

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР АНИОНА $PO_4^{3-}$ В КРИСТАЛЛЕ $RbH_2PO_4$ В ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗАХ

Э. В. Числер, И. Т. Саватинова и В. Ю. Давыдов

Получены при возбуждении аргоновым лазером наиболее полные спектры комбинационного рассеяния аниона  $PO_4^{3-}$  в сегнетоэлектрике  $RbH_2PO_4$  в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах. Показано, что в обеих фазах наблюдаемый спектр согласуется с макроскопической симметрией решетки, определенной структурными методами, и что динамическая или статическая разупорядоченность протонной подрешетки в параэлектрической фазе влияет лишь на ширину спектральных полос.

Проблеме фазового перехода в кристаллах типа  $KH_2PO_4$  (KDP) — наиболее простых сегнетоэлектриках с водородными связями — посвящено в последнее время чрезвычайно большое число экспериментальных и теоретических работ. Хотя исследования в этом направлении уже принесли известные успехи, этот вопрос, однако, несомненно нуждается в дальнейшем изучении. В связи с этим представляют интерес излагаемые ниже результаты исследования спектра комбинационного рассеяния кристалла  $RbH_2PO_4$ , изоморфного KDP. Спектр рассеяния этого кристалла ранее, по-видимому, не исследовался. Спектры рассеяния кристаллов  $KH_2PO_4$  и  $KD_2PO_4$  изучались в работах [1-6], однако результаты этих исследований являются недостаточно полными.

Спектр рассеяния  $RbH_2PO_4$  возбуждался линией 4880 Å аргонового лазера и регистрировался системой счета фотонов. В качестве спектрального прибора использовался монохроматор ДФС-12.

Записи спектров параэлектрической фазы  $RbH_2PO_4$  в области колебаний аниона  $PO_4^{3-}$  показаны на рис. 1. Для разделения колебаний типа  $A_1$  и  $B_1$ , помимо спектрограмм, полученных при обычных ориентациях кристалла, на рисунке приведена также спектрограмма, полученная

Спектр  $RbH_2PO_4$  в области колебаний аниона  $PO_4^{3-}$

$D_{2d}^{12}$		$C_{2v}^{19}$		$D_{2d}^{12}$		$C_{2v}^{19}$	
$\omega, \text{см}^{-1}$	симметрия	$\omega, \text{см}^{-1}$	симметрия	$\omega, \text{см}^{-1}$	симметрия	$\omega, \text{см}^{-1}$	симметрия
350	$A_1$	353	$A_1$	916	$A_1$ — $\nu_1$	913	$A_1 + A_2$ — $\nu_1$
390	$B_2$	390	$A_1$	949	$E$	946	$B$
	$\nu_2$	428	$B$			975	$A_1 + A_2 \gamma(\text{OH})$
462	$B_1$	472	$A_2$			999	$A_2$ —
500	$B_2$	513	$A_1$	950—1150	$B_1 + B_2$ — $\nu_3$	1067**	$A_1$ — $\nu_3$
502	$A_1$					1080	$B$ —
527	$E$	517	$B$	1110	$E$	1150	$B$ —
	$\nu_4$	532	$B$	1295	$A_1 + B_1 \delta(\text{OH})^*$	1295	$A_1 + A_2 \delta(\text{OH})$
554	$B_1$	560	$B$			1312	$B$ —
570	$E$	568	$A_2$				
		579	$B$				

\* Линии, отмеченные знаками  $\gamma$  и  $\delta$ , относятся к колебаниям водородных связей.  
\*\* Частота этой полосы зависит от ориентации кристалла.



в координатных осях сегнетоэлектрической фазы  $X'$ ,  $Y'$ ,  $Z'$ , где угол между осями  $X$  и  $X'$  и  $Y$  и  $Y'$  равен  $45^\circ$ . Частоты и интерпретация спектральных линий приведены в таблице.

Согласно структурным данным [7],  $RbH_2PO_4$  выше точки Кюри ( $T_c = 147^\circ K$ ) по положению всех структурных элементов, кроме атомов

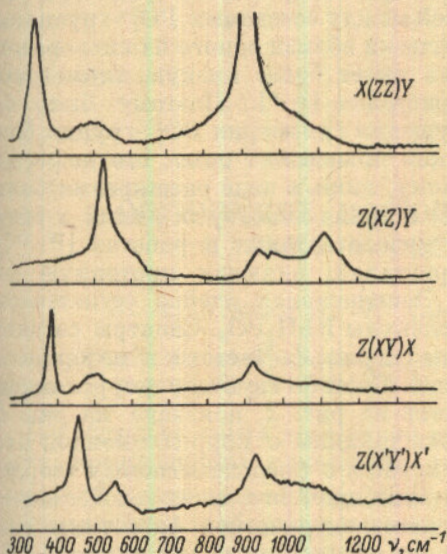


Рис. 1. Спектр  $RbH_2PO_4$  в области колебаний аниона  $PO_4^{3-}$  в параэлектрической фазе.

Оси  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  параллельны кристаллографическим осям  $a$ ,  $b$  и  $c$  соответственно ( $a=b$ ). Угол между осями  $X$  и  $X'$  и  $Y$  и  $Y'$  равен  $45^\circ$ .  $T=200^\circ K$ .

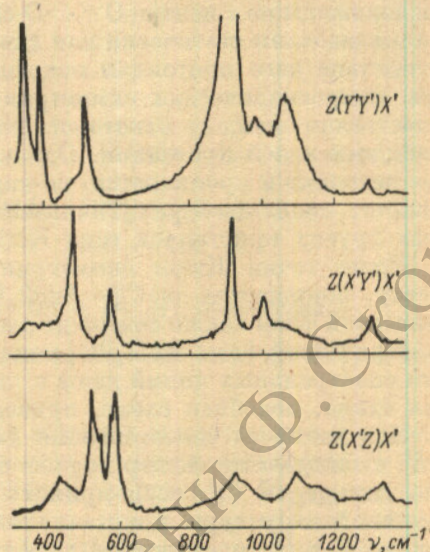


Рис. 3. Спектр  $RbH_2PO_4$  в области колебаний аниона  $PO_4^{3-}$  в сегнетоэлектрической фазе.  $T=120^\circ K$ .

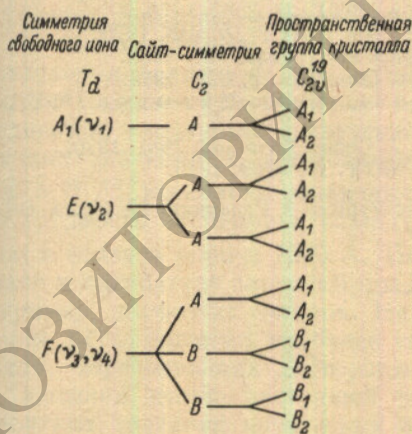


Рис. 2. Корреляционная схема для параэлектрической фазы.

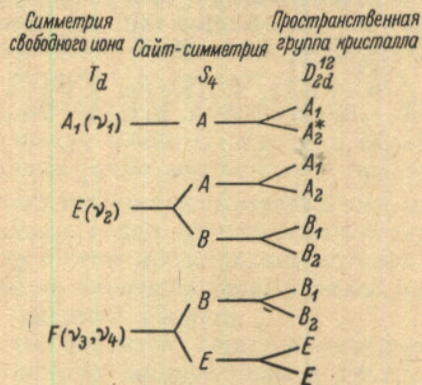


Рис. 4. Корреляционная схема для сегнетоэлектрической фазы.

водорода, имеет пространственную симметрию  $D_{2d}^{12} - I\bar{4}2d$ . Элементарная ячейка кристалла содержит две молекулы  $RbH_2PO_4$ . На рис. 2 показана схема корреляции между колебаниями свободного тетраэдрического аниона  $PO_4^{3-}$  и колебаниями его предполагаемой сайт-конфигурацией ( $S_4$ ) в решетке кристалла. В последнем столбце схемы приведены типы колебаний, возникающих в результате корреляционного взаимодействия анионов ячейки.



Как видно из сопоставления схемы на рис. 1 с таблицей, наблюдаемый спектр параэлектрической фазы хорошо согласуется с предполагаемой симметрией аниона  $S_4$  при учете корреляционного взаимодействия анионов. Следует, однако, отметить, что хорошее согласие наблюдаемого спектра с симметрией кристалла  $D_{2d}^{12}$  является в известной мере неожиданным: по существующим представлениям в параэлектрической фазе протоны расположены не в центре  $O \cdots O$ -связей между соседними  $PO_4^{3-}$ -группами, а локализованы статически или динамически вблизи одного из кислородов, вследствие чего протонная подрешетка имеет более низкую симметрию, чем макроскопическая симметрия кристалла [8, 9]. Поэтому было бы естественно ожидать некоторого возмущения симметрии  $PO_4^{3-}$ -группы ближайшими к ней протонами. Однако, как показывает опыт, это возмущение невелико и проявляется, по-видимому, лишь в виде расширения большинства полос спектра. (Значительная ширина некоторых линий в спектрах других кристаллов типа KDP отмечалась также в работах [10, 11]).

Ниже точки Кюри симметрия кристалла, включая протонную решетку, понижается до  $C_{2v}^{19}-Fdd2$  [7]. Элементарная ячейка сегнетоэлектрической фазы также содержит две молекулы  $RbH_2PO_4$ . Спектры сегнетоэлектрической фазы  $RbH_2PO_4$  показаны на рис. 3. Частоты и интерпретация спектральных линий даны в таблице. Соответствующая корреляционная схема, подобная схеме, приведенной на рис. 2, показана на рис. 4.

Как видно из сопоставления данных таблицы с корреляционной схемой, наблюдаемый спектр хорошо согласуется с предсказываемой теорией для симметрии  $C_{2v}^{19}$ , если принять во внимание, что из-за особенностей доменной структуры кристалла в сегнетоэлектрической фазе типы симметрии  $B_1$  и  $B_2$  неразличимы (в таблице они обозначены одним символом  $B$ ).

#### Литература

- [1] J. Chappelle. Bull. des Soc. Franc. de mineral et de crystallogr., 73, 511, 1950.
- [2] P. S. Narayanam. Proc. Indian Acad. Sci., A33, 240, 1951.
- [3] А. И. Стеханов, Е. А. Попова. ФТТ, 7, 3530, 1965; 10, 415, 1968.
- [4] Е. А. Попова, И. Т. Саватинова, И. А. Величко. ФТТ, 12, 1941, 1970.
- [5] Е. А. Попова, И. Т. Саватинова. ФТТ, 12, 2583, 1970.
- [6] J. P. Coingnac. Compt. Rend., 271B, 579, 1970; 271B, 648, 1970.
- [7] G. E. Vason, R. S. Pease. Proc. Roy. Soc., A230, 359, 1955.
- [8] Th. Plessner, H. Stiller. Solid St. Commun., 7, 323, 1969.
- [9] Э. В. Числер, И. Т. Саватинова, В. Ю. Давыдов. ФТТ, 13, 1599, 1971.
- [10] E. Wiener, S. Levin, I. Pelah. J. Chem. Phys., 52, 2881, 1970.
- [11] Е. А. Попова, А. И. Стеханов. ФТТ, 10, 3708, 1968.

Поступило в Редакцию 29 марта 1971 г.