

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л. В. КИРЕНСКОГО

Препринт ИФСО-143Ф

А.Н.Вторин, И.С.Кабанов, В.Ф.Шабанов, Н.П.Шестаков,
П.Г.Шкуряев

МЕТОД КЛАССИФИКАЦИИ ЛИНИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА
НЕСОРАЗМЕРНЫХ ФАЗ ПО ТИПАМ СИММЕТРИИ

Красноярск, 1980

055(02)5

УДК 548.0:532.783

Обсуждается метод теоретико-группового анализа спектров комбинационного рассеяния несферических фаз сегнетоэлектриков. Результаты сравниваются со спектром внутренних колебаний иона $Zn^{2+}Cl_4^-$ в кристалле Rb_2ZnCl_4 .

Ответственный за выпуск П.Г.Шкуряев.

© Институт физики, Красноярск, 1980г.

§ I. Введение

В последнее время несферические структуры привлекают все возрастающее внимание исследователей. Их специфической особенностью является отсутствие строгой трансляционной инвариантности, что вызвано не разупорядочением структурных элементов, а наличием двух или более не кратных друг другу периодов трансляций. Так, если $A(\vec{R})$ и $B(\vec{R})$ есть некоторые локальные характеристики среды, и они периодичны, то есть

$$A(\vec{R}) = \sum_{\vec{q}_A} A(\vec{q}_A) \exp i \vec{q}_A \cdot \vec{R}, \quad (Ia)$$

$$B(\vec{R}) = \sum_{\vec{q}_B} B(\vec{q}_B) \exp i \vec{q}_B \cdot \vec{R}, \quad (Ib)$$

где множество векторов \vec{q} дискретно, то наборы $\{\vec{q}_A\}$ и $\{\vec{q}_B\}$ имеют только один общий элемент $\vec{q} = 0$.

Примерами подобных структур являются геликоидальные магнетики (A - распределение атомов в структуре, B - распределение спинов) [1], некоторые кристаллы, содержащие примеси (B - распределение примеси по структуре) [2], сегнетоэлектрические жидкые кристаллы (A - распределение центров тяжести смектических слоев, B - распределение усредненных по слою дипольных моментов) [3] и многие другие.

В последнее время подобные фазы открыты в ряде сегнетоэлектрических кристаллов (см., например, [4]). В них параметром А является средняя плотность кристалла, а В - поле векторов, описывавших отклонение атомов от средних положений. Как правило, с повышением температуры происходит переход в паразелектрическую фазу, где В равно нулю, а при понижении температуры - в сегнетофазу, где периоды А и В соизмерны.

Свойства несоразмерных фаз изучены еще далеко не полно. Согласно [5,6], линейные оптические характеристики несоразмерных сегнетоэлектриков мало отличаются от их свойств в парафазе, тогда как оптические свойства более высоких порядков (генерация второй гармоники, спектры комбинационного рассеяния) имеют целый ряд особенностей [7,8]. Эффекты, наблюдаемые при генерации второй гармоники, удалось объяснить, используя теорию многомерных групп симметрии [9,10]. Однако применение этих же методов для расчета правил отбора в колебательных спектрах инфракрасного поглощения [11] и комбинационного рассеяния (КР) [12] приводит к определенным трудностям - если расчет предсказывает бесконечное число линий в каждой компоненте тензора рассеяния, как и следовало ожидать для трансляционно-неинвариантной структуры, то экспериментально наблюдаемый спектр содержит конечное число линий. Для того, чтобы согласовать эти результаты, в [12] было предположено, что большая часть предсказанных теоретически

линий совпадают или близки по частоте, в связи с чем в спектре они не разрешаются. Однако строгого обоснования этому до сих пор приведено не было.

Рассмотрение этого вопроса тем более важно, так как спектроскопия КР традиционно является одним из наиболее мощных методов изучения динамики решетки и подобные исследования могут дать некоторые сведения и о природе возникновения несоразмерной фазы сегнетоэлектриков. Проделанные ранее экспериментальные исследования по КР в несоразмерных фазах сегнетоэлектриков касались, в основном, поведения мягких мод вблизи фазовых переходов (см., например, [13-15]). При этом было обнаружено, что поведение мягких мод в различных несоразмерных сегнетоэлектриках сильно отличается, более того, в некоторых из них конденсации оптических фононов вообще не наблюдалось [16-17]. Поэтому изучение только низкочастотных колебаний решетки не позволяет сделать каких-либо общих выводов о природе несоразмерной фазы. В этом отношении может быть полезным исследование полного спектра КР, в частности, частот и интенсивностей "жестких" колебаний [18]. В связи с этим нами были проведены подробные исследования спектров КР несоразмерной фазы и прилегающих к ней температурных областей в кристалле Rb_2ZnCl_4 и сделана попытка объяснить наблюдаемые явления, а также различия между предсказываемыми теорией групп правилами отбора и экспериментальными результатами.

§ 2. Методика эксперимента

Структуры большинства несоразмерных сегнетоэлектрических кристаллов содержат в паразелектрической и сегнетоэлектрической фазах несколько десятков атомов в элементарной ячейке. Следствием этого является наличие большого числа линий в спектре КР, что требует существенного повышения чувствительности используемой установки, значительного увеличения отношения полезного сигнала к шуму. Этим требованиям отвечает использованная нами импульсная система регистрации спектра (рис. I). Спектр КР возбуждался когерентным поляризованным излучением с длиной волны $\lambda = 488\text{ нм}$, которое выделялось интерференционным фильтром (ИФ) и ослаблялось до мощности 50 - 100 мВт нейтральными фильтрами (Φ), чтобы избежать повреждения или локального нагрева образца. Направление поляризации возбуждающего излучения задавалось пластинкой $\lambda/2$. Исследуемая компонента тензора рассеяния выделялась анализатором (A), после чего излучение фокусировалось на входную щель дифракционного спектрофотометра ДС-24. Спектр регистрировался фотоумножителем ФЭУ-79; сигнал с которого после усиления поступал на цифровой вольтметр (V_2) - ВК7-10А/1 и затем, в виде двоичного последовательного кода - на анализатор АИ-4096. Эта цепь образует канал измерений (КИ) установки.

Для контроля мощности возбуждающего излучения часть его отделялась светоделительной пластинкой (П) и попадала на фотодиод (ФД). Сигнал с фотодиода также регистрировался цифровым вольтметром (В3) ВК7-10А/1 и затем поступал на анализатор импульсов (канал контроля ИК).

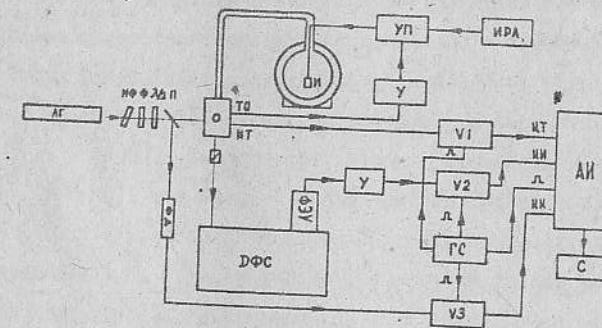


Рис. I. Схема экспериментальной установки

Поскольку исследуемый кристалл является несоразмерным в интервале температур 189 ± 302 К, то для стабилизации температуры образца нами использовалась кювета, показанная на рис.2. Корпус кюветы изготовлен из тетрафторэтилена. Возбуждающий луч и рассеянное излучение проходят через вакуумированные окна из кварцевого стекла. Охлаждение образца производится обдувкой парами азота. Для более равномерного охлаждения и понижения влияния поверхности кристалла на рассеяние он помещен в дополнительную кварцевую кювету, заполненную маслом. Температура паров азота и образца измеряется медь-константановыми термопарами. Сигнал с первой из них (термопара обратной связи - ТО на рис.1) после усиления поступает на управляемый потенциометр (УП) ИЗ42 К и тем самым задает напряжение, поступающее от источника регулируемого напряжения (ИРН) на испаритель (И), помещенный в жидкий азот. После того, как температура паров азота достигает заранее заданной, подача азота прекращается. Тем самым температура автоматически поддерживается вблизи некоторого определенного значения с точностью $\pm 0,1$ К. Значение температуры образца определяется измерительной термопарой (ИТ на рис.1), сигнал с которой поступает на цифровой вольтметр (ВЧ) ВК2-20, с которого либо считывается непосредственно, либо поступает на АИ-4096(канал температуры КТ на рис.1). Работа всех каналов синхронизируется с помощью генератора синхронизирующих импульсов (ГС) Г5-15. Частота считывания - до 30 сек^{-1} . Анализатор позволяет произвести усреднение по

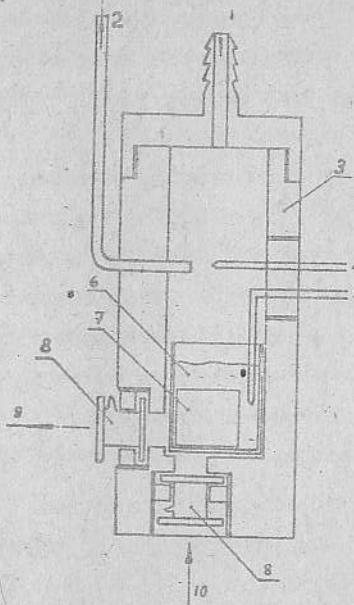


Рис.2. Кювета для снятия спектров КР.

- 1,2 - вход и выход паров азота; 3 - корпус кюветы;
- 4 - термопара обратной связи; 5 - измерительная термопара;
- 6 - кварцевая кювета, заполненная маслом; 7 - образец;
- 8 - вакуумированные кварцевые окна; 9-рассеянное излучение;
- 10 - возбуждающее излучение.

достаточно большому числу считываний (от 2^5 до 2^{12}), что существенно (в 2^6 раз) увеличивает отношение сигнал/шум. После измерений спектр выводится на самописец (С) НЗ06. Одновременно можно проконтролировать постоянство мощности возбуждающего луча и температуры.

Для измерений использовались образцы Rb_2ZnCl_4 размерами $4 \times 5 \times 6$ мм³, с ребрами, параллельными кристаллографическим осям паразан. Поскольку на линейные оптические свойства модуляция структуры в несоразмерной фазе влияет очень слабо [5], то точность ориентировки кристалла контролировалась рефрактометрически с точностью $\pm 0,1^\circ$ при комнатной температуре. Исследованные кристаллы были оптически прозрачны и не содержали видимых включений или дефектов.

§ 3. Экспериментальные результаты

Исследуемый кристалл Rb_2ZnCl_4 является несоразмерным в интервале температур от $T_c = 189$ К до $T_f = 302$ К [9]. Выше T_f кристалл переходит в паразелектрическую фазу, структура которой содержит четыре формульных единицы на ячейку; ниже T_c — в сегнетофазу, в которой, по сравнению с паразелектрической, элементарная ячейка утраивается. Структура паразан показана на рис.3 и изоморфна K_2SeO_4 . Так как структура последнего изучена более подробно, мы выбрали векторы элементарных трансляций паразан Rb_2ZnCl_4 также, как это сделано в K_2SeO_4 [4]. Они несколько

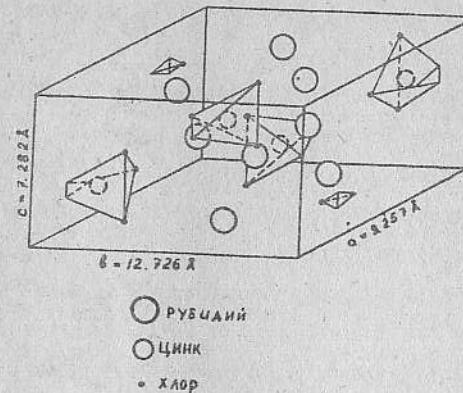


Рис.3. Структура элементарной ячейки паразан
 Rb_2ZnCl_4 .

отличаются от введенных в [19] и существенно облегчают дальнейшую интерпретацию результатов и их сравнение с имеющимися данными по K_2SeO_4 [20].

В этих обозначениях структура парапази Rb_2ZnCl_4 , как и K_2SeO_4 , описывается пространственной группой $Pna\bar{2}1$, а сегнетофазы - $Pna2_1$ [19].

Спектры КР исследуемого кристалла в парапази приведены на рис.4. Как видно из этого рисунка, в спектре можно выделить три области, содержащие группы близколежащих линий: $0-100 \text{ cm}^{-1}$, $100-200 \text{ cm}^{-1}$ и $250-350 \text{ cm}^{-1}$. Более низкочастотная область соответствует внешним колебаниям решетки кристалла, кроме того, сюда же попадают линии, соответствующие внутреннему колебанию ν_2 иона $ZnCl_4^{2-}$ [21]. В области $100-200 \text{ cm}^{-1}$ лежат линии внутреннего колебания ν_4 этого иона, и в области $250-350 \text{ cm}^{-1}$ - колебание ν_1 . Колебание типа ν_3 , согласно [21], для иона $ZnCl_4^{2-}$ в оптических спектрах не проявляется.

На рис.5 показаны температурные зависимости частот полносимметричных колебаний в паразелектрической, несоразмерной и сегнетоэлектрической фазах. В области решеточных колебаний наблюдаются значительные изменения как числа линий, так и значений их частот. При приближении температуры к T_c снизу частота одного из решеточных колебаний (25 cm^{-1} при $T=135 \text{ K}$) существенно понижается. В [19] эта линия интерпретировалась как мягкая мода, восстанавливающая симметрию парапази

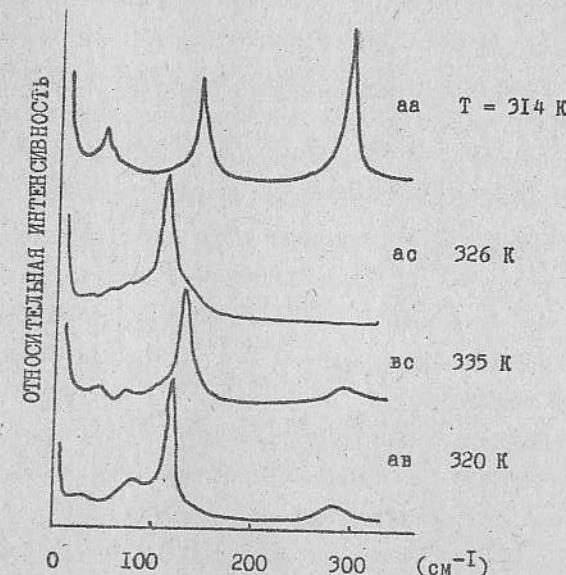


Рис. 4. Спектры КР Rb_2ZnCl_4 в парапази.

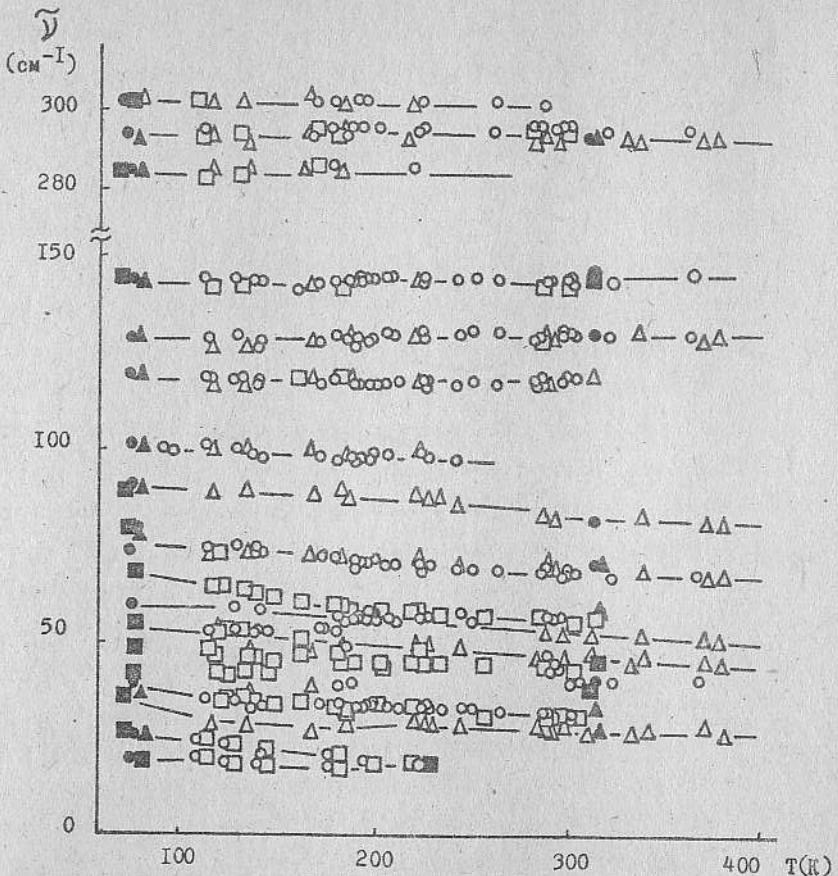


Рис.5. Температурные зависимости частот полносимметричных колебаний: о - компонента аа, Δ - вв, \square - сс, \bullet \blacksquare - данные [19].

- 14 -

(амплитудон). Однако в спектре имеется более низкочастотная линия (19 cm^{-1} при $T=135 \text{ K}$), почти не смещающаяся с температурой. Вблизи точки $T=200 \text{ K}$ эти линии сливаются (рис.6). При дальнейшем повышении температуры интенсивность образовавшейся линии уменьшается и при 300 K она уже не наблюдается. Таким образом, фазовый переход при 302 K , видимо, не связан с конденсацией оптического фонона и его механизм может быть подобным предложенному для $(\text{NH}_4)_2\text{BF}_4$ [22], где наблюдались подобные явления [16, 17].

В компоненте (ав) наблюдался аномальный температурный ход частоты решеточного колебания 18 cm^{-1} ($T=135 \text{ K}$) (температурная зависимость показана на рис.7). Этот результат хорошо согласуется с полученным в [19] и будет подробно обсуждаться в отдельной работе.

В области частот $100 + 150 \text{ cm}^{-1}$ в парафазе наблюдаются два полносимметричных fundamentalных колебания (128 cm^{-1} и 144 cm^{-1}), одно колебание симметрии B_{1g} (компоненты ав, II8 cm^{-1}), одно - симметрик B_{2g} (компонента ас, II0 cm^{-1}) и одно симметрии B_{3g} (компонента вс, I28 cm^{-1}). Наша результаты несколько отличаются от полученных в [19], что, видимо, объясняется более точной ориентировкой кристалла, а также тем, что часть линий, приведенных в [19], соответствует составным частотам. Указанные линии, как уже упоминалось выше, относятся к внутреннему трижды вырожденному колебанию $\sqrt[3]{4}$ группы $ZnCl_4^{2-}$. Можно ожидать, что переходы в несораз-

- 15 -

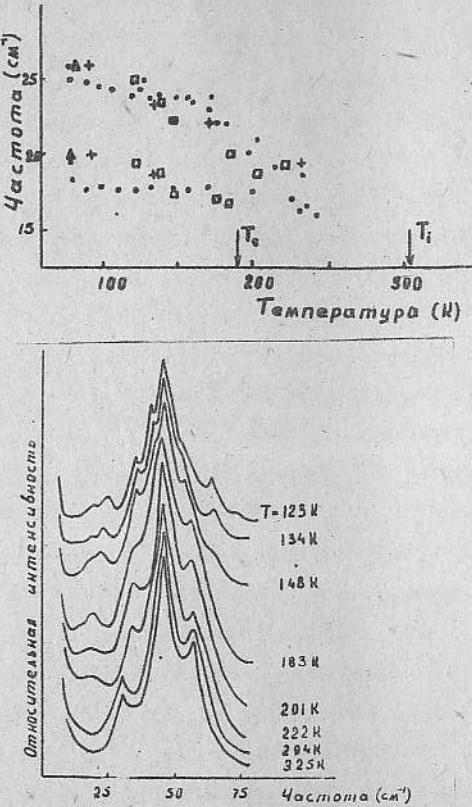


Рис.6. Температурный ход линий, соответствующих, согласно [19], амплитудной моде несоразмерной фазы:
 • - данные [19], 4 - [14], + - Takashige M.,
 Nakajima T., Udagawa T., Kojima S., Hiratsu S.,
 Sawada S. - J. Phys. Soc. Japan, 1980, v. 48, p. 150.,
 □ - наши результаты.

- 16 -

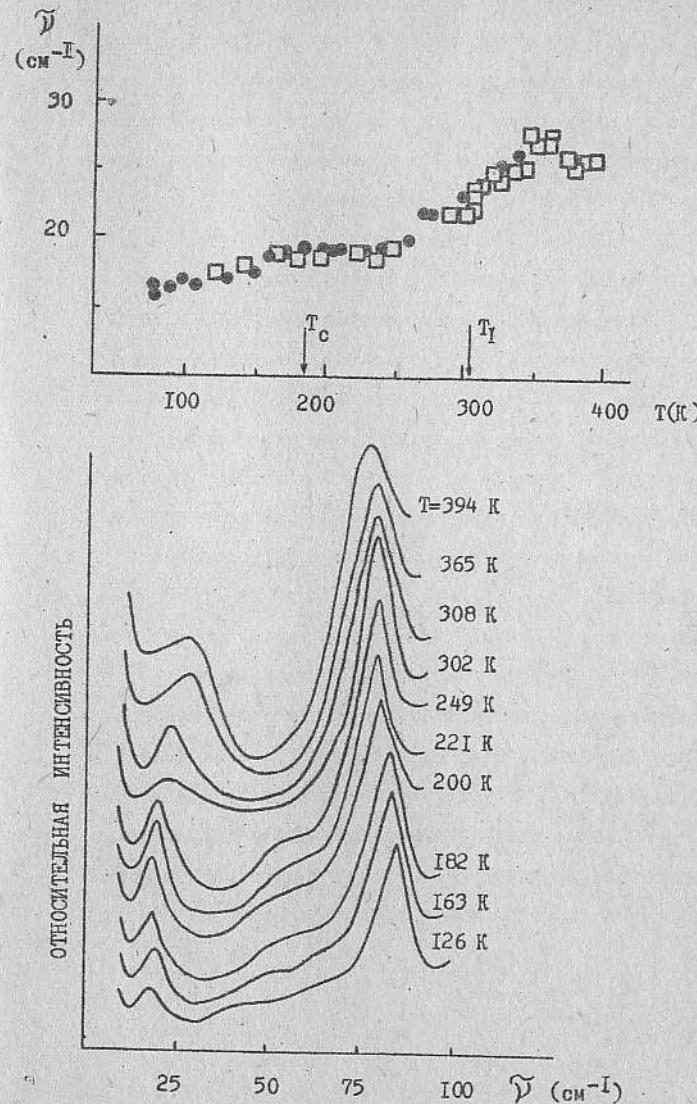


Рис.7. Температурный ход линии, аномально изменяющейся при фазовых переходах. Обозначения совпадают с рис.6.

- 17 -

мерную, а затем в сегнетоэлектрическую фазы приведут к существенному увеличению числа линий в этой области и сдвигу их частот как из-за понижения симметрии окружения этой группы, так и из-за увеличения числа этих групп в элементарной ячейке. Экспериментально ниже T_c в полносимметричных компонентах спектра КР наблюдается возникновение линии 118 cm^{-1} , в компоненте av - 133 cm^{-1} , в компоненте ac - 127 cm^{-1} и в компоненте bc - 118 cm^{-1} (рис.8). Частоты этих линий мало смещаются с температурой, имеются только небольшие сдвиги (порядка 5 cm^{-1}) вблизи T_c . Это означает, что при фазовом переходе группа ZnCl_4^{2-} искажается мало. Так как число новых линий незначительно, то, видимо, частоты соответствующих колебаний слабо зависят от волнового вектора и поэтому новые линии, возникающие из-за увеличения размеров ячейки, очень близки к наблюдавшимся в парафазе и не разрешаются экспериментально.

В области частот $250\text{-}310 \text{ cm}^{-1}$ лежат линии, соответствующие колебанию ν_4 группы ZnCl_4^{2-} . Экспериментально в парафазе наблюдается одно полносимметричное колебание 293 cm^{-1} и одно - колебание симметрии θ_{4g} (280 cm^{-1}). Линия $274 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, обнаруженная в [19], является составным тоном ($128 + 144 \text{ cm}^{-1}$). Отметим, что небольшие неточности в ориентировке образцов или выведенных плоскостей поляризации падающего или рассеянного света могут вызвать проявление слабых

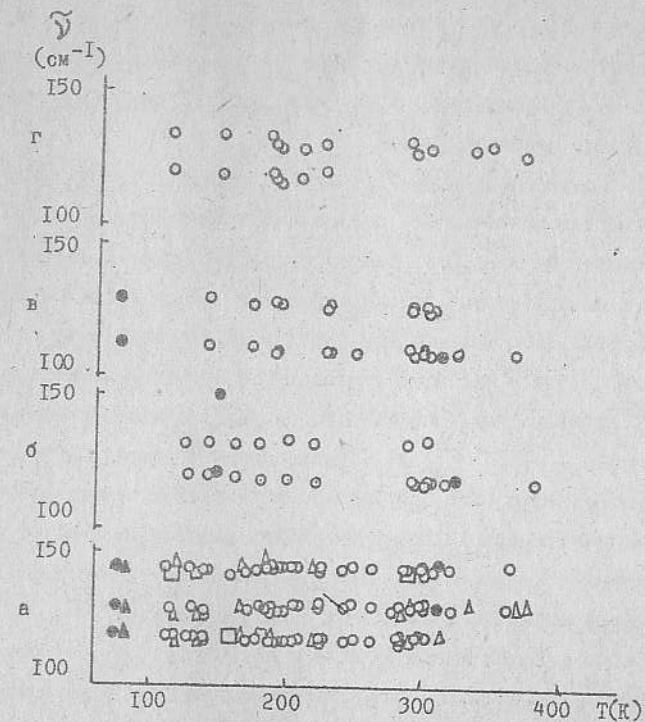


Рис.8. Температурные зависимости частот колебаний, соответствующих внутреннему колебанию ν_4 иона ZnCl_4^{2-} ,
а) Полносимметричные колебания; обозначения совпадают
с рис.6.
б) Компонента av .
в) Компонента ac .
г) Компонента bc .

линий и в других компонентах тензора КР в этой области частот. Это относится особенно к очень интенсивной линии 293 cm^{-1} . Кроме того, в спектрах могут также наблюдаться и другие составные тона.

Понижение температуры ниже T_g приводит к тому, что в спектре появляются три полносимметричных колебания, в компонентах a_1 и b_1 наблюдаются три линии (рис.9). В компоненте a_1 в несоразмерной фазе наблюдается четыре линии и ниже T_c — три (рис.10). Так же, как и для рассмотренной выше группы линий, сдвиги частот с температурой очень незначительны. Это подтверждает сделанный ранее вывод о малости искажений группы $ZnCl_4^{2-}$. Число линий в рассмотренной области спектра ниже T_g более чем утраивается, следовательно, частота фононов для этих колебаний заметно зависит от их волнового вектора. Этот факт, а также отсутствие вырождения рассматриваемого внутреннего колебания группы $ZnCl_4^{2-}$ и линий, обусловленных другими колебаниями, в этой области спектра существенно облегчает теоретико-групповую классификацию полученного спектра КР. Поэтому в дальнейшем мы проведем такой анализ именно для этой группы линий. Для удобства рассмотрения в таблице I приведены их частоты в параллельной, несоразмерной и сегнетоэлектрической фазах.

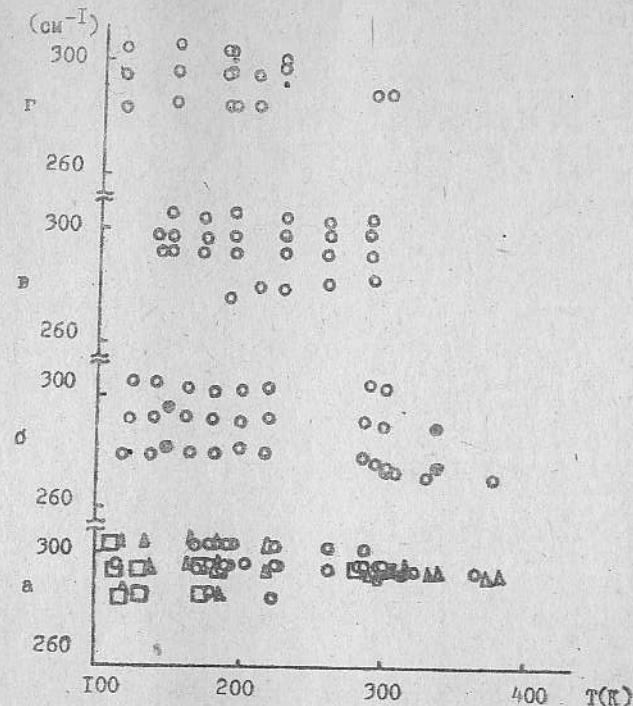


Рис.9. Температурные зависимости частот колебаний, соответствующих внутреннему колебанию ν_4 иона $ZnCl_4^{2-}$. Обозначения совпадают с рис.8.

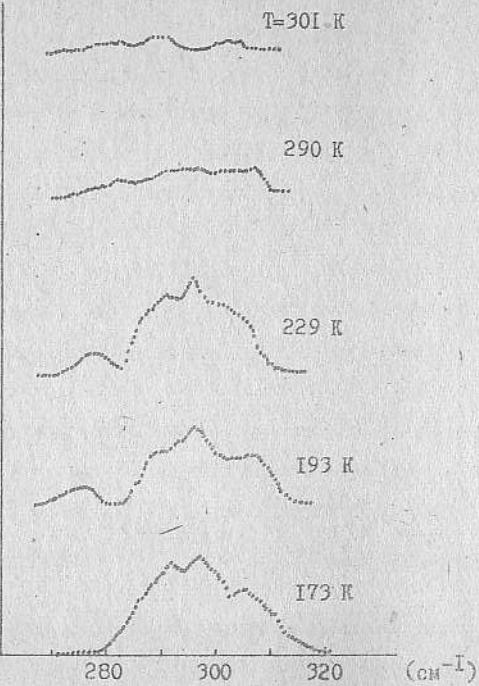


Рис.10. Изменение спектра КР с температурой в компоненте ас.

- 22 -

Таблица I.
Линки, соответствующие внутреннему колебанию ν_1 группы $2n\text{C}\ell_4^{2-}$.

Компонента тензора КР	Парафаза	Несоразмерная фаза		Сингенитофааза
		T = 350 K	T = 229 K	
aa, bb, cc	294 cm⁻¹	185 cm⁻¹ 295 cm⁻¹ 302 cm⁻¹	285 cm⁻¹ 295 cm⁻¹ 303 cm⁻¹	285 cm⁻¹ 295 cm⁻¹ 303 cm⁻¹
a b	280 cm⁻¹	282 cm⁻¹ 294 cm⁻¹ 303 cm⁻¹	282 cm⁻¹ 294 cm⁻¹ 303 cm⁻¹	282 cm⁻¹ 294 cm⁻¹ 303 cm⁻¹
a c	—	279 cm⁻¹ 292 cm⁻¹ 297 cm⁻¹ 304 cm⁻¹	292 cm⁻¹ 297 cm⁻¹ 306 cm⁻¹	292 cm⁻¹ 297 cm⁻¹ 306 cm⁻¹
b c	—	285 cm⁻¹ 295 cm⁻¹ 302 cm⁻¹	285 cm⁻¹ 295 cm⁻¹ 305 cm⁻¹	285 cm⁻¹ 295 cm⁻¹ 305 cm⁻¹

- 23 -

§ 4. Обсуждение экспериментальных результатов

Как видно из полученных результатов (таблица I), спектр несоразмерной фазы заметно отличается от спектра паразамы и практически совпадает, за исключением линии 279 см^{-1} , со спектром сегнетофазы. Это согласуется с предположением [12] о малой интенсивности или близости частот большей части линий, появление которых предсказывается теорией групп [11, 12]. Оценить эти величины в рамках теории групп, разумеется, невозможно. В [11, 12] показано, что введение дополнительной координаты для описания структуры несоразмерной фазы позволяет восстановить её трансляционную инвариантность, однако динамическая задача в новых переменных сводится к решению системы бесконечного числа линейных уравнений. При этом удается точно найти только четыре её решения (акустические и фазонные моды). Для того, чтобы произвести оценки других частот и интенсивностей, мы дополним рассмотрение [12]. Рассмотрим вклад в свободную энергию, обусловленный колебаниями решетки и их взаимодействием с обобщенным внешним полем F . В наимизем приближении по малым отклонениям атомов от равновесных положений его можно записать в виде:

$$\Delta U = \frac{1}{2} (\omega_i^2 Q_i^2 - \chi_i Q_i F). \quad (4.1)$$

Здесь ω_i , Q_i — частоты и нормальные моды колебаний решетки, χ_i — эффективный заряд, описывающий взаимодействие моды с полем F . Для ИР χ_i есть производная восприимчивости по нормальной координате Q_i , F — произведение

- 24 -

компонент рассеянного и падающего на кристалл полей. Если (4.1) соответствует паразелектрической фазе, то переход в несоразмерную приводит к тому, что это выражение приобретает вид:

$$\Delta \tilde{U} = \frac{1}{2} (\varphi_{ij}' Q_i Q_j - \chi_i' Q_i F), \quad (4.2)$$

где

$$\varphi_{ij}' = \omega_i \delta_{ij} + \varphi_{ij}, \quad (4.3)$$

и φ_{ij} описывает изменение силовых констант при фазовом переходе;

$$\chi_i' = \chi_i + e_i, \quad (4.4)$$

e_i — изменение производной восприимчивости. Так как моды теперь уже не нормированы, то диагонализация приводит (4.2) к виду:

$$\Delta \tilde{U} = \frac{1}{2} (\tilde{\omega}_i^2 q_i^2 - \tilde{\chi}_i q_i F), \quad (4.5)$$

где $\tilde{\omega}_i$, q_i — частоты и собственные вектора новых нормальных мод,

$$\tilde{\chi}_i = \chi_j \beta_{ji} + e_j \beta_{ji}, \quad (4.6)$$

β_{ji} — коэффициенты связи "старых" и "новых" колебаний:

$$Q_i = \delta \tilde{\chi}_i q_i \quad (4.7)$$

Интенсивность линий в спектре КР несоразмерной фазы пропорциональна квадрату производной восприимчивости, то есть $\tilde{\chi}_i^2$. В выражении (4.6) для $\tilde{\chi}_i$ первый член описывает изменение интенсивности линии, вызванное изменением формы колебания, а второй - вызванное изменением поляризуемости кристалла. Влияние первого фактора на интенсивность подробно проанализировано в [18], где показано, что он приводит к возникновению новых линий в спектре, если

$$[\Gamma(\gamma)]^n \times \Gamma(Q) \times \Gamma(F) \gg E, \quad (4.8)$$

$$n \vec{q} + \vec{R} = 0,$$

где $\Gamma(\gamma)$ - неприводимое представление группы паразафазы, по которому преобразуется параметр порядка γ и, соответственно, мягкая мода, $\Gamma(Q)$ - неприводимое представление рассматриваемого колебания, $\Gamma(F)$ - неприводимое представление компоненты тензора КР, Е - единичное представление, n - натуральное число, \vec{q} - волновой вектор параметра порядка, \vec{R} - волновой вектор фонона. Интенсивность новой линии пропорциональна γ^{2n} . Однако это рассмотрение не полно. Согласно [18], новые линии могут возникнуть только за счет взаимодействия с модами, активными в спектре исходной фазы.

- 26 -

Очевидно, что это требование не всегда выполняется. В частности, если в исходной фазе все моды неактивны в КР, то, согласно [18], никакое малое искажение не может вызвать появление линий в спектре, что не соответствует многочисленным экспериментальным данным. Это связано с тем, что в [18] не было учтено влияние второго члена в (4.5). Его возникновение в (4.4) связано с наличием в свободной энергии (4.1) членов более высокого порядка вида

$$\tilde{\chi}^{(n)} Q_i Q_j F, \quad (4.9)$$

которые обуславливают появление в спектре КР линий высших порядков (обертонов и составных частот). Здесь Q_i - мода, смигчающаяся при подходе к несоразмерной фазе. Член (4.9) будет отличен от нуля, если он преобразовывался по единичному представлению паразафазы. Это требование совпадает с (4.7), (4.8). Отметим, однако, что вклады в величину интенсивности линий первого и второго членов (4.6) могут быть сравнимы. Активность же линий КР и качественные сведения об их интенсивностях можно получить из (4.7), (4.8). Однако в данном случае, как следует из таблицы I, эти изменения незначительны. Величина волнового вектора \vec{q} была измерена в работе [23] и равна

$$\vec{q} = (1 - \delta) \vec{\alpha}^*/3, \quad (4.10)$$

где $\vec{\alpha}^*$ - обратный вектор решетки паразафазы, δ - параметр модуляции структуры, температурная зависимость которого показана

- 27 -

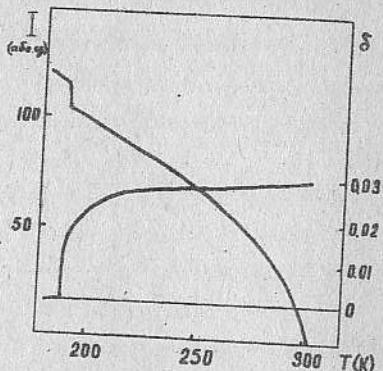


Рис. II. Температурная зависимость параметра модуляции и соответствующего дифракционного максимума.

- 28 -

на рис. II. На том же рисунке представлена и зависимость интенсивности соответствующего дифракционного максимума, которая пропорциональна квадрату η . Из этого графика видно, что при переходе из несоразмерной в сегнетоэлектрическую фазу параметр порядка испытывает незначительный скачок, чем и объясняется малость изменения частот спектра при переходе через T_c . Параметр δ во всем интервале существования несоразмерной фазы очень мал и уменьшается при приближении к T_c от 0,028 до 0,025. Мягкая мода, конденсирующаяся при подходе к T_c сверху, и, соответственно, искажение структуры ниже T_c преобразуются по неприводимому представлению Σ_2 группы вектора \vec{q} парафазы [23].

Согласно (4.2), в спектре КР ниже T_c могут быть активны фононы с волновыми векторами $0, \vec{q}$. Поскольку вектор не кратен размеру зоны Бриллюэна парафазы (4.3), то группы всех векторов \vec{q} совпадают. Соотношения неприводимых представлений этой группы и точечной группы парафазы показаны на рис. I2. Теоретико-групповая классификация колебаний в центре зоны Бриллюэна для структуры, изоморфных парафазе Rb_2ZnCl_4 , проводилась уже неоднократно [4, 12, 15, 16, 20] и мы её подробно рассматривать не будем. Конечные результаты сведены в таблице 2.

Как следует из этой таблицы и рис. I2, колебательные представления группы парафазы и волнового вектора \vec{q} следующим образом разлагаются на неприводимые:

- 29 -

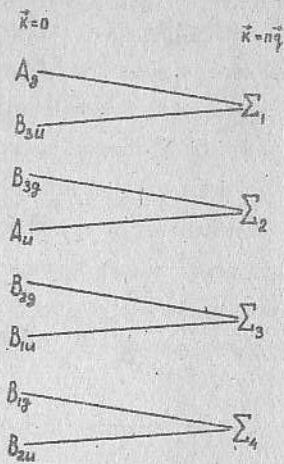


Рис.12. Соотношения неприводимых представлений группы парапазы и группы вектора $\vec{\phi}$.

- 30 -

Таблица 2.

$\bar{K} = 0$	Внешние турбомоли- ционные моды	Внешние акустичес- кие коле- бания	Внутренние колебания	Колебания решетки	Активность
A	6	1	0	6	13 KP(aa, bb, cc)
B ₁	6	1	0	6	13 KP(ab)
B ₂	3	2	0	3	8 KP(ac)
B ₃	3	2	0	3	8 KP(bc)
A	3	2	0	3	8
B ₁	2	2	1	3	8 ИК(а)
B ₂	5	1	1	6	13 ИК(в)
B ₃	5	1	1	6	13 ИК(с)
Всего	33	12	3	36	84

- 31 -

$$\Gamma(0) = 13A_g + 13B_{1g} + 8B_{2g} + 8B_{3g} + 8A_u + 8B_{1u} + 13B_{2u} + 13B_{3u} \quad (4.11)$$

$$\Gamma(\vec{q}) = 26\Sigma_1 + 16\Sigma_2 + 16\Sigma_3 + 26\Sigma_4 \quad (4.12)$$

Для простоты, как уже упоминалось, рассмотрим в дальнейшем только внутреннее колебание ν_x иона Zn^{2+} . Корреляционная диаграмма для него приведена на рис. I3. Так как элементарная ячейка парафазы содержит четыре таких иона, то это колебание расщеплено на четыре, два из которых активны в КР и наблюдались экспериментально (294 см^{-1} и 280 см^{-1} , табл. I).

Результаты расчета активности колебаний в этой области спектра КР ниже T_1 по формуле (4.8) сведены в табл. 3. Отметим, что так как \vec{q} не кратно размеру зоны Бриллюэна, то все точки $n\vec{q}$ обладают одинаковой симметрией.

Таблица 3 может быть продолжена до бесконечности ($n \rightarrow \infty$), однако интенсивности соответствующих линий будут малы из-за больших значений n и малости параметра порядка. Симметрия колебаний, соответствующих $n > 3$, совпадает с одним из предыдущих ($n = 4$ с $n = 2$ и так далее). Значения их частот будут несколько иными, однако ввиду периодичности исходной дисперсионной кривой, малости ее искажения при фазовом переходе и так как $\delta \ll 1$, можно ожидать, что эти отличия будут незначительными. Поэтому экспериментально они могут не наблюдаться. При достаточно сильной дисперсионной зависимости наличие

Симметрия иона	Симметрия положения	Симметрия кристалла	Симметрия вектора \vec{q}
$\bar{4}3m$	m	mmm	$mm2$

Рис. I3. Корреляционная диаграмма для внутреннего колебания ν_x иона Zn^{2+} в парафазе кристалла Rb_2ZnCl_4 .

Таблица 3

Активность колебаний решетки, соответствующих моде
у иона $Zn Cl_4^{2-}$ в несразмерной фазе.

	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
aa, bb, cc	$Q(A_g, 0)$	-	$2Q(\Sigma_g, 2\vec{q})$	-
ab	$Q(B_{2g}, 0)$	-	$2Q(\Sigma_g, 2\vec{q})$	-
ac	-	$2Q(\Sigma_g, \vec{q})$	$2Q(\Sigma_g, 3\vec{q})$	-
bc	/	-	$2Q(\Sigma_g, \vec{q})$	$2Q(\Sigma_g, 3\vec{q})$

линий с $n > 3$ может привести к уширению линий более низких порядков. На рис. 14 показано отнесение экспериментально обнаруженных линий (таблица I) по типам симметрии (таблица 3). Как видно из рисунка, все экспериментально обнаруженные линии соответствуют $n \leq 3$ и описываются табл. 3. Кроме того, можно ожидать, что в спектрах будет проявляться еще одно колебание $Q(\Sigma_g, 3\vec{q})$, однако экспериментально оно не обнаружено. Это может быть связано с его очень малой интенсивностью, или с тем, что его частота близка к частоте колебания $Q(\Sigma_g, \vec{q}) - 285 \text{ см}^{-1}$, и поэтому экспериментально не разрешается. Таким образом, проведенное рассмотрение хорошо описывает наблюдаемый спектр КР.

При переходе в сегнетофазу параметр δ становится равным нулю (рис. II) и вектор $3\vec{q}$ совпадает с центром второй зоны Бриллюэна.

Проведенный по той же методике расчет приводит в этом случае к результатам, приведенным в таблице 4. В ней же для сравнения показаны результаты, показанные при расчете правил отбора для КР в сегнетофазе $Rb_2 Zn Cl_4$. Их совпадение подтверждает правильность проделанного рассмотрения. Как видно из сравнения таблиц 3 и 4, при переходе из несразмерной в сегнетоэлектрическую фазу два колебания (в компонентах ac и bc) становятся неактивными. Это наблюдается экспериментально (рис. 10).

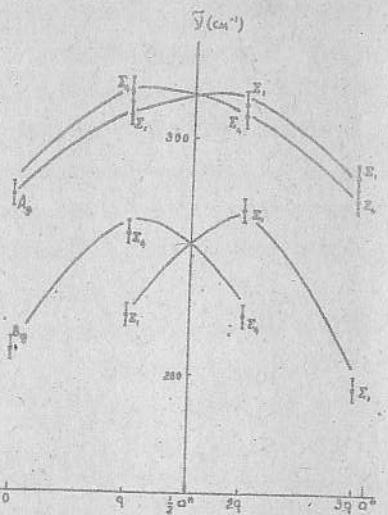


Рис. I4. Отнесение линий спектра ИР в несоразмерной фазе по типам симметрии. Показан ориентировочный ход дисперсионных кривых фононов в парафазе.

- 36 -

Таблица 4

Активность колебаний решетки, соответствующих моде
ν₁ иона $^{24}\text{Cr}^{2+}$, в сегнетофазе.

	$n = 0$	1	2	3	
aa, bb, cc	$Q(l_j, 0)$	-	$2Q(\Sigma_u, 2\vec{q})$	-	(A_1)
ab	$Q(B_{1g}, 0)$	-	$2Q(\Sigma_u, 2\vec{q})$	-	(A_2)
ac	-	$2Q(\Sigma_g, \vec{q})$	-	$Q(B_{3u}, 0)$	(B_1)
bc	-	$2Q(\Sigma_u, \vec{q})$	-	$Q(B_{2u}, 0)$	(B_2)

Результаты вывода правил отбора для всего спектра КР несоразмерной фазы Rb_2ZnCl_4 приведены в таблице 5. Все сказанное выше в отношении колебания $\sqrt{1}$ иона Zn^{2+} относится и ко всем колебаниям, приведенным в этой таблице. За счет вклада колебаний с $n > 3$ все эти линии должны быть несколько уширены. При переходе в сегнетофазу половина линий с $n = 3$ становится неактивной!, и это уширение исчезает. Этот эффект должен быть особенно заметен для колебаний с сильными дисперсионными зависимостями, в частности, для фазонной моды [24]. Действительно, аномалии ширины этой линии в кристалле K_2SeO_4 , изоморфном Rb_2ZnCl_4 , отмечались авторами [25]. Аналогичные эффекты для внутримолекулярных линий наблюдались в $(NH_4)_2BeF_4$ [8].

Отметим, что в вышеупомянутых кристаллах интенсивность новых, по сравнению с сегнетофазой, линий, и добавок, дающих вклад в уширение, порядка η^6 или выше, то есть достаточно мала. Для кристаллов типа $NaNO_2, (NH_4)_2CS'$, где [26]

$$\hat{\eta} = \delta \hat{\alpha}^*, \quad (4.13)$$

интенсивность этих линий, как показывает подобный расчет, имеет порядок η^2 , и поэтому должна быть существенно больше. Как следует из таблицы 3 и рисунков 10, 14, частота линий, возникающих только в несоразмерной фазе, близка к частоте линий, наблюдавшихся в сегнетоэлектрической и па-

Таблица 5

Правила отбора для КР в несоразмерной фазе Rb_2ZnCl_4 .

	$n = 0$	1	2	3
aa, bb, cc	$13Q(A_g)$	$16Q(B_{2g}, \tilde{\eta})$	$26Q(Z_4, 2\tilde{\eta})$	$16Q(Z_3, 3\tilde{\eta})$
ab	$13Q(B_{1g})$	$16Q(B_3, \tilde{\eta})$	$26Q(Z_3, 2\tilde{\eta})$	$16Q(Z_2, 3\tilde{\eta})$
bc	$8Q(B_{2g})$	$26Q(Z_4, \tilde{\eta})$	$16Q(Z_2, 2\tilde{\eta})$	$26Q(Z_2, 3\tilde{\eta})$
ac	$8Q(B_{3g})$	$26Q(Z_2, \tilde{\eta})$	$16Q(Z_2, 2\tilde{\eta})$	$26Q(Z_4, 3\tilde{\eta})$

электрической фазах в других компонентах тензора КР (это верно, если искажение дисперсионной ветви при фазовом переходе достаточно мало). Поэтому описанный эффект можно интерпретировать как нарушение поляризационных соотношений, возникающее в несоразмерной фазе. В кристалле $NaNO_2$ это действительно наблюдалось экспериментально [27].

§ 5. Заключение

В работе развит метод описания спектров комбинационного рассеяния несоразмерных фаз сегнетоэлектрических кристаллов. При этом учитывается их структура и влияние модуляции на локальные характеристики. С использованием разработанного метода объяснены причины проявления в СКР большего числа линий, чем в пара- и сегнето- фазах, аномальные температурные зависимости их частот и т.д.

Разработанный метод существенно расширяет границы применимости колебательной спектроскопии. Так на примере полносимметричного колебания иона $Eu^{2+}Cl_4^{2-}$ продемонстрирована возможность определения дисперсионных кривых парафаз на основе поляризационных измерений спектров комбинационного рассеяния света несоразмерной фазы.

С помощью разработанного метода можно выводить правила отбора и для других нелинейных оптических процессов.

- 40 -

ЛИТЕРАТУРА

1. Дзялошинский И.Е.-ЖЭТФ, 1964, т.46, с.1420
2. Кабанов Ю.С., Жеребцова Л.Л., Втычин А.Н., Шабанов В.Ф. - Phys. Stat. Sol. (a), 1980, v. 59, p. 707.
3. Вторин А.Н., Ермаков В.П., Островский Б.И., Шабанов В.Ф. Изучение генерации второй оптической гармоники в С -смектике ДОВАМВС. Препринт ИФСО-104Ф, Красноярск, 1979.
4. Iizumi T., Axe J.D., Shirane G., Shimaoka K. - Phys. Rev. B, 1977, v. 15, p. 4392.
- Леванюк А.П., Санников Д.Г.-ФТТ, 1976, т.18, с.423.
- Gesi K. - J. Phys. Soc. Japan, 1978, v. 45, p. 1431.
5. Головко В.А., Леванюк А.П.-ЖЭТФ, 1979, т.77, с.1557.
6. Konôk C. - Phys. Stat. Sol. (a), 1979, v. 54, p. 99.
7. Вторин А.Н., Шабанов В.Ф., Александров К.С.-ЖЭТФ, 1979, т.77, с.2358.
8. Ветров С.Я., Вторин А.Н., Попков Д.А., Шабанов В.Ф.- Физика низких температур, 1979, т.5, с.1193.
9. Шабанов В.Ф., Вторин А.Н., Ветров С.Я. Применение теории симметрии к изучению оптических свойств несоразмерных структур сегнетоэлектрических кристаллов. Препринт ИФСО-103Ф, Красноярск, 1979.
10. Janner A., Janssen T. - Phys. Rev. B, 1977, v. 15, p 643.
- II. Janssen T. - J. Phys. C, 1979, v. 12, p. 5382.
12. Шабанов В.Ф., Рубайло В.И., Вторин А.Н. Теоретико-групповой анализ спектров комбинационного рассеяния несоразмерных фаз. Препринт ИФСО-125Ф, Красноярск, 1980.

-41-

13. Fleury P. A., Chiang S., Lyons R. B.
- Solid State Commun., 1979, v. 31, p. 279.
14. Francke E., Le Postolee M., Mathieu J.P., Poulet H.
- Solid State Commun., 1980, v. 31, p. 155.
15. Wada M., Sawada A., Ishibashi Y., Takagi Y.
- J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 42, p. 1229.
16. Попков Ю.А., Шабанов В.Ф., Еременко В.В., Александров К.С.
- Физика низких температур, 1975, т. I, с. 936.
17. Wada M., Sawada A., Ishibashi Y., Takagi Y.
- J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 43, p. 950.
18. Petzelt J., Dvořák V.
- J. Phys. C, 1976, v. 9, p. 1571.
19. Wada M., Sawada A., Ishibashi Y.
- J. Phys. Soc. Japan, 1979, v. 47, p. 1185.
20. Hague M. S., Hardy J. R.
- Phys. Rev. A, 1980, v. 21, p. 245.
21. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. "Мир", М., 1966.
22. Заславский Г.М., Шабанов В.Ф., Александров К.С.,
Александрова И.П. - ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 602.
23. Gesi K., Giiumi M.
- J. Phys. Soc. Japan, 1979, v. 46, p. 697.
24. Bruce A. D., Cowley R. A.
- J. Phys. C, 1978, v. 11, 3577.
25. Inoue K., Koiwai S., Ishibashi Y.
- J. Phys. Soc. Japan, 1980, v. 48, p. 1785.
26. Ishibashi Y., Shiba H.
- J. Phys. Soc. Japan, 1978, v. 45, p. 409.
27. Числер Э.В., Шур М.С. - ФТТ, 1967, т. 9, с. 1015.

660036, Красноярск, 36, Академгородок
Объем 1,5 п.л. Тираж 150
Заказ № 642 Подписано в печать 22.10.1980
АЛ0248I