

## Исследование процессов ориентационного упорядочения в кристаллах $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ и $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методом комбинационного рассеяния света

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

*Физико-технический институт низких температур НАН Украины,  
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47  
E-mail: peschansky@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 27 мая 1997 г., после переработки 2 июля 1997 г.

Представлены результаты исследования поляризованных спектров комбинационного рассеяния света в монокристаллах  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  в интервале температур 2–300 К. Установлено, что при низких температурах кристаллы ориентационно упорядочены. Для описания процессов ориентационного разупорядочения предложена модель, в рамках которой вращательное движение комплекса  $\text{SiF}_6^{2-}$  задается двухъямной асимметричной потенциальной функцией. Параметры модели определены из температурного поведения линий спектров комбинационного рассеяния света. Вычисленные значения концентраций для двух ориентационных положений комплекса  $\text{SiF}_6^{2-}$  при комнатной температуре хорошо совпадают с полученными по рентгеноструктурным данным.

Подано результати досліджень поляризованих спектрів комбінаційного розсіяння світла в монокристалах  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  в інтервалі температур 2–300 К. Встановлено, що при низьких температурах кристали орієнтаційно упорядковані. Для опису процесів орієнтаційного розупорядкування запропоновано модель, у рамках якої обертальний рух комплексу  $\text{SiF}_6^{2-}$  задається двохламною асиметричною потенційною функцією. Параметри моделі визначено із температурної поведінки ліній спектрів комбінаційного розсіяння світла. Обчислені значення концентрацій для двох орієнтаційних положень комплексу  $\text{SiF}_6^{2-}$  при кімнатній температурі добре співпадають з отриманими по рентгеноструктурним даним.

PACS: 63.50.+x, 78.30.Ly

По данным рентгеноструктурных исследований при температуре  $T = 300$  К [1] структурной особенностью исследуемых гексагидратов фторосиликатов никеля и цинка ( $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) являются ориентационная неупорядоченность октаэдрических ионов  $\text{SiF}_6^{2-}$ , каждый из которых может занимать одно из двух энергетически неэквивалентных положений, не связанных между собой каким-либо элементом симметрии. Октаэдры в этих ориентациях хаотически распределены по кристаллу, и при  $T = 300$  К их заселенности для соединений Ni и Zn находятся в соотношении 0,33/0,67 [1]. Сведения о температурной эволюции ориентационной неупорядоченности кристаллов отсутствуют.

Аномальное температурное поведение параметров решетки обнаружено в низкотемпературных рентгеновских исследованиях [2,3] и обусловлено, по мнению авторов, фазовым переходом (ФП) второго рода. При  $T \approx 220$  К в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [2] и при  $T \approx 200$  К в кристалле  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [3] происходит смена ромбоэдрических модификаций, отличающихся величиной коэффициентов температурного расширения решетки. Исследования диэлектрической проницаемости [4] показали, что в температурной области 150–250 К в кристаллах  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  наблюдаются диэлектрические потери, свидетельствующие о существовании активированных температурой движений

электрических дипольных моментов. Обнаруженное поведение диэлектрического отклика указывает на существенное изменение характера колебательной подвижности ионов в указанном интервале температур.

Пространственная группа симметрии кристаллической решетки исследуемых кристаллов  $R\bar{3}(C_{3i}^2)$ , элементарная ячейка содержит одну формульную единицу ( $z = 1$ ) [1]. Анализ фундаментальных колебаний [5] показывает, что упорядоченная структура допускает 78 колебательных мод:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 12A_g + 12E_g + 14A_u + 14E_u,$$

в комбинационном рассеянии света (КРС) активны  $A_g$ - и  $E_g$ -моды с ненулевыми компонентами тензора рассеяния:  $A_g - XX, YY, ZZ$  и  $E_g - XX, YY, XY, XZ, YZ$ .

Ранее спектры КРС изучались в кристаллах  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [5–10] и  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [8,9,11]. В работах [6,7] основное внимание уделено температурному поведению внутренних колебаний  $\text{H}_2\text{O}$ . Классификация наблюдаемых линий спектра КРС при температурах 300, 110 и 10 К проведена в работе [5] для кристаллов  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ , для кристалла  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 20 К в работе [11] и при  $T = 300$  К для кристаллов  $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Zn, Ni, Co, Fe, Mn}$ ) в наших ранних исследованиях [9]. В работе [8] проведено сопоставление спектров КРС фторосиликатов цинка и никеля с соответствующими фторотитанатами.

В нашей работе [10] проведено тщательное исследование температурного поведения спектров КРС в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При  $T > 130$  К обнаружено появление дополнительной низкочастотной линии в области решеточных колебаний, интенсивность которой аномально возрастает при повышении температуры. Возникающая дополнительная линия не является результатом ФП, при понижении температуры ее поведение отражает процессы ориентационного упорядочения в рамках предложенной модели асимметричного двухъямного потенциала колебаний ионов  $\text{SiF}_6^{2-}$ .

Для проверки предложенного механизма ориентационного разупорядочения в настоящей работе изучены спектры КРС в широком интервале температур в кристаллах  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , имеющих ту же структуру и аналогичный характер неупорядоченности. В работе также приведены оценки параметров модели ориентационного разупорядочения, предложенной в [10].

## Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследования выполнены на монокристаллах хорошего оптического качества. Система координат задавалась внешней огранкой кристалла, которая представляет собой комбинацию гексагональной призмы и ромбоэдра. Ось  $X$  параллельна гексагональной ростовой плоскости и перпендикулярна оси  $C_3$ ,  $Z \parallel C_3$ ,  $Y \perp X, Z$ . Спектры КРС возбуждались линией 4880 Å аргонового лазера мощностью 200–300 мВт. Свет, рассеянный образцом под углом 90°, анализировался двойным монохроматором JOBIN YVON U-1000 и регистрировался охлаждаемым фотоумножителем в режиме счета фотонов.

Более подробно особенности структуры и методика измерений описаны в работе [10].

### Низкотемпературные спектры КРС

Спектры КРС в кристаллах  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  исследовались при  $T = 2$  К в диапазоне частот 0–3600  $\text{cm}^{-1}$ . На рис. 1, а–в приведены спектры КРС с различными компонентами тензора рассеяния в кристалле

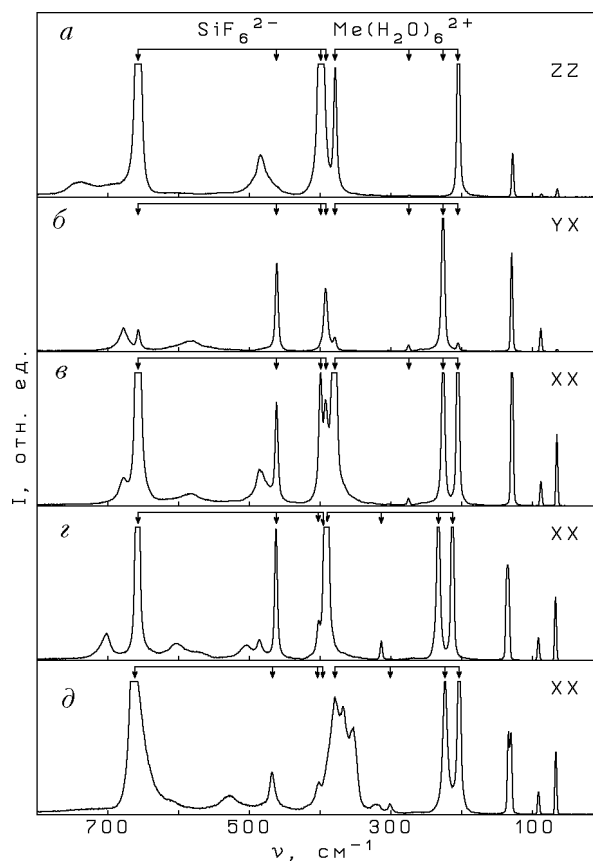


Рис. 1. Спектры КРС в кристаллах  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (а–в),  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (д),  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  (е) в экспериментальных геометриях  $Z(XX)Y$ ,  $Z(YX)Y$ ,  $X(ZZ)Y$  при  $T = 2$  К. Спектральное разрешение 3  $\text{cm}^{-1}$ .

ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O. Для сравнения на этом же рисунке приведены спектры в кристаллах NiSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O и NiSiF<sub>6</sub>·6D<sub>2</sub>O (рис. 1,з и 1,д соответственно). Приведенный диапазон частот можно разделить на два [5,8–11]. Первый (0–140 см<sup>-1</sup>) – область решеточных колебаний, содержащая 2A<sub>g</sub> + 2E<sub>g</sub> вращательные колебания октаэдрических комплексов. В диапазоне 190–800 см<sup>-1</sup> находятся линии внутренних колебаний комплексов Me(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> и SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> и широкие даже при T = 2 К линии, соответствующие либрационным колебаниям H<sub>2</sub>O (D<sub>2</sub>O).

В таблице приведены значения частот линий КРС, отнесенных к спектру первого порядка, в сопоставлении с известными литературными данными. Как видно, число и поляризация линий, наблюдаемых в спектре КРС при низких температурах, находятся в хорошем согласии с теоретико-групповым расчетом для упорядоченной кристаллической решетки,

описываемой пространственной группой C<sub>3i</sub><sup>2</sup> (z = 1).

Экспериментально полученные частоты колебаний в кристалле ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O хорошо согласуются с литературными данными (таблица), однако интерпретация спектра отличается от приведенной в работе [11], в которой колебание с частотой 401 см<sup>-1</sup> отнесено к внутренним колебаниям комплекса Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>, а колебание 381 см<sup>-1</sup> – к внутренним колебаниям комплекса SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>. Классификация, выполненная в настоящей работе, основана на сопоставлении спектров КРС изучаемых кристаллов. Это сопоставление показывает, что в Ni- и Zn-содержащих кристаллах частоты внутренних колебаний комплекса Me(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> существенно отличаются, в то время как частоты комплекса SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> имеют близкие значения. Кроме того, по сравнению с данными работы [11], содержащей наиболее полную информацию о колебательном

Таблица

Частота (в см<sup>-1</sup>) и симметрия активных в КРС фундаментальных колебаний в кристаллах ZnSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, NiSiF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, NiSiF<sub>6</sub>·6D<sub>2</sub>O

Симметрия и идентификация колебаний	ZnSiF <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O			NiSiF <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NiSiF <sub>6</sub> ·6D <sub>2</sub> O	
	настоящая работа	[11]	[8]	[10]	настоящая работа	[5]
		T = 2 К	T = 20 К	T = 15 К		T = 2 К
Решеточные колебания	–	–	–	–	–	38
	A <sub>g</sub> 66	65	66	68	68	68
	E <sub>g</sub> 89	90	89	92,5	92	94
	A <sub>g</sub> 129	129	–	134,5	131	130
Внутренние колебания Me(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	E <sub>g</sub> 130	132	130	137	134,5	–
	A <sub>g</sub> 206	206	207	214	204	203
	E <sub>g</sub> 227	227	228	234	224	225
	E <sub>g</sub> 276	276	278	314,5	302	300
Внутренние колебания SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	A <sub>g</sub> 380	401	380	391,5	380	380
	E <sub>g</sub> 392,5	393	395	394,5	403,5	–
	A <sub>g</sub> 400	381	401	403	398	405
	E <sub>g</sub> 462	462	462	463	468,5	462
Вращательные колебания H <sub>2</sub> O (D <sub>2</sub> O)	A <sub>g</sub> 658	657	658	659	665,5	661
	A <sub>g</sub> 485,5	486	490	485,5	353,5	–
	A <sub>g</sub> –	–	–	505,5	369	–
	E <sub>g</sub> ~555	–	–	573	449,5	–
Вращательные колебания H <sub>2</sub> O (D <sub>2</sub> O)	E <sub>g</sub> 583	~590	587	604	484	–
	E <sub>g</sub> 679	680	676	704	527,5	–
	A <sub>g</sub> 740	~740	–	767	578	–

спектре, обнаружены обе линии деформационных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1616$  и  $1640\text{ см}^{-1}$ ) и линия с частотой  $\sim 555\text{ см}^{-1}$ , соответствующая вращательному  $E_g$ -колебанию  $\text{H}_2\text{O}$  (таблица). Недостающая линия, соответствующая  $A_g$ -вращательному колебанию молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (таблица), по всей видимости, находится в области  $480\text{--}500\text{ см}^{-1}$ , но ее трудно выделить из сложной формы линии  $485,5\text{ см}^{-1}$  (рис. 1,а,в).

Следует отметить, что в спектрах КРС кристалла  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , как и в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [10], в области решеточных колебаний наблюдаются четыре узкие линии, указывающие на высокую степень ориентационной упорядоченности при низкой температуре.

Спектры КРС в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6(\text{D}_{1-x}\text{H}_x)_2\text{O}$  (в дальнейшем обозначаемом  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ ) имеют более сложную структуру. Из-за неполного замещения водорода дейтерием в спектрах наблюдаются вращательные колебания  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{HOD}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1,д), деформационные колебания  $\text{D}_2\text{O}$   $1196\text{ см}^{-1}$  ( $A_g$ ),  $1207\text{ см}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $\text{HOD}$   $1435\text{ см}^{-1}$  ( $A_g$ ),  $1446\text{ см}^{-1}$  ( $E_g$ ) и  $\text{H}_2\text{O}$   $1635\text{ см}^{-1}$  ( $E_g$ ), валентные колебания  $\text{D-O}$  (диапазон  $2500\text{--}2650\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{H-O}$  (диапазон  $3450\text{--}3550\text{ см}^{-1}$ ). Оценка степени дейтерирования кристалла получена из соотношения интенсивностей линий спектра деформационных колебаний  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{HOD}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и составляет  $75\text{--}80\%$  дейтерия ( $x = 0,2\text{--}0,25$ ). Неполное замещение  $\text{H}$  на  $\text{D}$  проявляется в деполаризации линий валентных колебаний  $\text{H-O}$  и  $\text{D-O}$ . В отличие от строго поляризованных линий в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  линии вращательных колебаний  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{HOD}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  преимущественно поляризованы.

Обработка спектров КРС на микро-ЭВМ как суперпозиции лоренцианов позволила определить частоты всех вращательных линий  $\text{D}_2\text{O}$  (таблица) и большинства более слабых линий  $\text{HOD}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Все линии, отнесенные в работе [10] в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  к колебаниям  $\text{H}_2\text{O}$ , при дейтерировании смещаются в низкочастотную область, что подтверждает правильность их интерпретации.

Дейтерозамещение приводит к значительному понижению частоты всех внутренних колебаний комплекса  $\text{Ni}(\text{D}_2\text{O})_6^{2+}$  (таблица). Следует отметить влияние дейтерирования на частоты внутренних колебаний комплекса  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Так, линии с частотами  $463$  и  $659\text{ см}^{-1}$  для кристалла  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при дейтерировании смещаются в высокочастотную область на  $6\text{--}7\text{ см}^{-1}$  (таблица). Аналогичное увеличение частот соответствующих

внутренних колебаний комплекса  $\text{TiF}_6^{2-}$  наблюдалось в кристаллах  $\text{MnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  [12]. Асимметричная форма линии с частотой  $665,5\text{ см}^{-1}$  в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  (рис. 1,д), по-видимому, связана с различным окружением комплекса  $\text{SiF}_6^{2-}$  при неполном дейтерировании (от полного окружения  $\text{D}_2\text{O}$  до полного окружения  $\text{H}_2\text{O}$  с различной вероятностью).

Неупорядоченность по  $\text{H}$  и  $\text{D}$  не проявляется в спектре решеточных колебаний. В диапазоне частот  $0\text{--}150\text{ см}^{-1}$  (рис. 1,д) наблюдаются четыре поляризованные узкие линии (полуширина которых определяется аппаратной функцией), как и в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Дейтерирование приводит к смещению в низкочастотную область двух из четырех решеточных колебаний (таблица).

Малое затухание решеточных колебаний в исследуемых кристаллах при низких температурах указывает на высокую степень их ориентационной упорядоченности. Сопоставление спектров этих кристаллов позволило однозначно классифицировать колебания.

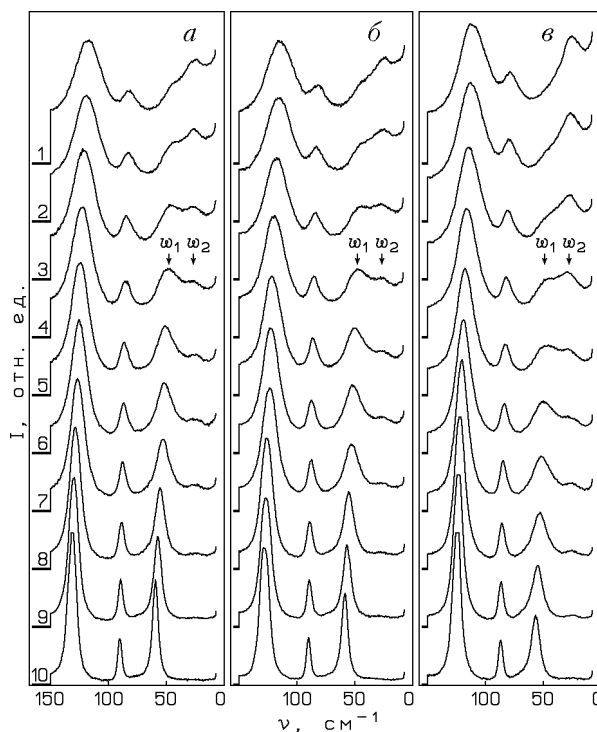


Рис. 2. Температурное поведение спектров КРС с компонентой тензора рассеяния  $XX$  в области решеточных колебаний в кристаллах  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (а),  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  (б),  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (в) при различных температурах  $T$ , К: 300 (1); 280 (2); 260 (3); 240 (4); 215 (5,а,б) 220 (5,в); 200 (6); 185 (7,а,б); 180 (7,в); 155 (8,а,б); 160 (8,в); 135 (9,а,б); 140 (9,в); 115 (10,а,б); 120 (10,в). Спектральное разрешение  $3\text{ см}^{-1}$ .

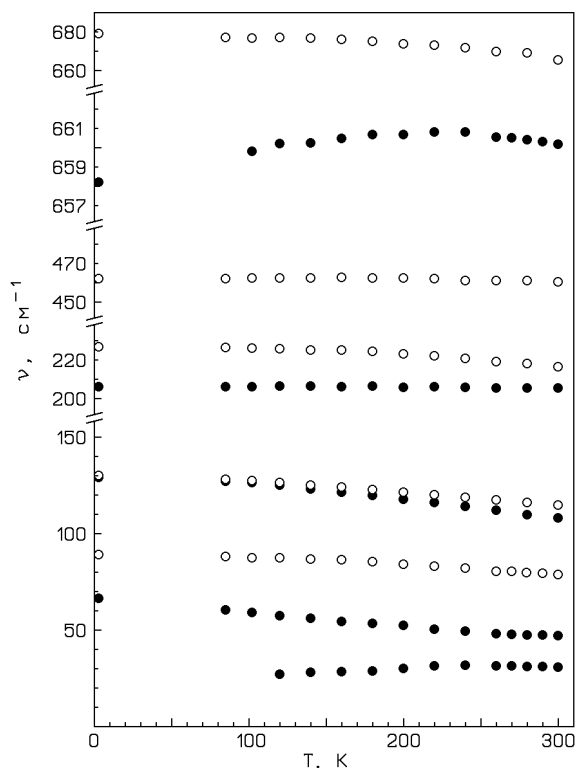


Рис. 3. Температурное поведение частот колебаний в кристалле  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :  $A_g$ -колебания (●);  $E_g$ -колебания (○). Погрешность в определении частоты не превышает размеров символа.

#### Температурное поведение спектра КРС

Повышение температуры кристаллов  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  приводит, как и в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , к качественным и количественным изменениям в спектре КРС, которые наиболее сильно выражены в низкочастотной области спектра (рис. 2). При повышении температуры в спектрах с  $XX$ ,-  $YY$ - и  $ZZ$ -компонентами тензора КРС во всех трех соединениях наблюдается рост интенсивности рассеяния в низкочастотной области, непосредственно прилегающей к линии возбуждения, а также возникновение новой линии  $\omega_2$ , обозначенной в работе [10] как  $\nu_R$ . В спектрах с недиагональными компонентами тензора рассеяния линия  $\omega_2$  и низкочастотное крыло не наблюдаются, но с увеличением температуры возрастает фоновое рассеяние. Как видно на рис. 2, в кристалле  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в спектрах КРС с диагональными компонентами тензора рассеяния дополнительная низкочастотная линия возникает при более низкой температуре ( $\sim 120$  К).

Температурная эволюция спектров КРС кристаллов  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2, а, в) качественно одинакова. Обработка спектров на микро-ЭВМ подробно описана в работе [10]. На рис. 3 приведено температурное

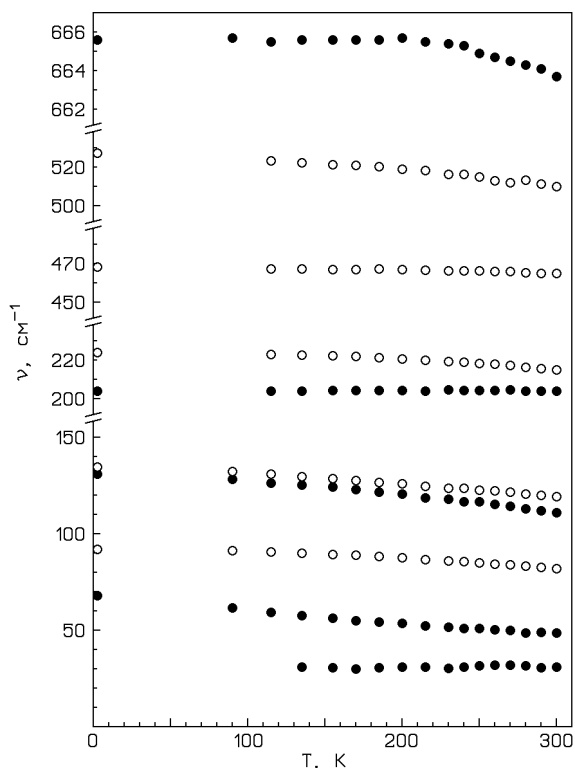


Рис. 4. Температурное поведение частот колебаний в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :  $A_g$ -колебания (●);  $E_g$ -колебания (○). Погрешность в определении частоты не превышает размеров символа.

поведение частот решеточных колебаний, а также  $A_g$  ( $658 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $E_g$  ( $462 \text{ cm}^{-1}$ ) внутренних колебаний комплекса  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $A_g$  ( $206 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $E_g$  ( $227 \text{ cm}^{-1}$ ) мод для комплекса  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и температурное поведение вращательной моды  $\text{H}_2\text{O}$  ( $679 \text{ cm}^{-1}$ ). Все наблюдаемые ранее [10] особенности температурного поведения частот колебаний в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  наблюдаются и в кристалле  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Исследования кристалла  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  показали, что замещение водорода дейтерием практически не видоизменило спектры КРС решеточных колебаний (рис. 2, а, б). Температура возникновения дополнительной линии  $\omega_2$  и ее эволюция такие же, как и в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Температурное поведение частот решеточных колебаний, внутренних колебаний комплекса  $\text{Ni}(\text{D}_2\text{O})_6^{2+}$  и вращательного колебания  $\text{D}_2\text{O}$  (рис. 4) аналогично наблюдаемому в недейтерированном кристалле [10]. Как видно на рис. 4, линия с частотой  $665,5 \text{ cm}^{-1}$  (полносимметричное колебание комплекса  $\text{SiF}_6^{2-}$ ) также имеет аномальное температурное поведение, но отличающееся от недейтерированного кристалла, в котором частота колебательной моды ( $659 \text{ cm}^{-1}$ ) возрастает при повышении температуры кристалла до  $\sim 220$  К [10]. При повышении

температуры наблюдается симметризация формы этой линии в дейтерированном кристалле.

Как уже отмечалось в работе [10], появление дополнительных линий в спектре КРС в кристаллах может происходить в результате ФП. Как видно на рис. 2, дополнительные особенности в низкочастотных спектрах экспериментально наблюдаются при значительно более низких температурах, чем приведенные в [2,3] температуры ФП второго рода (220 и 200 К) для кристаллов  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  соответственно. Кроме того, интенсивность линии  $\omega_2$  монотонно нарастает по мере повышения температуры, не проявляя особенностей в указанной области температур. Эти факты подтверждают, что возникновение дополнительной линии связано с развитием ориентационной неупорядоченности и не является результатом ФП.

#### Модель ориентационного разупорядочения

Согласно рентгеноструктурным данным [1], в изучаемых фторосиликатах при комнатной температуре октаэдрические ионы  $\text{SiF}_6^{2-}$  могут занимать с неравной вероятностью два ориентационных положения, не связанные каким-либо элементом симметрии и переводящиеся одно в другое путем поворота вокруг оси  $C_3$  на угол  $\approx 30^\circ$ . Вследствие этого потенциальная функция вращательных колебаний ионов  $\text{SiF}_6^{2-}$  должна

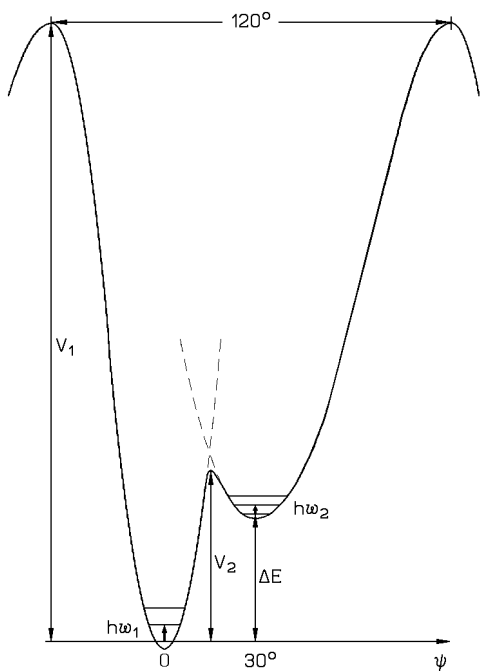


Рис. 5. Схематическое представление участка потенциальной функции вращательных колебаний комплекса  $\text{SiF}_6^{2-}$  вокруг кристаллической оси  $C_3$ .

иметь два минимума различной глубины, разделенных потенциальным барьером  $V_2$  (рис. 5). Линии в спектрах КРС, отнесенные к вращательным колебаниям в этих ямах, будут, очевидно, поляризованы одинаково, но могут иметь различные частоты [10].

При низких температурах заселены только уровни в самой глубокой потенциальной яме, кристаллы упорядочены и в спектрах КРС наблюдается линия с частотой  $\omega_1$  ( $68 \text{ см}^{-1}$  для кристалла  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , табл. 1). По мере повышения температуры вследствие термоактивации заселяются энергетические уровни в потенциальной яме, отделенной на величину  $\Delta E$  от основной (рис. 5). При этом в спектрах появляется дополнительная линия с частотой  $\omega_2$ , интенсивность которой зависит от заселенности метастабильного состояния. Релаксационный пик [10] в этой модели обусловлен термоактивированными перескоками ионов  $\text{SiF}_6^{2-}$  через барьер  $V_2$  и наблюдается в спектрах КРС с теми же компонентами тензора рассеяния, что и колебания в потенциальных ямах (рис. 2).

Отличие частот  $\omega_1$  и  $\omega_2$  может быть связано как с изменением моментов инерции октаэдрических комплексов  $\text{SiF}_6^{2-}$ , так и с изменением силовых постоянных. Установлено [1], что длины водородных связей  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$  и углы  $\text{H} \cdots \text{O} \cdots \text{H}$  заметно отличаются для двух ориентационных положений октаэдров. В то же время октаэдры в этих положениях мало отличаются по форме и параметрам [1]. Тщательный анализ формы линии с частотой  $659 \text{ см}^{-1}$  для кристалла  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [10] и  $658 \text{ см}^{-1}$  для кристалла  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , отождествляемой с  $A_g$ -модой «сжатия и расширения» октаэдра  $\text{SiF}_6^{2-}$ , показал, что она удовлетворительно описывается лоренцианом при любой температуре. Отсутствие асимметрии этой линии указывает, что расщепление, которое может возникнуть при повышении температуры из-за отличия формы октаэдров, мало, что согласуется с данными работы [1]. Аномальное температурное поведение частоты этой моды (рис. 3) в изучаемых кристаллах может быть связано с изменением силовой постоянной связи Si-F и, вероятно, отражает обнаруженное в работах [2,3] изменение температурного поведения параметров кристаллической решетки в области  $T \approx 220 \text{ К}$  для кристалла  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $T \approx 200 \text{ К}$  для  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Оценка величины потенциального барьера  $V_1$  для  $120^\circ$ -ных реориентаций иона  $\text{SiF}_6^{2-}$  в крис-

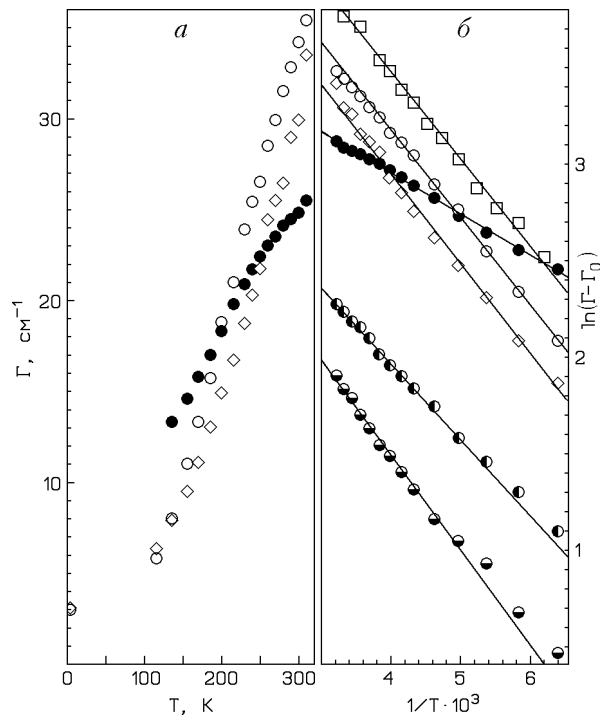


Рис. 6. Зависимость полуширины линий решеточных колебаний от температуры (а) и зависимость логарифма полуширины от обратной температуры (б) для некоторых колебаний в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :  $\omega_2$  (●),  $\omega_1$  (○), линия с частотой  $134,5 \text{ см}^{-1}$  (◇) ( $A_g$  решеточные);  $A_g$  внутреннее колебание комплекса  $\text{SiF}_6^{2-}$  ( $659 \text{ см}^{-1}$ ) (○);  $A_g$  внутреннее колебание комплекса  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ( $214 \text{ см}^{-1}$ ) (○) (точки на графике опущены на 1 по оси Y);  $E_g$  вращательное

галлах  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  составляет  $5,5 \text{ ккал/моль}$  ( $\sim 2770 \text{ K}$ ) [4]. Величину барьера  $V_2$  можно оценить по температурному поведению ширины линий колебательного спектра, поскольку реориентационные движения являются одной из причин их уширения. Известно, что уширение описывается формулой  $\Gamma(T) = \Gamma_0 + aT + be^{-V/kT}$ , где  $\Gamma_0$  — полуширина линии при низкой температуре. На рис. 6,а приведены зависимости полуширин  $\Gamma$  линий  $A_g$  решеточных колебаний от температуры, а на рис. 6,б — зависимость  $\ln(\Gamma - \Gamma_0)$  от обратной температуры для указанных колебаний, а также для внутренних колебаний комплексов  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$  и вращательного колебания воды. Видно, что линейный вклад значительно меньше экспоненциального и уширение при  $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  можно удовлетворительно описать экспонентой (рис. 6). Величина барьера, определенная из температурного поведения полуширины линии  $\omega_2$ , существенно отличается от значений, полученных из уширения других линий. Это подтверждает предположение, что дополнительная линия  $\omega_2$  связана с

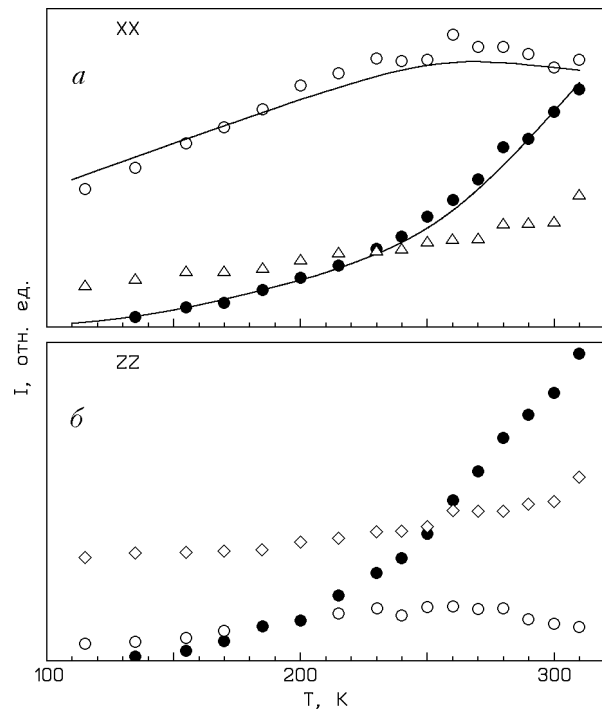


Рис. 7. Экспериментальное и рассчитанное температурное поведение интенсивностей линий в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : XX-спектры КРС (а); ZZ-спектры КРС (б);  $\omega_2$  (●),  $\omega_1$  (○), линии с частотой  $92,5 \text{ см}^{-1}$  (Δ) и  $134,5 \text{ см}^{-1}$  (◇) (таблица). Сплошные линии — результаты расчета по формулам (3), (4).

вращательными колебаниями октаэдра  $\text{SiF}_6^{2-}$  в метастабильном состоянии (рис. 5). Аналогичное поведение уширения линий наблюдается в кристаллах  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ . Значение потенциального барьера, полученное из уширения линии  $\omega_2$ , составляет  $(210 \pm 20)$ ,  $(170 \pm 20)$  и  $(190 \pm 20) \text{ K}$  для кристаллов  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  соответственно. Величина барьера, полученная из уширения остальных линий, находится в пределах  $400\text{--}480$ ,  $410\text{--}500$  и  $400\text{--}480 \text{ K}$  для этих кристаллов.

На рис. 7 приведено температурное поведение интегральных интенсивностей линий решеточных колебаний в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  для спектров КРС с компонентами тензора рассеяния XX и ZZ. Наблюдается anomalous поведение интенсивности не только линии  $\omega_2$ , но и линии  $\omega_1$ . Для сравнения показано температурное поведение интенсивности  $E_g$ -колебания ( $92,5 \text{ см}^{-1}$ , таблица), и  $A_g$ -колебания ( $134,5 \text{ см}^{-1}$ , таблица), имеющих нормальный температурный ход. Как видно на рис. 7, наблюдается качественно одинаковый температурный ход интенсивностей линий  $\omega_1$  и  $\omega_2$  в обеих поляризациях. Нормировка интенсивностей спектров решеточных колебаний проводилась для всех

температур и экспериментальных геометрий  $XX$  и  $ZZ$  по интенсивности  $A_g$  внутреннего колебания комплекса  $\text{SiF}_6^{2-}$  с частотой  $659 \text{ см}^{-1}$ , имеющего нормальный температурный ход интенсивности. Дополнительно для  $ZZ$ -спектров нормировка проверялась по поведению интенсивности линии  $214 \text{ см}^{-1}$  ( $A_g$  — внутреннее колебание комплекса  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ).

Из соотношения интенсивностей линий с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  можно определить значение параметра  $\Delta E$ . Выражения для концентраций  $N_1$ ,  $N_2$  двух различных ориентационных положений октаэдрического иона  $\text{SiF}_6^{2-}$  и интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  линий  $\omega_1$  и  $\omega_2$  для предложенной модели получены в гармоническом приближении [13]:

$$N_1 = c \exp\left(-\frac{h\omega_1}{2kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\omega_1}{kT}\right)\right]^{-1}, \quad (1)$$

$$N_2 = c \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{h\omega_2}{2kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\omega_2}{kT}\right)\right]^{-1}. \quad (2)$$

$$I_1 = K_1 c \exp\left(-\frac{h\omega_1}{2kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\omega_1}{kT}\right)\right]^{-2}, \quad (3)$$

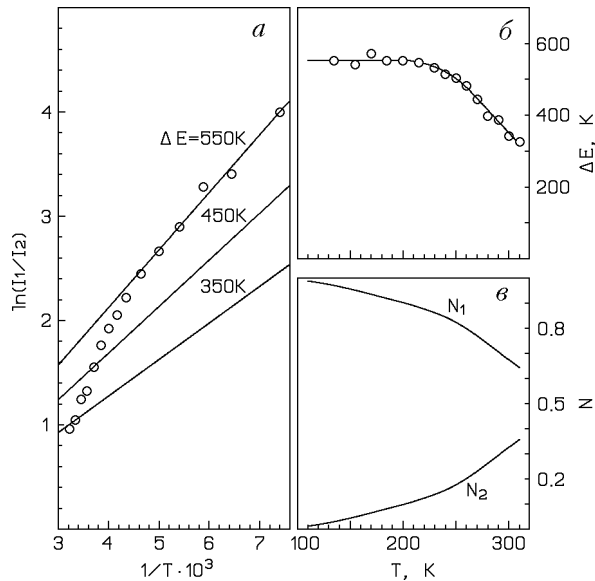


Рис. 8. Температурное поведение параметров модели для кристалла  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : логарифмов отношения интенсивностей от обратной температуры (а), разности энергии между потенциальными минимумами  $\Delta E$  (б); концентраций  $N_1$  и  $N_2$  (в).

$$I_2 = K_2 c \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{h\omega_2}{2kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\omega_2}{kT}\right)\right]^{-2}, \quad (4)$$

где  $c$  — множитель, отвечающий при повышении температуры за перераспределение концентраций с ориентациями  $N_1$  и  $N_2$ , полученный из условия  $N = N_1 + N_2 = 1$ :

$$c = \left\{ \exp\left(-\frac{h\omega_1}{2kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\omega_1}{kT}\right)\right]^{-1} + \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{h\omega_2}{2kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\omega_2}{kT}\right)\right]^{-1} \right\}^{-1};$$

$K_1$  и  $K_2$  — коэффициенты, не зависящие от колебательного квантового числа. Выражение для  $\Delta E$  в этом случае имеет вид

$$\frac{\Delta E}{kT} = \ln \frac{I_1}{I_2} - \ln \frac{K_1}{K_2} - \ln \frac{\exp(-h\omega_1/2kT)}{\exp(-h\omega_2/2kT)} - 2 \ln \frac{1 - \exp(-h\omega_2/kT)}{1 - \exp(-h\omega_1/kT)}. \quad (5)$$

На рис. 8,а приведена зависимость правой части выражения (5) (без учета вклада значения  $\ln(K_1/K_2)$ ) от обратной температуры. Предполагаем, что  $\ln(K_1/K_2)$  не зависит от температуры и в этом случае дает при построении графика только постоянное смещение. Интенсивности  $I_1$  и  $I_2$  взяты из спектров с  $XX$ -компонентой тензора рассеяния, поскольку определение интегральных интенсивностей этих линий в указанной геометрии эксперимента имеет меньшую погрешность, чем в спектрах с  $ZZ$ -компонентой. Считая, что  $\Delta E$  постоянна при малых концентрациях  $N_2$ , и воспользовавшись выражением (5), по наклону прямой (рис. 8,а) определяем  $\Delta E$ . Отклонение экспериментальных точек от прямой при повышении температуры может означать, что значение  $\Delta E$  изменяется.

В области температур (135–215 К), при которых отношение интенсивностей линий в полулогарифмическом масштабе описывается прямой (рис. 8,а), т.е. при постоянном  $\Delta E$ , с помощью (5) вычисляем значения  $\ln(K_1/K_2)$ . Подставляя среднее значение  $\ln(K_1/K_2)$  в (5), определяем значение  $\Delta E$  во всем температурном интервале. Результаты такой обработки для кристалла



$\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  приведены на рис. 8,б. Сплошная линия является усредненным значением  $\Delta E$  от полученных экспериментальных значений, изображенных точками. Используя усредненное значение  $\Delta E$  (рис. 8,б), по формулам (1) и (2) вычисляем концентрации  $N_1$  и  $N_2$ , температурное поведение которых приведено на рис. 8,в.

Аналогичные вычисления были проведены для XX-спектров КРС в кристаллах  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ , параметр  $\Delta E$  в этих кристаллах имеет качественно такое же температурное поведение, как и в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , однако в соединении  $\text{Zn}$  параметр  $\Delta E$  становится переменным выше  $T \approx 200$  К, а ниже этой температуры его значение составляет 520 К.

Полученные значения для  $N_2$  и  $N_1$  при комнатной температуре составляют 0,33/0,67, 0,37/0,63 и 0,35/0,65 соответственно для кристаллов  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  и имеют хорошее совпадение со значениями, полученными по рентгеноструктурным данным [1].

Температурное поведение  $\Delta E$  получено из соотношения интенсивностей. В интервале температур, при которых  $\Delta E$  постоянно, по формулам (3) и (4) вычисляем значения интенсивностей (с точностью до коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$ ). Сравнивая их с экспериментальными значениями интенсивностей при этих шести температурах (135–215 К), определяем среднее значение масштабных коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$ . Используя формулы (3) и (4), по усредненным значениям  $\Delta E$  (рис. 8,б),  $K_1$  и  $K_2$  рассчитываем интенсивности линий во всем температурном диапазоне. Результаты вычислений для XX-спектров КРС в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  приведены на рис. 7,а в виде сплошных линий.

Следует отметить, что расчеты интенсивностей и концентраций проводились в гармоническом приближении, т.е. все выражения были получены для гармонического осциллятора (с бесконечным числом уровней энергии). Кроме того, предполагалось, что колебания  $\omega_1$  и  $\omega_2$  не взаимодействуют. В реальном случае, как видно на рис. 5, необходимо учитывать конечное число переходов в обеих ямах потенциальной функции и переходы, находящиеся выше барьера  $V_2$ . Последние имеют низкую частоту и экспериментально однозначно не выделяются из-за наличия в спектрах интенсивного релаксационного пика и линии  $\omega_2$ . Это может приводить в расчетах к заниженному значению частоты  $\omega_2$ , так как в контуре этой линии при

высокой температуре присутствует более низкочастотная линия, соответствующая переходам выше  $V_2$ . Такое приближение, естественно, вносит погрешность в определение  $\Delta E$  и зависимость  $\Delta E(T)$ , при высоких температурах.

Область температур, в которой по расчетам  $\Delta E$  становится переменным ( $T \approx 220$  К для кристаллов  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  и  $T \approx 200$  К для  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), совпадает с температурами, при которых изменяется коэффициент температурного расширения кристаллической решетки [2,3]. Такое поведение параметров может быть связано как с появлением достаточно большого числа октаэдров в метастабильном ориентационном положении, так и с термоактивацией переходов выше барьера  $V_2$  (рис. 5).

### Заключение

Исследование спектров КРС в кристаллах с изоморфным замещением позволило идентифицировать все наблюдаемые линии. Установлено, что при низкой температуре кристаллы  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  упорядочены.

Полученные данные не подтверждают существование при  $T \approx 220$  К фазового перехода второго рода в кристалле  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и при  $T \approx 200$  К в кристалле  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Развитие ориентационной неупорядоченности в исследуемых кристаллах связано с термическим заселением метастабильного ориентационного состояния ионов  $\text{SiF}_6^{2-}$ . При повышении температуры концентрация ионов в метастабильном состоянии растет и может вызывать уменьшение энергетической разницы  $\Delta E$  между основным и метастабильным состоянием, что в свою очередь может приводить к изменению упругих свойств кристаллов. Возможно, что именно с этим процессом и связаны аномалии в температурном расширении решетки кристалла  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [2] при 220 К и кристалла  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [3] при 200 К, при которых параметр  $\Delta E$  становится переменным.

На основании полученных экспериментальных данных температурного поведения частот и интенсивностей линий вычислено температурное поведение концентраций  $N_1$  и  $N_2$  для двух ориентационных положений комплекса  $\text{SiF}_6^{2-}$  в исследуемых кристаллах. В рамках вышеуказанных приближений значения  $N_1$  и  $N_2$ , полученные из КРС спектров, при комнатной

температуре хорошо согласуются с полученными по рентгеноструктурным данным [1].

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

1. S. Ray, A. Zalkin, and D. H. Templeton, *Acta Cryst.* **B29**, 2741 (1973).
2. С. К. Асадов, Э. А. Завадский, В. И. Каменев, К. В. Каменев, Б. М. Тодрис, *УФЖ* **36**, 293 (1991).
3. С. К. Асадов, Э. А. Завадский, В. И. Каменев, К. В. Каменев, Б. М. Тодрис, *ФТВД* **2**, 104 (1992).
4. R. Rommetveit and I. Svare, *Phys. Scripta* **17**, 27 (1978).
5. J. Lewis and T. E. Jenkins, *J. Raman Spectrosc.* **8**, 111 (1979).
6. T. E. Jenkins and J. Lewis, *J. Raman Spectrosc.* **11**, 1 (1981).
7. T. E. Jenkins and J. Lewis, *Physica Scripta* **18**, 351 (1978).
8. T. E. Jenkins and J. Lewis, *Spectrochim. Acta* **37A**, 47 (1981).
9. В. П. Гнездилов, В. В. Еременко, А. В. Песчанский, В. И. Фомин, *ФТТ* **32**, 841 (1990).
10. В. В. Еременко, В. С. Курносов, А. В. Песчанский, В. И. Фомин, *ФНТ* **20**, 330 (1994).
11. H. Poulet and J.-P. Mathieu, *Compt. Rend.* **286**, 331 (1978).
12. P. Choudhury, B. Ghosh, M. B. Patel, and H. D. Bist, *J. Raman Spectrosc.* **16**, 149 (1985).
13. М. М. Сушинский, *Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов*, Наука, Москва (1969).

---

Raman investigation of orientational ordering  
in  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$   
and  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystals

V. V. Eremenko, A. V. Peschanskii,  
and V. I. Fomin

The results of investigations of polarized Raman spectra in  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  single crystals are presented for the temperature interval 2–300 K. It is found that the crystals are orienta-

tionally ordered at low temperatures. A model is proposed to describe the processes of orientational ordering. Within the limits of the model, the rotational motion of the  $\text{SiF}_6^{2-}$  complex is given by a two-well asymmetric potential function. The parameters of the model is determined from the temperature behavior of the Raman spectra lines. The calculated values of concentration for two orientational states of the  $\text{SiF}_6^{2-}$  complex are in a good agreement with the x-ray data at room temperature