

## Особенности рамановского рассеяния света в кристаллах фторосиликатов гексагидратов железа и марганца при фазовом переходе

© В.В. Еременко, А.В. Песчанский, В.И. Фомин

Физико-технический институт низких температур Академии наук Украины,  
310164 Харьков, Украина

(Поступила в Редакцию 16 октября 1996 г.)

Представлены результаты исследований спектров рамановского рассеяния света в кристаллах  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в интервале температур 2–340 К. Установлено, что при низких температурах исследуемые кристаллы упорядочены. Обнаружены изменения в спектрах при фазовых переходах. Из анализа числа и поляризации линий спектра рамановского рассеяния света сделаны выводы о симметрии высоко- и низкосимметричных фаз. Предложен возможный механизм фазового перехода.

Гексагидраты фторосиликатов некоторых двухвалентных металлов с общей формулой  $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (где Me — Fe, Mg, Mn, Co, Ni, Zn) имеют при комнатной температуре ромбоэдрически искаженную упаковку типа CsCl и содержат октаэдрические ионы  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и  $\text{SiF}_6^{2-}$ , соединенные водородными связями. Интерес к этим соединениям вызван тем, что, несмотря на одинаковый кристаллический мотив и близкие параметры решетки, одни кристаллы этого семейства испытывают структурные фазовые переходы (ФП), а другие сохраняют симметрию до низких температур. При этом наряду с ориентационно неупорядоченными фазами существуют упорядоченные. В настоящее время нет единой точки зрения на механизмы фазовых переходов в исследуемых в данной работе кристаллах, существует неоднозначность в определении их симметрии при комнатной температуре.

Исследования дифракции нейтронов показали, что при комнатной температуре пространственная группа кристалла  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  —  $R\bar{3}m$  [1]. Элементарная ячейка с одной формульной единицей ( $z = 1$ ) содержит два типа комплексов  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и  $\text{SiF}_6^{2-}$ , в которых ионы железа и кремния окружены октаэдрами из молекул воды и фтора соответственно. Октаэдры каждого типа имеют две возможные ориентации. Для объяснения симметрии  $R\bar{3}m$  постулировано статическое ориентационное разупорядочение октаэдров. Структура кристалла может быть представлена как суперпозиция двух структур, имеющих симметрию  $R\bar{3}$  и преобразующихся друг в друга отражением в плоскости. Эти исследования привели к выводу о том, что найденное в  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  разупорядочение сохраняется вплоть до температуры 90 К [1].

По результатам рентгеноструктурных исследований для кристалла  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $T = 300$  К найдена симметрия  $P\bar{3}m1$  ( $z = 3$ ) [2]. Необходимо отметить, что наблюдение в экспериментах по дифракции рентгеновских лучей [3] ”дополнительных” рефлексов (с индексами, запрещенными в пространственной группе  $R\bar{3}m$ ) привело к заключению, что структура  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре подобна  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Присутствие сверхструктурных рефлексов, имеющих различное

температурное поведение для кристаллов с  $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg}$ , предполагает существование трехмерных периодических корреляций в положениях октаэдров. Предложена модель структуры фторосиликатов магния [4] и железа [5], в которой кристаллы представляют собой совокупность доменов, описываемых симметрией  $P\bar{3}$ , в которых существует упорядочение, характерное для низкосимметричной фазы. Данные о характере неупорядоченности кристалла  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре отсутствуют.

По рентгеноструктурным данным, симметрия низкотемпературной фазы  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  моноклинная  $P2_1/c$  ( $z = 2$ ) [2,3], как и у соединений Mg и Fe [3–6]. Согласно результатам [3], соединения Fe, Mg и Mn испытывают подобные ФП при  $T_c = 240, 300$  и  $230$  К соответственно. При этом ФП происходит в ориентационно упорядоченное состояние, в котором октаэдры  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ( $\text{Me} = \text{Mg}$  [4] и Fe [5]) и  $\text{SiF}_6^{2-}$  идентичной ориентации находятся в чередующихся слоях, перпендикулярных оси второго порядка. Однако в более поздних исследованиях оптическими методами установлено, что при  $T_c = 224.5$  [7] и  $227.5$  К [8] в кристаллах  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  соответственно симметрия понижается до триклинной  $P\bar{1}$ .

Колебательные спектры указанных кристаллов ранее изучались в ряде работ [8–12]. Частоты наиболее интенсивных линий спектра рамановского рассеяния света (PPC) в кристалле  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  приведены при трех температурах в работах [9,10]. Ранее из сопоставления спектров PPC при  $T = 300$  К в кристаллах с  $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$  и анализа частотного положения и поляризации линий проведено отнесение наблюдаемых линий к внутренним колебательным модам комплексов  $\text{SiF}_6^{2-}$  и  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и определен диапазон частот решеточных колебаний ( $0–130 \text{ cm}^{-1}$ ) [11]. Сведения о спектре решеточных колебаний низкотемпературной фазы в кристалле  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  приведены в работе [12], в которой исследовались низкоэнергетические электронные возбуждения иона  $\text{Fe}^{2+}$ . В [8] приведены данные об изменении спектров PPC при ФП в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Данная работа посвящена исследованию температурного поведения спектров РРС в кристаллах  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с целью определения механизма ФП, уточнения данных о симметрии высоко- и низкотемпературных фаз и изучения проявления неупорядоченности кристаллической структуры в спектрах РРС.

## 1. Теоретико-групповой анализ фундаментальных колебаний

Классификация фундаментальных колебаний изучаемых кристаллов по типам симметрии проводилась как общим методом теоретико-группового анализа, так и методом позиционной симметрии [13]. Последний метод предпочтительней, поскольку исследуемые кристаллы содержат ионные комплексы  $\text{SiF}_6^{2-}$  и  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Колебательные моды можно подразделить на внешние (решеточные) и внутренние. Внешние колебания, частоты которых ниже частот внутренних колебаний, связаны с относительными смещениями октаэдрических комплексов относительно друг друга и подразделяются на колебания трансляционного и вращательного типов. Поскольку внешние колебания весьма чувствительны к изменению симметрии кристаллического мотива, в настоящем исследовании им уделялось особое внимание.

Согласно литературным данным, существует неоднозначность в определении симметрии исследуемых кристаллов при комнатной температуре. Поэтому теоретико-групповой анализ фундаментальных колебаний был проведен для всех приведенных в литературе [1–3,5] пространственных групп  $R\bar{3}m$ ,  $P\bar{3}m1$ ,  $R\bar{3}$ ,  $P\bar{3}$  для структур  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Его результаты приведены в табл. 1. Как видно, для всех кристаллических решеток с указанными пространственными группами в РРС должно наблюдаться различное число колебательных мод. Необходимо отметить, что даже для кристаллических структур с одинаковым числом формульных единиц в элементарной ячейке (например,  $R\bar{3}$  и  $R\bar{3}m$ ) число мод, ожидаемых в РРС, различно. Это связано с тем, что по правилам отбора  $A_{2g}$ -моды не активны в спектрах РРС в кристаллах с симметрией  $\bar{3}m$  [13].

Рассмотрим различие указанных пространственных групп между собой. Структуры решеток с симметрией  $R\bar{3}$  и  $P\bar{3}$  отличаются от структуры, описываемой группами  $R\bar{3}m$  и  $P\bar{3}m1$ , отсутствием осей симметрии второго порядка и плоскостей  $\sigma_m$ , которые в изучаемых ориентационно неупорядоченных кристаллах осуществляются только статистически. Кристаллическая решетка с симметрией  $P\bar{3}$  отличается от  $R\bar{3}$  (аналогично и  $P\bar{3}m1$  и  $R\bar{3}m$ ) утроенным объемом элементарной ячейки. В кристалле с симметрией  $P\bar{3}$  два из трех октаэдров  $\text{SiF}_6^{2-}$  (и соответственно  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ) находятся в позиции  $2d$  (симметрия последней  $\bar{3}$ ) [14], т.е. смещены из центров инверсии (другими словами, выведены из узлов  $1a$  кристаллической решетки  $R\bar{3}$ ) в противоположных направлениях вдоль оси  $C_3$  на одинаковую величину. При

этом один октаэдр  $\text{SiF}_6^{2-}$  (и соответственно  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ) находится, как и в решетке  $R\bar{3}$ , в позиции  $1a$  (симметрия  $\bar{3}$ ) [14]. С таким выходом из центров инверсии связано появление в спектре решеточных колебаний трансляционных мод (табл. 1).

Для кристалла с симметрией  $P\bar{3}m1$  кроме этого октаэдры должны находиться в среднем ориентационном положении относительно двух реально существующих разупорядоченных ориентаций октаэдров (аналогичное приближение необходимо и для  $R\bar{3}m$ ,  $z=1$ ) для получения элементов симметрии  $C_2$  и  $\sigma_m$ .

Результаты теоретико-группового анализа фундаментальных колебаний для кристалла с симметрией  $R\bar{3}$  ( $C_{3i}^2$ ) совпадают с литературными данными, а для кристалла с симметрией  $R\bar{3}m$  ( $D_{3d}^5$ ) они отличаются от данных работы [9]. Отличие состоит в перераспределении числа  $A_{1g}$ - и  $A_{2g}$ -мод внутренних колебаний комплекса  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и колебаний  $\text{H}_2\text{O}$ . По-видимому, авторы работы [9] в корреляционной диаграмме допустили неточность при переходе от симметрии  $T_h$  свободного комплекса  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  к позиционной симметрии  $D_{3d}$  в кристалле. Следует отметить, что группа  $D_{3d}$  не является подгруппой  $T_h$ , поскольку три оси  $C_2$  группы  $D_{3d}$  лежат в одной плоскости под углами  $120^\circ$  друг к другу, а в  $T_h$  три оси  $C_2$  расположены под углом  $90^\circ$  друг к другу.

Теоретико-групповой анализ колебаний в низкосимметричной фазе  $P\bar{1}$  ( $C_i^1$ ) кристалла, примитивная ячейка которого содержит две формульные единицы, показывает, что из 72 активных в РРС колебательных мод решеточные колебания содержат 12  $A_g$ -вращательных мод. Кроме вращательных решеточных мод в спектрах РРС должны наблюдаться: 12  $A_g$  — внутренние колебания комплексов  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ; 12  $A_g$  — внутренние колебания комплексов  $\text{SiF}_6^{2-}$ ; 36  $A_g$  — колебания  $\text{H}_2\text{O}$  (из них 18  $A_g$  — вращательные, 6  $A_g$  — деформационные, 12  $A_g$  — валентные колебания).

В случае моноклинной ячейки  $P2_1/c$  ( $C_{2h}^5$ ) ( $z=2$ ) в спектрах РРС также должны наблюдаться 72 колебательные моды с симметрией  $A_g$  и  $B_g$ . В этом случае решеточные колебания содержат 6  $A_g$  + 6  $B_g$ -вращательных мод. По данным, полученным из спектров РРС, как показано далее, затруднительно определить симметрию колебательных мод, однако их количество указывает на число формульных единиц в кристаллической ячейке.

## 2. Методика измерений

Исследования были выполнены на монокристаллах фторосиликата железа и марганца хорошего оптического качества, выращенных методом спонтанной кристаллизации из водного раствора. Проверка качества и ориентирование образцов проводились с помощью поляризационного микроскопа. Ориентация оси  $C_3$  определялась с точностью до  $1^\circ$ . Образцы вырезались в виде прямоугольных параллелепипедов с типичным размером  $2 \times 3 \times 5$  мм, грани которых тщательно полировались.

**Таблица 1.** Теоретико-групповой анализ фундаментальных колебаний для кристаллов  $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с симметрией  $R\bar{3}m$ ,  $R\bar{3}$ ,  $P\bar{3}m1$ ,  $P\bar{3}$

Точечная группа Симметрия мод	$D_{3d} (\bar{3}m)$						$C_{3i} (\bar{3})$			
	$A_{1g}$	$A_{2g}$	$E_g$	$A_{1u}$	$A_{2u}$	$E_u$	$A_g$	$E_g$	$A_u$	$E_u$
Пространственная группа	$D_{3d}^5 (R\bar{3}m), z = 1$						$C_{3i}^2 (R\bar{3}), z = 1$			
Полное число мод	8	4	12	4	10	14	12	12	14	14
Акустические	–	–	–	–	1	1	–	–	1	1
Оптические	8	4	12	4	9	13	12	12	13	13
Внешние моды	–	2	2	–	1	1	2	2	1	1
вращательные	–	2	2	–	–	–	2	2	–	–
трансляционные	–	–	–	–	1	1	–	–	1	1
Внутренние $\text{SiF}_6^{2-}$	2	–	2	1	2	3	2	2	3	3
Внутренние $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	2	–	2	1	2	3	2	2	3	3
Колебания $\text{H}_2\text{O}$	4	2	6	2	4	6	6	6	6	6
внешние	1	2	3	2	1	3	3	3	3	3
внутренние	3	–	3	–	3	3	3	3	3	3
Пространственная группа	$D_{3d}^3 (P\bar{3}m1), z = 3$						$C_{3i}^1 (P\bar{3}), z = 3$			
Полное число мод	26	12	38	12	28	40	38	38	40	40
Акустические	–	–	–	–	1	1	–	–	1	1
Оптические	26	12	38	12	27	39	38	38	39	39
Внешние моды	2	4	6	2	3	5	6	6	5	5
вращательные	–	4	4	2	–	2	4	4	2	2
трансляционные	2	–	2	–	3	3	2	2	3	3
Внутренние $\text{SiF}_6^{2-}$	6	1	7	2	6	8	7	7	8	8
Внутренние $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	6	1	7	2	6	8	7	7	8	8
Колебания $\text{H}_2\text{O}$	12	6	18	6	12	18	18	18	18	18
внешние	3	6	9	6	3	9	9	9	9	9
внутренние	9	–	9	–	9	9	9	9	9	9

Ребра образцов были параллельны осям X, Y и Z. Система координат задавалась внешней огранкой кристалла, которая для исследуемых монокристаллов представляет собой комбинацию гексагональной призмы и ромбоэдра. Ось X лабораторной системы координат выбиралась параллельной гексагональной ростовой плоскости, при этом  $Z \parallel C_3, X \perp C_3$  и  $Y \perp Z, X$ .

Спектры РРС возбуждались линией 4880 Å аргонового лазера мощностью 200–300 mW. Свет, рассеянный образцом под углом 90°, анализировался двойным монохроматором JOBIN YVON U-1000 и регистрировался с помощью охлаждаемого фотоумножителя и схемы счета фотонов. Образцы помещались в специальные оптические криостаты, позволяющие проводить измерения в обменном газе в интервале температур 100–350 К и в сверхтекучем гелии при 2 К. Измерение температуры в интервале 100–350 К проводилось с помощью медьконстантановой термопары, спай которой находился на поверхности образца. Ошибка в определении температуры не превышала 1.5 К.

Как было показано ранее [7,8], кристаллы  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  испытывают ФП первого рода при температурах  $T_C = 224.5$  и  $227.5$  К соответственно и переходят в одно из шести ориентационных состояний (монокристаллов) или в мультидоменное состояние. В многодоменном состоянии наблюдается изменение соотноше-

ния интенсивностей линий РРС при смещении луча по образцу (т.е. при попадании в различные домены). Поэтому при каждом прохождении ФП возможно различное соотношение интенсивностей линий в низкотемпературной фазе. Для корректного изучения температурного хода спектры РРС при  $100 \text{ K} < T < T_C$  получены при однократном переходе в низкосимметричную фазу и с одного места в образце. Для предотвращения растрескивания кристаллов при быстром охлаждении при температурах вблизи  $T_C$  скорость охлаждения не превышала 0.5 K/min.

Спектры представлены в стандартных обозначениях  $k(ij)q$ , где  $k$  и  $q$  — направления распространения падающего и рассеянного света с электрическим вектором  $e$  вдоль  $i$  и  $j$  соответственно. Символы  $YX, ZZ$  и т.д. соответствуют определенным компонентам тензора РРС.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

1) Низкотемпературные спектры РРС в кристаллах  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Спектры РРС в изучаемых кристаллах исследованы в области температур 2–340 К и диапазоне частот 0–3600  $\text{cm}^{-1}$ . В отличие от спектров при комнатной

температуре [11], содержащих широкие перекрывающиеся линии, при низких температурах линии сужаются, что позволяет экспериментально разрешить не только колебательные моды с близкими частотами, но и наблюдать линии с малой интенсивностью. На рис. 1 и 2 приведен общий вид спектров РРС низкотемпературной фазы кристаллов  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $T = 2 \text{ K}$  в частотном диапазоне, включающем все колебательные моды, кроме валентных и деформационных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$ . Спектры содержат большое число линий с различными полуширинами и интенсивностями. Как видно из рис. 1 и 2, спектры обоих соединений подобны, они состоят из одинаковых группировок линий, которые незначительно отличаются по частотному положению. В отличие от поляризованных спектров в высокотемпературной фазе при  $T > T_C$  спектры РРС в низкосимметричной фазе деполаризованы. Обозначения компонент тензора рассеяния  $XX$ ,  $YX$  и  $ZZ$  соответствуют высокотемпературной фазе.

В диапазоне частот решеточных колебаний ( $0-130 \text{ cm}^{-1}$ ) в низкотемпературной фазе наблюдаются узкие линии (рис. 1, 2), их полуширина определяется аппаратной функцией монохроматора, что указывает на малое затухание вращательных колебаний комплексов и упорядоченность кристаллов при низкой температуре. Для точного определения их частоты спектры в диапазоне  $0-130 \text{ cm}^{-1}$  регистрировались с разрешением  $1 \text{ cm}^{-1}$ . В кристалле  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  экспериментально наблюдаются четырнадцать линий, одиннадцать из которых отнесены к колебательным модам, а три, как было показано в [12], к низкоэнергетическим электронным возбуждениям иона  $\text{Fe}^{2+}$ . В спектре РРС

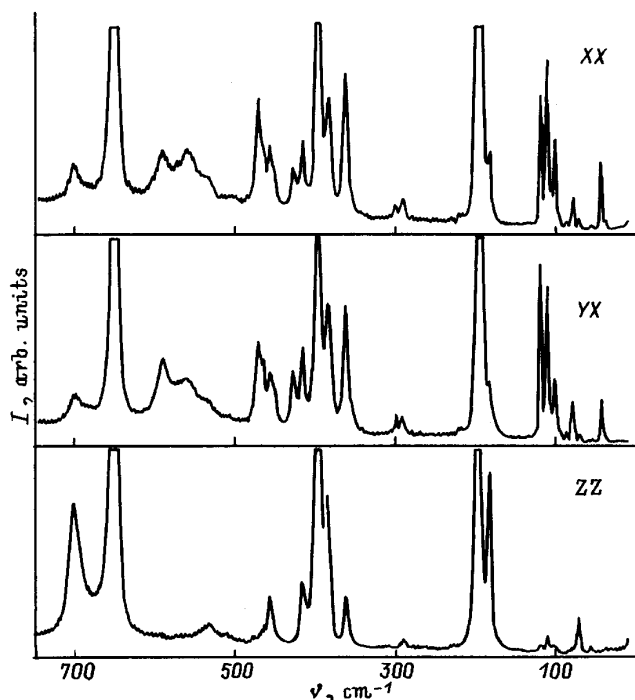


Рис. 2. Спектры РРС в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $T = 2 \text{ K}$  с различными компонентами тензора рассеяния. Спектральная щель —  $3 \text{ cm}^{-1}$ .

$\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в указанном диапазоне обнаружено двенадцать линий. Частоты решеточных мод в исследуемых кристаллах и известные литературные данные приведены в табл. 2.

Широкие, даже при  $2 \text{ K}$ , линии с частотами 499, 503, 531, 561, 576, 591, 646, 711.5  $\text{cm}^{-1}$  для кристалла  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и с частотами 509, 533, 559, 574, 591, 641, 700  $\text{cm}^{-1}$  для  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1, 2) отнесены к вращательным колебаниям  $\text{H}_2\text{O}$ . Полуширина этих линий в несколько раз превышает полуширину линий внутренних колебаний комплексов  $\text{SiF}_6^{2-}$  и  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ .

Тонкая структура участков спектра РРС, содержащих линии внутренних колебаний комплексов  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и валентных колебаний  $\text{HO}$ , приведена на рис. 3, 4. Масштабные коэффициенты показывают соотношение интенсивностей спектров относительно спектра с  $ZZ$ -компонентой тензора рассеяния в данном частотном диапазоне. Спектры РРС с  $YZ$ -компонентой имеют такой же, как и  $YX$ , масштабный коэффициент.

Экспериментально обнаруженные линии в области валентных колебаний  $\text{H}-\text{O}$  (рис. 3, 4) имеют частоты 3484.5, 3486.5, 3497, 3526.5, 3530.5, 3536.5, 3548, 3554, 3560  $\text{cm}^{-1}$  для кристалла  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 3481.5, 3484, 3494, 3524, 3529.5, 3532.5, 3535, 3545.5, 3550, 3557  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах РРС кристалла  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Частоты деформационных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  равны 1643, 1653  $\text{cm}^{-1}$  и 1641, 1650  $\text{cm}^{-1}$  для этих кристаллов соответственно. Расщепление  $E_g$ -колебательных мод для этого типа колебаний в низкотемпературной фазе меньше полуширины наблюдаемых линий.

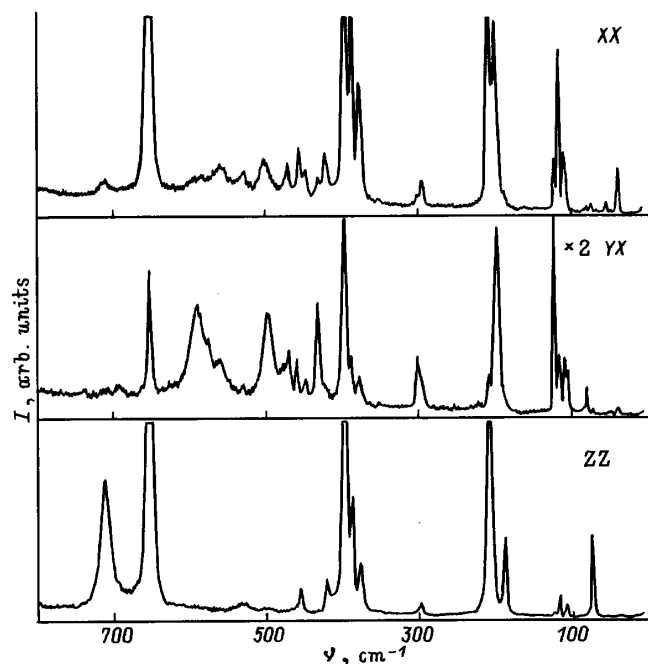


Рис. 1. Спектры РРС в кристалле  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $T = 2 \text{ K}$  с различными компонентами тензора рассеяния. Спектральная щель —  $3 \text{ cm}^{-1}$ .

**Таблица 2.** Частоты (см<sup>-1</sup>) экспериментально наблюдаемых решеточных колебаний в кристаллах FeSiF<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O и MnSiF<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O при различных температурах

FeSiF <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O				MnSiF <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O	
настоящая работа		[10]		(настоящая работа)	
T = 2 К	T = 230 К	T = 15 К	T = 300 К	T = 2 К	T = 230 К
		18			
35	27 A <sub>g</sub>	36	27	40.5	36 A <sub>g</sub>
39	31.5 A <sub>g</sub>			44	38 E <sub>g</sub>
55	35.5 E <sub>g</sub>			56.5	40 A <sub>g</sub>
73.5		68			
73.5	40.5 A <sub>g</sub>	73		72.5	45 A <sub>g</sub>
80.5	55 E <sub>g</sub>	78		79.5	50 E <sub>g</sub>
85	63 E <sub>g</sub>	83		85.5	60 E <sub>g</sub>
	69.5 A <sub>g</sub>		63	95	68 A <sub>g</sub>
97	86 E <sub>g</sub>			98	82 E <sub>g</sub>
106.5	91.5 A <sub>g</sub>	107		101.5	93 A <sub>g</sub>
110	96 E <sub>g</sub>			107	96 E <sub>g</sub>
117	107.5 E <sub>g</sub>	118	102	111.5	105.5 E <sub>g</sub>
123				120	

Частоты и симметрии линий, обнаруженных в диапазонах, включающих внутренние колебания комплексов SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> и Me(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>, при температурах T = 2 и 300 К, представлены в табл. 3. Следует отметить, что частоты линий, соответствующих внутренним колебаниям комплекса SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, отличаются незначительно для двух этих соединений, в то время как для колебательных мод комплекса Me(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> наблюдается более сильное различие в частотном положении.

Сравним спектры исследуемых соединений при 2 К с изученным спектром РРС в кристалле NiSiF<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O, который при низких температурах упорядочен и описывается симметрией R $\bar{3}$  (z = 1) [15]. В области решеточных колебаний указанное число колебательных мод можно получить из 2A<sub>g</sub> + 2E<sub>g</sub>-вращательных колебательных мод кристалла, описываемого группой R $\bar{3}$  (C<sub>3i</sub><sup>2</sup>) (или 2A<sub>2g</sub> + 2E<sub>g</sub> для R $\bar{3}m$  (D<sub>3d</sub><sup>5</sup>)) при понижении симметрии до триклинной P $\bar{1}$  (z = 2). В этом случае A<sub>g</sub>- (A<sub>2g</sub>-) моды, согласно корреляционной диаграмме, преобразуются по представлениям A<sub>g</sub>; а E<sub>g</sub> — по представлениям A<sub>g</sub> + A<sub>g</sub> группы C<sub>i</sub>. В результате 6A<sub>g</sub>-колебательных мод происходят от вращательных мод кристалла с симметрией R $\bar{3}$  и такое же количество возникает с границы зоны Бриллюэна в результате удвоения ячейки. В связи с тем что при рассматриваемом переходе центр симметрии сохраняется в низкосимметричной фазе P $\bar{1}$ , колебания A<sub>u</sub> и E<sub>u</sub> преобразуются по неприводимым представлениям A<sub>u</sub> низкотемпературной фазы и не активны в РРС. Аналогично для остальных колебательных мод при удвоении объема элементарной ячейки и понижении симметрии до триклинной в диапазоне частот, содержащем для кристалла с симметрией R $\bar{3}$  (z = 1) A<sub>g</sub>-моду, можно ожидать 2A<sub>g</sub>-колебательные моды, а на месте E<sub>g</sub> — 4A<sub>g</sub>-моды. В отличие от работ [9,10] мы эксперименталь-

но наблюдаем расщепление E<sub>g</sub>-мод при ФП. Так, в области частот 300 см<sup>-1</sup>, в которой в NiSiF<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O находится одиночная E<sub>g</sub>-линия внутреннего колебания Me(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> (314.5 см<sup>-1</sup>) [15], при низких температурах экспериментально наблюдаются четыре линии для соединения железа и три для соединения марганца, а в области частот 200 см<sup>-1</sup> (A<sub>g</sub>- и E<sub>g</sub>-внутренние колебания комплекса Me(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>) экспериментально наблюдаются пять и четыре линии для этих кристаллов соответственно (см. табл. 3 и рис. 3, 4). Следует отметить, что для полносимметричного колебания комплекса SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> (650 см<sup>-1</sup>) в низкотемпературной фазе экспериментально наблюдается только одна линия, что может указывать на малую дисперсию.

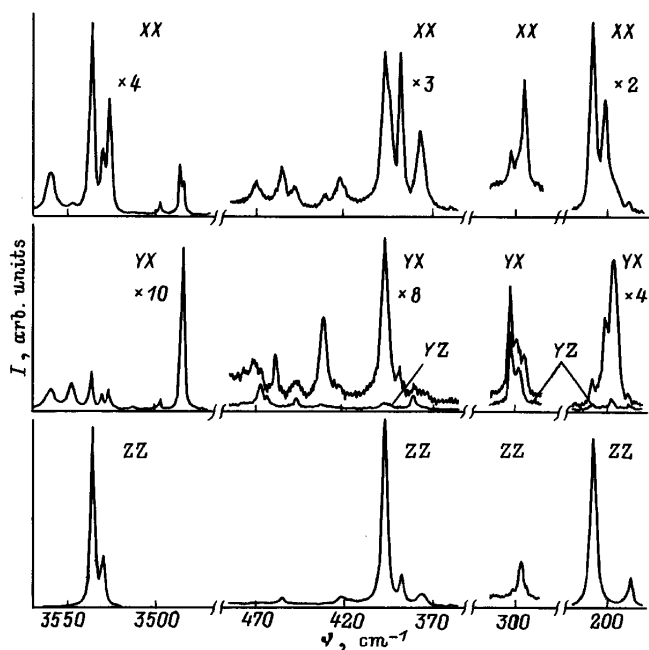
Как видно из табл. 3, в диапазоне частот 350–480 см<sup>-1</sup>, содержащем в рамках симметрии R $\bar{3}$  (z = 1) четыре внутренних колебания комплексов (A<sub>g</sub> + 2E<sub>g</sub> — SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> и A<sub>g</sub> — Me(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>), при T = 2 К вместо двенадцати ожидаемых для такой группы наблюдаются тринадцать линий. По-видимому, одна или несколько слабых линий могут относиться к двухчастичным колебаниям, которые в кристаллах этого семейства наблюдаются в различных частотных диапазонах [15]. Среди слабых линий однозначно

**Таблица 3.** Частоты (см<sup>-1</sup>) линий, наблюдаемых в области внутренних колебаний комплексов в кристаллах FeSiF<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O и MnSiF<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O при различных температурах

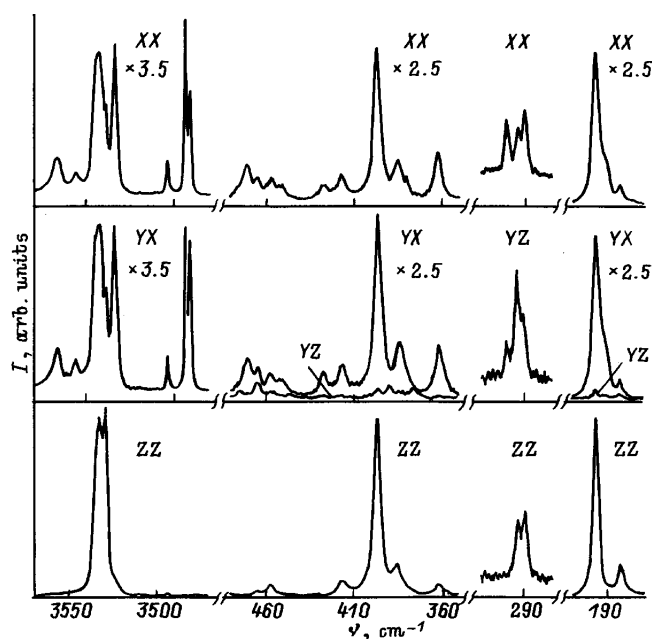
FeSiF <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O				MnSiF <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O	
настоящая работа		[10]		(настоящая работа)	
T = 2 К	T = 300 К	T = 15 К	T = 300 К	T = 2 К	T = 300 К
188					
195.5	183 E <sub>g</sub> *		198	183.5	182 E <sub>g</sub> *
198				191	
201.5		210		193	
208.5	201 A <sub>g</sub> *	231	187	197	187 A <sub>g</sub> *
295.5					
298		296		290.5	
300	288 E <sub>g</sub> *		300	294	276 E <sub>g</sub> *
303				300.5	
377.5	381 A <sub>g</sub> *		380	362.5	364 A <sub>g</sub> *
380.5				376	
388.5		389		384.5	
394.5	396 E <sub>g</sub> **			389.5	395 E <sub>g</sub> **
397.5	404 A <sub>g</sub> **	400	405	397	401 A <sub>g</sub> **
423				417	
432.5				428	
447.5	468 E <sub>g</sub> **	462	462	447.5	462 E <sub>g</sub> **
456				451	
459.5				457	
463				465	
467.5				471	
470				475.5	
653	652 A <sub>g</sub> **	652	651	651	651 A <sub>g</sub> **

\* Колебания комплекса Me(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>.

\*\* Колебания комплекса SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>.



**Рис. 3.** Спектры РРС в кристалле  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $T = 2$  К с различными компонентами тензора рассеяния в диапазонах валентных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  и внутренних колебаний комплексов  $\text{SiF}_6^{2-}$  и  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . Спектральная щель —  $1 \text{ cm}^{-1}$ .



**Рис. 4.** Спектры РРС в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $T = 2$  К с различными компонентами тензора рассеяния в диапазонах валентных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  и внутренних колебаний комплексов  $\text{SiF}_6^{2-}$  и  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . Спектральная щель —  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

отделить спектр 1-го порядка низкотемпературной фазы от двухчастичных возбуждений затруднительно. Это связано с тем, что расщепление линий, соответствующих вырожденным в высокотемпературной фазе модам, и интенсивности линий 1-го порядка, присущих низкотемпературной фазе и возникающих ниже  $T_C$ , могут быть малы.

Таким образом, экспериментально наблюдаемое количество мод внутренних колебаний комплексов  $\text{SiF}_6^{2-}$  и  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (табл. 3) указывает на увеличение объема элементарной ячейки при ФП. Решеточные колебания имеют малое затухание, что характерно для упорядоченного кристалла, а их число при  $T = 2$  К (табл. 2) хорошо согласуется с ожидаемыми  $12A_g$ -колебательными модами, предсказываемыми теоретико-групповым анализом для упорядоченного кристалла с симметрией  $P\bar{1}$  ( $z = 2$ ) (или  $6A_g + 6B_g$  для  $P2_1/c$  ( $z = 2$ )). Это указывает на то, что кристаллы  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в низкосимметричной фазе упорядочены и хорошо описываются примитивной ячейкой с двумя формульными единицами ( $z = 2$ ), что согласуется с рентгеноструктурными данными об удвоении [2,3,5].

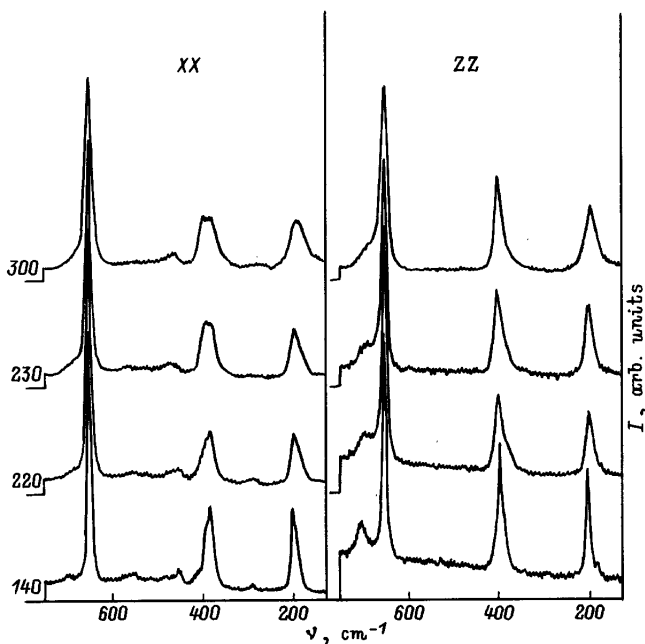
2) Температурное поведение спектров РРС. При повышении температуры линии испытывают значительное уширение, слабые линии маскируются в крыльях интенсивных. В связи с этим проследить температурную эволюцию и достаточно точно определить параметры линий внутренних колебаний комплексов и

колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  при температурах вблизи ФП удается только для одиночных интенсивных линий.

На рис. 5 показано температурное поведение спектров РРС в кристалле  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в диапазоне частот  $130\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$ , включающем внутренние колебания комплексов и вращательные колебания воды. Как видно, при ФП не наблюдается значительных изменений в спектрах РРС. Температурные зависимости частоты и полуширины линий, соответствующих полностью симметричным (полученным из ZZ-спектров): внутреннему колебанию комплекса  $\text{SiF}_6^{20}$  ( $653 \text{ cm}^{-1}$ ), внутреннему колебанию комплекса  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ( $208.5 \text{ cm}^{-1}$ ) и вращательному колебанию  $\text{H}_2\text{O}$  ( $711.5 \text{ cm}^{-1}$ ), показаны на рис. 6. При обработке форма линии описывалась лоренцианом.

Как видно из рис. 6, частоты линий внутренних колебаний комплексов ведут себя монотонно, а их полуширины испытывают скачок при температуре ФП. В отличие от этого вращательное колебание воды скачком изменяет частоту при ФП, но большая погрешность определения полуширины линии этого колебания не позволяет однозначно указать на характер ее поведения при ФП (скачок, излом или монотонный ход).

Наиболее сильные изменения в спектрах РРС в кристаллах  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $T = T_C$  происходят в области решеточных колебаний, которые рассмотрим более подробно. На рис. 7, 8 приведено температурное поведение спектров РРС в кристаллах  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в области решеточных колебаний ( $0\text{--}130 \text{ cm}^{-1}$ ). Необходимо отметить, что выше  $T_C$  спектры РРС в обоих кристаллах имеют воспро-



**Рис. 5.** Температурное поведение спектров РРС в области внутренних колебаний комплексов  $\text{SiF}_6^{2-}$  и  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и вращательных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  в кристалле  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с  $XX$ - и  $ZZ$ -компонентами тензора рассеяния. Спектральная щель —  $3 \text{ cm}^{-1}$ . Около кривых указаны значения температур (в К).

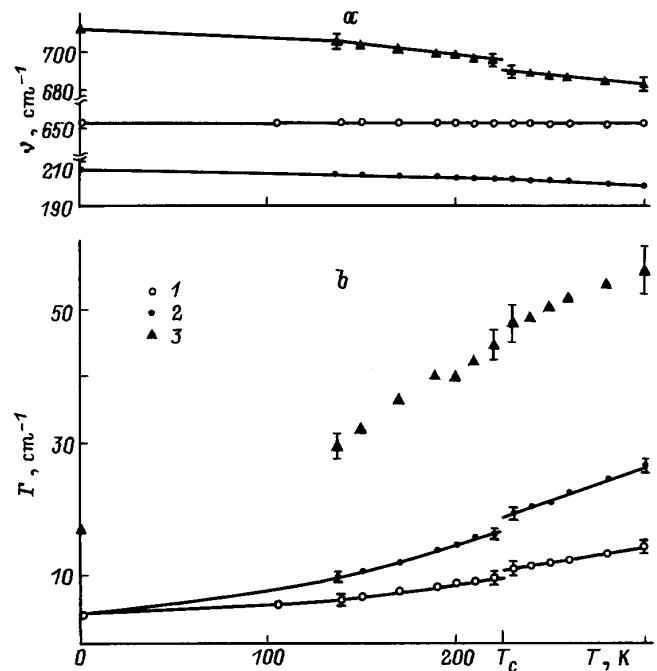
изводимость, а при  $T < T_C$  соотношение интенсивностей линий зависит от того, какое ориентационное состояние низкотемпературной фазы реализовалось. С этим связано отличие соотношения интенсивностей линий (рис. 7, 8) между двумя кристаллами в спектрах РРС с одинаковыми компонентами тензора рассеяния. Отличие спектров рассматриваемых кристаллов при  $T = 2 \text{ K}$  от спектров при  $100 \text{ K} < T < T_C$  связано с необходимостью измерений с использованием различных криостатов, при этом реализовались различные доменные состояния для одного и того же кристалла. Как видно из этих рисунков, при ФП происходит значительная трансформация спектров: наблюдается скачкообразное изменение частот линий и возникновение дополнительных линий выше  $T_C$ . Несмотря на внешнее различие, при сравнении спектров РРС в обоих кристаллах можно найти много общего. Спектры РРС с одинаковыми компонентами тензора рассеяния в кристаллах  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  содержат одинаковое число и подобную группировку линий. Фактически каждой линии спектра РРС в кристалле  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  соответствует линия в спектрах  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Эти линии, различные по интенсивности, незначительно отличаются по частотному положению, и некоторые из них имеют различный температурный ход интенсивности выше  $T_C$ .

Спектры РРС обоих соединений в диапазоне решеточных колебаний обрабатывались как суперпозиция невзаимодействующих затухающих осцилляторов. Температурное поведение частот решеточных колебаний исследу-

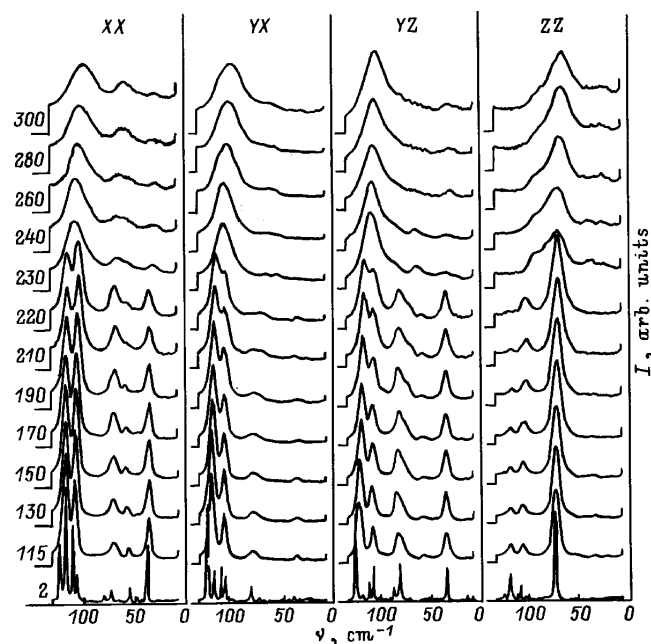
емых кристаллов приведено на рис. 9, 10. Различные символы на графике указывают на компоненту тензора рассеяния спектра РРС, при обработке которого получена частота линии. В случае если линия присутствует в спектрах с разными компонентами тензора рассеяния, на графике ее частота приведена для той компоненты тензора рассеяния, при которой она имеет наименьшую погрешность. Погрешность определения частоты на рис. 9, 10 не превышает размера символа.

Как уже было показано, при ФП наблюдается скачок полуширины линий, соответствующих внутренним колебаниям комплексов  $\text{SiF}_6^{2-}$  и  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . На рис. 11, а приведено температурное поведение полуширины  $\Gamma$  двух линий, соответствующих вращательным решеточным колебаниям в этом соединении. Как видно из этого рисунка, при ФП также скачкообразно меняются полуширины. Если для объяснения скачка полуширины линий, соответствующих внутренним колебаниям, при ФП (как показано далее,  $P\bar{3}-P\bar{1}$ ) можно предположить, что в контуре линии могут находиться две колебательные моды, то поведение уширения решеточных линий указывает на то, что скачок  $\Gamma$ , по всей видимости, может быть связан с упорядочением кристалла при переходе в низкосимметричную фазу. Это предположение согласуется с рентгеноструктурными данными [5], согласно которым октаэдры ниже  $T_C$  в  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  расположены с чередующимися ориентациями.

Поведение полуширины линий, соответствующих решеточным колебаниям в  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рис. 11, б), отличается от поведения аналогичных линий в  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



**Рис. 6.** Температурное поведение частоты  $\nu$  (а) и полуширины  $\Gamma$  (б) в кристалле  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 1 — внутреннее колебание комплекса  $\text{SiF}_6^{2-}$ , 2 — внутреннее колебание комплекса  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , 3 — вращательное колебание  $\text{H}_2\text{O}$ .

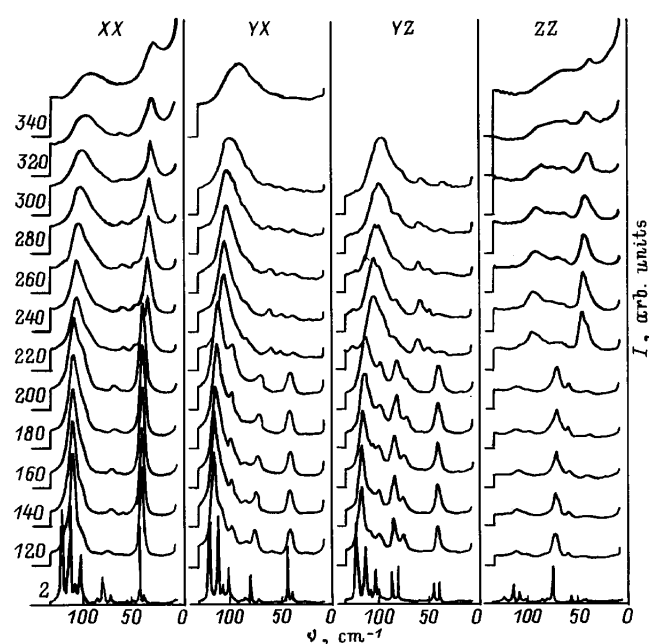


**Рис. 7.** Температурное поведение спектров РРС решеточных колебаний в кристалле  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с различными компонентами тензора рассеяния. Спектральная щель —  $3 \text{ cm}^{-1}$ . Спектры при  $T = 2 \text{ K}$  получены со спектральной щелью  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Около кривых указаны значения температур (в К).

(рис. 11, а). При этом в соединении Mn линия одного из колебаний испытывает скачок полуширины, а полуширина другого ведет себя монотонно. Отсутствие каких-либо данных о характере разупорядочения в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  не позволяет объяснить факт такого температурного поведения полуширины.

3) Анализ симметрии кристаллов  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  выше  $T_C$  и обсуждение механизма ФП. При  $T > T_C$  в спектрах РРС в кристаллах  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  наблюдаются  $5A_g$ - и  $6E_g$ -решеточных колебаний (рис. 7–10). Из этого следует, что спектры не описываются в рамках симметрии кристаллов  $R\bar{3}m$  ( $z = 1$ ) и  $P\bar{3}m1$  ( $z = 3$ ) из-за присутствия избыточного числа колебательных мод. Как видно, из табл. 1, спектры РРС в диапазоне решеточных колебаний в кристалле с симметрией  $R\bar{3}m$  должны содержать  $2E_g$ -моды, в случае кристалла, описываемого пространственной группой  $P\bar{3}m1$ , должны наблюдаться  $2A_g$ - и  $6E_g$ -колебательных мод.

Как видно из рис. 7, 8, при  $T > T_C$  часть линий в спектрах РРС наследуется из низкотемпературной фазы: линия с частотами  $94$  и  $70 \text{ cm}^{-1}$  в ZZ-спектрах в  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рис. 7) и самая низкочастотная линия в XX-спектрах в  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рис. 8). Также в обоих кристаллах в спектрах низкотемпературной и высокотемпературной фаз с YX- и YZ-компонентами тензора рассеяния присутствует группа линий в области  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Поскольку в низкотемпературной фазе



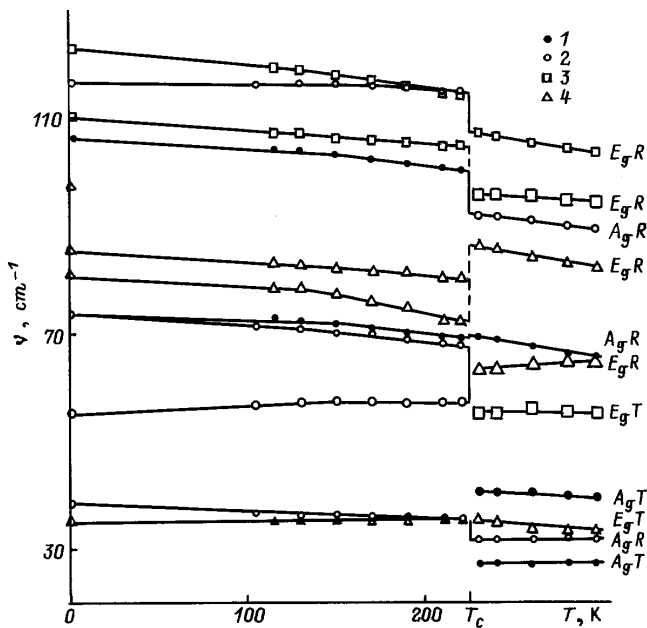
**Рис. 8.** Температурное поведение спектров РРС решеточных колебаний в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с различными компонентами тензора рассеяния. Спектральная щель —  $3 \text{ cm}^{-1}$ . Спектры при  $T = 2 \text{ K}$  получены со спектральной щелью  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Около кривых указаны значения температур (в К).

решеточные колебания содержат только вращательные моды, линии в спектрах РРС выше  $T_C$ , наследуемые из низкотемпературной фазы, отнесены к вращательным модам.

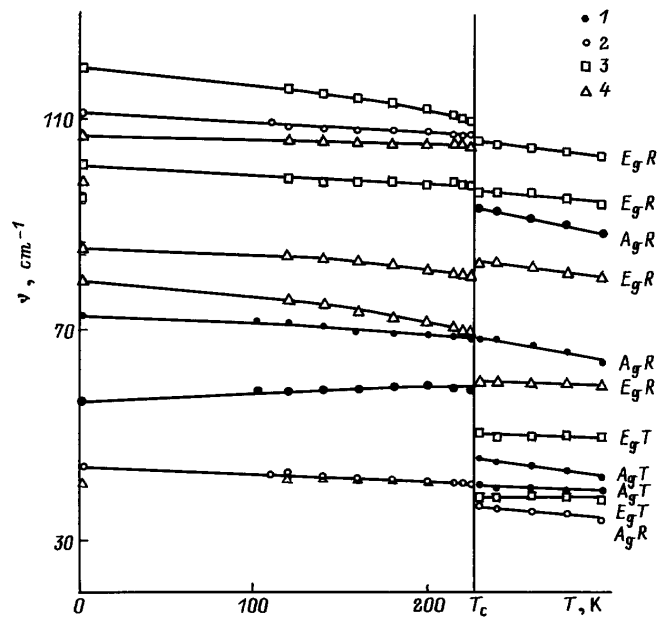
Кроме того, при  $T > T_C$  в спектрах РРС в обоих кристаллах появляются дополнительные линии: две низкочастотные  $A_g$ -моды в ZZ-спектрах и низкочастотная  $E_g$ -мода в YZ-спектре, не совпадающая с частотой линии с XX-компонентой тензора рассеяния (рис. 7–10). Из-за отсутствия этих линий в низкотемпературной фазе они отнесены к трансляционным колебаниям (табл. 1).

Следует отметить, что линии, отнесенные к трансляционным  $A_g$ -колебаниям, более интенсивны в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  по сравнению с аналогичными линиями в спектрах РРС в  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Это может указывать на то, что смещение октаэдров из центра инверсии в соединении Mn значительно больше, чем в кристалле  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Такое предположение, возможно, объясняет тот факт, что по литературным данным для кристалла  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  приводится симметрия  $P\bar{3}m1$  ( $z = 3$ ), а для  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  —  $P\bar{3}m$  ( $z = 1$ ). Наличие линий, соответствующих трансляционным колебаниям в спектрах РРС в обоих кристаллах, отличающихся лишь интенсивностью, указывает на то, что спектры РРС описываются в рамках элементарной ячейки, содержащей три формульные единицы (табл. 1). Наличие интенсивных вращательных  $A_g$ -мод выше  $T_C$  в спектрах решеточных колебаний в обоих соединениях (рис. 7, 8) указывает на симметрию  $P\bar{3}$  ( $z = 3$ ) (табл. 1).





**Рис. 9.** Температурное поведение частоты решеточных колебаний в кристалле  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Частоты линий получены из спектров PPC с различными компонентами тензора рассеяния: 1 — ZZ, 2 — XX, 3 — YX, 4 — YZ.



**Рис. 10.** Температурное поведение частоты решеточных колебаний в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Частоты линий получены из спектров PPC с различными компонентами тензора рассеяния: 1 — ZZ, 2 — XX, 3 — YX, 4 — YZ.

На рис. 9, 10 приведено предполагаемое разделение решеточных колебаний при  $T > T_c$  в фазе  $P\bar{3}$  в исследуемых кристаллах на трансляционные ( $T$ ) и вращательные ( $R$ ). Проведенная классификация линий основана 1) на сравнении спектров PPC в кристаллах  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 2) на сопоставлении их со спектрами кристалла  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [15], который имеет симметрию  $R\bar{3}$  ( $z = 1$ ) и упорядочен при низких температурах; 3) на анализе происхождения колебательных мод выше  $T_c$ .

Исследование температурного поведения спектров PPC позволяет уточнить данные, полученные для низкотемпературных спектров решеточных колебаний. Так, в кристалле  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $T = 2$  К слабая по интенсивности линия с частотой  $73.3 \text{ cm}^{-1}$  в спектрах с XX-компонентой тензора рассеяния отличается от интенсивной линии в ZZ-спектрах на величину  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  (т.е. порядка погрешности определения частоты при указанной температуре в этом диапазоне). Это не позволяет утверждать, что при  $T = 2$  К здесь наблюдаются две линии. При обработке спектров PPC, соответствующих различным температурам, отличие частот указанных линий в XX- и ZZ-поляризациях (рис. 9) выходит за пределы погрешности и указывает на то, что при  $T = 2$  К в спектре имеются две колебательные моды с близкими частотами. Аналогичная пара линий ожидалась в спектрах PPC в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Однако слабая интенсивность линии в XX-спектре указанного кристалла (при  $100 < T < 225$  К) не позволяет проследить ее температурную эволюцию. При такой интерпретации одна из двух слабых линий в спектре  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , на-

блюдаемых при 2 К с частотами 92 и  $96 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 8, 10), возможно, относится к двухчастичному возбуждению.

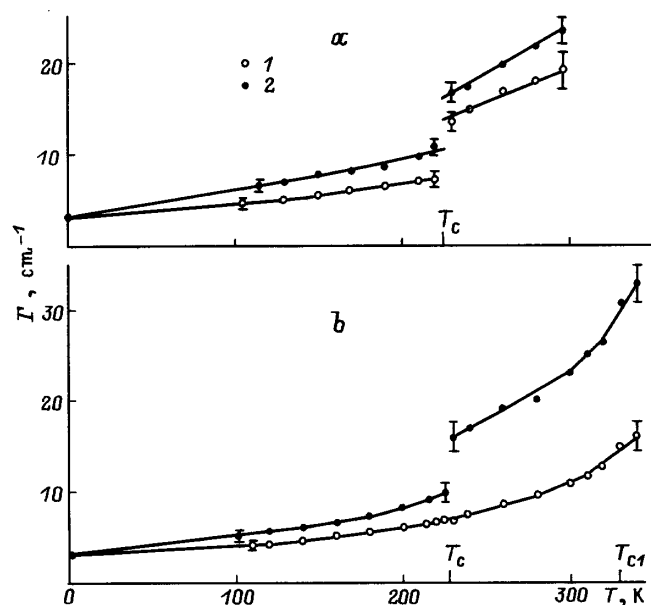
Проведенная классификация колебательных мод как в высокотемпературной, так и низкотемпературной фазах и анализ температурной эволюции спектров PPC при ФП (рис. 7, 8) позволили предположить, как трансформируются  $E_g$ -моды при переходе из высокосимметричной фазы в низкосимметричную. Результат такой интерпретации показан на рис. 9 для кристалла  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

На основании приведенного выше исследования спектров PPC можно предположить, что ФП в исследуемых кристаллах происходит со сменой параметра порядка: 1) переход  $P\bar{3}$  ( $z=3$ )  $\leftrightarrow$   $R\bar{3}$  ( $z=1$ ) (со смещением октаэдров в позицию  $C_{3i}$ ; 2) переход  $R\bar{3} \leftrightarrow P\bar{1}$  с удвоением объема элементарной ячейки (потеря оси третьего порядка). Действительно, согласно данным работ [16,17], в которых изучались ФП в этих кристаллах, при повышении давления на  $P$ - $T$ -диаграммах наблюдается трикритическая точка. В качестве промежуточной фазы в работе [16] предложена фаза с симметрией  $\bar{3}$  для кристалла  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а по данным [17], ее симметрия  $P2_1/c$  для  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $R\bar{3}$  для кристалла  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Согласно данным [7,8], полученным из исследования указанных кристаллов в параллельном и сходящемся поляризованном свете, для реализации шести ориентационных состояний в низкотемпературной фазе симметрия промежуточной фазы должна быть не ниже  $\bar{3}m$ . Поэтому переход  $P\bar{3}$  ( $z=3$ )  $\leftrightarrow$   $P\bar{1}$  ( $z=2$ ), возможно, происходит через фазу с симметрией  $R\bar{3}m$  ( $z=1$ ), но имеет более сложную последовательность фаз.

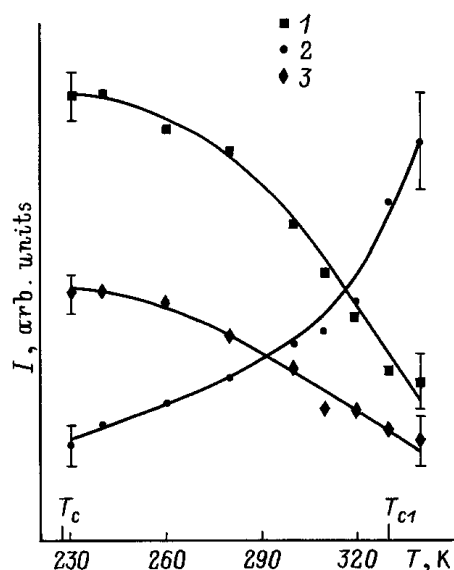
4) Обсуждение высокотемпературного фазового перехода в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ранее по измерениям теплоемкости [18] в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  обнаружен ФП при  $T_{C1} = 330$  К. Исследование спектров РРС в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в нашей предыдущей работе [8] показало, что при  $T = 330$  К не наблюдается качественных изменений, которые однозначно указывали бы на наблюдение высокотемпературного перехода. С ростом температуры до  $T = 340$  К в спектрах РРС наблюдаются уменьшение частоты всех линий, их уширение и перераспределение интенсивностей. В спектрах с  $XX$ - и  $ZZ$ -компонентами тензора рассеяния (рис. 8) наблюдается возрастание интенсивности релеевского крыла, которое свидетельствует о возрастании разупорядочения [8].

В настоящей работе более подробно изучена температурная эволюция спектров РРС, из обработки которых получено температурное поведение частот, полуширин и интенсивностей линий, соответствующих решеточным колебаниям. Эти данные совместно с интерпретацией линий спектра решеточных колебаний, приведенной в настоящей работе, и в сравнении с данными, полученными для кристалла  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , позволяют сделать более однозначные выводы об изменениях, происходящих в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при нагреве.

Большая погрешность в определении параметров линий не позволяет однозначно установить наличие скачка полуширины линий в спектрах РРС при  $T = 330$  К (рис. 11). Как уже отмечалось, интенсивности некоторых линий спектра решеточных колебаний при повышении температуры ведут себя аномально. Их температурное поведение в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $ZZ$ -спектры,



**Рис. 11.** Температурное поведение полуширины  $\Gamma$  решеточных колебаний в кристалле. а)  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  для линий с частотой  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1 — 39, 2 — 73.5; б)  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  для линий с частотой  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1 — 44, 2 — 72.5.



**Рис. 12.** Температурное поведение интегральной интенсивности линий решеточных колебаний в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  выше  $T_C$  с частотами, равными  $92$  (1) и  $67$   $\text{cm}^{-1}$  (2). 3 — сумма интенсивностей линий  $40$  и  $45$   $\text{cm}^{-1}$ .

$A_g$ -моды) приведено на рис. 12. Значение интенсивностей нормировано на Бозе-фактор, т.е. при нормальном температурном поведении интенсивность не должна зависеть от температуры. Как видно из рис. 8, 12, суммарная интегральная интенсивность двух линий, соответствующих трансляционным модам с частотами  $40$  и  $45$   $\text{cm}^{-1}$ , при нагреве уменьшается. Такое поведение может указывать либо на уменьшение смещения октаэдров из центра инверсии по мере увеличения температуры, либо на увеличение частоты перескоков вдоль оси  $C_3$  между двумя смещенными из центров инверсии положениями. Перераспределение интенсивностей между вращательными колебаниями с частотами  $92$  и  $67$   $\text{cm}^{-1}$ , по всей видимости, отражает изменение характера разупорядочения при  $T_C < T < 340$  К. Спектры РРС с  $ZZ$ -компонентой тензора рассеяния в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  по соотношению интенсивностей линий при повышении температуры приближаются к аналогичным спектрам РРС в кристалле  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Такое изменение интенсивностей линий решеточных колебаний в интервале температур  $T_C < T < 340$  К может указывать на то, что при нагреве структура этого кристалла приближается к структуре  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Результаты исследований спектров РРС в низкотемпературной фазе указывают на то, что ниже  $T_C$  спектры обоих исследуемых кристаллов находятся в хорошем согласии с теоретико-групповым расчетом для кристаллической упорядоченной решетки с симметрией  $C_i^1$  ( $C_{2n}^5$ ) с двумя формульными единицами ( $z=2$ ) в элементарной ячейке.

Согласно полученным данным, спектры РРС в кристаллах  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  выше  $T_C$  не описываются в рамках  $R\bar{3}m$  ( $z=1$ ) и  $P\bar{3}m1$  ( $z=3$ ). Число и симметрия наблюдаемых линий хорошо согласуются с симметрией  $P\bar{3}$  ( $C_{3i}^1$ ) с тремя формульными единицами в элементарной ячейке ( $z=3$ ).

Согласно результатам исследований, ФП в изучаемых кристаллах может происходить со сменой параметра порядка  $P\bar{3}$  ( $z=3$ )  $\leftrightarrow$   $R\bar{3}$  ( $z=1$ )  $\leftrightarrow$   $P\bar{1}$  ( $z=2$ ) или через фазу с симметрией  $R\bar{3}m$  ( $z=1$ ).

Полученные данные не позволяют однозначно указать на присутствие высокотемпературного ФП в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Температурное поведение интенсивностей линий выше  $T_C = 227.5$  К в спектрах РРС в кристалле  $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  указывает на то, что при повышении температуры структура этого кристалла приближается к структуре  $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

В заключение авторы выражают благодарность Б.Я. Сухаревскому и В.П. Дьяконову за предоставленные монокристаллы и интерес к работе.

## Список литературы

- [1] W.C. Hamilton. Acta Cryst. **15**, 353 (1962).
- [2] E. Kodera, A. Torii, K. Osaki, T. Watanabe. J. Phys. Soc. Jap. **32**, 3, 863 (1972).
- [3] G. Jehanno, F. Varret. Acta Cryst. **A31**, 857 (1975).
- [4] G. Chevrier, G. Jehanno. Acta Cryst. **A35**, 912 (1979).
- [5] G. Chevrier, A. Hardy, G. Jehanno. Acta Cryst. **A37**, 578 (1981).
- [6] S. Syoyama, K. Osaki. Acta Cryst. **B28**, 2626 (1972).
- [7] В.В. Еременко, А.В. Песчанский, В.И. Фомин. Кристаллография **34**, 3, 658 (1989).
- [8] В.П. Гнездилов, В.В. Еременко, А.В. Песчанский, В.И. Фомин. ФТТ **34**, 1, 232 (1992).
- [9] J. Lewis, T.E. Jenkins. J. Raman Spectroscopy **8**, 2, 111 (1979).
- [10] T.E. Jenkins, J. Lewis. Spectrochim. Acta **37A**, 1, 47 (1981).
- [11] В.П. Гнездилов, В.В. Еременко, А.В. Песчанский, В.И. Фомин. ФТТ **32**, 3, 841 (1990).
- [12] В.П. Гнездилов, В.В. Еременко, А.В. Песчанский, В.И. Фомин. ФНТ **17**, 2, 253 (1991).
- [13] М.М. Сушинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Наука, М. (1969). 576 с.
- [14] International Tables for X-ray Crystallography. Kynokh Press, Birmingham (1952). V. 1.
- [15] В.В. Еременко, В.С. Курносов, А.В. Песчанский, В.И. Фомин. ФНТ **20**, 4, 330 (1994).
- [16] С.К. Асадов, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис. ФТТ **32**, 8, 2420 (1990).
- [17] I.N. Flerov, M.V. Gover, K.S. Aleksandrov, M.L. Afanasyev. J. Phys.: Cond. Matter **4**, 1, 91 (1992).
- [18] И.Н. Флеров, М.В. Горев, С.В. Мельникова, М.Л. Афанасьев, К.С. Александров. ФТТ **33**, 7, 1921 (1991).