот акустических и оптических фононов от волнового вектора, а также изучено влияние давления на частоты и дисперсию этих фононов, в том числе мягких.

Для решения этой проблемы была разработана и использована так называемая гибридная модель, являющаяся комбинацией моделей валентно-силового поля (VFF) и модели жестких ионов (RIM). В данной гибридной модели внутри молекулы  $\text{I}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{I}$ , где связи ионно-ковалентные, используется модель VFF, а между молекулами взаимодействие смешанное, и используется уже суперпозиция потенциалов из моделей VFF и RIM.

В рамках этой модели с помощью программы LADY [13] были вычислены и построены дисперсионные кривые в двух высокосимметричных направлениях и получены параметры потенциала, причем удалось получить хорошее согласие результатов модельных расчетов с известными экспериментальными значениями частот фононов как в центре ( $\Gamma$ -точка), так и на границе ЗБ ( $X$ -точка), включая LO-TO-расщепление нечетных оптических фононов. Самый „медленный“ акустический фонон ( $\text{TA}_1$ ) является самым низкочастотным и на границе ЗБ ( $X$ -точка) и, как показано далее, проявляет мягкомодовое поведение.

Был также выполнен теоретический анализ влияния гидростатического давления на динамику решетки кристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , в том числе на частоты акустических и оптических фононов и их дисперсию в этих кристаллах. При возрастании давления было обнаружено сильное смягчение наиболее медленной акустической  $\text{TA}_1$ -ветви (мягкой моды) в  $X$ -точке границы ЗБ, коррелирующее с температурным поведением обертона этой мягкой моды [5,6].

В результате этого теоретического рассмотрения можно уже обратиться к эксперименту. На рис. 3, *a* приведены низкочастотные спектры КР монокристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  при различных гидростатических давлениях ( $P < P_c$ ). В спектрах наблюдается обертон мягкой  $\text{TA}$ -ветви  $2\omega_{\text{sm}}$  в  $X$ -точке ЗБ, который разрешен в поляризациях  $\text{XX}$ ,  $\text{YY}$ ,  $\text{ZZ}$  и  $\text{XY}$ . Так как мягкая  $\text{TA}$ -ветвь имеет в  $X$ -точке ЗБ симметрию  $B_{3u}$ , симметрия группы волнового вектора в этой точке  $D_{2h}$  и, следовательно, правила отбора для обертона  $\text{TA}$ -ветви в  $X$ -точке ЗБ имеют следующий вид:  $B_{3u} \cdot B_{3u} = A_g (\text{XX}, \text{YY}, \text{ZZ}) + B_{2g} (\text{XY})$ . При повышении давления (см. рис. 3, *a*) наблюдаются сильный сдвиг максимума  $2\omega_{\text{sm}}$  в сторону меньших частот с 13 до  $6 \text{ cm}^{-1}$  ( $P \approx 7.5 \text{ kbar}$ ) и немонотонное изменение интенсивности (аномальное возрастание интенсивности при малых давлениях  $P \rightarrow P_c$  связано с увеличением прозрачности образца), обусловленное коротковолновым сдвигом края поглощения в красной области спектра при возрастании давления. При дальнейшем увеличении давления слабая линия  $2\omega_{\text{sm}}$  в спектре приближается к интенсивному максимуму рэлеевского рассеяния и „сливается“ с ним, из-за чего проследить поведение обертона мягкой моды вплоть до давления ФП  $P_c$  не удается.



**Рис. 3.** Спектры мягких мод (обертон  $2\omega_{sm}$  и основного тона  $\nu_{sm}$ ) при различных давлениях в пара- (a) и сегнетофазе (b) кристаллов  $Hg_2I_2$ .

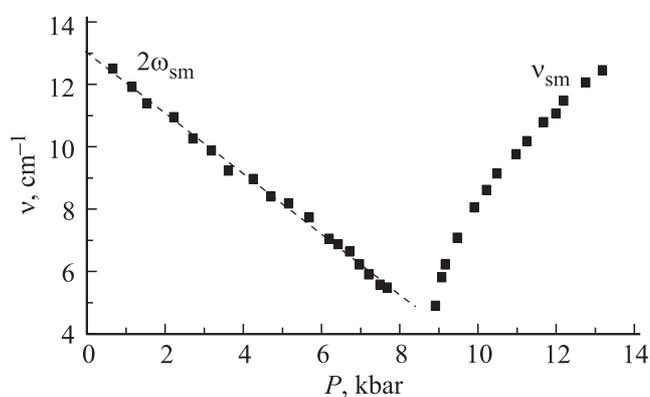
На рис. 3, b приведены спектры КР первого порядка возгорающей при ФП мягкой моды  $\nu_{sm}$ , проявление которой индуцировано удвоением элементарной ячейки и  $X \rightarrow \Gamma$ -„переворотом“ в ЗБ. Указанная мягкая мода — это уже оптическое колебание симметрии  $A_g$  ( $XX$ ,  $YY$ ,  $ZZ$ ), соответствующее практически тем же самым, что и в парафазе ( $X$ -точка ЗБ), противофазным смещениям в соседних плоскостях  $\{110\}$ , но уже изогнутых неконгруэнтных трапециевидных молекул  $I-Hg-Hg-I$ . Видно, что при повышении давления ( $P > P_c$ ) имеет место возрастание частоты и интенсивности фундаментального тона мягкой моды. Линия  $\nu_{sm}$  имеет малую полуширину (т.е. малое затухание) и наибольшую интенсивность в полносимметричных компонентах ( $XX$  и  $YY$ ), сравнимую с интенсивностью фундаментальных колебаний парафазы этих кристаллов.

На рис. 4 приведены барические (изотермические) зависимости частот мягких мод как в парафазе (обертон  $2\omega_{sm}$ ), так и в сегнетофазе (фундаментальный тон  $\nu_{sm}$ ), полученных моделированием экспериментальных спектров. В парафазе во всем интервале давлений имеет место линейная барическая зависимость частоты обертонной мягкой моды  $2\omega_{sm}$ .

На рис. 4 справа показана зависимость частоты фундаментального тона мягкой моды ( $\Gamma$ -точка ЗБ сегнетофазы) от давления ( $P > P_c$ ), которая близка к кубической

и в первом приближении может быть описана степенным законом  $\nu_{sm} \sim (P^*)^\beta$  (где  $P^* = (P - P_c)/P_c$  — приведенное давление) с показателем степени  $\beta = 1/3$ . Однако для строгого определения критического индекса  $\beta$  зависимость  $\nu_{sm}(P^*)$  была построена в двойном логарифмическом масштабе.

Оказалось, что критический индекс  $\beta$  в сегнетофазе изменяет свою величину от 0.35 до 0.28, т.е. экспериментальная кривая не может быть удовлетворительно

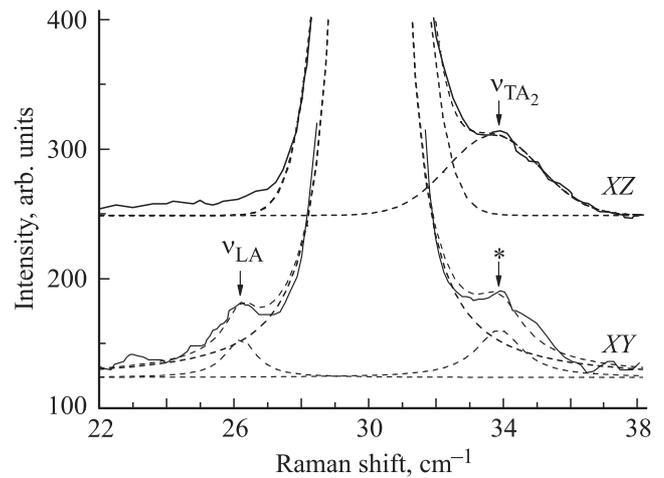


**Рис. 4.** Барические зависимости обертон  $2\omega_{sm}$  и основного тона  $\nu_{sm}$  мягких мод в кристаллах  $Hg_2I_2$ .

описана во всем интервале использованных в работе давлений при  $P \gtrsim P_c$  (8.7–13 kbar) упомянутой выше степенной зависимостью (1/3). Здесь следует напомнить, что для фазового перехода второго рода, описываемого в рамках феноменологической теории Ландау, критический индекс должен быть равен 1/2. Для аппроксимации этой кривой  $\nu_{sm}(P)$  необходимо было в разложении термодинамического потенциала по степеням малого параметра порядка (см., например, [3,4]) использовать степени выше четвертой, хотя бы шестую. Тогда экспериментальная кривая  $\nu_{sm}(P)$  будет описываться полиномом, состоящим из слагаемых типа  $(P - P_c)^{1/2}$  и  $(P - P_c)^{1/4}$ , и в первом приближении можно получить критический индекс, близкий к 1/3, значение которого будет зависеть от  $P$ . Вообще говоря, это случай ФП, близкого к трикритической точке, который ранее был успешно подтвержден в случае ФП, индуцированных температурой в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  [3,4].

Совсем другое поведение частоты мягкой моды имеет место в парафазе ( $X$ -точка ЗБ), когда в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  наблюдается уникальная линейная барическая зависимость. Такое поведение мягкой моды с учетом линейной зависимости  $T_c(P_c)$  [6] (линейной фазовой диаграммы) трудно воспринимается в рамках теории Ландау ФП второго рода. В этом случае должна была бы наблюдаться квадратичная зависимость частоты мягкой моды от давления  $\omega_{sm}^2 \sim (P_c - P)$  или от температуры  $\omega_{sm}^2 \sim (T - T_c)$ . Последняя зависимость имеет место в случае кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  [3,4]. Возможно, ФП в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  происходит также вблизи трикритической точки, но является „слабопервородным“, хотя и достаточно сильным для того, чтобы теория Ландау была неприменима, в отличие от кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , где ФП происходит непосредственно в трикритической точке и вблизи нее (со стороны ФП второго рода) соответственно. Нельзя не учитывать здесь также, что это случай виртуального ФП ( $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ), индуцированного высоким гидростатическим давлением.

При изучении фазовых переходов в изоморфных кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  наблюдались новые линии (фононы) в рамановских спектрах сегнетоэластической фазы ( $T < T_c$  или  $P > P_c$ ), индуцированные фазовым переходом, удвоением элементарной ячейки и  $X \rightarrow \Gamma$ -„переворотом“ в ЗБ [4]. В этих экспериментах наблюдалось возгорание всех нечетных фононов, главным образом акустических колебаний  $\text{TA}_1$ ,  $\text{TA}_2$  и  $\text{LA}$ . Эти фононы „возгорали“ в определенных областях спектра и соответствующих поляризациях. Неприводимые представления и соответствующие им поляризации возгорающих фононов определялись перемножением неприводимых представлений мягкой моды и представлений других интересующих нас фононов в  $X$ -точке границы ЗБ. Поскольку мягкая мода на границе ЗБ ( $X$ -точка) имеет симметрию  $B_{3u}$ , мы имеем следующие результаты:  $\text{TA}_1$  (мягкая мода) —  $B_{3u} \cdot B_{3u} = A_g$  ( $XX$ ,  $YY$ ,  $ZZ$ ),  $\text{TA}_2$  —  $B_{3u} \cdot B_{1u} = B_{2g}$  ( $ZX$ ,  $XZ$ ),  $\text{LA}$  —  $B_{3u} \cdot B_{2u} = B_{1g}$  ( $XY$ ) (в скобках указаны поляризации, в которых разрешено



**Рис. 5.** Типичные спектры „возгорающих“ акустических фононов  $\text{TA}_2$  и  $\text{LA}$  ( $P = 10$  kbar и  $T = 155$  K), индуцированных фазовым переходом в  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ . Штриховые линии — результат компьютерного моделирования эксперимента; звездочка —  $\text{TA}_2$ -фонон в запрещенной поляризации, проявление которого связано с деполяризацией света на толстых сапфировых окнах барической камеры.

проявление возгорающих в спектре сегнетоэластической фазы „бывших“ акустических фононов). Все эти правила отбора и реализовались в рамановских спектрах кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  при  $T < T_c$ .

Поскольку кристаллы  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  изоморфны кристаллам  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , все рассмотренные выше теоретико-групповые и симметричные подходы были использованы при изучении возгорания нечетных, главным образом акустических, колебаний с границы ЗБ парафазы кристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ . Как показано выше, при высоких гидростатических давлениях в этих кристаллах наблюдалось возгорание фундаментального тона мягкой моды ( $\text{TA}_1$ ) в поляризациях  $XX$ ,  $YY$  и  $XY$  в спектрах первого порядка, индуцированное фазовым переходом и  $X \rightarrow \Gamma$ -„схлопыванием“ ЗБ.

Естественно было попытаться обнаружить  $\text{TA}_2$ -фонон в разрешенных геометриях эксперимента и в соответствующих поляризациях, что и было сделано нами. Поскольку ранее мы изучили зависимость  $T_c(P_c)$  [6], можно было попытаться, двигаясь по диаграмме состояний в зоне существования сегнетоэластической фазы  $P(T) > P_c(T_c)$ , создать наилучшие условия для проявления и обнаружения  $\text{TA}_2$ -фонона. Этот фонон и был обнаружен в рамановских спектрах лишь в сегнетоэластической фазе в поляризации  $ZX$  ( $XZ$ ) (рис. 5).

Наиболее сложной задачей являлось обнаружение в спектрах сегнетоэластической фазы проявления продольного акустического фонона  $\text{LA}$ , который должен быть разрешен в спектре лишь в геометрии  $XY$ . Эту задачу, несмотря на малую интенсивность этого возгорающего фонона, удалось решить, но лишь в диапазоне определенных температур и давлений и, естественно, в области существования сегнетоэластической фазы (рис. 5).

## 4. Заключение

В настоящей работе в широком интервале гидростатических давлений были получены и изучены спектры комбинационного рассеяния кристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , согласующиеся с результатами теоретико-группового рассмотрения. Получены линейные барические зависимости частот фононов ( $P < P_c$ ), а в точке фазового перехода  $P_c = 9$  kbar обнаружены скачки и изломы в этих зависимостях. Вычислены параметры Грюнайзена. В спектрах сегнетоэластической фазы ( $P > P_c$ ) в различных поляризациях обнаружено возгорание новых линий из X-точки границы ЗБ, в том числе всех акустических колебаний: двух поперечных (ТА) и продольного (ЛА). На основе анализа и сравнения эксперимента и теории выполнена интерпретация спектров сегнетоэластической фазы и предложена модель ФП, индуцированного гидростатическим давлением в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ .

## Список литературы

- [1] H. Mark, J. Steinbach. *Z. Krist.* **64**, 78 (1926).
- [2] Proc. 2nd Int. Symp. on univalent mercury halides. Trutnov, ČSFR (1989). 269 p.
- [3] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин, Ю.Ф. Марков. *ЖЭТФ* **70**, 1429 (1976).
- [4] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **43**, 1641 (1979).
- [5] Б.С. Задохин, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. *ФТТ* **20**, 3121 (1978).
- [6] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий. *ФТТ* **27**, 2500 (1985).
- [7] А.А. Каплянский, К. Кнорр, Ю.Ф. Марков, А.Ш. Тураев. *ФТТ* **36**, 2744 (1994).
- [8] Ю.Ф. Марков, А.Ш. Тураев. *Письма в ЖЭТФ* **63**, 227 (1996).
- [9] Н.Н. Степанов, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий. *ПТЭ* **5**, 214 (1986).
- [10] Č. Barta, I.M. Silvestrova, Ju.V. Pisarevskii, N.A. Moiseeva, L.M. Beljaev. *Krist. Techn.* **12**, 987 (1977).
- [11] Е.М. Рогинский, А.А. Квасов, Ю.Ф. Марков, М.Б. Смирнов. *Письма в ЖТФ* **39**, 9, 18 (2013).
- [12] S. Grimme. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- [13] M.B. Smirnov, V.Yu. Kazimirov. *LADY: software for lattice dynamics simulations. JINR communications. E14-2001-159. Dubna* (2001). 34 p.