

УДК 535.343.2

© 1991 г.

НОРМАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ГРУПП АТОМОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ СИЛЛЕНИТОВ II. ГРУППА $\text{Me}(\text{O}_{(3)}\text{Bi}_3)_4$

Ю. Г. Зарецкий, Ю. И. Уханов, Ю. В. Шмарцев

Произведен расчет частот нормальных колебаний групп атомов $\text{Me}(\text{O}_{(3)}\text{Bi}_3)_4$, где $\text{Me} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$, в кристаллических решетках силленитов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ по методу Ельяшевича—Вильсона. Проведено сравнение рассчитанных частот с частотами, полученными в эксперименте.

В данной работе, которая является продолжением работы [1] проводится расчет частот нормальных колебаний группы атомов $\text{Me}(\text{O}_{(3)}\text{Bi}_3)_4$ на основе схемы работы [2].

Группа атомов $\text{Me}(\text{O}_{(3)}\text{Bi}_3)_4$ принадлежит к точечной группе T_d . Ее схема изображена на рисунке. В этой группе атомов, в силу симметрии, одинаковы между собой следующие элементы: расстояния от атомов Me до атомов $\text{O}_{(3)}$, расстояния от атомов $\text{O}_{(3)}$ до атомов висмута, углы $\varepsilon - (\text{O}_{(3)} - \text{Me} - \text{O}_{(3)})$, углы $\beta - (\text{Me} - \text{O}_{(3)} - \text{Bi})$ и углы $\alpha - (\text{Bi} - \text{O}_{(3)} - \text{Bi})$.

45 внутренних колебаний этой группы атомов разбиваются при учете симметрии на неприводимые представления следующим образом [3, 4]

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 4E + 4F_1 + 7F_2.$$

Колебание A_2 и одно колебание F_1 являются крутильными для групп атомов $\text{O}_{(3)}\text{Bi}_3$ вокруг связи $\text{Me} - \text{O}_{(3)}$ и в дальнейшем

не рассматриваются. Остается 41 колебание. Матрицы кинетической и потенциальной энергии этой группы атомов для оставшихся колебаний имеют размер 46×46 по числу колебательных координат ($4Q + 6\varepsilon + 12q + 12\beta + 12\alpha$), но 5 угловых координат здесь являются «лишними» и устраняются в процессе расчета. В данном случае, для простоты, угловые колебательные координаты обозначаются так же, как и геометрические элементы, изменение которых рассматривается.

Расчет частот нормальных колебаний рассматриваемой группы атомов проводился по методу Ельяшевича—Вильсона [5-9], разработанному для многоатомных молекул.

При составлении матриц кинетической энергии были использованы расстояния между атомами и углы между валентными связями (табл. 1),

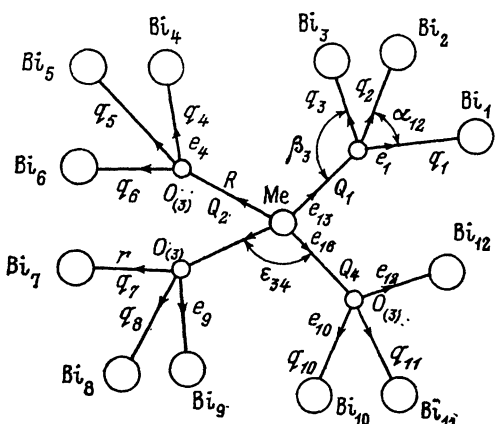


Схема структуры $\text{Me}(\text{O}_{(3)}\text{Bi}_3)_4$.

которые оказались возможным вычислить, благодаря имевшимся результатам рентгеноструктурного анализа BSO, BGO и ВТО [10-12]. К сожалению, рентгеноструктурный анализ ВТО [12] был проведен не достаточно тщательно, и здесь были использованы координаты атомов в ВТО, полученные путем экстраполяции [1].

В данной работе вычислялись только те недиагональные матричные элементы матрицы кинетической энергии, которые отражали взаимодействие колебательных координат, имеющих хотя бы один общий атом. Например, τ_{β_1, β_6} вычислялся, так как у координат β_1 и β_6 есть общий атом — Me, а $\tau_{\alpha_{12}, \alpha_{46}}$ приравнялся нулю.

Таблица 1
Длины связей (Å) и углы между связями (°)
для структуры $\text{Me}/\text{O}_{(3)}\text{Bi}_3/4$

	BSO	BGO	ВТО
Me—O ₍₃₎	1.647	1.759	1.846
O ₍₃₎ —Bi	2.647	2.623	2.607
O ₍₃₎ MeO ₍₃₎	109.47	109.47	109.47
MeO ₍₃₎ Bi	115.43	113.41	111.83
BiO ₍₃₎ Bi	102.91	105.26	107.01

Поскольку нормальные колебания разной симметрии совершаются независимо друг от друга [5-9], то представляется возможность с помощью координат симметрии исходную матрицу 46×46 разбить на четыре матрицы: для полносимметричных колебаний A_1 — матрица 3×3 , для дважды вырожденных E-колебаний — матрица 4×4 , для трижды вырожденных F_2 -колебаний — матрица 7×7 и для трижды вырожденных F_1 -колебаний — матрица 3×3 . Координаты симметрии для этой цели были взяты из работы [4]. С помощью координат симметрии по методу, приведенному в монографии [6], были составлены матрицы кинетической и потенциальной энергии для указанных выше колебаний.

При расчете частот нормальных колебаний рассматриваемой группы атомов были использованы следующие силовые постоянные (СП): F_1 ; СП растяжения связи Me—O₃, F_2 ; СП растяжения связи O₃—Bi, (определена из графика на рис. 2 работы [1], F_3 ; СП взаимодействия координат (ВК) растяжения связей Me—O₃, F_4 ; СПВК растяжения связей O₃—Bi, F_5 ; СПВК растяжения связей Me—O₃ и O₃—Bi, F_6 ; СП изменения угла α , F_7 —СП изменения угла β , F_8 ; СП изменения угла ϵ . Далее используем символ $(F_i; a_p, a_q)$, означающий, что F_i является СПВК a_p и a_q : ($F_9; q_1, \alpha_{12}$), ($F_{10}; q_1, \alpha_{23}$), ($F_{11}; Q_1, \alpha_{12}$), ($F_{12}; Q_1, \beta_1$), ($F_{13}; q_1, \beta_1$), ($F_{14}; q_1, \beta_2$), ($F_{15}; Q_1, \epsilon_{12}$), ($F_{16}; Q_1, \epsilon_{23}$), ($F_{17}; q_1, \epsilon_{12}$), ($F_{18}; q_2, \epsilon_{12}$), ($F_{19}; q_3, \epsilon_{12}$), ($F_{20}; \alpha_{12}, \alpha_{13}$), ($F_{21}; \beta_1, \beta_2$), ($F_{22}; \beta_1, \alpha_{12}$), ($F_{23}; \beta_1, \alpha_{23}$), ($F_{24}; \epsilon_{12}, \epsilon_{13}$), ($F_{25}; \epsilon_{12}, \epsilon_{34}$),

Таблица 2
Силовые постоянные группы атомов $\text{Me}/\text{O}_{(3)}\text{Bi}_3/4$ (дин/см)

	BSO	BGO	ВТО		BSO	BGO	ВТО
F_1	417700	363000	334500	F_9	4713	4713	4713
F_2	69510	69510	69510	F_{10}	2945	2945	2945
F_3	42120	29820	40280	F_{12}	4713	4713	4713
F_4	8836	8836	8836	F_{13}	2945	2945	2945
F_5	11780	11780	11780	F_{14}	1060	1060	1060
F_6	7658	7658	7658	F_{15}	11780	11780	11780
F_7	10900	10900	10900	F_{24}	6480	6480	6480
F_8	29450	26040	24740	F_{25}	2945	2945	2945

$(F_{26}; \alpha_{12}, \epsilon_{12}), (F_{27}; \alpha_{12}, \epsilon_{13}), (F_{28}; \alpha_{12}, \epsilon_{14}), (F_{29}; \beta_1, \epsilon_{12}), (F_{30}; \beta_1, \epsilon_{13}), (F_{31}; \beta_1, \epsilon_{14}), (F_{32}; \beta_1, \epsilon_{23}), (F_{33}; \beta_1, \epsilon_{34}), (F_{34}; \beta_1, \epsilon_{24})$.

Путем перемножения матриц кинетической и потенциальной энергии были определены динамические матрицы. Квадратные корни собственных значений этих матриц и являются искомыми частотами колебаний рассматриваемых групп атомов.

В результате проведенных расчетов были найдены наиболее значительные по величине силовые постоянные (табл. 2). Остальные силовые постоянные были приравнены нулю.

Таблица 3

Расчитанные и полученные экспериментально частоты (см^{-1}) полностью симметричных нормальных колебаний группы атомов $\text{Me}/\text{O}_{(3)}\text{Vi}_{3/4}$

	BSO		BGO		BTO	
	$\nu_{\text{эксп.}}$	$\nu_{\text{расч.}}$	$\nu_{\text{эксп.}}$	$\nu_{\text{расч.}}$	$\nu_{\text{эксп.}}$	$\nu_{\text{расч.}}$
ν_{α}	784.6	784.9	716.4	716.3	715.0	715.4
ν_{ρ}	91.9	83.9	89.2	84.0	87.1	84.1
$\nu_{\alpha\beta}$		40.4		39.2		38.3

Примечание. Определенные экспериментально частоты взяты из работ [13, 14].

Таблица 4

Расчитанные и полученные экспериментально частоты (см^{-1}) дважды вырожденных нормальных колебаний группы атомов $\text{Me}/\text{O}_{(3)}\text{Vi}_{3/4}$

	BSO		BGO		BTO	
	$\nu_{\text{эксп.}}$	$\nu_{\text{расч.}}$	$\nu_{\text{эксп.}}$	$\nu_{\text{расч.}}$	$\nu_{\text{эксп.}}$	$\nu_{\text{расч.}}$
ν_{ρ}	371.3	364.0	358.9	359.1	373.7	361.8
ν_{ϵ}	251.5	252.2	235.5	235.8	224.2	224.5
ν_{β}	131.2	129.8	67.5	61.1	85.5	87.6
ν_{α}		45.4		46.1		47.0

Примечание. Определенные экспериментально частоты взяты из работ [13, 14].

Таблица 5

Расчитанные и полученные экспериментально частоты (см^{-1}) трижды вырожденных нормальных F_1 -колебаний группы атомов $\text{Me}/\text{O}_{(3)}\text{Vi}_{3/4}$

	BSO		BGO		BTO	
	$\nu_{\text{эксп.}}$	$\nu_{\text{расч.}}$	$\nu_{\text{эксп.}}$	$\nu_{\text{расч.}}$	$\nu_{\text{эксп.}}$	$\nu_{\text{расч.}}$
ν_{ρ}	351.7	359.1	355.5	357.5	357.0	359.9
ν_{β}	105.6	107.2	96	74.8	96	84.7
ν_{α}	43.9	45.4	45.5	45.6	47.1	46.7

Примечание. Определенные экспериментально частоты взяты из работ [13-15].

Расчитанные и полученные экспериментально частоты группы атомов $\text{Me}(\text{O}_{(3)}\text{Vi}_3)_4$ приведены в табл. 3—6. Из их сравнения видно, что они меньше всего различаются в случае преимущественно валентных колебаний. Причиной тому являются довольно большие силовые постоянные растяжения валентных связей, под действием которых в основном эти колебания совершаются. Масса других малых силовых постоянных, под действием

Таблица 6

Расчитанные и полученные экспериментально частоты (см^{-1}) трижды вырожденных нормальных F_2 -колебаний группы атомов $\text{Me}/\text{O}_{(3)}\text{Bi}_3/4$

	BSO		BGO		BTO	
	Увсп.	Урасч.	Увсп.	Урасч.	Увсп.	Урасч.
ν_Q	827.5	827.6	678.0	678.1	662.8	662.6
$\nu_Q(2)$	144	148.8	112.1	110.2	112	120.2
ν_e	236.5	254.4	190	196.9	216.8	217.6
$\nu_{\alpha\beta}$	58.3	68.6	57.4	66.4	56.6	66.8
$\nu_Q(1)$	468.6	473.8	459	422.8	454	429.3
ν_β	43.9	45.3	45.5	46.2	47.1	46.9
ν_α		—		—		—

Примечание. Определенные экспериментально частоты взяты из работ [13-17].

которых также совершаются эти колебания, в конечном счете не оказывает заметного влияния на их частоты.

Это особенно хорошо видно на примере частот валентных колебаний ν_Q тетраэдра $\text{MeO}_{(3)4}$ (табл. 3, 6). Величина силовой постоянной растяжения связей $\text{Me}-\text{O}_{(3)}$ в силленитах является самой большой (табл. 2), а потому рассчитанные и полученные экспериментально значения частот этого валентного колебания практически совпадают.

Таблица 7

Правильное сравнение частот последних трех линий спектров КРС BSO, BGO и BTO в таблице работы [13]

BSO	BGO	BTO
784.6 (A) (44)	716.4 (A) (43)	715.0 (A) (39)
827.5 (TO) (45)	678.0 (TO) (41)	662.8 (TO) (37)
840.9 (LO) (46)	691.6 (LO) (42)	686.5 (LO) (38)

* Слабую линию с частотой 691.6 см^{-1} мы также обнаружили в наших спектрах. В работе [13] она имеет частоту 691.8 см^{-1} и была взята нами из работы [13].

В случае преимущественно деформационных колебаний согласие частот, как видим, значительно хуже. Причина расхождения частот связана с тем, что силовые постоянные изменения валентных углов существенно меньше силовых постоянных растяжения валентных связей, которые образовали рассматриваемые углы. Следовательно, большое количество малых силовых постоянных оказывает на частоты этих колебаний значительно большее влияние, чем на преимущественно валентные колебания. Учесть же влияние всех этих силовых постоянных на данном этапе расчетов не представляется возможным.

Благодаря проведенным расчетам частот структуры $\text{Me}(\text{O}_{(3)}\text{Bi}_3)_4$ удалось обнаружить ошибку, допущенную в работе [13], в которой сравнивались частоты идентичных линий BSO, BGO и BTO. В трех последних строчках таблицы в этой работе величины частот линий спектров следует переставить так, как это сделано в табл. 7.

В BSO TO - и LO -частоты трижды вырожденных валентных колебаний тетраэдра $\text{SiO}_{(3)4}$ (827.5 см^{-1} и 840.9 см^{-1}) выше частоты полностью симметричного валентного колебания (784.6 см^{-1}), а BGO и BTO, наоборот, частоты полностью симметричных валентных колебаний тетраэдров $\text{GeO}_{(3)4}$ и $\text{TiO}_{(3)4}$ (соответственно 716.4 см^{-1} и 715.0 см^{-1}) выше, чем TO - и LO -частоты трижды вырожденных валентных колебаний (соот-

ветственно 678.0 см⁻¹, 691.6 см⁻¹ и 662.8 см⁻¹, 686.5 см⁻¹). Этот факт объясняется тем, что матричные элементы матриц кинетической энергии, соответствующие полносимметричному валентному колебанию тетраэдра, одинаковы во всех трех веществах, так как не зависят от массы центрального атома (в данном случае Si, Ge, Ti). Матричные же элементы матриц кинетической энергии, соответствующие трижды вырожденному $F(TO)$ валентному колебанию тетраэдров в ВГО и ВТО, меньше, чем в BSO, так как зависят от массы центрального атома. Поэтому частоты полносимметричных валентных колебаний тетраэдра уменьшаются в ВГО и ВТО по сравнению с BSO в основном только за счет уменьшения величины силовой постоянной растяжения связи $Me-O_{(3)}$, а частоты трижды вырожденных валентных колебаний тетраэдра дополнительно уменьшаются за счет уменьшения соответствующих матричных элементов матриц кинетической энергии.

При расчете частот нормальных колебаний структур $O_{(1)}Bi_3$, $O_{(2)}Bi_3$ и $Me(O_{(3)}Bi_3)_4$ были использованы все типы валентных связей, построенных между атомами кристаллов силленитов в работе [2], и при этом не было обнаружено каких-либо принципиальных противоречий или несоответствий. Это обстоятельство, по нашему мнению, в значительной степени подтверждает правильность построенной валентной схемы.

Список литературы

- [1] Зарецкий Ю. Г., Уханов Ю. И., Шмарцев Ю. В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 4. С. 1202—1209.
- [2] Бабонас Г. А., Жогова Е. А., Зарецкий Ю. Г. и др. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 6. С. 1612—1618.
- [3] Ковалев И. Ф. // Оптика и спектроскопия. 1959. Т. 6. № 5. С. 594—599.
- [4] Shimizu K., Murata B. // J. Molec. Spectrosc. 1960. V. 5. N 1. P. 44—51.
- [5] Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов В. И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
- [6] Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: ИЛ, 1960. 358 с.
- [7] Маянц Л. С. Теория и расчет колебаний молекул. М.: Наука, 1960. 528 с.
- [8] Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
- [9] Накамото К. Инфракрасные спектры многоатомных молекул. М.: Мир, 1966. 442 с.
- [10] Abrahams S. C., Bernstein J. L., Svensson C. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. N 2. P. 788—792.
- [11] Svensson C., Abrahams S. C., Bernstein J. L. // Acta Cryst. 1979. V. B35. Pt. 11. P. 2687—2690.
- [12] Efendiev Sh. M., Kulieva T. Z., Lomonov V. A. et al. // Phys. St. Sol. (a). 1982. V. 74. N 1. P. K17—K21.
- [13] Зарецкий Ю. Г., Курбатов Г. А., Прокофьев В. В. и др. // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 54, № 3. С. 569—571.
- [14] Бабонас Г. А., Зарецкий Ю. Г., Курбатов Г. А. и др. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53. № 2. С. 358—361.
- [15] Betsch R. J., White W. B. // Spectrochim. Acta. 1978. V. 34A. N 5. P. 505—514.
- [16] Wojdowski W., Lukasiewicz T., Nazarewicz W., Zmija J. // Phys. St. Sol. (b). 1979. V. 94. N 2. P. 649—658.
- [17] Зарецкий Ю. Г., Красильникова М. В., Курбатов Г. А. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 8. С. 2233—2235.
- [18] Venugopalan S., Ramdas A. K. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 10. P. 4065—4079.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе
Ленинград

Поступило в Редакцию
2 ноября 1990 г.