



УДК 538.9 (043.3)

© **Б. С. Задохин**, *Е. В. Солодовник*, 2006**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
В УСЛОВИЯХ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ***Задохин Б. С.* – д-р физ.-мат. наук, проф.*Солодовник Е. В.* – канд. физ.-мат. наук доц. кафедры «Теоретическая механика» (ТОГУ)

Динамическая модель кристаллической решетки была применена к расчету колебательных спектров кристалла Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в условиях гидростатического сжатия. Получено хорошее соответствие результатов расчета известным экспериментальным данным и положениям теории ФП. Барическая зависимость частоты мягкомодового колебания, теоретически рассчитанная в рамках валентно-силового приближения, хорошо согласуется с экспериментальными данными. Модельное поведение частоты мягкой моды описывается в рамках феноменологической теории Ландау.

The dynamic model of a crystal lattice has been applied to calculation of oscillatory spectra of crystal Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in conditions of hydrostatic compression. There has been received a good conformity of calculation results to certain experimental data and phase transition theoretical principles. The dependence of soft mode fluctuations frequency on pressure was designed theoretically within the framework of valent-force approximation. It will well be coordinated to experimental data. The modelling behaviour of frequency of a soft mode is described within the framework of Landau's phenomenological theory.

**Введение**

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg<sub>2</sub>Hal<sub>2</sub> (Hal = Cl, Br, I), состоящие из линейных четырехатомных слабосвязанных между собою молекул Hal-Hg-Hg-Hal, образуют тетрагональную объемно-центрированную решетку  $D_{4h}^{17}$  (I4/mmm) [1] с одной молекулой в примитивной ячейке (рис. 1).

Общим свойством галогенидов одновалентной ртути является их предрасположенность к структурным фазовым переходам (ФП). В ра-

ботах [2, 3] было установлено, что при понижении температуры до  $T_c = 185$  К и  $T_c = 143$  К в  $Hg_2Cl_2$  и  $Hg_2Br_2$  соответственно происходит фазовый переход, а в  $Hg_2I_2$  этот переход индуцируется высоким гидростатическим давлением ( $P_c = 9$  кбар при  $T = 300$  К) [4].

Четкое проявление перехода в сочетании с простой кристаллической структурой  $Hg_2Hal_2$ , большое количество экспериментальных данных делает эти вещества чрезвычайно удобными модельными объектами для фундаментальных исследований общих закономерностей структурных фазовых переходов в конденсированных средах.

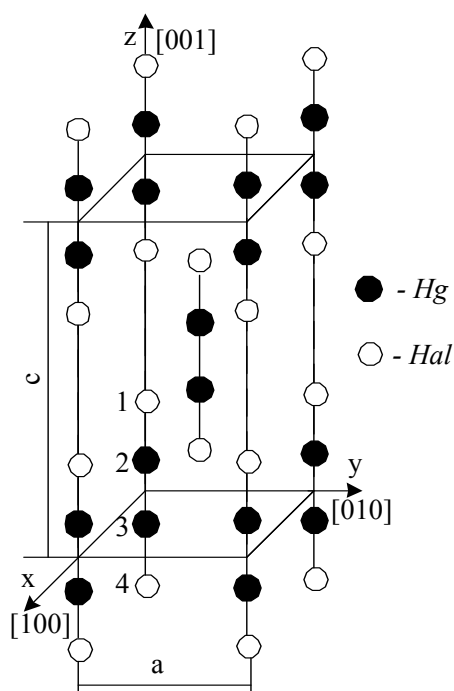


Рис. 1. Кристаллическая решетка галогенидов одновалентной ртути:  $a$  и  $c$  – параметры решетки

ветви (симметрии  $B_{3u}$ ) с волновым вектором в X-точке ( $q = (\pi/a, \pi/a, 0)$ ) ЗБ, атомы, находящиеся в соседних плоскостях (110), испытывают противофазные смещения (рис. 2).

Экспериментально были получены температурные зависимости частоты мягкой моды в кристаллах  $Hg_2Cl_2$  и  $Hg_2Br_2$  [6-7] и барическая зависимость частоты мягкой моды для кристаллов  $Hg_2I_2$  [8]. Увеличение давления или понижение температуры вызывает понижение частоты ММ в X-точке ЗБ и обращение ее в нуль при критическом давлении.

В работе [5] была представлена модель расчета потенциальной функции кристаллических решеток  $Hg_2Hal_2$  в рамках приближения валентно-силового поля. Предложенная модель содержит 13 параметров, которые определялись по экспериментальным значениям частот в особых точках зоны Бриллюэна и скоростям звука. Рассчитаны дисперсионные кривые.

Определяющую роль в ФП типа смещения играет мягкая мода (ММ), поведение которой во многом определяет динамику кристаллической решетки, испытывающей фазовый переход. Мягкая мода принадлежит колебаниям нижней поперечной акустической ТА-ветви в X-точке зоны Бриллюэна тетраго-

нальной парафазы  $D_{4h}^{17}$ . При колебаниях, отвечающих ТА-

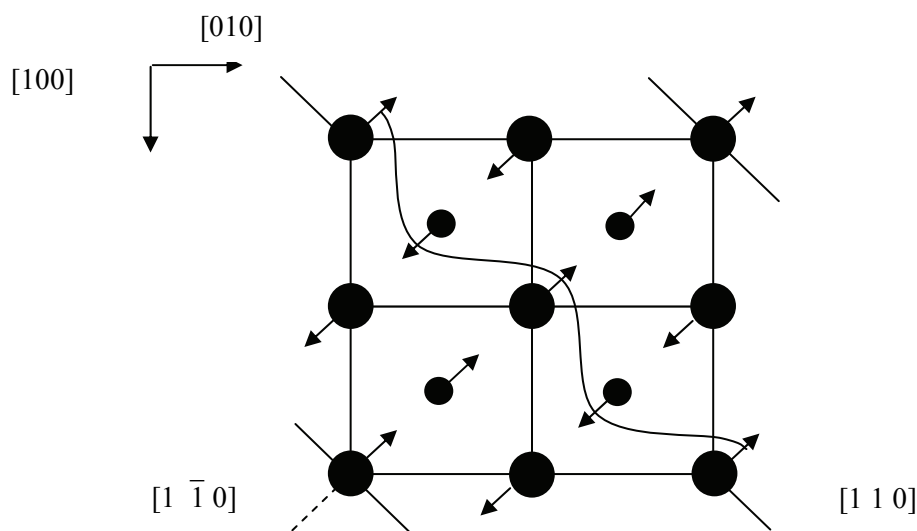


Рис. 2. Проекция решетки  $\text{Hg}_2\text{NaI}_2$  на плоскость (001).  
Стрелки показывают смещения атомов при мягкомодовых колебаниях

При изучении кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  оптическими методами в условиях гидростатического сжатия [9] было обнаружено, что температура ФП в них существенно зависит от давления. Зависимости температуры перехода от гидростатического давления для этих кристаллов представляют собой прямые линии и позволяют определить критическое давление при комнатной температуре  $P_c \cong 0,25$  ГПа и  $P_c \cong 0,34$  ГПа для  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ . Подтверждено, что фазовый переход при высоких давлениях происходит по тому же механизму, что и при нормальном давлении при понижении температуры, т. е. при критическом давлении  $P_c = 0,25$  ГПа и  $P_c = 0,34$  ГПа для  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  соответственно кристаллическая решетка испытывает структурную перестройку из тетрагональной фазы в ромбическую.

Основная задача данной работы – исследование колебательного спектра кристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (в частности, поведения частоты мягкой моды) при гидростатическом сжатии.

### Математическая модель

Схема расчета динамических свойств кристаллической решетки  $\text{Hg}_2\text{NaI}_2$  в условиях гидростатического сжатия основана на модели, предложенной в работе [5]. Учет гидростатического сжатия осуществляется включением в выражение потенциальной функции членов разложения первого порядка, т. е. микроскопических натяжений  $V_s$ . В

базисе естественных координат  $s$  выражение для потенциальной функции имеет вид:

$$\Phi = V_s s + 1/2 s V_{ss} s + \dots, \quad (1)$$

где  $V_s = \partial\Phi/\partial s$  – есть натяжения внутренних координат, т. е. силы, сопряженные с деформациями различных микроскопических фрагментов сжатой решетки;  $V_{ss}$  – силовые постоянные в базисе естественных координат.

Матрицу атомных силовых постоянных  $V_{xx}$  определим, дважды дифференцируя выражение потенциальной функции (1):

$$V_{xx} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial s \partial s} \frac{\partial s}{\partial x} \frac{\partial s}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial s} \frac{\partial^2 s}{\partial x \partial x} = B_x V_{ss}(P) B_x + V_s(P) B_{xx}, \quad (2)$$

где  $B_x = \partial s / \partial x$  и  $B_{xx} = \partial^2 s / \partial x \partial x$  – коэффициенты, определяемые геометрией решетки;  $V_{ss}(P)$  – матрица силовых постоянных при внешнем давлении  $P$ . Микроскопические натяжения  $V_s(P)$  определяются по формуле

$$V_s(P) = V_{ss}(0) \Delta s(P), \quad (3)$$

где  $V_{ss}(0)$  – матрица силовых постоянных равновесного кристалла, а вектор внутренних деформаций  $\Delta s(P)$  определяется по формуле

$$\Delta s(P) = \frac{\partial s}{\partial P} P. \quad (4)$$

Согласно формуле (2), динамические свойства кристалла при сжатии определяют два слагаемых. Первое слагаемое связано с возрастанием коэффициентов упругостей связей при уменьшении длин связей под действием давления. Второе слагаемое определяют силы, действующие в направлениях, перпендикулярных линиям, соединяющим взаимодействующие атомы. Возникающее при сжатии напряжение понижает упругие возвращающие силы, действующие на атомы при их поперечных смещениях в линейной цепочке. Увеличение давления приводит к изменению дисперсионных зависимостей колебательного спектра кристаллов.

### **Расчет координат атомов и длин связей кристаллов $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ при внешнем давлении**

Нами исследовались динамические свойства тетрагональной кристаллической решетки при гидростатическом сжатии до 0,25 ГПа. Расчет колебательных спектров под давлением проводился для величин  $P = 0, 0,02 \dots 0,23$  ГПа. Структурные данные для кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  брались из работы [13], где приведены зависимости межплоскостных расстояний  $d_{(200)}$  и  $d_{(020)}$  от давления и относительное изменение объема  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  при гидростатическом давлении  $P$  от 0 до 9 ГПа, полученные в результате рентгенографического исследования  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  при комнатной



температуре. Параметры тетрагональной решетки получены из векторных соотношений между тетрагональными и ромбическими параметрами решетки:

$$a_r = a_t + b_t, \quad b_r = -a_t + b_t, \quad c_r = c_t. \quad (5)$$

Расчетная зависимость параметра  $a_t$  ( $d_{100}$ ) тетрагональной ячейки от давления показана на рис. 3 для давлений  $P = 0 \dots 0,3$  ГПа.

При гидростатическом сжатии обнаружена сильная деформация решетки в базисной плоскости (001) и практическое отсутствие деформации в направлении оси  $z$  [10], что объясняется сильной анизотропией кристаллической решетки Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

При определении координат атомов при гидростатическом сжатии учитывались следующие предположения: 1) относительное уменьшение длин связей в молекуле при сжатии равно относительному уменьшению параметра  $c$ , следовательно,  $z$ -координаты атомов сохраняют свои первоначальные значения; 2)  $x$ -координаты атомов Hg и Cl связаны линейной зависимостью  $x_{Cl} = 0,862x_{Hg}$ . Для давлений  $P = 0, 0,02 \dots 0,20, 0,21, 0,22, 0,23$  ГПа рассчитывались длины связей в кристаллах Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, а на основании полученных данных – внутренние деформации  $\Delta s(P)$  по формуле (4).

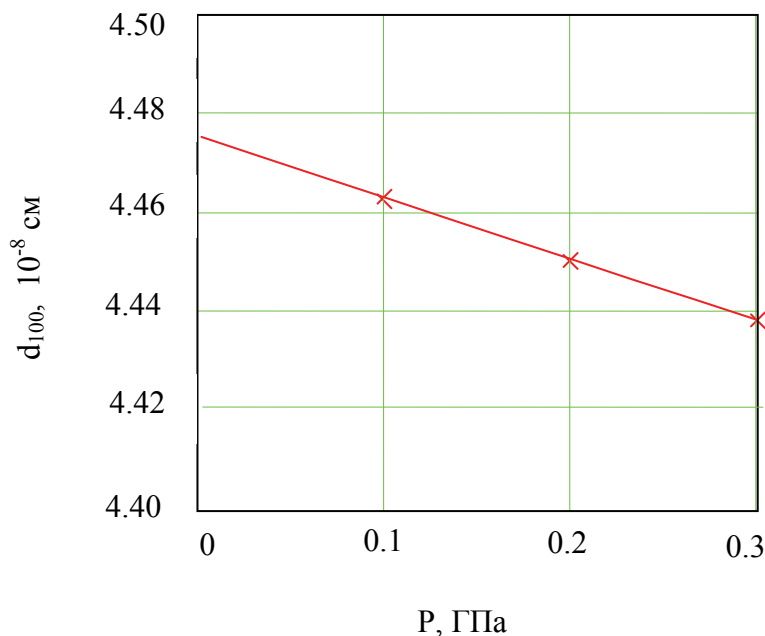


Рис.3. Расчетная зависимость межплоскостного расстояния  $d_{110}$  в Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> от давления

### Расчет параметров потенциальной функции кристаллов $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ при внешнем давлении

Для расчета колебательных спектров  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  при различных гидростатических давлениях определялась матрица атомных силовых постоянных  $V_{xx}$  (2). Основой построения матрицы атомных силовых постоянных служили параметры  $V_{ss}$  потенциальной функции, определенные для равновесных решеток  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  в работе [5]. Для определения дисперсионных зависимостей колебательного спектра кристаллов галогенидов одновалентной ртути были введены следующие силовые постоянные (рис. 4):  $k_1-k_8$ , которые соответствуют диагональным двухцентровым взаимодействиям,  $b_1-b_3$  – диагональным трехцентровым взаимодействиям,  $h_1-h_2$  – недиагональным многоцентровым взаимодействиям.

Силовые постоянные  $k_1-k_3$  описывают двухатомные взаимодействия вдоль цепочек; СП  $k_4-k_6$  описывают ближайшие взаимодействия в плоскости (110); СП  $b_1$  описывает взаимодействия в линейных углах Hal1-Hg2-Hg3 и Hg2-Hg3-Hal4 (рис. 4, а); СП  $k_7$  и  $k_8$  описывают взаимодействия атомов Hal-Hal и Hg-Hg в направлении [010] (рис. 4, б); СП  $b_2$  описывает угловые взаимодействия Hal1-Hal1-Hg3, Hal4-Hal4-Hg2,  $b_3$  – угловые взаимодействия Hg2-Hg2-Hal4, Hg3-Hg3-Hal1 (рис.4, в); недиагональная СП  $h_1$  описывает взаимодействия связей Hal1-Hal1 и Hal1-Hg3, Hal4-Hal4 и Hal4-Hg2, СП  $h_2$  – взаимодействия связей Hg2-Hg2 и Hg2-Hal4, Hg3-Hg3 и Hg3-Hal1, имеющих общий атом.

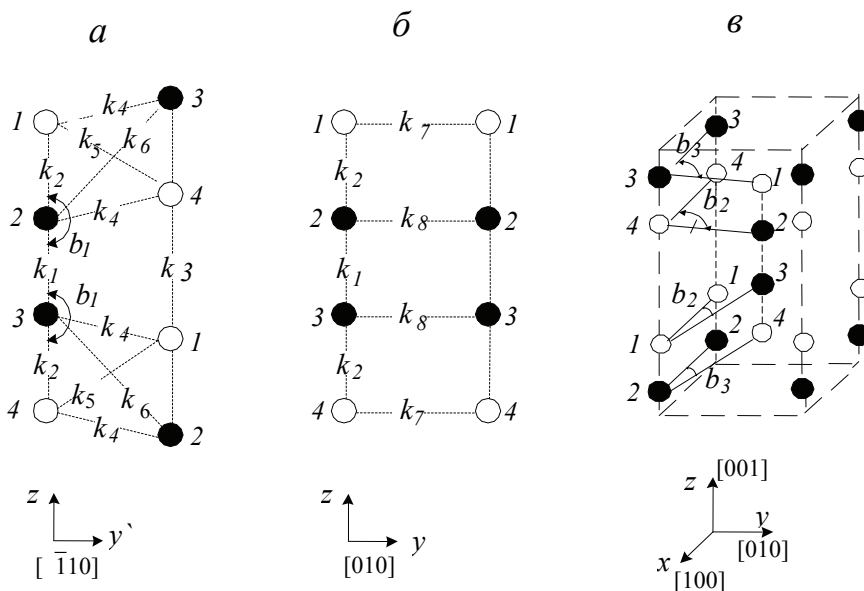


Рис. 4. Силовые постоянные для кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$ :  
 а – сечение кристалла в плоскости (110);  
 б – сечение кристалла в плоскости (100); в – объемная решетка



Первое слагаемое в формуле (2) (тангенциальная компонента силовой постоянной) связано с возрастанием коэффициентов упругостей связей  $V_{ss}(P)$  при уменьшении длин связей под действием давления. В литературе отсутствуют какие-либо данные о поведении силовых постоянных при деформации соответствующих структурных фрагментов, поэтому для построения матрицы силовых постоянных  $V_{ss}(P)$  при новых давлениях использовались значения силовых постоянных, рассчитанные для всех кристаллов гомологического ряда  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  в работе [5]. На основании полного набора валентных силовых постоянных построены их эмпирические зависимости от межатомных расстояний (рис. 5–6).

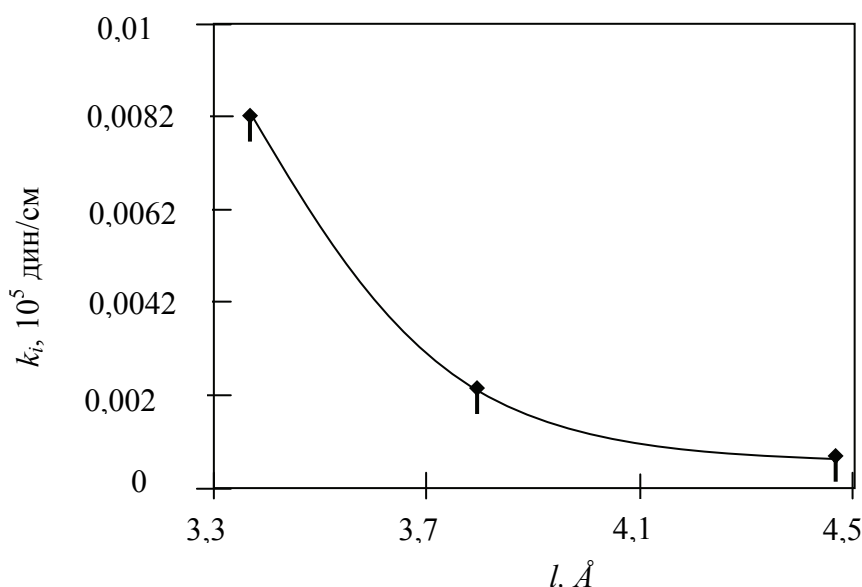


Рис. 5. Зависимость величин силовых постоянных  $k_3$ ,  $k_5$ ,  $k_7$  (Cl-Cl) от межатомного расстояния  $l$

Поскольку сведений о значениях силовых постоянных, соответствующих связи Hg-Cl, не достаточно для построения зависимости, в данной работе их изменения при сжатии решетки вычисляли как линейную функцию от расстояния, проходящую через два значения силовых постоянных. Это приблизительная оценка для расчетов в первом приближении.

Второе слагаемое (радиальную компоненту силовой постоянной) определяют силы, действующие в направлениях, перпендикулярных линиям, соединяющим взаимодействующие атомы. Возникающее при сжатии напряжение понижает упругие возвращающие силы, действующие на атомы при их поперечных смещениях в линейной цепочке.

Величины  $V_s(P)$  для заданного значения  $P$  находились, согласно формулам (3) и (4) следующим образом:

$$V_s(P) = V_{ss} \frac{\partial s}{\partial P} P, \quad (6)$$

где  $V_{ss}$  соответствует матрице силовых постоянных при  $P = 0$ ;  $\partial s / \partial P$  - коэффициенты сжимаемости длин связей, определенные для кристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  на основании расчета структурных данных.

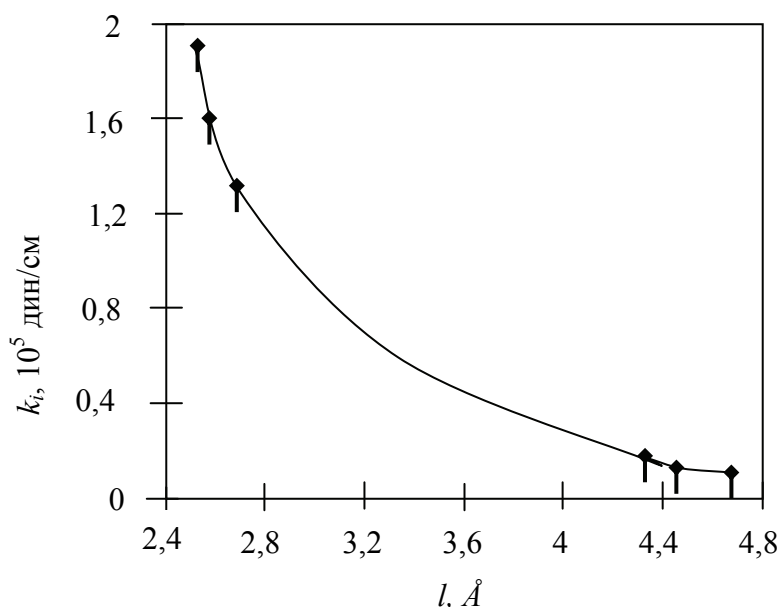


Рис. 6. Зависимость величин силовых постоянных  $k_1$ ,  $k_6$ ,  $k_8$  (Hg-Hg) от межатомного расстояния  $l$

Силовые постоянные  $k_1$ - $k_3$  при гидростатическом сжатии полагаются неизменяющимися, так как соответствующие длины связей при сжатии не изменяются. Так как имеющейся информации не достаточно для определения силовых постоянных  $h_i$  и  $b_i$  при давлении, в данной работе их изменения не учитываются. Такой подход представляется оправданным, так как эти силовые постоянные не оказывают существенного влияния на частоту мягкой моды в X-точке ЗБ.

### Результаты расчета

Для расчета дисперсионных зависимостей  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  при различных внешних гидростатических давлениях определялись новые силовые постоянные  $V_{xx}$  с учетом изменения межатомных расстояний и сило-





вых постоянных. Зависимости силовых постоянных от межатомных расстояний были получены из наборов соответствующих силовых постоянных [5]. Натяжение  $V_s(P)$  определялось по формуле (6).

Таким образом, для каждого значения давления определялись оба слагаемых в правой части матрицы силовых постоянных (2): значения силовых постоянных  $V_{ss}(P)$  и напряжений  $V_s(P)$ . На основании полученных силовых постоянных  $V_{xx}$  и алгоритма, приведенного выше, были рассчитаны дисперсионные зависимости  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , в том числе поперечная ТА-мягкомодовая ветвь при различных значениях внешнего гидростатического давления  $P$  от 0 до 0,23 ГПа (рис. 7).

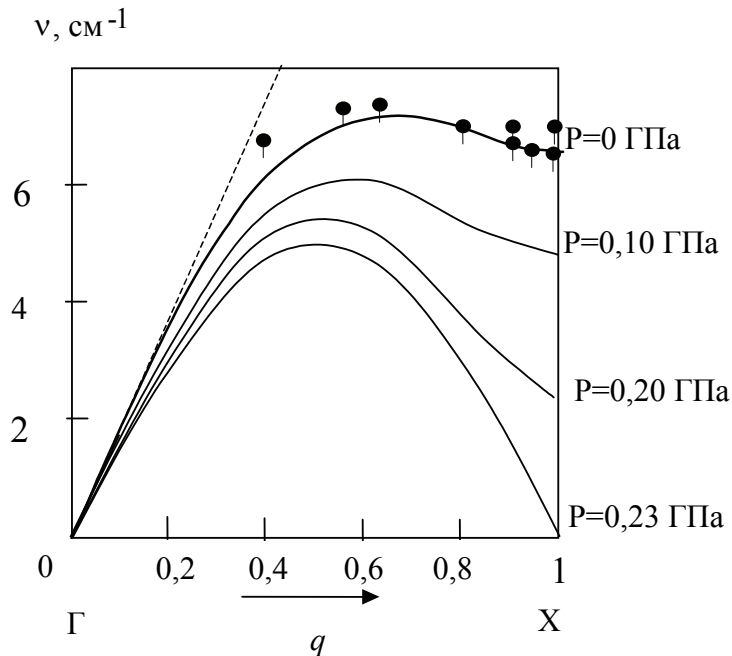


Рис. 7. Дисперсия низкочастотной поперечной акустической ТА-ветви в кристалле  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в направлении  $\Gamma$ -X при различных давлениях  $P$

При нулевом давлении наблюдается хорошее соответствие теоретической дисперсионной зависимости частоты мягкой моды от волнового вектора экспериментальным данным.

Согласно результатам эксперимента [9] кристалл  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  испытывает ферроэластический фазовый переход при давлении  $P_c=0,25$  ГПа. Фазовый переход индуцируется поперечной ТА-мягкомодовой ветвью в X-точке зоны Бриллюэна (рис. 6). На рис. 8 приведена расчетная зависимость частоты мягкой моды в X-точке зоны Бриллюэна от давления. Обнаружено уменьшение теоретически рассчитанной частоты

мягкой моды в X-точке зоны Бриллюэна при повышении давления и обращении ее в ноль при давлении  $P=0,23$  ГПа, близком к экспериментальному критическому.

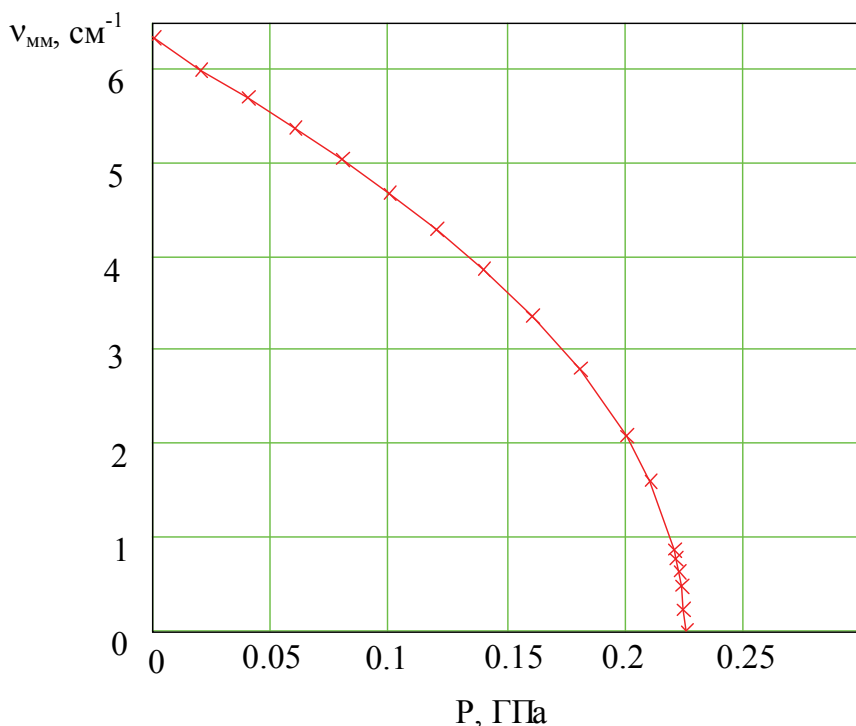


Рис. 8. Расчетная барическая зависимость частоты мягкой моды

Между феноменологической теорией Ландау [11] и динамической теорией мягкой моды существует тесная связь. Так, частоту мягкой моды можно соотнести с параметром порядка в теории фазовых переходов. Тогда  $v_{MM} \sim (p-p_c)/p_c)^{0,5}$ .

Зависимость на рис. 8. может быть описана степенным законом  $v_{MM} \sim (p^*)^\beta$ , где  $p^* = (p-p_c)/p_c$  с показателем степени  $\beta$ . Для строгого определения критического индекса  $\beta$  построена логарифмическая зависимость частоты мягкой моды в X-точке ЗБ от давления (рис. 9). Критический индекс  $\beta = 0,53$ , что соответствует феноменологической теории Ландау фазовых переходов II рода. Таким образом, модельное поведение частоты мягкомодового колебания описывается в рамках феноменологической модели Ландау фазовых переходов.

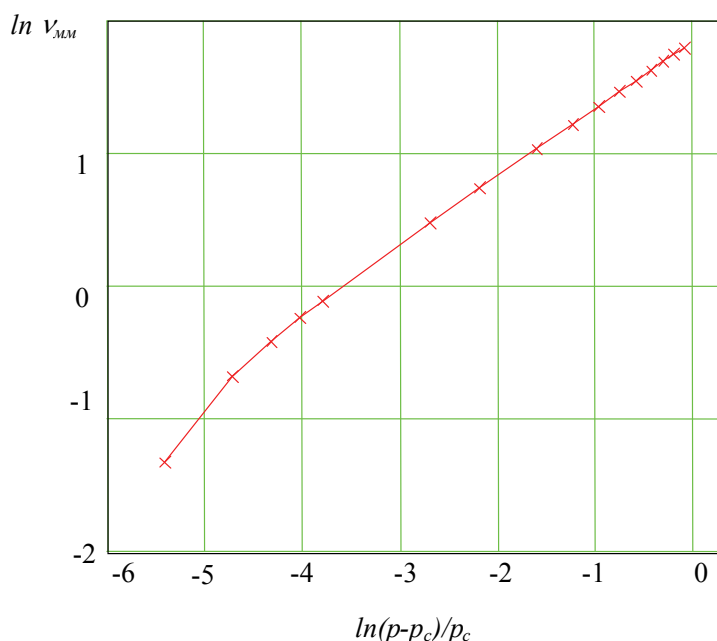


Рис. 9. Логарифмическая зависимость частоты мягкой моды в X-точке зоны Бриллюэна от давления

Хорошее соответствие результатов расчета экспериментальным данным показывает, что предложенная потенциальная функция надежно описывает динамические свойства решеток  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  и может быть использована для моделирования колебательного спектра при нормальном давлении и при гидростатическом сжатии.

### Библиографические ссылки

1. *Navighurst R.* J. J. Am. Chem. Soc. 1926. Vol. 48.
2. *Барта Ч., Каплянский А. А., Марков Ю. Ф.* Спектры комбинационного рассеяния монокристаллов  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  // ФТТ. 1973. Т. 15. № 9.
3. *Наблюдение* фазового перехода в кристаллах каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  / Ч. Барта, А. А. Каплянский, В. В. Кулаков, Ю. Ф. Марков // ФТТ. 1974. Т. 16. № 10.
4. *Индукцированный* давлением фазовый переход в виртуальном ферроэластике  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  / Ч. Барта, А. А. Каплянский, Ю. Ф. Марков, В. Ю. Мировицкий // ФТТ. 1985. Т. 27. № 8.
5. *Задохин Б. С., Солодовник Е. В.* Моделирование динамических свойств кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  (Hal=Cl, Br, I) // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 11.
6. *The soft mode properties in Raman spectra of improper ferroelastics  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ -type crystals.* Proc / А. А. Kaplyanskii, V. V. Kulakov,



Yu. F. Markov // The Second International Symposium on Univalent Mercury Halides: Proceeding. Trutnov. Czechoslovakia. 1989.

7. *Soft Mode Raman Spectroscopy of Mercurous Halides - A New Class of Improper Ferroelastics* / A. A. Kaplyanskii, M. F. Limonov, Yu. F. Markov // *Ind.J.of Pure Appl.Phys.* 1988. V. 26.

8. *Марков Ю. Ф., Тураев А. Ш.* Барическое поведение мягких мод в модельных сегнетоэластиках  $Hg_2I_2$  // *Письма в ЖЭТФ.* 1996. Т. 63. Вып. 4.

9. *Влияние гидростатического давления на температуру фазового перехода в кристаллах  $Hg_2Cl_2$  и  $Hg_2Br_2$*  / А. А. Каплянский, Ю. Ф. Марков, В. Ю. Мировицкий, Н. Н. Степанов // *ФТТ.* 1985. Т. 27. № 1.

10. *Рентгенографическое исследование ферроэластической фазы в  $Hg_2Cl_2$  при высоком гидростатическом давлении* / Т. Н. Колобянина, Г. Б. Демишев, С. С. Кабалкина // *ФТТ.* 1996. Т. 38. № 2.

11. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. М.: Наука, 1978. Т. 9.