

# О влиянии фазового перехода на инфракрасные спектры несобственного сегнетоэластика $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

© А.С. Юрков

644076 Омск, Россия

E-mail: fitec@omskcity.com

(Поступила в Редакцию 6 ноября 2006 г.)

Теоретически рассматривается влияние несобственного сегнетоэластического перехода на инфракрасные спектры кристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Показано, что вследствие ангармонизма решетки искажения, возникающие при фазовом переходе, приводят к смешиванию нормальных мод высокосимметричной фазы кристалла, что имеет следствием возникновение дополнительных полюсов в частотной зависимости решеточной части диэлектрической проницаемости. В эксперименте такие дополнительные полюса проявляются как возгорание новых линий инфракрасного поглощения. Симметричный анализ показывает, что в  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  рассматриваемый эффект должен проявлять сильную анизотропию в плоскости, перпендикулярной тетрагональной оси кристалла.

PACS: 64.70.Kb, 78.30.-j

## 1. Введение

Кристалл каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  является модельным сегнетоэластиком, который интенсивно изучается в течение уже долгого времени. Природа сегнетоэластического фазового перехода в этом кристалле и многие процессы, происходящие при этом, в настоящее время хорошо изучены и объяснены [1].

Тем не менее некоторые ранее обнаруженные оптические эффекты фазового перехода в этом кристалле по сей день теоретически подробно не рассмотрены. К таким эффектам относится, в частности, обнаруженный в [2] эффект возгорания новых линий инфракрасного поглощения в низкосимметричной фазе кристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Надо отметить, что на уровне симметричного анализа вполне ясная интерпретация этого эффекта была сделана еще в [2,3], однако при этом не рассматривались количественные соотношения, характеризующие этот эффект. Естественно, симметричный анализ не может дать каких-либо количественных соотношений, для этого нужен анализ в рамках некой динамической модели кристалла.

Формулируя такую динамическую модель, следует иметь в виду, что даже в диапазоне видимого света, не говоря уже об инфракрасном излучении, длина электромагнитной волны намного больше параметра решетки кристалла, и поэтому вполне применимо описание в рамках электродинамики сплошной среды. Вследствие этого теоретическое описание широкого круга оптических явлений, в том числе поглощения в кристаллах, вполне может быть сведено к вычислению диэлектрической проницаемости. В инфракрасном диапазоне основной вклад — это решеточная часть диэлектрической проницаемости, определяемая динамикой кристаллической решетки.

Таким образом, описание эффектов структурного фазового перехода в инфракрасных спектрах требует рассмотрения влияния фазового перехода на динамику

решетки и, как следствие, на решеточную часть диэлектрической проницаемости кристалла. Зная, как фазовый переход влияет на диэлектрическую проницаемость, далее несложно определить эффекты в инфракрасных спектрах.

Следует отметить, что структурный фазовый переход, конечно же, влияет не только на решеточный, но и на электронный вклад в диэлектрическую проницаемость. Однако здесь нужно иметь в виду два обстоятельства. Во-первых, в инфракрасном диапазоне все же основной вклад решеточный. Во-вторых, эффекты связанные с электронным вкладом, по существу аналогичны эффектам, связанным с решеточным вкладом, причем чисто электронные резонансы лежат в ультрафиолетовом диапазоне.

Исходя из приведенных выше соображений в настоящей работе рассмотрено влияние фазового перехода на динамику решетки и изучены эффекты, возникающие в решеточной части диэлектрической проницаемости и, как следствие, в инфракрасных спектрах кристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . При этом удастся описать эффект возгорания новых линий как проявление решеточного ангармонизма, приводящего к смешиванию фононных мод кристалла при конденсации моды, соответствующей параметру порядка перехода.

Следует, однако, отметить, что, хотя формально все рассматриваемые эффекты являются проявлением ангармонизма решетки, по существу динамическая задача остается гармонической.<sup>1</sup> Причина в том, что для описания интересующих нас здесь явлений существует лишь интермодуляционный ангармонизм между „замороженными“ при фазовом переходе смещениями в фононной моде, соответствующей параметру порядка, и колебаниями других мод. Последние вполне могут описываться в гармоническом приближении, однако при этом „новые“

<sup>1</sup> Существенно ангармоническая задача возникает при рассмотрении двухфононных вкладов в диэлектрическую проницаемость. Однако этот вопрос выходит за рамки данной работы.

нормальные моды являются суперпозицией нормальных мод высокосимметричной фазы кристалла, и в результате у диэлектрической проницаемости возникают новые полюса, которых не было в высокосимметричной фазе кристалла. Это по существу и есть возгорание новых линий в инфракрасных спектрах.

## 2. Влияние искажений решетки на динамику фононов и диэлектрическую проницаемость кристалла; эффект возгорания новых линий инфракрасного поглощения

Решеточная часть диэлектрической проницаемости кристалла определяется взаимодействием макроскопического электрического поля с полярными фононными модами. В центросимметричных кристаллах, к которым относится  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , такие моды преобразуются по нечетным представлениям группы пространственной симметрии кристалла, соответствующим нулевой звезде волнового вектора. Зная параметры этих мод и параметры их связи с электрическим полем, можно найти их вклад в диэлектрическую проницаемость кристалла. Отметим, что в чистых сегнетоэластиках полярные моды не являются параметром порядка фазового перехода.

При непрерывном структурном фазовом переходе решетка кристалла искажается, что сказывается на динамике фононов кристалла и, как следствие, на его диэлектрической проницаемости (далее в этом разделе под диэлектрической проницаемостью понимается только ее решеточная часть. Электронная часть диэлектрической проницаемости также испытывает влияние фазового перехода, но этого мы здесь не касаемся). В этом разделе рассмотрим эффекты искажений решетки при фазовом переходе, обращая прежде всего внимание на влияние фазового перехода на диэлектрическую проницаемость кристалла и, как следствие, на его инфракрасные спектры.

Следует заметить, что в низкосимметричной фазе кристалла фононные моды можно классифицировать по неприводимым представлениям группы симметрии этой низкосимметричной фазы. Однако для наших целей будет удобнее не осуществлять переход от фононных мод, классифицирующихся по неприводимым представлениям группы симметрии высокосимметричной фазы, к модам, классифицирующимся по неприводимым представлениям группы симметрии низкосимметричной фазы. Вместо этого будем явно учитывать влияние искажений решетки на динамику исходных, „высокосимметричных“ мод. Так что далее, если иное не указано явно, все ссылки на группу симметрии будут подразумевать группу симметрии высокосимметричной фазы кристалла.

Изменение динамики фононных мод в нашем подходе связано с тем, что смещения в фононных модах, которые мы обозначим как  $u_\alpha$ , приобретают в низкосимметричной фазе постоянную, не зависящую от времени и внешних воздействий добавку  $u_\alpha = u_\alpha^{(0)} + \tilde{u}_\alpha$ . Здесь  $u_\alpha$  — полное смещение,  $u_\alpha^{(0)}$  — статическая часть смещения,  $\tilde{u}_\alpha$  — динамическая часть смещения. В принятых здесь обозначениях индекс  $\alpha$  включает в себя также и волновой вектор  $\mathbf{k}$ .

Совершенно ясно, что в гармоническом приближении наличие постоянных смещений  $u_\alpha^{(0)}$  не приведет к каким-либо эффектам, свойства гармонического осциллятора не меняются при его смещении. Однако, учет всегда присутствующего ангармонизма решетки<sup>2</sup> радикально меняет дело.

Ограничиваясь ангармонизмом четвертого порядка, запишем потенциальную энергию кристалла  $W$  в следующем виде:

$$W = W_2 + W_3 + W_4, \quad (1)$$

$$W_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}^{(2)} u_\alpha u_\beta, \quad (2)$$

$$W_3 = \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta\gamma} W_{\alpha\beta\gamma}^{(3)} u_\alpha u_\beta u_\gamma, \quad (3)$$

$$W_4 = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} W_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)} u_\alpha u_\beta u_\gamma u_\delta. \quad (4)$$

Ограничения, накладываемые симметрией кристалла, приводят к тому, что только часть коэффициентов  $W^{(n)}$  отлична от нуля. В частности, в силу трансляционной симметрии  $W^{(n)}$  отличны от нуля, лишь если векторная сумма волновых векторов, соответствующих индексам, равна нулю или некому вектору обратной решетки. Подчеркнем, что матрица  $W^{(2)}$  предполагается приведенной к диагональному виду, так что  $u_\alpha$  — это истинные нормальные моды высокосимметричной фазы, не смешивающиеся в этой фазе друг с другом. Их можно классифицировать по неприводимым представлениям соответствующей пространственной группы.

Теперь учтем, что ниже температуры фазового перехода в нормальных модах возникают постоянные смещения  $u_\alpha^{(0)}$ . Подставим  $u_\alpha = u_\alpha^{(0)} + \tilde{u}_\alpha$  в выражение для потенциальной энергии  $W$  и при этом сохраним только члены не выше второго порядка по  $\tilde{u}_\alpha$ . При этом мы получим потенциальную энергию кристалла в гармоническом приближении, однако соответствующая силовая матрица  $\tilde{W}^{(2)}$  будет теперь отличаться от  $W^{(2)}$

<sup>2</sup> Следует заметить, что сам структурный фазовый переход есть проявление ангармонизма решетки. Однако здесь мы не рассматриваем динамических причин изменения решетки, ограничиваясь лишь феноменологическим описанием статических смещений, возникающих при фазовом переходе.

и, вообще говоря, перестанет быть диагональной:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \tilde{W}_{\alpha\beta}^{(2)} \tilde{u}_\alpha \tilde{u}_\beta, \quad (5)$$

$$\tilde{W}_{\alpha\beta}^{(2)} = W_{\alpha\beta}^{(2)} + \frac{1}{3} \sum_{\alpha\beta\gamma} W_{[\alpha\beta\gamma]}^{(3)} u_\gamma^{(0)} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} W_{[\alpha\beta\gamma\delta]}^{(4)} u_\gamma^{(0)} u_\delta^{(0)}, \quad (6)$$

где члены, не зависящие от  $\tilde{u}_\alpha$ , опущены, а индексы, заключенные в квадратные скобки, означают сумму по всевозможным перестановкам. Второе и третье слагаемые в правой части (6) недиагональны по индексам  $\alpha$  и  $\beta$ . Эта недиагональность имеет своим следствием изменение нормальных мод кристалла при фазовом переходе.

Отметим также, что, так как  $u_\alpha^{(0)}$  — истинные статические смещения, членов, линейных по  $\tilde{u}_\alpha$ , не возникнет вследствие того, что условия, определяющие  $u_\alpha^{(0)}$ , как раз и заключаются в обращении в нуль коэффициентов при линейных по  $\tilde{u}_\alpha$  членах в разложении потенциальной энергии.

Находя преобразование подобия, диагонализующее матрицу  $\tilde{W}^{(2)}$ , можно определить нормальные фононные моды низкосимметричной фазы кристалла, выразив их в виде линейных комбинаций нормальных мод высокосимметричной фазы. Тем самым мы фактически перейдем к классификации колебаний по неприводимым представлениям пространственной группы низкосимметричной фазы. Однако для вычисления диэлектрической проницаемости удобнее решать уравнения движения непосредственно для  $\tilde{u}_\alpha$  в базисе нормальных мод высокосимметричной фазы.

Здесь следует заметить, что описание фононов в твердом теле во многих случаях требует привлечения квантовой механики. Однако у этого правила есть и исключения. Так, если не интересоваться флуктуационными колебаниями решетки, а рассматривать только линейную реакцию фононной системы на внешнее воздействие (в частности, электрическое поле), то в гармоническом приближении вполне можно обойтись классической механикой. Линейный отклик на внешнее воздействие у квантового и классического осцилляторов одинаков.

В нашем рассмотрении ангармонизм лишь модифицирует силовую матрицу кристалла, динамику рассматриваем в гармоническом приближении. Поэтому вполне можно обойтись классической механикой; в соответствии с этим запишем функцию Лагранжа в обычном классическом виде

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \dot{u}_\alpha \dot{u}_\alpha - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}^{(2)} u_\alpha u_\beta + \sum_{\alpha i} E_i Q_{i\alpha} u_\alpha, \quad (7)$$

где тильда над  $u$  и  $W$  опущена для краткости. Последнее слагаемое — это энергия взаимодействия фононов с макроскопическим электрическим полем, плотность которой есть скалярное произведение напряженности поля

и поляризации  $\mathbf{P}$ , которую записываем в виде

$$P_i = \sum_{\alpha} Q_{i\alpha} u_\alpha. \quad (8)$$

Здесь  $Q_{i\alpha}$  — параметры связи фононных мод с электрическим полем  $\mathbf{E}$ , отличные от нуля лишь для полярных мод; объем кристалла принят за единицу. Электрическое поле и поляризация считаются пространственно однородными, что вполне корректно даже в оптическом диапазоне, так как длина волны света значительно превышает характерную длину волны фононов.

Добавив в уравнения Лагранжа–Эйлера производную от диссипативной функции, феноменологически учитывающую затухание фононов, получим уравнения движения

$$\ddot{u}_\alpha + \nu_\alpha \dot{u}_\alpha + \omega_\alpha^2 u_\alpha + \sum_{\beta \neq \alpha} W_{\alpha\beta}^{(2)} u_\beta = \sum_i E_i Q_{i\alpha}, \quad (9)$$

где  $\omega_\alpha^2 = W_{\alpha\alpha}^{(2)}$ ,  $\nu_\alpha$  — феноменологические параметры затухания.

Как уже указывалось, с макроскопическим электрическим полем связано весьма небольшое число фононных мод. Только для этих мод, которые мы называем полярными, параметры  $Q_{i\alpha}$  отличны от нуля и только эти моды, как видно из уравнений движения, непосредственно возбуждаются электрическим полем. Тем не менее благодаря недиагональности матрицы  $W_{\alpha\beta}^{(2)}$  возбуждение, вызванное электрическим полем, передается и в другие моды, что описывается четвертым слагаемым в левой части уравнений движения.

Регулярный метод решения уравнений типа (9) требует диагонализации матрицы  $W_{\alpha\beta}^{(2)}$ . Существенным при этом является тот факт, что (если отвлечься от случая образования несоразмерной фазы) недиагональная часть матрицы  $W_{\alpha\beta}^{(2)}$  разбивается на блоки небольшой размерности, причем индексы, соответствующие полярным модам, лежат в небольшом числе блоков, которые можно объединить в один. Поэтому для определения отклика кристалла на электрическое поле нет необходимости диагонализировать всю матрицу  $W_{\alpha\beta}^{(2)}$ , достаточно диагонализировать только тот блок, к которому относятся полярные моды. Только в модах этого блока присутствуют возбуждения, вызванные электрическим полем; такой блок далее будем называть полярным.

Более того, в ряде случаев можно не делать даже диагонализацию полярного блока силовой матрицы, если решить уравнения движения во втором порядке теории возмущений<sup>3</sup> по недиагональной части силовой

<sup>3</sup> Учет высших порядков теории возмущений может оказаться существенным в тех случаях, когда, к примеру, существует неполярная мода, не смешивающаяся с полярной, но смешивающаяся с другой неполярной, которая, в свою очередь, смешивается с полярной. В этом случае в зависимости  $\varepsilon$  от частоты возникнут дополнительные полюса, которые не описываются вторым порядком теории возмущений. Однако вычеты в этих полюсах будут иметь высший порядок по величине смешивания, определяемой величиной параметра порядка фазового перехода. В кристалле  $Hg_2Cl_2$  такая ситуация не реализуется.

матрицы. В этом случае, проведя несложные выкладки, получим следующее выражение для тензора диэлектрической проницаемости (зависимость от времени принята в виде  $\sim \exp(-i\omega t)$ , при этом мнимая часть диэлектрической проницаемости положительна при положительной частоте):

$$\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ji}^{(0)} + \varepsilon_{ji}^{(1)} + \varepsilon_{ji}^{(2)}, \quad (10)$$

$$\varepsilon_{ji}^{(0)} = 1 + \sum_{\alpha} \frac{4\pi Q_{j\alpha} Q_{i\alpha}}{\omega_{\alpha}^2 - \omega^2 - i\omega\nu_{\alpha}}, \quad (11)$$

$$\varepsilon_{ji}^{(1)} = - \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{4\pi Q_{j\alpha} W_{\alpha\beta}^{(2)} Q_{i\beta}}{(\omega_{\alpha}^2 - \omega^2 - i\omega\nu_{\alpha})(\omega_{\beta}^2 - \omega^2 - i\omega\nu_{\beta})}, \quad (12)$$

$$\varepsilon_{ji}^{(2)} = \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma \\ \alpha \neq \beta, \beta \neq \gamma}} \frac{4\pi Q_{j\alpha} W_{\alpha\beta}^{(2)} W_{\beta\gamma}^{(2)} Q_{i\gamma}}{(\omega_{\alpha}^2 - \omega^2 - i\omega\nu_{\alpha})(\omega_{\beta}^2 - \omega^2 - i\omega\nu_{\beta}) \times (\omega_{\gamma}^2 - \omega^2 - i\omega\nu_{\gamma})}. \quad (13)$$

Первое слагаемое в правой части (10), как видно из приведенной для него формулы, — обычная решеточная диэлектрическая проницаемость. Впрочем, надо заметить, что частота  $\omega_{\alpha}$  в (11) в отличие от случая кристалла без фазового перехода имеет в низкотемпературной фазе добавку, связанную с искажением решетки. Эта добавка определяется диагональной частью  $W^{(2)}$ , которая при  $T < T_C$  имеет слагаемые, происходящие из ангармонизма четвертого и в некоторых случаях третьего порядка. Так что влияние фазового перехода имеется уже в  $\varepsilon^{(0)}$ .

Слагаемое  $\varepsilon^{(1)}$  описывает смешивание полярных мод друг с другом, что по существу сводится опять же только к сдвигу полюсов диэлектрической проницаемости, уже присутствующих в высокосимметричной фазе кристалла.

К качественно новому явлению приводит слагаемое  $\varepsilon^{(2)}$ . Легко видеть, что в выражении (13) частота  $\omega_{\beta}$  может относиться к неполярной моде. Таким образом, в диэлектрической проницаемости при фазовом переходе возникают новые полюса, а формула (13) описывает эффект возгорания новых линий инфракрасного поглощения, наблюдавшийся в [2,3].

Интересно также обратить внимание на первый и последний множители в знаменателе выражения (13). В этих множителях частоты  $\omega_{\alpha}$  и  $\omega_{\gamma}$  относятся к полярным модам и на них, если отвлечься от небольшого их смещения при фазовом переходе, происходит поглощение и в высокосимметричной фазе кристалла. Благодаря этим множителям при прочих равных условиях возгорающая линия должна быть тем сильнее, чем она ближе к линии фундаментального поглощения. Заметим, что результаты экспериментов [2] соответствуют этому правилу, хотя, конечно, в общем случае оно может нарушаться благодаря существенному различию параметров смешивания мод.

Также следует отметить, что на частотах возгорающих линий поглощения благодаря резонансу колебания неполярных мод могут оказаться немалыми, и использование

теории возмущений, возможно, станет необоснованным. Так что формула (13) имеет ограниченную применимость, и в связи с этим представляет интерес частный, но реально встречающийся случай, когда уравнения движения можно решить точно, не диагонализуя силовую матрицу и не обращаясь к теории возмущений.

Этот частный случай заключается в следующем. Возможна ситуация, когда в силу симметрии каждая из полярных мод, которые мы здесь дополнительно отметим верхним индексом  $P$ , смешивается только со „своим“ набором неполярных мод, для которых мы оставим прежнее обозначение  $u_{\alpha}$ , и неполярных мод, смешивающихся одновременно с несколькими полярными модами, нет. Если при этом полярные моды не смешиваются друг с другом, а неполярные также не смешиваются между собой или их смешиванием можно пренебречь,<sup>4</sup> то уравнения движения приобретают вид

$$\begin{cases} \ddot{u}_{\alpha}^{(P)} + \nu_{\alpha} \dot{u}_{\alpha}^{(P)} + \omega_{\alpha}^2 u_{\alpha}^{(P)} + \sum_{\beta \neq \alpha} W_{\alpha\beta}^{(2)} u_{\beta} = \sum_i E_i Q_{i\alpha}, \\ \ddot{u}_{\beta} + \nu_{\beta} \dot{u}_{\beta} + \omega_{\beta}^2 u_{\beta} + W_{\beta\alpha}^{(2)} u_{\alpha}^{(P)} = 0 \end{cases} \quad (14)$$

и для случая  $\mathbf{E} \sim \exp(-i\omega t)$  решаются уже совершенно элементарно. В итоге мы получаем следующее выражение для диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_{ji} = 1 + \sum_{\alpha} 4\pi Q_{j\alpha} Q_{i\alpha} \times \left[ \omega_{\alpha}^2 - \omega^2 - i\omega\nu_{\alpha} - \sum_{\substack{\beta \\ \beta \neq \alpha}} \frac{W_{\alpha\beta}^{(2)} W_{\beta\alpha}^{(2)}}{\omega_{\beta}^2 - \omega^2 - i\omega\nu_{\beta}} \right]^{-1}. \quad (15)$$

Легко видеть, что если (15) разложить в ряд с точностью до линейных членов по последнему слагаемому в квадратных скобках, то с учетом названных выше условий получится в точности сумма  $\varepsilon^{(0)}$  и  $\varepsilon^{(2)}$ , полученных ранее по теории возмущений. Естественно, поскольку предполагалось, что полярные моды не смешиваются, члена  $\varepsilon^{(1)}$  возникнуть не должно. Тем не менее формула (15) в пределах своей применимости точнее, нежели формулы теории возмущений, и, когда это возможно, лучше пользоваться ею. На этом мы закончим общий анализ эффектов фазового перехода в диэлектрической проницаемости в рамках динамики решетки и рассмотрим конкретный случай кристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , испытывающего фазовый переход  $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ .

<sup>4</sup> По существу смешиванием неполярных мод можно пренебречь, если их частоты достаточно далеко разнесены друг от друга и резонансы хорошо разрешаются. В этом случае только одна неполярная мода может быть резонансна на данной частоте и, как следствие, сильно возбуждена. Однако надо также иметь в виду и случай, когда неполярная мода возбуждается за счет смешивания с другой неполярной, о чем говорилось в предыдущем примечании. В этом достаточно нестандартном случае необходимо обратиться к высшим порядкам теории возмущений или диагонализировать полярный блок силовой матрицы точно.

### 3. Смешивание фононных мод и возгорание новых линий инфракрасного поглощения в кристалле $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

В кристалле  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  имеется всего три полярные фононные моды: электрическое поле, параллельное тетрагональной оси, взаимодействует лишь с модой симметрии  $A_{2u}(\Gamma)$ , имеющей частоту порядка  $250 \text{ cm}^{-1}$ , поле, лежащее в базисной плоскости, взаимодействует лишь с двукратно вырожденной модой симметрии  $E_u(\Gamma)$  с частотой порядка  $70 \text{ cm}^{-1}$ . Здесь буква в скобках означает точку зоны Бриллюэна, а частоты указаны для поперечных фононов.

Параметр порядка  $\eta$  имеет две компоненты, преобразующиеся по двумерному представлению пространственной группы, порожденному представлением  $B_{3u}(X_1)$  группы волнового вектора  $D_{2h}$ . Волновой вектор, соответствующий точке  $X_1$ , лежит на границе зоны Бриллюэна и в тетрагональных осях равен  $\mathbf{k}(X_1) = [\pi/a, \pi/a, 0]$ . Всего в звезде представления два волновых вектора, второй получается из  $\mathbf{k}(X_1)$  поворотом на  $90^\circ$  вокруг тетрагональной оси  $z$ . В низкосимметричной фазе кристалла только одна компонента таким образом определенного параметра порядка становится ненулевой.

В дальнейшем нам будет удобнее пользоваться координатной системой, повернутой на  $45^\circ$  относительно тетрагональных осей кристалла. При этом будем считать, что вдоль оси  $y$  лежит волновой вектор  $\mathbf{k}(X_1)$  именно той моды, которая в низкосимметричной фазе приобретает постоянное смещение. Фононные моды  $E_u(\Gamma)$  также преобразуем, чтобы они были поляризованы по осям  $x$  и  $y$ . Обозначать их будем как  $u_x^{(P)}$  и  $u_y^{(P)}$  соответственно. Полярная мода симметрии  $A_{2u}(\Gamma)$  будет обозначаться как  $u_z^{(P)}$ .

Теоретико-групповой анализ показывает, что в этом случае мода  $u_x^{(P)}$  смешивается только с модами симметрии  $A_g(X_1)$ . Таких мод в кристалле  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  две с частотами порядка  $170$  и  $280 \text{ cm}^{-1}$ . Мода  $u_y^{(P)}$  не смешивается с какими-либо модами, мода  $u_z^{(P)}$  смешивается с модами симметрии  $B_{3g}(X_1)$  с частотами порядка  $45$  и  $140 \text{ cm}^{-1}$ . Диагональные компоненты силовой матрицы для всех мод приобретают добавку  $\sim \eta^2$  в главном приближении, все параметры смешивания мод имеют в главном приближении порядок  $\sim \eta$ .

Таким образом, ситуация в кристалле  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  соответствует области применимости формулы (15). Учитывая, что, согласно [1], фазовый переход близок к трикритической точке, можно считать, что  $\eta \sim t^{1/4}$ ,  $t = (T_C - T)/T_C$  и тогда, нормируя все параметры с размерностью частоты на частоты соответствующих мод в высокосимметричной фазе, а также добавляя электронный вклад в виде константы, можно записать следующие выражения

для диэлектрической проницаемости:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{zz}(\omega) = & \varepsilon_{\parallel}^{(\infty)} + (\varepsilon_{\parallel}^{(0)} - \varepsilon_{\parallel}^{(\infty)})\omega_{A_{2u}}^2 \left[ \omega_{A_{2u}}^2 (1 + a_z t^{1/2}) - \omega^2 \right. \\ & - i\omega\omega_{A_{2u}}\nu_{A_{2u}} - \frac{b_1 t^{1/2} \omega_1^2 \omega_{A_{2u}}^2}{\omega_1^2 (1 + a_1 t^{1/2}) - \omega^2 - i\omega\omega_1\nu_1} \\ & \left. - \frac{b_2 t^{1/2} \omega_2^2 \omega_{A_{2u}}^2}{\omega_2^2 (1 + a_2 t^{1/2}) - \omega^2 - i\omega\omega_2\nu_2} \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx}(\omega) = & \varepsilon_{\perp}^{(0)} + (\varepsilon_{\perp}^{(0)} - \varepsilon_{\perp}^{(\infty)})\omega_{E_u}^2 \left[ \omega_{E_u}^2 (1 + a_x t^{1/2}) - \omega^2 \right. \\ & - i\omega\omega_{E_u}\nu_{E_u} - \frac{b_3 t^{1/2} \omega_3^2 \omega_{E_u}^2}{\omega_3^2 (1 + a_3 t^{1/2}) - \omega^2 - i\omega\omega_3\nu_3} \\ & \left. - \frac{b_4 t^{1/2} \omega_4^2 \omega_{E_u}^2}{\omega_4^2 (1 + a_4 t^{1/2}) - \omega^2 - i\omega\omega_4\nu_4} \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{yy}(\omega) = & \varepsilon_{\perp}^{(\infty)} + (\varepsilon_{\perp}^{(0)} - \varepsilon_{\perp}^{(\infty)})\omega_{E_u}^2 \\ & \times \left[ \omega_{E_u}^2 (1 + a_y t^{1/2}) - \omega^2 - i\omega\omega_{E_u}\nu_{E_u} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь  $\varepsilon^{(\infty)}$  и  $\varepsilon^{(0)}$  — оптическая и низкочастотная диэлектрические проницаемости высокосимметричной фазы кристалла (нижний индекс указывает направление электрического поля по отношению к тетрагональной оси),  $\omega_{A_{2u}}$  и  $\omega_{E_u}$  — частоты полярных мод в высокосимметричной фазе,  $\omega_i$ ,  $i = \{1 \dots 4\}$  — частоты мод, появляющихся в инфракрасных спектрах в низкосимметричной фазе, причем их нумерация соответствует работе [2], а сами частоты также относятся к высокосимметричной фазе;  $\nu_{A_{2u}}$ ,  $\nu_{E_u}$  и  $\nu_i$  — безразмерные параметры затухания,  $a_i$  и  $b_i$  — безразмерные параметры, характеризующие ангармонизм решетки четвертого и третьего порядка соответственно, причем параметры  $b_i$  неотрицательны. В нашей системе координат недиагональных компонент у тензора диэлектрической проницаемости нет. Во избежание недоразумений отметим также, что наши параметры затухания  $\nu_i$  в 2 раза больше аналогичных параметров  $\gamma_i$  из работы [4].

Обратим внимание на обстоятельство, не отмеченное в работах [2,3]. Согласно проведенному анализу и полученным формулам, в диэлектрической проницаемости низкосимметричной фазы кристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  должна наблюдаться анизотропия диэлектрической проницаемости в базисной плоскости. В частности, при электрическом поле, направленном по оси  $y$ , эффект возгорания новых линий инфракрасного поглощения должен отсутствовать.

На самом деле, если не принимать специальных мер, в низкотемпературной фазе образец разбивается на домены двух типов и в среднем по кристаллу анизотропии в базисной плоскости не будет. На низких частотах, когда длина электромагнитной волны много больше размера домена, в качестве  $\varepsilon_{\perp}$  можно взять

среднее арифметическое от  $\varepsilon_{xx}$  и  $\varepsilon_{yy}$ . Однако на частотах возгорающих линий инфракрасного поглощения характерный размер домена оказывается сравнимым с длиной волны излучения, и такая оценка является весьма грубой. Анализ распространения волны в этом случае требует решения граничной задачи электродинамики для конкретных условий.

Отметим также, что в однодоменном образце анизотропия кристалла в базисной плоскости растет резонансным образом в области возгорающих линий инфракрасного поглощения, и если измерять параметры анизотропии в зависимости от частоты, то можно получить эффекты фазового перехода, в том числе возгорающие линии поглощения, в виде, очищенном от фоновых эффектов, не связанных с фазовым переходом.

Эксперимент, реализующий такое поляризационное выделение эффектов фазового перехода, мог бы в общих чертах выглядеть, например, следующим образом. Падающее излучение, поляризованное по тетрагональной оси кристалла [100], проходит через образец вдоль оси [001]. В высокосимметричной фазе кристалл, если пренебречь пространственной дисперсией, изотропен в базисной плоскости и поэтому с поляризацией излучения при прохождении кристалла ничего не происходит, выходящий луч может быть погашен скрещенным поляроидом. Однако в низкосимметричной фазе, при однодоменном образце,<sup>5</sup> проходящий через кристалл луч приобретет некоторую эллиптичность поляризации и его полного гашения уже не будет. После поляроида возникнет оптический сигнал, который будет резонансным образом расти вблизи возгорающих линий поглощения.

Остановимся теперь на численных оценках параметров, входящих в приведенные выше формулы. К сожалению, имеющихся в литературе экспериментальных данных явно недостаточно для определения всех параметров сдвига частот  $a_i$ . Исключением, пожалуй, может быть  $a_x$ , который можно оценить из температурного поведения одной из линий рамановского рассеяния, приведенного в [5].

Кристалл  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  имеет своеобразное строение из слабо связанных молекул, поэтому дисперсия оптических фононов крайне мала. Основываясь на этом и пренебрегая дисперсией соответствующей фононной ветви, можно сделать ориентировочную оценку  $a_x \sim 0.15$ . Конечно, это только оценка порядка.

Что же касается параметров смешивания  $b_i$  и параметров затухания  $\nu_i$ , то они могут быть оценены путем сравнения рассчитанных и экспериментально измеренных [2,4] спектров инфракрасного пропускания

<sup>5</sup> Некий эффект деполяризации должен быть и в многодоменном образце. Для этого надо, чтобы доменная структура была достаточно хаотичной и, как следствие, добавочные компоненты излучения, возникающие в каждом домене и поляризованные ортогонально падающему излучению, не интерферировали. Однако ясно, что в однодоменном образце эффект должен быть сильнее.

и отражения. К сожалению, так как в указанных работах спектры приведены в крайне мелком масштабе, удастся сделать лишь грубые оценки по порядку величины:  $b_1 \sim 5 \cdot 10^{-3}$ ,  $b_2 \sim 1.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $b_3 \sim 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $b_4 \sim 3 \cdot 10^{-2}$ . При этом использовались следующие оценки параметров затухания при температуре 100 К:  $\nu_{A_{2u}} \sim 3 \cdot 10^{-2}$ ,  $\nu_{E_u} \sim 0.2$ ,  $\nu_1 \sim 6 \cdot 10^{-2}$ ,  $\nu_2 \sim 3 \cdot 10^{-2}$ ,  $\nu_3 \sim 3 \cdot 10^{-2}$ ,  $\nu_4 \sim 3 \cdot 10^{-2}$  и значения диэлектрических проницаемостей высокосимметричной фазы:  $\varepsilon_{\parallel}^{(\infty)} = 6.0$ ,  $\varepsilon_{\parallel}^{(0)} = 8.5$ ,  $\varepsilon_{\perp}^{(\infty)} = 3.6$ ,  $\varepsilon_{\perp}^{(0)} = 12.5$ .

Следует отметить, что выше указаны параметры смешивания  $b_3$  и  $b_4$ , дающие при поляризации электрического поля по оси  $x$  поглощение на частотах возгорающих линий, в 2 раза превышающее данные из [2]. Причина в том, что эксперименты проводились на многодоменных образцах, а при этом, как указывалось ранее, только в доменах одного типа мог наблюдаться эффект возгорания новых линий.<sup>6</sup> При этом обращает на себя внимание тот факт, что эти параметры весьма велики по сравнению с параметрами  $b_1$  и  $b_2$ , соответствующими ориентации электрического поля по тетрагональной оси кристалла.

При указанных значениях параметров с помощью формул (16)–(18) вполне удастся воспроизвести экспериментальные спектры отражения и поглощения.<sup>7</sup> Отметим, что на рассчитанных спектрах отражения эффект возгорания новых линий едва различим,<sup>8</sup> и то лишь для линии  $\omega_3$ . Естественно, в эксперименте [4] столь слабый эффект наблюдаться не мог в связи с неизбежно присутствовавшими шумами, тем более, что эксперимент проводился на многодоменном образце, где эффект был не более половины максимально возможного. Тем не менее можно предположить, что, используя описанную выше технику поляризационного выделения сигнала из фона, при экспериментах на монодоменизированных образцах можно наблюдать возгорание новых линий и в спектрах отражения. Однако, конечно, эта возможность зависит от массы экспериментальных деталей, которые мы не можем здесь обсуждать.

<sup>6</sup> Точнее, эффект есть только в доменах одного типа при вполне определенной ориентации электрического поля в базисной плоскости кристалла (в работе [2] эта ориентация не указана). Однако несложно показать, что и при другой ориентации в многодоменном образце для поглощения возникает фактор  $\sim 0.5$  по сравнению с оптимальной ориентацией поля  $\mathbf{E}$  по оси  $x$ .

<sup>7</sup> Определение отражения и поглощения по известной диэлектрической проницаемости производится весьма просто, и на этом мы не останавливаемся.

<sup>8</sup> Интересно заметить, что это происходит, так как частоты сильно смешивающихся мод лежат значительно выше частоты полярного  $E_u$  колебания. Если бы при тех же параметрах связи частота  $\omega_3$  оказалась бы ниже частоты  $\omega_{E_u}$ , то в отражении эффект бы составлял порядка 10%. А если бы эта частота оказалась в промежутке между частотами поперечных и продольных  $E_u$  колебаний, то на ней коэффициент отражения падал бы примерно в 2 раза. Конечно, менять частоты фононов в данном кристалле невозможно, но такую закономерность следует иметь в виду при планировании экспериментов на других кристаллах.

Также отметим, что при найденных значениях параметров спектры, вычисленные по формулам теории возмущений, весьма слабо отличаются от спектров, вычисленных с помощью формул (16)–(18). При этих параметрах теория возмущений вполне применима, однако нет и никаких препятствий для применения формул (16)–(18).

#### 4. Заключение

Таким образом, влияние непрерывного фазового перехода на инфракрасные спектры вполне можно описать в рамках динамики решетки, если учесть смешивание фононных мод, возникающее в низкосимметричной фазе благодаря ангармонизму и конденсации фононной моды, соответствующей параметру порядка фазового перехода. Рассчитанные инфракрасные спектры в качественном отношении совпадают с экспериментальными, и приведенные в данной работе формулы могут по меньшей мере служить параметризацией, полезной при обработке экспериментальных данных.

Отметим также, что приведенные формулы описывают не только инфракрасные спектры. Если в них подставить нулевую частоту, они будут определять влияние фазового перехода на решеточную часть статической диэлектрической проницаемости. При этом зависимость от приведенной температуры получается в главном приближении вида  $\delta\epsilon_{xx} = \alpha\epsilon_{xx}^{(0)}\sqrt{t}$ , а в величину  $\alpha$ , как видно из формулы (17), вносят вклад как смешивание мод, так и сдвиг частоты полярной моды.

Основываясь на оценках, сделанных на основании оптических экспериментов, можно оценить величину  $\alpha \sim 0.1$ . При этом эффект фазового перехода в статической диэлектрической проницаемости должен быть вполне измеримым. Отсутствие такого эффекта при измерениях статической диэлектрической проницаемости [6], по-видимому, связано с тем, что в компоненте  $\epsilon_{yy}$  эффект другого знака и такого же порядка, так что в многодоменном образце, на котором проводились эксперименты, общий вклад в  $\epsilon_{\perp}$  обращается в нуль. Потому, судя по всему, величина  $a_y \sim -0.1$ .

Следует, однако, заметить, что сделанные оценки величины эффекта фазового перехода в статической диэлектрической проницаемости основаны на крайне грубой оценке величины  $a_x$ . Вполне может оказаться, что величина  $a_x$  приблизительно равна 0.05, а тогда вклады в  $\alpha$  от сдвига частоты полярной моды и от смешивания мод компенсируют друг друга. При этом эффекта фазового перехода в статической диэлектрической проницаемости (во всяком случае в ее решеточной части) практически не будет. В связи с этим представляет определенный интерес прецизионное измерение статической диэлектрической проницаемости в однодоменном образце, причем для выделения аномалий в решеточной части диэлектрической проницаемости необходимо также прецизионное измерение оптического

показателя преломления и эффектов фазового перехода в нем.

Необходимо также сказать несколько слов об электронном вкладе в диэлектрическую проницаемость. В данной работе рассмотрена только решеточная часть диэлектрической проницаемости. Однако приведенные формулы при совершенно незначительной модификации могут быть применены и к электронной проницаемости.

Согласно классической дисперсионной формуле Гейзенберга–Крамерса, поляризуемость, связанная с неким квантовым переходом, выражается точно такой же формулой, как и поляризуемость, вызванная возбуждением классического осциллятора. Надо лишь в качестве силы осциллятора использовать соответствующий матричный элемент, а вместо частоты осциллятора — частоту квантового перехода. Так что модификация формул (16)–(18) сведется к замене частот полярных мод на частоты электронных переходов такой же симметрии<sup>9</sup> и замене в числителе дробей  $\epsilon^{(0)} - \epsilon^{(\infty)}$  на  $\epsilon^{(\infty)} - 1$ . При этом влияние фазового перехода на диэлектрическую проницаемость будет результатом не фонон-фононного взаимодействия, как рассмотрено в данной работе, а экситон-фононного взаимодействия. Однако отсутствие экспериментальных данных по экситонам в  $Hg_2Cl_2$  не позволяет здесь сделать какие-либо численные оценки.

Еще одним результатом настоящей работы, представляющим некоторый интерес, является то, что эффект возгорания новых инфракрасных линий проявляет сильную анизотропию в базисной плоскости тетрагонального в высокосимметричной фазе кристалла  $Hg_2Cl_2$ . Вследствие этого при проведении экспериментов, подобных [2], желательно принимать меры, обесечивающие монодоменизацию образца. При этом, используя факт анизотропии эффекта и соответствующую поляризационную технику, влияние фазового перехода можно выделять из фоновых эффектов, присутствующих и в высокосимметричной фазе кристалла.

Автор благодарит Ю.Ф. Маркова за дискуссии, способствовавшие данной работе.

#### Список литературы

- [1] M.E. Boiko, Yu.F. Markov, V.S. Vikhnin, A.S. Yurkov, B.S. Zadokhin. *Ferroelectrics* **130**, 263 (1992).
- [2] А.А. Каплянский, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков. *Письма в ЖЭТФ* **37**, 212 (1983).
- [3] Б.С. Задохин, А.А. Каплянский, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков. *ФТТ* **29**, 187 (1987).
- [4] Ч. Барта, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков. *ФТТ* **20**, 3724 (1978).
- [5] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин, Ю.Ф. Марков. *ЖЭТФ* **70**, 1429 (1976).
- [6] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Ю.Ф. Марков. *ФТТ* **17**, 1129 (1975).

<sup>9</sup> Под симметрией перехода надо понимать симметрию произведения начальной и комплексно-сопряженной конечной волновых функций.