

Индукцированные гидростатическим давлением фазовые переходы в кристалле RbMnCl_3 : спектры рамановского рассеяния и динамика решетки

© А.Н. Втюрин, С.В. Горяйнов*, Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко, А.С. Крылов, С.Н. Крылова, А.Д. Шеффер

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

* Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: vtyurin@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2003 г.)

Выполнены исследования спектров рамановского рассеяния кристалла RbMnCl_3 при комнатной температуре и в условиях высокого гидростатического давления. Результаты интерпретированы с использованием первопринципного расчета динамики решетки. Полученные экспериментальные данные хорошо совпадают с результатами расчета в области низких частот и несколько хуже в области высокочастотных колебаний. Подтвержден наблюдавшийся ранее переход из гексагональной фазы в фазу со структурой кубического перовскита (вблизи 0.7 GPa), обнаружены новые переходы в более низкосимметричные искаженные фазы (при 1.1 и 5 GPa).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Красноярского фонда науки (грант РФФИ–Енисей 02-02-97707), а также программы интеграционных проектов СО РАН (грант № 88).

1. Введение

Кристалл RbMnCl_3 относится к обширному семейству перовскитоподобных структур с общей формулой ABX_3 . Катионы B меньшего радиуса (в данном случае марганца), окруженные анионами X , в этих структурах образуют достаточно жесткие октаэдрические группы, в пустотах между которыми находятся катионы A большего радиуса. Эти октаэдры могут быть связаны вершинами, образуя классическую решетку кубического перовскита (упаковка типа c , рис. 1, a), либо гранями — в случае гексагональных структур (упаковка типа h , рис. 1, b). Большинство широко известных кислородсодержащих перовскитов кристаллизуется в кубической упаковке, и их свойства исследованы достаточно подробно. Галогенсодержащие перовскиты могут образовывать как кубическую, так и гексагональную решетки, а также смешанные структурные типы, состоящие из комбинаций этих двух [1] (такая упаковка показана на рис. 1, c). Примером таких структур являются кристаллы RbMnX_3 , где X — галоген. Фторид RbMnF_3 имеет кубическую структуру перовскита, бромид RbMnBr_3 — гексагональную, тогда как хлорид RbMnCl_3 — смешанную (рис. 1, c) [1,2]. Близость химического состава и структуры этих кристаллов дает основания предполагать, что изменение внешних условий (температуры, давления) может приводить к фазовым переходам между этими типами структур, что неизбежно должно проявляться и в аномалиях динамики кристаллической решетки. Действительно, в RbMnCl_3 при понижении температуры наблюдался фазовый переход, сопровождаемый восстановлением мягкой моды в спектре рамановского рассеяния [3], а также переход из гексагональной в кубическую структуру при высоких

давлениях и температурах: в [4] мелкокристаллический порошок RbMnCl_3 подвергался гидростатическому давлению свыше 0.7 GPa, отжигался под давлением (полчаса при 700°C), и затем стабилизированная таким образом кубическая структура исследована уже при нормальных условиях. В [5] при сравнимых температурах и давлениях было зафиксировано возникновение кубической структуры в части объема образца. Хотя и было отмечено, что значение температуры отжига слабо влияет на давление, при котором происходит переход в кубическую фазу, тем не менее до сих пор этот переход при комнатной температуре не наблюдался.

Недавние теоретические исследования этой группы кристаллов [6], выполненные в рамках *ab initio* подхода [7], показали, что гексагональная структура RbMnCl_3 должна терять устойчивость при повышении гидростатического давления; при этом энергетически более выгодной становится кубическая модификация кристалла (рассчитанное давление потери устойчивости гексагональной решетки составляет около 1 GPa, что хорошо коррелирует с экспериментальной величиной 0.7 GPa). Причиной возникновения неустойчивости гексагональной решетки, согласно этим расчетам, является высокая поляризуемость иона галогена и нарушение тонкого баланса мультипольных вкладов в энергию гексагональной структуры. Поскольку разница расчетных значений энергий кубической и гексагональной решеток RbMnCl_3 весьма незначительна и достаточно слабо зависит от давления, необходима экспериментальная проверка этих расчетов как с точки зрения применимости данного подхода для расчета потенциала межйонного взаимодействия в целом, так и для поиска перехода гексагональной структуры RbMnCl_3 в кубическую под давлением при комнатной температуре, в частности.

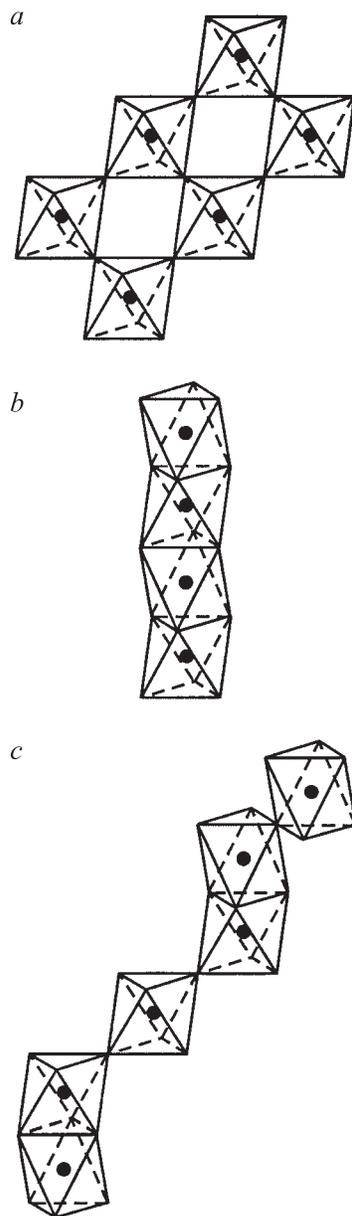


Рис. 1. Варианты упаковки октаэдрических групп в поли типах ABX_3 . *a* — кубическая структура перовскита, *b* — двухслойная гексагональная, *c* — шестислойная гексагональная.

С этой целью в настоящей работе было проведено сравнительное исследование экспериментальных поляризованных спектров рамановского рассеяния гексагональной фазы $RbMnCl_3$ и спектра колебаний, рассчитанного методом [7], а также близким к нему методом [8], и изучено влияние гидростатического давления на спектр рамановского рассеяния этого кристалла.

2. Структура и симметрия кристалла

Кристаллы для экспериментальных исследований выращивались методом Бриджмена в кварцевой ампуле путем многократной перекристаллизации. В получен-

ных ярко-красных булях диаметром 40 мм и длиной до 50 мм отбирались участки, не содержащие видимых в микроскоп включений, блоков и иных дефектов структуры. Для поляризационных исследований были изготовлены образцы в виде прямоугольных параллелепипедов размером $3 \times 4 \times 5$ мм, с ориентацией двух ребер вдоль *a* и *c* кристаллографических осей. Ориентировка выполнена рентгеновским методом с точностью $\pm 15'$ и с помощью поляризационного микроскопа; в ходе экспериментов при нормальных условиях она постоянно контролировалась по отсутствию эффектов двулучепреломления в образце и величине фона релеевского рассеяния. Более подробно методика выращивания монокристаллов и получения образцов описана в работе [3].

При комнатной температуре структура кристалла принадлежит к пространственной группе $P6_3/mmc$, $Z = 6$ [1,9]. Каждый из ионов в элементарной ячейке имеет по два симметрично-независимых положения; при этом пять координат атомов не фиксированы симметрией кристалла (табл. 1). Как показывают и результаты экспериментальных исследований [9], и расчеты равновесной структуры кристалла [6], форма октаэдров $MnCl_6$ несколько отличается от идеальной — они растянуты вдоль гексагональной оси.

Разложение колебательного представления на неприводимые в центре зоны Бриллюэна для гексагональной фазы имеет вид

$$\begin{aligned} \Gamma = & 5A_{1g}(xx, yy, zz) + 6E_{1g}(xz, yz, zx, zy) \\ & + 8E_{2g}(xx, yy, xy, yx) + A_{1u} + 7A_{2u} + 2B_{1u} + 6B_{2u} \\ & + 9E_{1u} + 7E_{2u} + 2A_{2g} + 6B_{1g} + B_{2g}, \end{aligned} \quad (1)$$

где в скобках показаны компоненты тензора комбинационного рассеяния, в которых активны колебательные моды соответствующей симметрии. Отметим, что этот результат несколько отличается от приведенного в [3], но соответствует числу колебательных степеней свободы на элементарную ячейку и согласуется с полученным в [8].

Аналогичное выражение для кубической фазы ($Pm\bar{3}m$, $Z = 1$) имеет вид

$$\Gamma = 4F_{1u} + F_{2u}. \quad (2)$$

Здесь отсутствуют колебания, активные в спектре рамановского рассеяния. Сравнение выражений (1) и (2) показывает, что правила отбора для этих структур

Таблица 1. Положения атомов $RbMnCl_3$ в шестислойной гексагональной структуре в единицах $a_h = 7.1 \text{ \AA}$, $c_h = 19.0 \text{ \AA}$ [8]

Ион	Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Rb1	2(<i>b</i>)	0	0	1/4
Rb2	4(<i>f</i>)	1/3	2/3	z_1
Mn1	2(<i>a</i>)	0	0	0
Mn2	2(<i>f</i>)	1/3	2/3	z_2
Cl1	6(<i>h</i>)	y_1	$2y_1$	1/4
Cl2	12(<i>k</i>)	y_1	$2y_2$	z_3

существенно отличаются, что упрощает их диагностику методом рамановской спектроскопии.

3. Техника эксперимента и экспериментальные результаты

3.1. Рамановское рассеяние при нормальных условиях. Эксперимент при нормальных условиях выполнялся на автоматизированном рамановском спектрометре на базе ДФС-24. Методика эксперимента, конструкция установки и методы обработки результатов подробно описаны в работе [10]. В качестве накачки использовалось поляризованное излучение Ar^+ лазера (500 mW, 514.5 nm).

Были получены спектры в четырех геометриях рассеяния: $y(xx)z$ — ожидаемое число линий, согласно (1), равно $5A_{1g} + 8E_{2g}$, $y(xy)z$ — $8E_{2g}$, $y(xz)x$ — $6E_{1g}$, $y(zz)x$ — $5A_{1g}$. Результаты показаны на рис. 2, *a-d*.

Как видно из этих рисунков, компоненты $y(xz)x$ и $y(zz)x$ имеют значительно меньшую интенсивность по сравнению с остальными (шкала интенсивностей на рисунках относительная, но падение интенсивности рассеяния ясно видно по ухудшающемуся отношению сигнал/шум). Очевидно, это связано с сильной анизотропией восприимчивости кристалла. На рис. 2, *c* из пяти ожидаемых линий типа A_{1g} удастся уверенно обнаружить только две — 55 и 178 cm^{-1} . Для поиска остальных можно сравнить спектры на рис. 2, *a* и *b*. На рис. 2, *a* по сравнению с рис. 2, *b* хорошо видно резкое увеличение интенсивности в области 260 cm^{-1} и несколько меньшее, но несомненное, в области 138 cm^{-1} . Оставшиеся максимумы на рис. 2, *a* и *b* следует отнести к колебаниям типа E_{2g} — это 49, 60, 78, 154, 174, 218 cm^{-1} . Отметим, что наиболее интенсивная линия спектра 260 cm^{-1} , хотя и существенно ослабленная, проникает и в компоненту xu , видимо, за счет неточности ориентировки образца либо нарушений поляризаций излучения на дефектах его структуры. Оставшаяся самая слабая компонента спектра xz показана на рис. 2, *d*. На ней из шести ожидаемых линий типа E_{1g} удастся уверенно найти максимумы 55, 111 и 153 cm^{-1} ; возможно, имеется также слабая линия у 80 cm^{-1} , однако ее интенсивность сравнима с уровнем шумов.

3.2. Рамановское рассеяние под давлением. Эксперименты в условиях высокого (до 9 GPa) гидростатического давления при комнатной температуре проводились на установке с алмазными наковальнями, аналогичной той, которая использовалась в работах [11,12], диаметр камеры с образцом 0.25 mm, высота 0.1 mm. Давление с точностью 0.05 GPa определялось по сдвигу полосы люминесценции рубина [12,13], микрористалл которого помещался рядом с неориентированным образцом размером 50–70 μm . В качестве передающей давление среды использовалась тщательно обезвоженная смесь этилового и метилового спиртов. Спектры рамановского рассеяния также возбуждались излучением лазера Ar^+ (514.5 nm, 500 mW) и регистрировались многоканальным рамановским спектро-

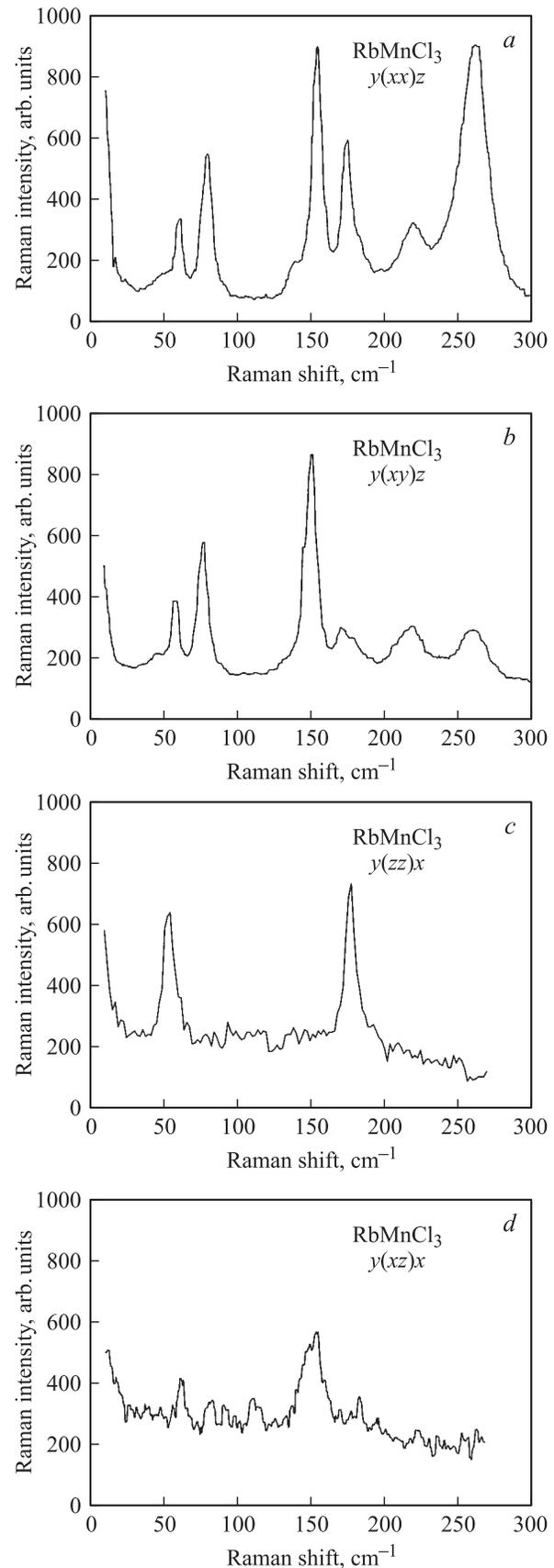


Рис. 2. Поляризованные рамановские спектры кристалла RbMnCl_3 при комнатной температуре в различных геометриях рассеяния.

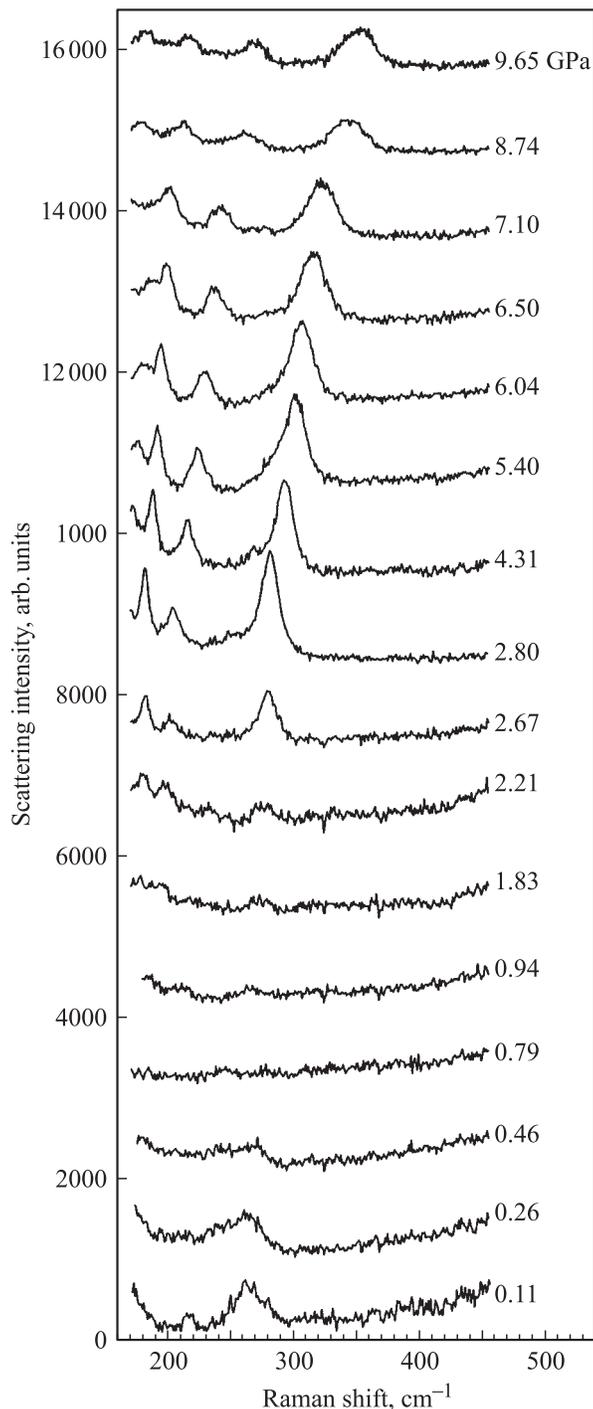


Рис. 3. Трансформация высокочастотной части рамановского спектра при повышении давления.

метром OMARS 89 (Dilor). В связи с малыми размерами образцов и сильным диффузным рассеянием регистрировалась высокочастотная ($150\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) часть спектра. Одновременно производилось наблюдение доменной структуры и эффектов двулучепреломления в образце с помощью поляризационного микроскопа.

Трансформация спектра с давлением показана на рис. 3. При нормальном давлении наблюдаемая высо-

кочастотная часть спектра совпадает с показанной на рис. 2, а — наблюдаются интенсивный пик 260 cm^{-1} , слабый максимум 218 cm^{-1} и возрастание интенсивности при приближении к дублету $154\text{--}174\text{ cm}^{-1}$. Сходная картина (с небольшим ростом частот пиков) наблюдается при повышении давления до $\sim 0.4\text{ GPa}$, где начинается постепенное снижение интенсивности спектра. Одновременно под микроскопом наблюдаются появление и рост оптически изотропной области в кристалле. Отметим, что возможность разделения фаз при переходе в кубическую фазу под давлением отмечалась в [5]. При давлениях выше 0.75 GPa спектр рамановского рассеяния полностью отсутствует, а кристалл становится полностью оптически изотропным (за исключением небольших областей на поверхности, что может быть связано с поверхностными дефектами либо взаимодействием кристалла с передающей давление смесью). Эта точка перехода удовлетворительно согласуется с полученной в [6] величиной 1.1 GPa и полученным в [4] давлением перехода 0.7 GPa .

При дальнейшем повышении давления выше $\sim 1.1\text{ GPa}$ спектр рамановского рассеяния появляется вновь, но теперь он носит несколько иной характер: отсутствует линия 218 cm^{-1} и появляется дублет в области 200 cm^{-1} . В целом характер спектра (в этой высокочастотной части, соответствующей преимущественно валентным колебаниям связей, формирующих октаэдрические группы) очень напоминает спектры „кубических“ перовскитов после перехода в ромбоэдрически искаженную фазу (см., например, [14]). С ростом давления интенсивность линий рамановского спектра возрастает, растут также и их частоты. При давлении около 5 GPa скорость роста частоты несколько возрастает, а интенсивности линий начинают заметно падать, что

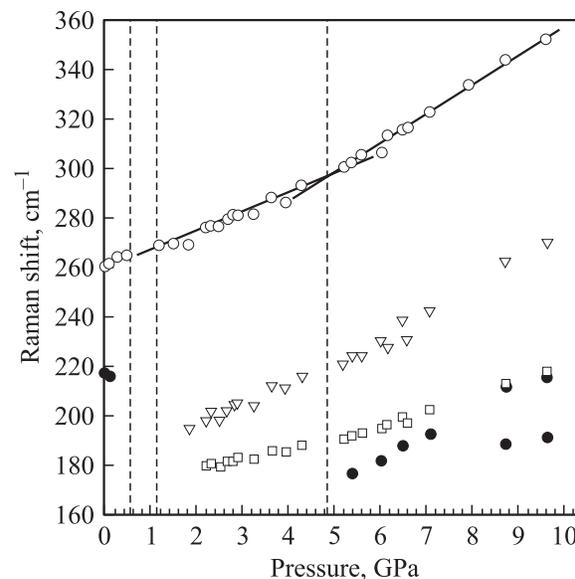


Рис. 4. Зависимости частот наиболее интенсивных линий рамановского спектра от давления. Штриховые вертикальные линии — точки предполагаемых переходов. Прямые — результат линейной экстраполяции.

может свидетельствовать о еще одном фазовом переходе (рис. 4). В дальнейшем при повышении давления (вплоть до 9.65 GPa) каких-либо существенных переходных явлений в спектрах не наблюдается. При понижении давления кристалл возвращается в исходное состояние, проходя через ту же последовательность изменений. Многократные проходы через первую обнаруженную точку перехода из гексагональной в оптически изотропную фазу не вызывают ее смещения; не наблюдается и каких-либо гистерезисных явлений (в пределах точности измерений) в отличие от [4], где отоженная кубическая фаза сохранялась после снятия давления.

4. Моделирование спектра

Для расчета колебательного спектра использовалась модель Гордона–Кима с учетом искажения электронной плотности ионов вплоть до квадрупольей [7,15]. Электронная плотность кристалла в этой модели представляется в виде суммы электронных плотностей отдельных ионов

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^2 \sum_{m=-l}^l \rho_i^{(l)}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3)$$

где $\rho_i^{(1)}$ и $\rho_i^{(2)}$ — дипольная и квадрупольная составляющие электронной плотности иона соответственно. Электронная плотность иона рассчитывается с учетом сферы Ватсона, описывающей влияние кристаллического окружения [7,15]

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} -Z/R_W, & r < R_W \\ -Z/r, & r > R_W \end{cases}, \quad (4)$$

где Z — заряд иона, R_W — радиус сферы Ватсона. Полная энергия кристалла может быть записана в виде:

$$E = E_0 + E_{d-d} + E_{q-q} + E_{d-q} + E_{\text{self}}, \quad (5)$$

где E_{self} — сумма собственных энергий ионов,

$$E_0 = -\frac{1}{2} Z \hat{C}^{(0)} Z + \Phi^{(00)} \quad (6)$$

— энергия взаимодействия сферически-симметричных ионов,

$$E_{d-d} = \frac{1}{2} \mathbf{d} (\hat{\alpha}_d^{-1} + \hat{\Phi}^{(11)} - \hat{C}^{(2)}) \mathbf{d} + \mathbf{d} (\hat{\Phi}^{(10)} - \hat{C}^{(1)}) Z,$$

$$E_{q-q} = \frac{1}{2} \mathbf{Q} \left[\hat{\alpha}_Q^{-1} - \frac{1}{36} (\hat{\Phi}^{(22)} - \hat{C}^{(4)}) \right] \mathbf{Q} - \frac{1}{6} \mathbf{Q} (\hat{\Phi}^{(20)} - \hat{C}^{(2)}) \mathbf{Z},$$

$$E_{d-q} = -\frac{1}{6} \mathbf{Q} (\hat{\Phi}^{(21)} - \hat{C}^{(3)}) \mathbf{d} \quad (7)$$

— энергии диполь-дипольного, квадруполь-квадрупольного и диполь-квадрупольного взаимодействий соответственно. α_d и α_Q — диагональные матрицы дипольной и квадрупольной поляризуемостей свободных ионов, вычисляемые методом Штейнхеймера (подробнее см. в [7]). Короткодействующие части парных взаимо-

действий ионов $\Phi^{(l'l')}$ вычисляются в рамках теории функционала плотности

$$\Phi_{ij}^{l'l'} = F(\rho_i^{(l)}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i) + \rho_j^{(l')}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)) - F(\rho_i^{(l)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) - \rho_j^{(l')}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)), \quad (8)$$

дальнодействующая часть потенциала взаимодействия

$$C_{ij}^{(l+l')} = \nabla^{(l+l')} \frac{1}{|\mathbf{R}_{ij}|} \quad (9)$$

рассчитывается методом Эвальда, „свободные“ параметры структуры (табл. 1), а также дипольные и квадрупольные моменты ионов были определены из следующих условий минимума энергии:

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{d}} = 0,$$

откуда следует

$$\mathbf{d} = \hat{\mathbf{A}} [\hat{\Phi}^{(10)} - \hat{\mathbf{C}}^{(1)} \mathbf{Z} + \mathbf{Q} (\hat{\Phi}^{(21)} - \hat{\mathbf{C}}^{(3)})],$$

$$\hat{\mathbf{A}} = (\hat{\alpha}_d^{-1} + \hat{\Phi}^{(11)} - \hat{\mathbf{C}}^{(2)})^{-1}, \quad (10)$$

где \mathbf{A} — матрица, обратная матрице диполь-дипольного взаимодействия в (7);

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{Q}} = 0,$$

приводящего к уравнению

$$\mathbf{Q} = \hat{\mathbf{B}} (\hat{\Phi}^{(20)} - \hat{\mathbf{C}}^{(2)} + \hat{\mathbf{A}}'),$$

где

$$\hat{\mathbf{B}} = \left[\hat{\alpha}_Q^{-1} - \frac{1}{36} (\hat{\Phi}^{(22)} - \hat{\mathbf{C}}^{(4)}) + (\hat{\Phi}^{(21)} - \hat{\mathbf{C}}^{(3)}) \hat{\mathbf{A}} (\hat{\Phi}^{(21)} - \hat{\mathbf{C}}^{(3)}) \right]^{-1},$$

$$\hat{\mathbf{A}}' = (\hat{\Phi}^{(10)} - \hat{\mathbf{C}}^{(1)} \mathbf{Z}) \hat{\mathbf{A}} (\hat{\Phi}^{(21)} - \hat{\mathbf{C}}^{(3)})^{-1}. \quad (11)$$

Отметим, что рассчитанные таким образом параметры структуры практически совпадают с определенными экспериментально [8]. Подробно выражения (3)–(11) обсуждаются в [6].

Для расчета колебательного спектра кристалла необходимо учесть зависимость его энергии (5) от смещений ионов из положений равновесия. Соответствующее выражение для динамической матрицы с учетом электронной поляризуемости ионов и их деформации („дыхания“) в кристаллическом окружении для кристалла произвольной симметрии имеет вид [7]

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, jj') = \frac{\exp(-i\mathbf{q}\mathbf{X}_{jj'})}{\sqrt{M_j M_{j'}}} \times \left\{ \frac{1}{2} Z_j C_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{q}, jj') Z_{j'} + \tilde{D}_{RR}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, jj') - \sum_{k,k'=1}^{N_a} \tilde{D}_{RV}^{\alpha}(\mathbf{q}, jk) \tilde{D}_{VV}(\mathbf{q}, kk') \tilde{D}_{RV}^{\beta*}(\mathbf{q}, j'k') \right\}. \quad (12)$$

Входящие в (12) матрицы определяются как

$$\begin{aligned}
D_{RR}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, jj') &= \Phi_{RR, \alpha\beta}^{(00)}(\mathbf{q}, jj') \\
&- \sum_{\gamma\delta=1}^3 \sum_{k, k'=1}^{N_a} [\Phi_{R, \alpha\gamma}^{(01)}(\mathbf{q}, jk) - C_{\alpha\gamma}^{(2)}(\mathbf{q}, jk)Z_k] \\
&\times A_{\alpha\gamma}(\mathbf{q}, kk') [\Phi_{R, \beta\delta}^{(01)}(\mathbf{q}, k'j') - C_{\beta\delta}^{(2)}(\mathbf{q}, k'j')Z_{k'}], \\
A_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, jj') &= \left[\frac{\delta_{\alpha\beta}\delta_{jj'}}{\alpha_{d,j}} + \Phi_{\alpha\beta}^{(11)}(\mathbf{q}, jj') - C_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{q}, jj') \right], \\
D_{RV}^{\alpha}(\mathbf{q}, jj') &= \Phi_{RV, \alpha}^{(00)}(\mathbf{q}, jj') \\
&- \sum_{\gamma=1}^3 \sum_{k, k'=1}^{N_a} \Phi_{R, \alpha}^{(01)}(\mathbf{q}, jk) A_{\alpha\gamma}(\mathbf{q}, kk') \Phi_{V, \gamma}^{*(01)}(\mathbf{q}, k'j'), \\
D_{VV}(\mathbf{q}, jj') &= \Phi_{VV}^{(00)}(\mathbf{q}, jj') \\
&- \sum_{\gamma\delta'=1}^3 \sum_{k, k'=1}^{N_a} \Phi_{V, \gamma}^{(01)}(\mathbf{q}, jk) A_{\gamma\delta'}(\mathbf{q}, kk') \Phi_{V, \delta'}^{*(01)}(\mathbf{q}, k'j'), \\
D_{RR}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, jj') &= \Phi_{RR}^{(00)}(\mathbf{q}, jj') \\
&\times \sum_{\gamma\delta=1}^3 \mathbf{P}_{j, \gamma\delta}^{(2)} (\Phi_{RR, \gamma\delta\alpha\beta}^{(20)}(\mathbf{q}, jj') - C_{\gamma\delta\alpha\beta}^{(4)}(\mathbf{q}, jj')) Z_j \\
&- \sum_{\gamma\delta=1}^3 \sum_{k, k'=1}^{N_a} \left[Z_k (\Phi_{R, \alpha\gamma}^{(01)}(\mathbf{q}, jk) - C_{\alpha\gamma}^{(2)}(\mathbf{q}, jk)) \right. \\
&- \left. \sum_{\gamma'\delta'=1}^3 \mathbf{P}_{j, \gamma'\delta'}^{(2)} (\Phi_{R, \alpha}^{(21)}(\mathbf{q}, jk) - C_{\gamma'\delta'\alpha\beta}^{(4)}(\mathbf{q}, jk)) Z_j \right] \\
&\times A_{\gamma\delta}(\mathbf{q}, kk') \left[(\Phi_{R, \delta\beta}^{*(01)}(\mathbf{q}, k'j') - C_{\beta\delta}^{(2)}(\mathbf{q}, k'j')) Z_{k'} \right. \\
&- \left. \sum_{\gamma'\delta'=1}^3 \mathbf{P}_{j, \gamma'\delta'}^{(2)} (\Phi_{R, \beta}^{(21)}(\mathbf{q}, k'j') - C_{\gamma'\delta'\beta\alpha}^{(4)}(\mathbf{q}, k'j')) Z_j \right], \\
\mathbf{P}_{i, \alpha\beta}^{(2)} &= -\frac{1}{6} \sum_{j=1}^{N_a} \sum_{\gamma\delta=1}^3 \tilde{B}_{ij}^{\alpha\beta, \gamma\delta} \\
&\times \sum_{k=1}^{N_a} (\Phi_{jk, \gamma\delta}^{(20)}(V_i, V_j, \mathbf{R}_{ij}) - C_{jk, \gamma\delta}^{(1)} Z_k), \\
\tilde{B}_{ij}^{\alpha\beta, \gamma\delta} &= \left[\frac{\delta_{\alpha\beta}\delta_{ij}\delta_{\gamma\delta}}{\alpha_{Q,i}} + \Phi_{ij, \alpha\beta\gamma\delta}^{(22)}(V_i, V_j, \mathbf{R}_{ij}) - C_{ij, \alpha\beta\gamma\delta}^{(4)} \right]^{-1}, \quad (13)
\end{aligned}$$

где N_a — число атомов в элементарной ячейке, матрицы решеточных сумм $C^{(2)}$ и $C^{(4)}$ описывают вклады дальнедействующих кулоновских взаимодействий в динамическую матрицу. Вклады ближних взаимодействий

имеют вид

$$\begin{aligned}
\Phi_{RR, \alpha\beta}^{(l'l')}(\mathbf{q}, jj') &= \sum_n \frac{\partial^2 \Phi^{(l'l')}(n_{jj'})}{\partial R_{\alpha}(n_j) \partial R_{\beta}(n_{j'})} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{n}), \\
\Phi_{VV}^{(l'l')}(\mathbf{q}, jj') &= \sum_n \frac{\partial^2 \Phi^{(l'l')}(n_{jj'})}{\partial V_j \partial V_{j'}} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{n}), \\
\Phi_{RV, \alpha}^{(l'l')}(\mathbf{q}, jj') &= \sum_n \frac{\partial^2 \Phi^{(l'l')}(n_{jj'})}{\partial R_{\alpha}(n_j) \partial V_{j'}} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{n}), \\
\Phi_{R, \alpha\beta}^{(l'l')}(\mathbf{q}, jj') &= \sum_n \frac{\partial \Phi^{(l'l')}(n_{jj'})}{\partial R_{\beta}(n_j)} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{n}), \\
\Phi_{V, \alpha}^{(l'l')}(\mathbf{q}, jj') &= \sum_n \frac{\partial \Phi^{(l'l')}(n_{jj'})}{\partial V_{j'}} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{n}). \quad (14)
\end{aligned}$$

Отметим, что данный подход расчета частот и собственных векторов колебаний решетки несколько отличается от примененного в [8], где использована модель Гордона–Кима для определения коэффициентов потенциала Борна–Майера.

Для симметричного анализа собственных векторов нормальных колебаний решетки, получаемых в результате диагонализации динамической матрицы (12), с помощью операторов проектирования было выполнено разложение собственных векторов по базисным функциям неприводимых представлений группы симметрии кристалла. Было построено полное колебательное представление $P(g)$ пространственной группы гексагональной фазы и на основе этого представления вычислены операторы проектирования [16]

$$P_{\rho} = \frac{d(\rho)}{N(g)} \sum_{g \in G} \chi_{\rho}(g) P(g), \quad (15)$$

где $d(\rho)$ — размерность представления ρ точечной операции симметрии, $N(g)$ — размерность группы симметрии, $\chi_{\rho}(g)$ — характер матрицы неприводимого представления ρ , $P(g)$ — колебательное представление операции симметрии данного неприводимого представления ρ группы G , P_{ρ} — оператор проектирования, суммирование проводится по всем операциям группы симметрии. Собственный вектор колебания \mathbf{f} преобразуется по неприводимому представлению ρ группы G , если он удовлетворяет критерию [16]

$$P_{\rho} \mathbf{f} = \frac{N(g)}{d(\rho)} \mathbf{f}. \quad (16)$$

Данный алгоритм разложения собственных векторов динамической матрицы по неприводимым представлениям был реализован в программном пакете Mathematica 4.2.

Таблица 2. Частоты колебаний в гексагональной фазе (cm^{-1})

Тип колебания	Расчет	Данные [8]	Эксперимент	Тип колебания	Расчет	Данные [8]	Эксперимент
A_{1g}	52	40	55	E_{1g}	25	44	
A_{1g}	90	161		E_{1g}	53	120	55
A_{1g}	114	254	138	E_{1g}	69	157	80?
A_{1g}	149	339	178	E_{1g}	97	171	111
A_{1g}	189	368	260	E_{1g}	155	301	153
A_{1u}	$87i$	$20i$		E_{1g}	$65i$	$51i$	
A_{2g}	61	63		$E_{1u}(LO/TO)$	$49i/73i$	40	
A_{2g}	$85i$	71		$E_{1u}(LO/TO)$	0/0	0	
$A_{2u}(LO/TO)$	0/0	0		$E_{1u}(LO/TO)$	50/15	56	
$A_{2u}(LO/TO)$	42/36	35		$E_{1u}(LO/TO)$	53/51	64	
$A_{2u}(LO/TO)$	73/59	56		$E_{1u}(LO/TO)$	74/69	119	
$A_{2u}(LO/TO)$	86/83	146		$E_{1u}(LO/TO)$	98/80	171	
$A_{2u}(LO/TO)$	141/88	202		$E_{1u}(LO/TO)$	111/104	242	
$A_{2u}(LO/TO)$	157/144	271		$E_{1u}(LO/TO)$	136/128	244	
$A_{2u}(LO/TO)$	200/187	352		$E_{1u}(LO/TO)$	186/163	330	
B_{1g}	30	26		E_{2g}	24	39	
B_{1g}	70	62		E_{2g}	42	55	49
B_{1g}	77	99		E_{2g}	53	80	60
B_{1g}	83	174		E_{2g}	76	143	78
B_{1g}	155	296		E_{2g}	90	216	154
B_{1g}	185	356		E_{2g}	105	242	174
B_{1u}	61	74		E_{2g}	157	306	218
B_{1u}	$88i$	$44i$		E_{2g}	$67i$	$39i$	
B_{2g}	$84i$	$53i$		E_{2u}	$86i$	7	
B_{2u}	52	53		E_{2u}	27	42	
B_{2u}	57	112		E_{2u}	32	82	
B_{2u}	114	221		E_{2u}	80	135	
B_{2u}	148	276		E_{2u}	95	166	
B_{2u}	150	339		E_{2u}	119	215	
B_{2u}	202	391		E_{2u}	163	328	

5. Результаты и обсуждение

Результаты расчета частот, их отнесение по неприводимым представлениям группы симметрии кристалла в сравнении с результатами, полученными в [8] и частотами обнаруженных экспериментально линий спектра рамановского рассеяния приведены в табл. 2, собственные векторы полносимметричных (A_{1g}) колебаний — в табл. 3.

Наблюдается вполне удовлетворительное (для беспараметрического метода расчета) согласие рассчитанных и экспериментальных частот для всех типов колебаний. Часть рассчитанных частот оказалась мнимой, что указывает на неустойчивость решетки гексагональной фазы при 0 К; это хорошо согласуется с наблюдавшимся при 272 К фазовым переходом в $RbMnCl_3$ [3] (подробный анализ природы этой неустойчивости в рамках близкого подхода выполнен в [8], поэтому в настоящей работе не рассматривается). Видимо, в связи с сильной перестройкой низкочастотной динамики при этом фазовом переходе нам не удалось наблюдать самых низкочастотных мод в районе 20 cm^{-1} ; впрочем, это может быть связано и с интенсивным крылом релеевского рассеяния в этой области. В соответствии

с экспериментом расчет показывает, что самые высокочастотные колебания соответствуют неприводимому представлению A_{1g} ; из анализа их собственных векторов (табл. 3) следует, что они главным образом связаны со смещениями ионов хлора в направлении связей Mn–Cl (хотя в них имеется также небольшой вклад ионов марганца и даже незначительный вклад тяжелых ионов рубидия). Как видно из табл. 2, в этой области спектра имеется наибольшее расхождение между вычисленными и экспериментальными частотами.

В среднем диапазоне частот согласие расчетных и экспериментальных частот значительно лучше, видимо, здесь динамика определяется в основном дальними кулоновскими взаимодействиями ионов. Интересно отметить (табл. 3), что тяжелые ионы рубидия вносят заметный вклад в собственные векторы достаточно высокочастотных мод 114 и 149 cm^{-1} — даже больший, чем в нижележащие моды.

Следует отметить, что в [8] при расчете потенциала кристаллической решетки и фононного спектра учитывались только кулоновское взаимодействие точечных ионов и короткодействующее отталкивание сферически-симметричных свободных ионов. Однако, как показано в [7], в этом случае для $RbMnCl_3$ энергетически вы-

Таблица 3. Собственные векторы полносимметричных колебаний решетки в гексагональной фазе

Атом	Координата	Частота, cm^{-1}				
		52	91	114	149	189
1	2	3	4	5	6	7
Rb	X	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Y	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
	Z	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Rb	X	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
	Y	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Z	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Rb	X	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Y	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Z	-0.012	0.001	0.005	-0.003	0.001
Rb	X	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Y	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Z	0.012	-0.001	-0.006	0.003	-0.001
Rb	X	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Y	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Z	-0.012	0.001	0.006	-0.003	0.001
Rb	X	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Y	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Z	0.012	-0.001	-0.005	0.003	-0.001
Mn	X	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Y	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Z	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	X	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Y	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Z	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	X	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
	Y	0.000	-0.005	0.000	0.000	0.000
	Z	-0.001	0.003	0.006	0.011	-0.005
Mn	X	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
	Y	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000
	Z	0.001	-0.003	-0.005	-0.011	0.005
Mn	X	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
	Y	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000
	Z	-0.001	0.003	0.005	0.011	-0.005
Mn	X	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
	Y	0.000	-0.005	0.000	0.000	0.000
	Z	0.001	-0.003	-0.006	-0.011	0.005
Cl	X	-0.012	0.013	-0.025	0.006	-0.004
	Y	-0.012	0.013	-0.025	0.006	-0.004
	Z	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cl	X	0.012	-0.016	0.024	-0.006	0.004
	Y	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
	Z	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cl	X	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Y	0.012	-0.006	0.025	-0.006	0.004
	Z	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cl	X	0.012	-0.016	0.024	-0.006	0.004
	Y	0.012	-0.016	0.024	-0.006	0.004
	Z	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Таблица 3 (продолжение).

1	2	3	4	5	6	7
Cl	X	-0.012	0.013	-0.024	0.006	-0.004
	Y	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Z	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cl	X	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Y	-0.012	0.006	-0.024	0.006	-0.004
	Z	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cl	X	-0.003	-0.005	-0.002	0.010	0.018
	Y	-0.002	-0.005	-0.002	0.010	0.018
	Z	0.002	0.007	0.002	-0.001	0.003
Cl	X	0.003	0.005	0.002	-0.009	-0.019
	Y	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000
	Z	0.002	0.007	0.002	-0.001	0.003
Cl	X	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000
	Y	0.002	0.002	0.002	-0.010	-0.018
	Z	0.002	0.007	0.002	-0.001	0.003
Cl	X	0.003	0.005	0.002	-0.009	-0.019
	Y	0.002	0.006	0.002	-0.009	-0.019
	Z	-0.002	-0.007	-0.002	0.001	-0.003
Cl	X	-0.003	-0.005	-0.002	0.010	0.018
	Y	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Z	-0.002	-0.007	-0.002	0.001	-0.003
Cl	X	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000
	Y	-0.002	-0.003	-0.002	0.010	0.018
	Z	-0.002	-0.007	-0.002	0.001	-0.003
Cl	X	0.003	0.005	0.002	-0.009	-0.019
	Y	0.002	0.006	0.002	-0.000	-0.019
	Z	0.002	0.007	0.002	-0.001	0.003
Cl	X	-0.003	-0.005	-0.002	0.010	0.018
	Y	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	Z	0.002	0.007	0.002	-0.001	0.003
Cl	X	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000
	Y	-0.002	-0.003	-0.002	0.010	0.018
	Z	0.002	0.007	0.002	-0.001	0.003
Cl	X	-0.003	-0.005	-0.002	0.010	0.018
	Y	-0.002	-0.005	-0.002	0.010	0.018
	Z	-0.002	-0.007	-0.002	0.001	-0.003
Cl	X	0.003	0.005	0.002	-0.009	-0.019
	Y	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000
	Z	-0.002	-0.007	-0.002	0.001	-0.003
Cl	X	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000
	Y	0.002	0.002	0.002	-0.010	-0.018
	Z	-0.002	-0.007	-0.002	0.001	-0.003

годной является кубическая, а не гексагональная структура. Стабилизация последней определяется энергией поляризации, которая связана с наличием дипольных и квадрупольных моментов ионов.

Отметим в то же время, что качественно распределение по спектру частот, полученных методами [7] и [8], совпадает; близко и количество мнимых частот, соответствующих неустойчивым при низких температу-

рах колебаниям (самая низкая, но положительная частота 7 см^{-1} , полученная с использованием потенциала Борна-Майера, оказалась мнимой при учете мультипольных искажений электронной плотности). Последнее говорит о том, что анализ природы неустойчивости решетки гексагональной фазы при низких температурах (которая определяется, в первую очередь, низкочастотной динамикой) приведет к сходным результатам и в том

и в другом случае. Хорошее количественное согласие наблюдается также в среднем (до $50\text{--}60\text{ cm}^{-1}$) диапазоне частот. Однако в области высокочастотных колебаний, связанных главным образом с валентными колебаниями связей Mn–Cl, имеется заметное расхождение результатов. Видимо, это свидетельствует о переоценке силовых констант этих связей при использовании потенциала Борна–Майера, тогда как мультипольное приближение их недооценивает.

Следует, видимо, признать вполне удовлетворительным согласие рассчитанного (1.1 GPa) и полученного экспериментально (0.7 GPa) давлений перехода из гексагональной в кубическую фазу. Оптическая изотропия кристалла и отсутствие рамановского спектра хорошо согласуются с этим. Отметим, что при этом переходе, связанном с существенной перестройкой решетки, происходит разделение фаз, которые сосуществуют в диапазоне давлений 0.4–0.8 GPa, а вблизи поверхности образца, где заметную роль будут играть дефекты структуры, возможно, и выше.

6. Заключение

Таким образом, проведенное исследование показало, что предложенный в [8,15] беспараметрический метод позволяет эффективно рассчитывать устойчивость и динамику решетки ионных кристаллов достаточно сложной структуры. Сравнительный анализ экспериментального спектра рамановского рассеяния и рассчитанного спектра колебаний решетки гексагональной фазы RbMnCl_3 позволил идентифицировать большую часть линий рамановского спектра, разрешенных правилами отбора, и определить собственные векторы соответствующих колебаний. Некоторые отличия экспериментальных и расчетных частот в высокочастотной части спектра предположительно связаны с ковалентностью связей Mn–Cl.

Переход из гексагональной фазы в кубическую под давлением, наблюдавшийся ранее лишь при высоких температурах, впервые удалось наблюдать при комнатной температуре в соответствии с результатами расчета [5]. Переход происходит через разделение фаз, которые сосуществуют в диапазоне 0.4–0.8 GPa, что хорошо согласуется с рассчитанным давлением потери устойчивости гексагональной фазы 1.1 GPa, он обратим и не сопровождается заметными гистерезисными эффектами. При дальнейшем повышении давления происходят переходы при 1.1 GPa и, возможно, 5 GPa.

Авторы выражают благодарность К.С. Александрову за полезное обсуждение работы и А.П. Шебанину за помощь при снятии спектров под давлением.

Список литературы

[1] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений. Наука, Новосибирск (1981).

- [2] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскитоподобные кристаллы. Наука, Новосибирск (1997).
- [3] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, С.В. Мельникова, В.И. Зиненко, Л.А. Шабанова, А.Д. Шефер. ФТТ **21**, 1119 (1979).
- [4] J.M. Longo, J.A. Kafalas. J. Solid State Chem. **3**, 429 (1971).
- [5] И.П. Александрова, В.Ф. Шабанов, А.К. Москалев и др. Структурные фазовые переходы в кристаллах при воздействии высокого давления. Наука, Новосибирск (1982).
- [6] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова, С.Н. Софронова. ЖЭТФ **123**, 846 (2003).
- [7] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова, С.Н. Софронова. ЖЭТФ **11**, 1742 (1998).
- [8] М.Б. Смирнов, В.Ю. Казимиров. Кристаллография **48**, 480 (2003).
- [9] J. Goodyear, G.A. Steigmann, E.M. Ali. Acta Crystallogr. B **33**, 256 (1977).
- [10] А.С. Крылов, А.Д. Шефер, А.Н. Втюрин. Приборы и техника эксперимента **3**, 146 (1995).
- [11] Q. Wang, G. Ripault, A. Bulou. Phase Transitions **53**, 1 (1995).
- [12] S.V. Goryainov, I.A. Belitsky. Phys. Chem. Minerals **22**, 443 (1995).
- [13] R.G. Munro, G.J. Piermarini, S. Block, W.B. Holzapfel. J. Appl. Phys. **57**, 165 (1985).
- [14] К.С. Александров, В.Н. Воронов, А.Н. Втюрин, С.В. Горяйнов, Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко, А.С. Крылов. ЖЭТФ **121**, 1250 (2002).
- [15] О.В. Иванов, Е.Г. Максимов. ЖЭТФ **10**, 1841 (1995).
- [16] Г. Штрайтвольф. Теория групп в физике твердого тела. Мир, М. (1971).