

Академик Г. С. ЛАНДСБЕРГ и Ф. С. БАРЫШАНСКАЯ

**РАССЕЯНИЕ СВЕТА В KN_2PO_4 И $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$
И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ТЕОРИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ**

Типичные сегнетоэлектрики* (сегнетовая соль, KN_2PO_4 , RbH_2PO_4 , KN_2AsO_4 , RbH_2AsO_4) характеризуются наличием водородных связей, и современная теория сегнетоэлектрических свойств относит эти последние за счет особенностей, характеризующих водородную связь. Поэтому при исследовании комбинационного рассеяния света в кристаллах, обладающих водородными связями, представляется интересным изучить с этой точки зрения сегнетоэлектрические кристаллы.

Наиболее полно исследованы сегнетоэлектрические свойства самой сегнетовой соли, причем теоретическая интерпретация сделалась возможной благодаря рентгенографическим исследованиям, давшим картину распределения атомных групп в кристаллической ячейке. Согласно этим данным⁽¹⁾, в кристалле сегнетовой соли, содержащем, кроме двух ОН-групп, четыре кислорода и четыре молекулы кристаллизационной воды, существуют многообразные расположения, могущие давать начало водородным связям. Среди них наибольший интерес представляет связь, расположенная почти параллельно электрической X-оси и характеризующаяся длиной $(2,59 \pm 0,05) \text{ \AA}$. Эта одна из наиболее коротких из известных водородных связей играет, по видимому, основную роль в сегнетоэлектрических особенностях кристалла.

Уббелоде и Вудворд⁽²⁾, а за ними и Мэзон⁽³⁾, опираясь на потенциальную кривую, предложенную Хюггинсом⁽⁴⁾ для [O—H...O]-связи, устанавливают зависимость дипольного момента этой связи, определяемого некоторой длиной δ , от расстояния $2d$, разделяющего оба кислорода (длина связи). При некотором критическом значении $2d$ дипольный момент обращается в нуль. Учитывая изменение длины связи с температурой вследствие теплового расширения, эти авторы приходят к объяснению существования точек Кюри в сегнетовой соли. В основе теории лежит зависимость δ от $2d$, изображаемая кривой рис. 1, заимствованной из работы Мэзона⁽³⁾. Кривая эта построена полуэмпирически, исходя из общих теоретических соображений Хюггинса. Значение ее для всей теории чрезвычайно велико. Поэтому представляет интерес испытание вида этой кривой с помощью экспериментальных данных, полученных при изучении явлений из совершенно иной области.

Величина δ теории Мэзона просто связана со значением равновесного расстояния O—H в связи [O—H...O]. Опираясь на формулу Баджера⁽⁵⁾, можно определить это равновесное расстояние, зная частоту O—H-колебания. Таким образом, можно подойти к интере-

* Мы оставляем в стороне новые сегнетоэлектрики типа титаната бария.

сующему нас вопросу путем изучения комбинационного рассеяния света в сегнетоэлектриках.

Однако спектр рассеяния сегнетовой соли, результаты исследования которого будут изложены в другом месте, слишком сложен ввиду наличия в кристалле ряда водородных связей различной длины⁽¹⁾. Поэтому было предпринято изучение другого сегнетоэлектрика, KN_2PO_4 , состав и строение которого позволяло надеяться на более однозначную интерпретацию.

Сегнетоэлектрические свойства KN_2PO_4 были установлены Бушем⁽⁶⁾, причем была обнаружена лишь одна (верхняя) точка Кюри, лежащая при 123°K . О структуре кристалла KN_2PO_4 дает представление рентгенографическое исследование Веста⁽⁷⁾. Кислороды, лежащие в каждом угле тетраэдра PO_4 , связаны попарно через посредство водородов, так что каждый тетраэдр принимает участие в четырех водородных связях. Длина $[\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}]$ -связи равна $2,54 \text{ \AA}$, т. е. является самой короткой из всех известных.

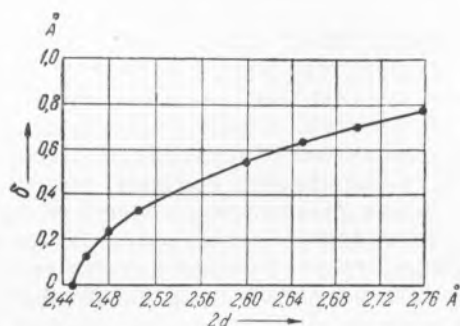


Рис. 1. Зависимость δ от $2d$ (по Мэзону⁽³⁾)

Ввиду довольно значительной флуоресценции, наблюдавшейся во всех имевшихся в нашем распоряжении образцах, и особенностей спектра рассеяния (сильно смещенные, широкие полосы малой интенсивности) получение его представляло значительные трудности и потребовало ряда контрольных опытов (исследование нескольких образцов, применение различных областей возбуждения, 3650 и 4358 \AA , понижение температуры кристалла). В конце концов удалось получить хорошо выраженные спектры рассеяния, указывающие, что спектр состоит из двух широких полос, характеризующихся следующими данными: положение максимумов полос около 2800 и 2500 см^{-1} . Их примерная ширина — около 350 см^{-1} .

Первый максимум значительно более интенсивен, хотя и второй отчетливо выражен. Наличие двух максимумов трудно объяснить, исходя из простой тетрагональной структуры кристалла (см. ниже). Найденный спектр, по видимому, дает указания на необходимость изменения этой структуры в сторону меньшей симметрии.

Интенсивность полос весьма незначительна. Поэтому большинство снимков делалось с широкой щелью (до $1,2 \text{ мм}$), что, благодаря значительной естественной ширине полосы, позволило сократить экспозицию до удобных пределов (около 1 часа).

Кристалл KN_2PO_4 принадлежит тетрагональной системе. Ось четвертого порядка (c) является электрической осью. Исследование спектра рассеяния показало, что интенсивные полосы $\text{O} - \text{H}$ -колебания соответствуют ориентации, при которой падающий свет направлен вдоль c . Принцип взаимности имеет место, хотя для комбинационного рассеяния это теоретически не самоочевидно⁽⁸⁾. При падении света вдоль a наблюдение вдоль второго направления a не дает полос.

В соответствии с этим полосы рассеяния оказались сильно поляризованными. Установление ОН-полосы в KN_2PO_4 представляет значительный интерес ввиду очень короткой длины $[\text{O} - \text{H} \dots \text{O}]$ -связи (2,54 Å). Полученный результат указывает, что „критическая длина“ связи лежит, повидимому, ниже, чем предполагается в расчетах Уббелоде и Вудворд (2,59 Å), и что видоизменение кривой (δ , $2d$), сделанное Мэзоном, согласно которому критическая длина равна 2,45 Å (рис. 1), получает подтверждение. Если применить к найденному спектру формулу Баджера, принимая смещение частоты равной 2800 см^{-1} , более интенсивный максимум, то для величины равновесного расстояния получаем $r_e = 1,08 \text{ Å}$, что дает для $\delta = 2d - 2r_e = 0,38 \text{ Å}$, тогда как по кривой Мэзона получается $\delta = 0,40 \text{ Å}$. И этот результат можно рассматривать как некоторое подкрепление хода кривой (δ , $2d$), лежащей в основе расчетов Мэзона, хотя испытание при помощи формулы Баджера не очень чувствительно.

Опыты по рассеянию света в KN_2PO_4 были предприняты также и при температуре около 100°K . Они показывают, что ширина и положение полос при температуре 100°K мало отличаются от соответствующих значений при комнатной температуре. Оставаясь на точке зрения флуктуационного истолкования расширения полосы ⁽⁹⁾ и используя кривую рис. 1 для установления вариации равновесного состояния (r_e), найдем по формуле Баджера, что при температуре 300°K (амплитуда колебаний 10 Å ⁽¹⁰⁾) ожидаемая ширина полосы должна быть около 350 см^{-1} , а при температуре 100°K (амплитуда колебаний 6 Å) — около 250 см^{-1} . Уменьшение уширения примерно на 100 см^{-1} не легко заметить при слабых, широких и размытых полосах, особенно если принять во внимание, что интенсивность полос и относительная интенсивность фона флуоресценции заметно изменяются при переходе от снимков при обычной температуре к снимкам при температуре жидкого воздуха. То же относится и к смещению положения максимума, который должен был бы передвинуться примерно на 100 см^{-1} в сторону более низких частот, если принять во внимание сокращение длины $[\text{O} - \text{H} \dots \text{O}]$ -связи вследствие понижения температуры, сокращение, которое имеет величину около $0,03 \text{ Å}$ *

Наблюдения рассеяния в KN_2PO_4 при $T = 100^\circ \text{K}$ представляют интерес в том отношении, что температура эта лежит ниже верхней точки Кюри (123°K). Таким образом, кристалл находится в сегнетоэлектрическом состоянии. Заметных изменений в спектре при этих условиях не наблюдается, как это имело место и для сегнетовой соли.

Результаты, полученные с KN_2PO_4 , нашли свое подтверждение в опытах с $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$. Сегнетоэлектрические свойства этого кристалла непосредственно не наблюдались. Однако по ряду признаков есть много оснований ожидать, что он также принадлежит к типу сегнетоэлектриков ⁽¹¹⁾. Но при температуре 148°K $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ растрескивается, а точка Кюри должна, повидимому, лежать ниже этого предела. По кристаллической структуре кристалл этот подобен KN_2PO_4 и должен давать сходный спектр рассеяния группы ОН. Наличие группы NH_4 обуславливает существование сильной полосы, соответствующей НН-колебанию, которая могла бы маскировать полосу ОН. Однако и с $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ были получены вполне убедительные результаты. При подходящей ориентировке кристалла (свет падает вдоль c -оси), наряду с НН-полосами, обнаружены две полосы ОН-колебаний, по характеру и расположению очень напоминающие соответствующие

* Впрочем, не исключено, что вопрос влияния температуры на ширину полос более сложен. Во всяком случае, мы наблюдали, что одна из полос сегнетовой соли сохраняла заметную ширину еще при температуре 4°K . Точно так же и при температурах 100 и 4°K не заметно сдвига узких линий.

полосы KN_2PO_4 . И в этом кристалле ясно выражена анизотропия рассеяния. При пониженной температуре (около 120°K), несмотря на расгрескивание кристалла, удалось получить удовлетворительный спектр, причем NH-полоса распалась на ряд узких максимумов (линий), тогда как O—H-полосы сохранили свой вид, так же как у KN_2PO_4 . Как уже указывалось, уменьшение ширины полос с охлаждением идет сравнительно медленно; поэтому в линию стягиваются только те из полос, ширина которых не очень значительна (порядка 100 см^{-1}), как показали наши исследования с $\text{V}(\text{OH})_3$ или гипсом⁽⁹⁾. Широкие полосы, стягивающиеся к линиям, всегда распадаются на ряд линий и представляют собой, очевидно, совокупность нескольких сравнительно узких полос, перекрывающихся при обычной температуре, особенно когда применяется возбуждение триплетом 3650—55—63 Å. При возбуждении одиночной линией нередко уже при комнатной температуре можно заметить следы отдельных максимумов, дающих при понижении температуры отдельные линии.

Изученные кристаллы получены благодаря любезности А. С. Шеина, которому мы здесь выражаем нашу сердечную признательность.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии Наук СССР

Поступило
14 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. А. Beewers and W. Hughes. Proc. Roy. Soc., A, **177**, 251 (1940).
² A. R. Ubbelohde and J. Woodward. *ibid.*, A, **185**, 443 (1946). ³ W. P. Mason, Phys. Rev., **72**, 854 (1947). ⁴ M. L. Huggins, J. Phys. Chem., **40**, 723 (1936).
⁵ R. Badger, J. Chem. Phys., **2**, 128 (1934); **3**, 710 (1935). ⁶ Bush, Helv. Phys. Acta, **11**, 269 (1938). ⁷ J. West, Z. Kristallogr., **74**, 306 (1930); J. S. Slater, J. Chem. Phys., **9**, 16 (1941). ⁸ Г. П. Мотулевич, Диссертация, ФИАН, М., 1947.
⁹ Г. С. Ландсберг и Ф. С. Барышанская, Изв. АН СССР, сер. физ., **10**, 509 (1946). ¹⁰ A. R. Ubbelohde and J. Woodward, Proc. Roy. Soc., A, **181**, 415 (1942). ¹¹ B. Matthias, W. Merz und P. Scherrer, Helv. Phys. Acta, **20**, 273 (1947).