

P14-2001-160

М.Б.Смирнов, В.Ю.Казимиров

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ  
И СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД  
В КРИСТАЛЛЕ  $\text{RbMnCl}_3$

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение перовскитоподобных кристаллов, химическая формула которых может быть записана в виде  $A^iB^jNaI_3$ , привлекает внимание исследователей богатой картиной фазовых переходов (ФП) и, как следствие, многообразием магнитных и кристаллических структур. Относительная простота структуры и преимущественно ионный характер взаимодействия атомов облегчают применение прямых расчетных методов теории динамики кристаллической решетки, а зачастую именно решеточная нестабильность по отношению к некоторым фоновым модам может быть причиной наблюдающихся фазовых переходов.

Структурный фазовый переход (СФП) в кристалле  $RbMnCl_3$  был впервые обнаружен авторами работы [1]. В ходе комплексного экспериментального исследования [2] было установлено, что в высокотемпературной (ВТ) фазе этот кристалл является гексагональным с симметрией пространственной группы  $P63/mmc$  (№194). Исследования двойниковой структуры, температурных зависимостей двупреломления, упругих жесткостей и спектров комбинационного рассеяния (КР) [2] показали, что при  $T \sim 270$  К происходит структурный фазовый переход второго рода типа смещения. Сложная двойниковая структура не позволила однозначно определить группу симметрии низкотемпературной (НТ) фазы, однако картина двойникового искажения указывает на моноклинный характер структурного искажения, и авторы [2] приводят точечную группу симметрии НТ-фазы как  $C_{2h}^2$  (№11). Наличие центра инверсии указывает на то, что переход не является сегнетоэлектрическим, а легкость раздвойникового кристалла при наложении небольших механических напряжений свидетельствует о сегнетоэластическом характере фазового перехода.

Следует отметить, что при  $T_C \sim 100$  К кристаллы  $RbMnCl_3$  претерпевают магнитный фазовый переход, в результате которого происходит антиферромагнитное упорядочение в плоскости (001) [3] с возникновением слабого магнитного момента вдоль направления [001][4], что привносит дополнительные сложности в расшифровку данных нейтронной дифракции для низкотемпературной фазы ( $T < 100$  К). В дальнейшем в данной работе мы не будем останавливаться на этом факте, понимая под низкотемпературной фазой состояние кристалла в температурном диапазоне 100-270 К.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований кристаллической и двойниковой структуры, упругих модулей и спектров КР монокристаллов  $RbMnCl_3$  позволили авторам [2] заключить, что:

- ♦ группа симметрии ВТ-фазы -  $P63/mmc$  ( $D_{6h}^4$ );
- ♦ при фазовом переходе симметрия кристалла понижается до  $C_{2h}$  с двойной осью, перпендикулярной оси шестого порядка группы  $D_{6h}$ ;
- ♦ наблюдаемый СФП - сегнетоэластический; упругая постоянная  $C_{44}$  обращается в ноль;
- ♦ мягкомодовое поведение обнаружено у КР-активной моды из представления  $E_{1g}$ .

Исходя из этих фактов и проведя теоретико-групповой анализ, авторы работы [2] предположили, что симметрия НТ-фазы должна соответствовать пространственной группе  $P21/mc$  ( $C_{2h}^2$ , №11). Результаты анализа симметрии, изложенные в данной работе, заставляют нас усомниться в правильности сделанного утверждения. Кроме того, нами замечены и исправлены некоторые неточности, допущенные авторами работы [2] при анализе симметрии колебательного спектра ВТ-фазы. Обсуждению этого вопроса посвящен первый раздел данной работы.

Отсутствие надежных экспериментальных данных по структуре, КР- и ИК-спектрам НТ-фазы затрудняет анализ механизма структурного фазового перехода в кристалле  $\text{RbMnCl}_3$ . В этой связи представляется целесообразным проведение теоретического исследования динамики решетки и анализа микроскопической природы решеточной неустойчивости с применением потенциальной функции, полученной прямым неэмпирическим расчетом. Краткое описание метода и обсуждение полученных результатов приведены в последующих разделах.

## ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ: КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ВТ-ФАЗЫ И ВОЗМОЖНАЯ СИММЕТРИЯ НТ-ФАЗЫ

В качестве исходного пункта мы принимаем тот факт, что структура НТ-фазы является моноклинной с группой симметрии  $C_{2h}$ . В группе  $D_{6h}$  есть три неэквивалентные оси второго порядка и соответственно выбору одной из них можно определить три подгруппы  $C_{2h}$ . Если из операции пространственной группы  $D_{6h}^4$  выделить операции, соответствующие этим трем подгруппам, то мы получим три пространственные группы, каждая из которых может рассматриваться как гипотетическая группа НТ-фазы:

- ♦ ось  $C_2$  направлена по оси  $x$ :  $D_{6h}^4 \rightarrow C_{2h}^3$  ( $C2/m$  11, № 12);
- ♦ ось  $C_2$  направлена по оси  $y$ :  $D_{6h}^4 \rightarrow C_{2h}^6$  ( $C$  12/c1, № 15);
- ♦ ось  $C_2$  направлена по оси  $z$ :  $D_{6h}^4 \rightarrow C_{2h}^2$  ( $P$  1 1 2/m, № 11).

Интересно отметить, что в первых двух случаях, когда моноклинная ось лежит в плоскости  $xy$ , элементарная ячейка становится базоцентрированной, что соответствует превращению грани ячейки из гексагонального параллелепипеда в прямоугольник. При этом размер ячейки в направлении, перпендикулярном двойной оси, увеличивается в отношении  $1:\sqrt{3}$ . Экспериментальные результаты [2] дают основания предполагать, что моноклинная ось НТ-фазы лежит именно в плоскости  $xy$ . Таким образом, можно исключить из рассмотрения группу №11, двойная ось которой совпадает с осью  $z$ . В табл. 1 приведена схема соответствия атомных позиций кристалла  $\text{RbMnCl}_3$  в группе  $D_{6h}^4$  и в подгруппах  $C_{2h}^3$  и  $C_{2h}^6$ .

**Таблица 1.** Соответствие атомных позиций в структурах ВТ- и НТ-фаз

Атом	$D_{6h}^4$	Z	$C_{2h}^3$	Z	$C_{2h}^6$	Z
Rb1	(0,0,j)	2	(0,0,j)	2	(0, 0, j)	2
Rb2	(1/3,2/3,z)	4	(0,1/3,z), (1/2,1/6,z-1/2)	2	(0, 1/3, z)	4
Mn1	(0,0,0)	2	(0,0,0), (0,0,1/2)	1	(0, 0, 0)	2
Mn2	(1/3,2/3,z)	4	(0,1/3,z), (1/2,1/6,z+1/2)	2	(0, 1/3, z)	4
Cl1	(x,-x,z)	12	(3/2x,x/2,S+z), (3/2x-1/2,S-x/2,z) (0,x,z), (S,S-x,S+z)	4 2	(-3/2x, x/2, S+z), (3/2x-1/2, S-x/2, z), (0, x, z)	4
Cl2	(x,-x,j)	6	(3/2x-1/2, S-x/2, j) (0, x, j)	4 2	(3/2x-1/2, S-x/2, j) (0, x, j)	4 2

*Жирным шрифтом выделены координаты, фиксированные в данной группе. Все остальные координаты могут принимать любые значения. Так, например, позиция Cl1 расщепляется в группе 12 на две общие и две двукратные - (0,y,z) и (1/2, y,z), а в группе 15 – на три общие позиции.*

Обратимся к анализу симметрии колебательных мод ВТ-фазы. Согласно [5] структура тензора интенсивности в спектре КР для группы  $D_{6h}$  выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned}
 A_{1g}: & \quad xx=yy, zz; \\
 E_{1g}(1): & \quad xz; \\
 E_{1g}(2): & \quad yz; \\
 E_{2g}(1): & \quad xx = -yy; \\
 E_{2g}(2): & \quad xy.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Следовательно, в спектрах КР активны как моды из представлений  $A_{1g}$  и  $E_{1g}$ , так и из представления  $E_{2g}$ . Таким образом, при анализе спектров КР авторы работы [2] неоправданно исключили из рассмотрения моды  $E_{2g}$ . Следует отметить, что и разложение центрозонных мод по неприводимым представлениям, приведенное в работе [2], содержит досадную опечатку. Правильное разложение имеет вид

$$\Gamma = 5A_{1g} + 2A_{2g} + 6B_{1g} + B_{2g} + 6E_{1g} + 8E_{2g} + A_{1u} + 7A_{2u} + 2B_{1u} + 6B_{2u} + 9E_{1u} + 7E_{2u}.$$

Анализ изменений колебательных спектров при СФП второго рода требует определения корреляции между неприводимыми представлениями пространственной группы и ее подгрупп. Установление такой корреляции – непростая задача, которую, однако, можно решить непосредственным сопоставлением вычисленных частот. Используемая нами программа *LADY* дает такую возможность, поскольку реализованный в ней алгоритм позволяет автоматически разделить все колебательные состояния кристалла произвольной симметрии по неприводимым представлениям пространственной группы. Полученные таким способом корреляции неприводимых представлений группы  $D_{6h}^4$  и ее подгрупп с точечной симметрией  $C_{2h}$  приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Корреляция симметрии колебательных мод кристалла  $RbMnCl_3$  в ВТ-фазе и симметрий при переходе к возможным НТ-фазам

$C_{2h}^3$ (№12) $\rightarrow$ $D_{6h}^4$ (№194)	$C_{2h}^6$ (№15) $\rightarrow$ $D_{6h}^4$ (№194)	$C_{2h}^2$ (№11) $\rightarrow$ $D_{6h}^4$ (№194)
$25A_g \leftrightarrow 5A_{1g} + 6B_{1g} + 6E_{1g} + 8E_{2g}$	$20A_g \leftrightarrow 5A_{1g} + B_{2g} + 6E_{1g} + 8E_{2g}$	$23A_g \leftrightarrow 5A_{1g} + 2A_{2g} + 16E_{2g}$
$17B_g \leftrightarrow 2A_{2g} + B_{2g} + 6E_{1g} + 8E_{2g}$	$22B_g \leftrightarrow A_{2g} + 6B_{1g} + 6E_{1g} + 8E_{2g}$	$19B_g \leftrightarrow 6B_{1g} + B_{2g} + 12E_{1g}$
$19A_u \leftrightarrow A_{1u} + 2B_{1u} + 9E_{1u} + 7E_{2u}$	$23A_u \leftrightarrow A_{1u} + 6B_{2u} + 9E_{1u} + 7E_{2u}$	$22A_u \leftrightarrow A_{1u} + 7A_{2u} + 14E_{2u}$
$29B_u \leftrightarrow 7A_{2u} + 6B_{2u} + 9E_{1u} + 7E_{2u}$	$25B_u \leftrightarrow 7A_{2u} + B_{1u} + 9E_{1u} + 7E_{2u}$	$26B_u \leftrightarrow 2B_{1u} + 6B_{2u} + 18E_{1u}$

Переход из  $D_{6h}$  в  $C_{2h}$  может индуцироваться модами из представлений  $E_{1g}$  и  $E_{2g}$ . Одна из компонент дважды вырожденных  $E_{1g}$ - или  $E_{2g}$ -мод должна превращаться в  $A_g$ -моду НТ-фазы Согласно табл. 2 ФП в подгруппу №11 может индуцироваться лишь модой из представления  $E_{2g}$ , тогда как ФП в подгруппы №12 и №15 – равно модами из представлений  $E_{1g}$  и  $E_{2g}$ .

Измеренные в работе [2] упругие постоянные обнаруживают при ФП обращение в ноль постоянной  $C_{44}$ , тогда как постоянная  $C_{66}$  почти не изменяется. Очевидно, такая особенность упругих свойств вызвана структурной релаксацией, т.е. взаимодействием однородных деформаций с колебательными модами. Именно резкое понижение частоты одной из них и приводит к ферроэластическому ФП. Исходя из соображений

симметрии [6] можно показать, что с однородными деформациями могут взаимодействовать только КР-активные моды и что симметрия коэффициентов оптоакустического взаимодействия совпадает с симметрией тензора КР-интенсивности. Из соотношений (1) следует, что моды из представления  $E_{1g}$  взаимодействуют с упругой деформацией  $U_4$ , а моды из представления  $E_{2g}$  - с упругой деформацией  $U_6$ .

Все вышесказанное подтверждает выводы авторов работы [2] о том, что ФП связан с размягчением моды  $E_{1g}$ , но, вопреки им, мы утверждаем, что симметрия НТ-фазы может быть либо  $C_{2h}^3$ , либо  $C_{2h}^6$ .

В отсутствие надежной экспериментальной информации обоснованный выбор можно сделать, лишь обратившись к количественному анализу ситуации с помощью подходящей микроскопической модели.

### ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Исследуемое соединение можно достаточно уверенно отнести к классу ионных кристаллов, для которых неплохое приближение потенциальной функции дает метод Кима – Гордона [7]. Этот метод является упрощенным вариантом метода функционала локальной плотности. В рамках этого подхода ионный кристалл представляется состоящим из отдельных перекрывающихся сферически-симметричных ионов и полная электронная плотность может быть записана в виде суммы ионных плотностей:

$$\rho(R) = \sum_i \rho_i(R - r_i) \quad (2)$$

Суммирование ведется по всем ионам в кристалле, а распределение электронной плотности  $\rho_i$  рассчитывают методом Хартри – Фока для изолированного иона.

Парные потенциалы взаимодействия ионов  $a$  и  $b$  вычисляются в рамках приближения функционала локальной плотности:

$$\varphi_{ab}(R) = E[\rho_a(r) + \rho_b(r + R)] \quad (3)$$

Чтобы облегчить дальнейшее использование таких потенциалов в исследовании структуры и динамики кристалла, целесообразно аппроксимировать полученные численные зависимости какими-либо “стандартными” аналитическими выражениями. В нашем случае было установлено, что неплохое приближение численных потенциалов (со средним отклонением порядка 1-2 %) дает ионный потенциал Борна – Майера:

$$\varphi_{ab}(R) \approx \frac{Z_a Z_b}{R} + A \exp\left(-\frac{R}{b}\right) - \frac{C}{R^6} \quad (3a)$$

Полный потенциал кристаллической решетки записывается как сумма всех парных потенциалов:

$$U(R) = \sum_{a \neq b} \varphi_{ab}(R) \quad (4)$$

Радиальное распределение электронной плотности свободных ионов  $Cl^-$ ,  $Rb^+$  и  $Mn^{2+}$  было рассчитано методом Хартри – Фока. При этом для  $Mn^{2+}$  использовалось усреднение по возможным ориентациям 3d-орбиталей. Рассчитанные по методу Кима – Гордона параметры  $ab \text{ initio}$ -потенциалов (3a) представлены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры потенциала (3а)

Взаимодействие	$A$ ( $10^{-18}$ Дж)	$r$ (Е)	$C$ ( $10^{-18}$ Дж·А <sup>6</sup> )
$Mn^{2+}$ - Cl	445.83	0.3155	4.356
$Rb^{+}$ - Cl	1555.24	0.2897	10.46
Cl - Cl	637.76	0.3265	46.363

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

### А. Структура и колебательный спектр ВТ-фазы

Прежде чем приступить к рассмотрению динамики решетки исследуемого соединения, мы провели поиск локальных минимумов потенциальной поверхности. В качестве исходной точки такого поиска была выбрана экспериментально установленная структура ВТ-фазы. В результате расчета сил на атомах и однородных натяжений установлено, что величина сил не превосходит 0.1 мдин, а натяжения весьма значительны:  $U_1=2.5$  и  $U_3=4.0$  ГПа. Учитывая, что позиции атомов в изучаемой кристаллической структуре определяются семью независимыми параметрами и по каждому из них вычисленный градиент энергии оказался близким к нулю, можно сделать вывод о том, что выбранная нами ионная модель неплохо согласуется с наблюдаемой геометрией ВТ-фазы. Значительную величину остаточных натяжений, особенно в направлении оси  $z$ , можно объяснить наличием в структуре особого фрагмента – биоктаэдра  $Mn_2Cl_9$  (двух октаэдров  $MnCl_6$  с общей гранью) (рис. 1),

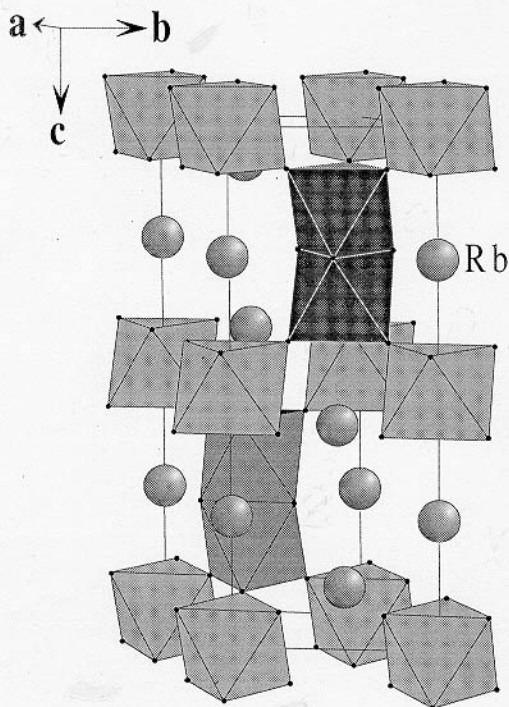


Рис. 1. Структура ВТ-фазы  $RbMnCl_3$

что приводит к появлению необычно короткого контакта  $R(\text{Mn}2 - \text{Mn}2)=3.27\text{Å}$ . Эта структурная особенность обуславливает значительные нескомпенсированные натяжения внутри треугольной бипирамиды  $\text{Mn}2-(\text{Cl}2)_3-\text{Mn}2$ . Чтобы отразить эту структурную особенность, мы решили немного изменить параметры потенциалов, а именно, в дополнение к вышеописанным потенциалам (см. табл. 3) было введено ван-дер-ваальсово притяжение  $\text{Mn}2-\text{Cl}2$  с коэффициентом  $C=30 \text{ aJÅ}^6$  и в 1.5 раз увеличен коэффициент  $A$  в экспоненциальном потенциале отталкивания  $\text{Cl}2-\text{Cl}2$ . После такой коррекции неэмпирических потенциалов была получена “теоретическая” геометрия, т.е. структура, соответствующая минимуму потенциальной энергии, близкая к экспериментально наблюдаемой как в отношении позиций атомов, так и параметров ячейки (табл. 4).

**Таблица 4.** Сравнение экспериментальной структуры ВТ-фазы с теоретической равновесной геометрией

Параметры ячейки			
	$a_{\text{exp}}/a_{\text{opt}}$	$b_{\text{exp}}/b_{\text{opt}}$	$c_{\text{exp}}/c_{\text{opt}}$
	7.16/7.22	7.16/7.22	17.80/18.03
Позиции атомов			
	$x/a: \text{exp/opt}$	$y/b: \text{exp/opt}$	$z/c: \text{exp/opt}$
<b>Rb1</b>	0/0	0/0	(1/4)/(1/4)
<b>Rb2</b>	(1/3)/(1/3)	(2/3)/(2/3)	0.9165/0.8920
<b>Mn1</b>	0/0	0/0	0/0
<b>Mn2</b>	(1/3)/(1/3)	(2/3)/(2/3)	0.1579/0.1649
<b>Cl1</b>	0.1705/0.1626	0.8295/0.8374	0.0820/0.0877
<b>Cl2</b>	0.4925/0.4770	0.5075/0.5230	(1/4)/(1/4)

После оптимизации геометрии, используя тот же потенциал, были рассчитаны частоты и формы нормальных колебаний в центре зоны Бриллюэна (табл. 5).

**Таблица 5.** Частоты нормальных колебаний в центре зоны Бриллюэна ВТ-фазы

Мода	Частота, $\text{см}^{-1}$
$A_{1g}$	40, 161, 254, 339, 368
$A_{2g}$	63, 71
$B_{1g}$	26, 62, 99, 174, 296, 356
$B_{2g}$	53i
$E_{1g}$	51i, 44, 120, 157, 171, 301
$E_{2g}$	39i, 39, 55, 80, 143, 216, 242, 306
$A_{1u}$	20i
$A_{2u}$	35, 56, 146, 202, 271, 352
$B_{1u}$	44i, 74
$B_{2u}$	53, 112, 221, 276, 339, 391
$E_{1u}$	40, 56, 64, 119, 171, 242, 244, 330
$E_{2u}$	7, 42, 82, 135, 166, 215, 328

Прежде всего следует отметить наличие сразу нескольких неустойчивых мод. Тот факт, что некоторые моды имеют мнимые частоты, означает, что найденная нами равновесная геометрия ВТ-фазы соответствует не минимуму, а седловой точке потенциальной поверхности и, что потенциал деформаций, соответствующих собственным векторам этих мод, имеет двухъямный характер. Такая ситуация типична для большинства высокотемпературных (и, как правило, высокосимметричных) фаз в

кристаллах каркасного типа, среди колебательных мод которых есть почти свободные вращения жестких ковалентно-связанных полиэдров (Rigid Unit Modes, RUM). Именно этот сценарий реализовался в изучаемом кристалле. В этом можно убедиться, рассматривая атомные смещения, соответствующие наиболее неустойчивым модам рассчитанного фононного спектра (рис. 2).

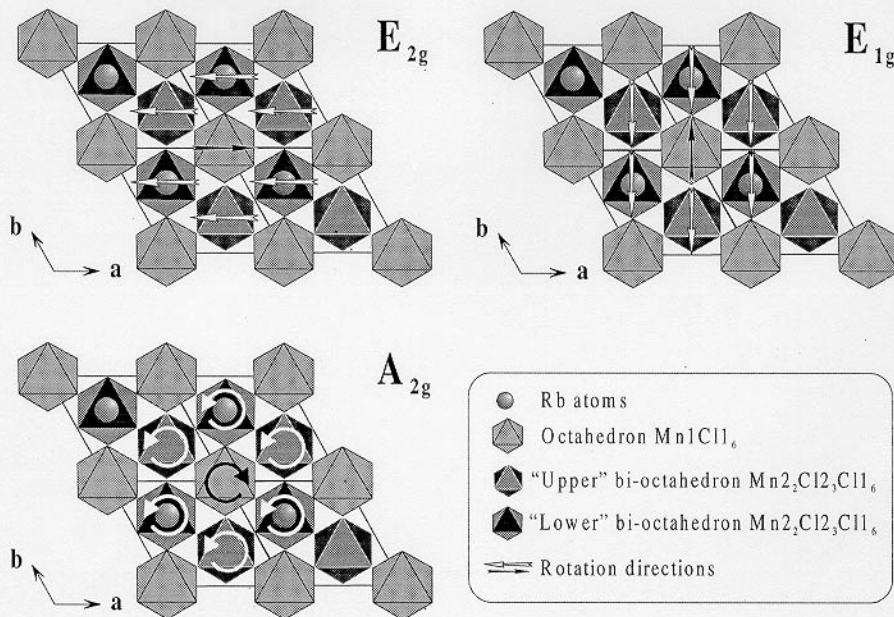


Рис. 2. Форма гармонически неустойчивых нормальных колебаний BT-фазы ( $A_{2g}$ ,  $E_{1g}$ ,  $E_{2g}$ )

Наиболее неустойчивая мода  $A_{2g}$  представляет собой согласованное вращение октаэдров  $Mn1Cl_6$  и биоктаэдров  $(Mn_2)_2Cl_9$  в противоположных направлениях вокруг оси  $z$ , а неустойчивые моды из представлений  $E_{1g}$  и  $E_{2g}$  суть аналогичные "покачивания" этих полиэдров в направлении соответственно осей  $y$  и  $x$ . Следует отметить, что две последние моды, в отличие от неустойчивой моды  $A_{2g}$ , не являются "чистыми" вращениями – кинематическая связь приводит к тому, что они включают и небольшие деформации полиэдров. Остальные неустойчивые моды ( $B_{2g}$ ,  $A_{1u}$  и  $B_{1u}$ ) наряду с вращениями содержат торсионные деформации полиэдров, при которых грани, противоположные по оси  $z$ , вращаются в разные стороны. Так, мода  $B_{2g}$  соответствует вращению октаэдров и торсионным искажениям биоктаэдров, мода  $B_{1u}$  – наоборот, а мода  $A_{1u}$  состоит из торсионных скручиваний и октаэдров и биоктаэдров.

Причину механической неустойчивости таких деформаций можно объяснить наличием внутренних натяжений [8], в данном случае – в основном отталкиванием Cl–Cl, что в полной мере отражено в нашей ионной модели. Можно, однако, предположить, что в действительности существуют какие-то стабилизирующие факторы, которые недостаточно отражены в модели. Это, прежде всего, может быть взаимодействие Rb–Cl. Действительно, все вышерассмотренные неустойчивые моды суть квази-RUM лишь по отношению к полиэдрам Mn–Cl, но неизбежно включают в



большей или меньшей мере вариацию длины связей Rb-Cl. Возможно, что характер и энергетика этих связей недостаточно полно описана в нашей сугубо ионной модели. Чтобы проверить это предположение, мы ввели в модель небольшую по величине силовую постоянную  $K(\text{Rb-Cl})$  для связей Rb-Cl из первой координационной сферы ( $< 3.7 \text{ \AA}$ ). Добавление этого взаимодействия в самом деле привело к стабилизации всех неустойчивых мод, причем самой "потенциально неустойчивой" оказывается мода из представления  $E_{1g}$ . В табл. 6 приведены значения колебательных частот, вычисленные при введении  $K(\text{Rb-Cl}) = 0.056 \text{ мдин/\AA}$ .

**Таблица 6.** Частоты нормальных колебаний в центре зоны Бриллюэна для решетки, стабилизированной введением силовой постоянной для связей Rb-Cl

Мода	Частота, $\text{см}^{-1}$
$A_{1g}$	59, 168, 254, 342, 368
$A_{2g}$	34, 101
$B_{1g}$	42, 84, 111, 180, 299, 357
$B_{2g}$	48
$E_{g1}$	4, 85, 131, 159, 179, 302
$E_{g2}$	19, 66, 91, 111, 153, 218, 249, 307
$A_{1u}$	68
$A_{2u}$	60, 94, 151, 204, 273, 352
$B_{1u}$	56, 103
$B_{2u}$	68, 118, 224, 276, 342, 391
$E_{1u}$	73, 90, 102, 132, 175, 244, 250, 330
$E_{2u}$	40, 78, 105, 139, 173, 216, 328

С этой же моделью потенциальной функции были рассчитаны и упругие постоянные. В используемом нами методе длинных волн выражение для упругих постоянных содержит вклад оптоакустических взаимодействий:

$$C_{\mu\nu} = C_{\mu\nu}^{ext} - \sum_n \frac{1}{\omega_n^2} F_{\mu i} F_{\nu j},$$

где  $C^{ext}$  - вклад внешних однородных деформаций,  $\omega_n$  - частота  $n$ -го фонона, а  $F_{\mu i}$  - константа взаимодействий  $n$ -й моды и  $\mu$ -й однородной деформации. Причем, как уже отмечалось выше, ненулевой вклад в это выражение дают лишь КР-активные моды, тензор КР-интенсивности которых содержит ненулевую компоненту  $(\mu\nu)$ . Мы привели здесь это выражение, чтобы лишний раз подчеркнуть, что смягчение КР-активной моды неизбежно приводит к понижению соответствующей упругой постоянной и может стать причиной сегнетоэластического ФП. Для этого вовсе необязательно, чтобы частота этой моды обращалась в ноль. Степень "размягчения" упругой постоянной определяется величиной константы оптоакустической связи. Ниже приведены значения  $C$  и  $C^{ext}$  (табл. 7), вычисленные с теми же параметрами, что и частоты из вышеприведенной таблицы.

Таким образом, мы видим колоссальное смягчение упругих постоянных  $C_{44}$  и  $C_{66}$ , вызванное взаимодействием с модами  $E_{1g}$  и  $E_{2g}$  соответственно. При выбранном нами значении параметра  $K(\text{Rb-Cl})$  наша модель предсказывает  $\omega(E_{1g}) \sim 4 \text{ см}^{-1}$  и  $C_{44} < 0$ . Из экспериментальных данных работы [2] следует, что  $C_{44}$  обращается в ноль при  $\omega(E_{1g}) \sim 8 \text{ см}^{-1}$  со стороны НТ-фазы, и при  $\sim 45 \text{ см}^{-1}$  со стороны ВТ-фазы. Такое расхождение можно объяснить ангармоническими эффектами, в частности

динамическим разупорядочением, которые более заметны в ВТ-фазе. Полученные оценки диагональных компонент упругих постоянных хорошо согласуются с экспериментальными данными [2] ( $C_{11}=46$ ,  $C_{33}=55$  ГПа).

**Таблица 7. Теоретическая оценка упругих постоянных кристалла  $RbMnCl_3$  (ГПа)**

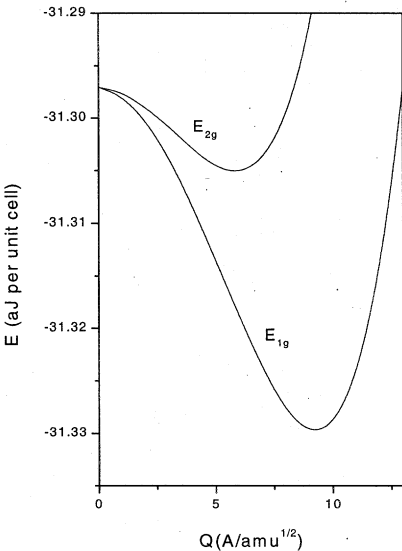
$i, j$	$C^{ex}$	$C^{tot}$
11	79.5	46.2
33	69.7	57.8
44	27.0	-2.0
66	26.5	7.1
12	26.5	32.1
13	27.0	23.7

### В. Структура НТ-фазы

Расхождения между результатами неэмпирической модели и экспериментальными данными вынудили нас ввести несколько эмпирических поправок, в результате чего была получена модель потенциальной функции, которая дает геометрию ВТ-фазы, близкую к экспериментально установленной, а среди потенциально неустойчивых мод наиболее неустойчивой оказывается мода из представления  $E_{1g}$ . Это неизбежно ведет к сегнетоэластической неустойчивости  $C_{44} \sim 0$ . Все эти результаты согласуются с экспериментальными данными работы [2].

Остается вопрос, на который в работе [2] не было получено ответа: какой именно подгруппе соответствует структура НТ-фазы? Выше указывалось, что конденсация  $E_{1g}$ -моды в группе  $D_{6h}^4$  может привести либо в подгруппу  $C_{2h}^3$ ,

либо в  $C_{2h}^6$ . В нашей модели геометрия ВТ-фазы соответствует не минимуму, а седловой точке потенциальной поверхности. Каждую из неустойчивых мод можно рассматривать как деформацию, ведущую в точку локального энергетического минимума, самый глубокий из которых будет абсолютным минимумом. Именно этой точке конфигурационного пространства и должна соответствовать геометрия НТ-фазы. Пытаясь оценить относительную глубину локальных энергетических минимумов, мы рассчитали кривые  $E(Q)$  - зависимость потенциальной энергии от величины деформации по нормальной координате для неустойчивых мод  $E_{1g}$  и  $E_{2g}$ . Эти кривые (рис. 3) показывают, что минимум по  $Q(E_{1g})$  значительно глубже, чем по  $Q(E_{2g})$ , что может служить еще одним непосредственным



**Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии от величины деформации**

подтверждением того, что роль мягкой моды играет именно мода из представления  $E_{1g}$ . Как уже отмечалось выше, деформация решетки по координате из  $E_{1g}$  может привести либо в группу  $C_{2h}^3$ , либо  $C_{2h}^6$ . “Сдвинув” атомы решетки параллельно собственному вектору моды  $E_{1g}$  в точку минимума кривой  $E(Q)$ , мы провели дальнейшую оптимизацию геометрии как в симметрии группы  $C_{2h}^3$ , так и в симметрии группы  $C_{2h}^6$ . Полученные таким образом значения энергии составили соответственно -31.3574 аJ и -31.3634 аJ на ячейку. Этот результат можно рассматривать как указание на то, что геометрия с симметрией группы  $C_{2h}^6$ , т.е. с двойной осью по оси  $y$ , несколько энергетически предпочтительней, и, следовательно, именно ее надо рассматривать как наиболее вероятную конфигурацию НТ-фазы. Приведем полученные теоретические оценки соответствующих структурных параметров (табл. 8). Эти результаты могут представлять интерес для экспериментаторов, изучающих данное соединение.

**Таблица 8.** Структурные параметры НТ-фазы, соответствующие энергетическому минимуму в группе  $C_{2h}^6$

Параметры ячейки			
	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
	7.19	12.5054	18.03
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
	90	88	90
Атом	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>
<b>Rb1</b>	0	0.0035	0.25
<b>Rb2</b>	0.0098	0.3376	0.8961
<b>Mn1</b>	0	0	0
<b>Mn2</b>	0.9877	0.3329	0.1635
<b>Cl1</b>	0.6945	0.4061	0.1004
<b>Clb</b>	0.9623	0.1532	0.0943
<b>Clc</b>	0.6977	0.0869	0.5592
<b>Cl2</b>	0.2147	0.2636	0.2403
<b>ClA</b>	0	0.4770	0.25

## ВЫВОДЫ

- ♦ Анализ симметрии структуры ВТ-фазы позволил заключить, что группа симметрии НТ-фазы с моноклинной осью, перпендикулярной оси шестого порядка ВТ-фазы, может быть либо  $C_{2h}^3$ , либо  $C_{2h}^6$ .
- ♦ Исправлено распределение нормальных колебаний по неприводимым представлениям ВТ-фазы и приведена таблица корреляций симметрии нормальных колебаний для всех возможных конфигураций НТ-фазы.
- ♦ Предложена модель потенциальной функции, основанная на неэмпирическом методе Кима – Гордона и скорректированная введением незначительных эмпирических поправок. С помощью этой модели установлено, что конфигурация ВТ-фазы есть седловая точка потенциальной поверхности, и в колебательном спектре присутствует несколько мод, неустойчивых в гармоническом приближении. Анализ соответствующих собственных векторов показал, что в основном это деформации, включающие согласованные вращения жестких полиэдров  $MnCl_6$  и  $Mn_2Cl_9$ . Абсолютный минимум потенциальной поверхности (т.е. геометрия НТ-

фазы) достигается деформацией структуры в направлении собственного вектора такой моды из представления  $E_{1g}$  и соответствует симметрии группы  $C_{2h}^6$ . Эта мода представляет собой “покачивания” жестких полиэдров в направлении оси  $y$  (в установке ВТ-фазы) и взаимодействует с однородной деформацией сдвига  $xz$ , что и определяет в результате сегнетоэластический характер фазового перехода.

- ♦ Высота энергетического барьера между ВТ- и НТ- фазами согласно нашему расчету составляет 0.0663 аJ на ячейку, что соответствует 55 К в температурной шкале (мы используем соотношение  $\Delta E \approx 3nkT$ ). В эксперименте СФП наблюдается при  $T \sim 270$  К. Здесь уместно заметить, что высота энергетического барьера сама по себе не определяет температуру фазового перехода и может быть как больше (в случае переходов типа порядок-беспорядок), так и меньше (в случае переходов типа смещения) [9]. Наши оценки дают основание утверждать, что СФП имеет характер, близкий к переходу типа смещения, что является типичным в кристаллах каркасного типа для СФП, индуцированных вращениями жестких полиэдров.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Г.Васильев, С.В.Мельникова, А.В.Малаховский, А.Т.Анистратов. ФТТ, т. 19, в. 12, с. 3700 (1977).
2. К.С.Александров, А.Т.Анистратов, С.В.Мельникова, В.И.Зиненко, Л.А.Шабанова, А.Д.Шефер. ФТТ, т. 21, в. 4, с. 1119 (1979).
3. M.Melamud, J.Makovsky, N.Shaked, S.Strikman. Phys. Rev., B3, p. 821 (1971).
4. И.В.Федосеева, Б.В.Безносиков. Письма ЖЭТФ, т. 21, с. 108 (1975).
5. D.Schonland, Molecular Symmetry (D.Van Nostrand Company Ltd.) London (1965).
6. P.B.Miller, J.D.Axe, Phys.Rev. **163**, 924 (1967)
7. R.G.Gordon, Y.S.Kim. Chem. Phys., v. 56, p. 3122 (1972).
8. A.P.Mirgorodsky et al. Phys.Rev. **B 52**, 9111 (1995)
9. A.D.Bruce, R.A.Cowley. *Structural Phase Transition* (Taylor & Francis Ltd., London) 1981.

---

Рукопись поступила в издательский отдел  
1 августа 2001 года.

Смирнов М.Б., Казимиров В.Ю.  
Динамика решетки и структурный фазовый переход  
в кристалле  $\text{RbMnCl}_3$

P14-2001-160

Симметричный анализ высокотемпературной (ВТ) фазы кристалла позволяет сделать заключение о том, что пространственная группа симметрии низкотемпературной (НТ) фазы с моноклинной осью, перпендикулярной оси шестого порядка ВТ-фазы, может быть или  $C_{2h}^3$ , или  $C_{2h}^6$ . Исправлено распределение нормальных колебаний по неприводимым представлениям ВТ-фазы и приведена таблица корреляций симметрии нормальных колебаний для всех возможных конфигураций НТ-фазы. Предложена модель потенциальной функции кристалла на основании неэмпирического метода Кима–Гордона. На основании этой модели установлено существование седловой точки потенциальной поверхности и обнаружено несколько гармонически неустойчивых мод. Эти моды соответствуют согласованным вращениям жестких полиэдров  $\text{MnCl}_6$  и  $\text{Mn}_2\text{Cl}_9$ . Абсолютный энергетический минимум найден для пространственной группы  $C_{2h}^6$  посредством деформации решетки вдоль собственного вектора  $E_{1g}$ -моды.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2001

#### Перевод авторов

Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu.  
Lattice Dynamics and Structural Phase Transition in  $\text{RbMnCl}_3$

P14-2001-160

The symmetry analysis of the high-temperature (HT) phase crystal structure leads to conclude that the space symmetry group of low-temperature (LT) phase, with the monoclinic axis perpendicular to the six-fold axis of HT phase, can be either  $C_{2h}^3$  or  $C_{2h}^6$ . The symmetry distribution of the vibrational states of HT phase is corrected, and the symmetry correlation within the vibrational states of HT and LT phases is established. The potential model based on the non-empirical Kim–Gordon method is developed. This model showed that the HT phase configuration is a saddle point of the potential surface and its vibrational spectrum includes several harmonically unstable modes. They primarily involve the concordant rotations of the rigid  $\text{MnCl}_6$  and  $\text{Mn}_2\text{Cl}_9$  polyhedra. The absolute energy minimum is found within  $C_{2h}^6$  space group by the lattice deformation along the eigenvector of the  $E_{1g}$ -mode.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2001

Редактор Е.Ю.Шаталова. Макет Н.А.Киселевой

Подписано в печать 06.08.2001

Формат 60 × 90/16. Офсетная печать. Уч.-изд. л. 0,9

Тираж 290. Заказ 52808. Цена 90 к.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
Дубна Московской области