

УДК 535.375.54 : 549.514.5+538.913

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР СТИШОВИТА И АНАЛИЗ ДИНАМИКИ ЕГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

М. Ф. Вигасина, Е. В. Гусева, Р. Ю. Орлов

Представлен экспериментальный спектр комбинационного рассеяния света (КРС) синтетического кристалла стишовита. Изложены результаты расчета частот и форм колебаний, приведен соответствующий набор силовых постоянных.

Экспериментальное и теоретическое исследование колебательного спектра стишовита представляет интерес по нескольким причинам: во-первых, стишовит (SiO_2) — тетрагональная модификация двуокиси кремния — в силу экстремальных условий образования является редким минералом с малоизученным колебательным спектром; во-вторых, стишовит содержит кремний в необычной октаэдрической координации и является структурным аналогом двуокиси германия GeO_2 (структурный тип рутила), динамика кристаллической решетки которого изучена хорошо [1]; в-третьих, определение набора силовых постоянных стишовита, конкретно силовой постоянной растяжения связи Si—O, позволит расширить область корреляции между длиной связи Si—O и величиной соответствующей силовой постоянной. Полезно провести сопоставление моделей потенциальных функций GeO_2 и стишовита и проследить за изменениями, которые происходят в спектрах при замене катиона Ge^{4+} на Si^{4+} и переходе кремния от тетраэдрической координации к октаэдрической.

В данной работе были использованы кристаллы стишовита, синтезированные в Институте геохимии АН СССР гидротермальным способом при $t=1000^\circ\text{C}$ и давлении 9.6 ГПа [2].

Экспериментальные спектры ИК поглощения стишовита, опубликованные в [3, 4], отличаются числом зарегистрированных полос: в работе [3] зарегистрировано 5 полос вместо 4, предсказываемых теорией групп; в [4] отмечено 7 полос.

Нами получены спектры комбинационного рассеяния (рис. 1) на неориентированном монокристалле стишовита длиной около 40 мкм на спектрометре ДФС-24 с использованием аргонового лазера «Spectra—Physics 165» ($\lambda_L=5145 \text{ \AA}$, $W_L=400 \text{ мВт}$) в 180-градусной геометрии рассеяния.

Следует отметить, что спектры КРС стишовита были приведены в [3, 5], однако имеющиеся между результатами этих работ значительные противоречия не позволяют отдать предпочтение одной из них.

Полученный нами спектр КРС хорошо совпадает с результатами работы [5]. Более высокочастотный спектр [3] является, по-видимому, ошибочным (хотя для окончательного вывода требуется дополнительное исследование).

Нами проведен расчет колебательного спектра стишовита по программе, разработанной в лаборатории колебательной спектроскопии Института химии силикатов АН СССР для ЭВМ БЭСМ-6, — проведено отнесение частот в спектрах КРС и ИК поглощения, определены формы колебаний и набор силовых постоянных.

Параметры кристаллической структуры стишовита даны в [6]: $a=b=4.179 \text{ \AA}$, $c=2.6649 \text{ \AA}$. При расчетах получены следующие значения естественных координат (рис. 2): $Q=1.809$ и $q=1.757 \text{ \AA}$ (связи Si—O); $\gamma=90^\circ$, $\varphi=81.36^\circ$, $\delta=98.64^\circ$ (углы O—Si—O); $\alpha=130.68^\circ$ (углы Si—O—Si).

Стишовит относится к пространственной группе D_{4h}^{14} , в элементарной ячейке содержатся 2 формульные единицы. Фактор-групповой анализ структур типа рутила дает полное колебательное представление 18 степеней свободы элементарной ячейки следующего вида:

$$\Gamma_2 = 1A_{1g} + 1A_{2g} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 1E_g + 1A_{2u} + 2B_{1u} + 3E_u + (1A_{2u} + 1E_u).$$

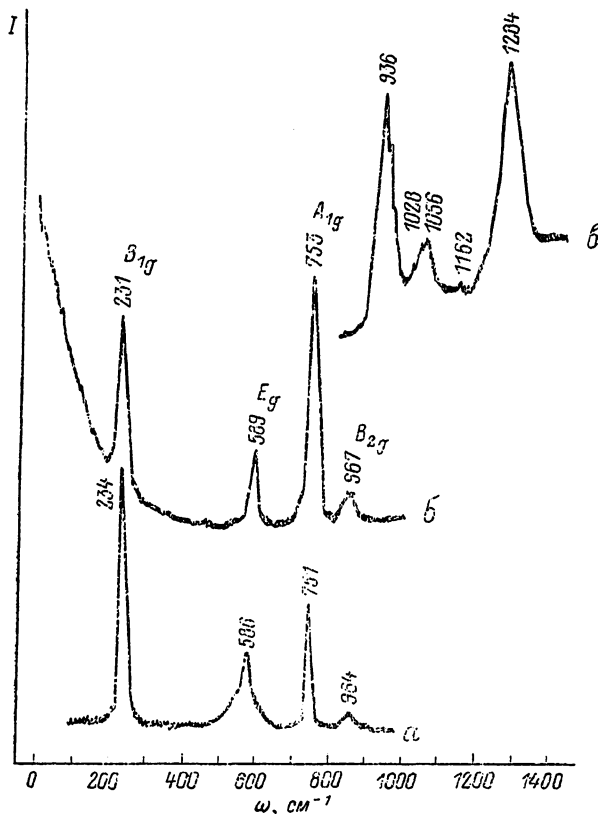


Рис. 1. Спектр КРС кристалла стишовита.
 а — наст. раб. (разрешение 4 см^{-1}), б — [4]; в — [2].

Здесь одно колебание типа A_{2u} и одно типа E_u относятся к чисто трансляционным. Следовательно, в колебательном спектре стишовита содержится 15 мод, из них 4 колебания (типа g) проявляются в спектрах КРС, 4 (типа u) — в ИК поглощении, колебания A_{2g} , B_{1u} относятся к «молчащим» модам.

Расчет спектра проводился в обобщенном валентно-силовом поле. За основу была взята силовая постоянная растяжения связи Si—O. В первом приближении, принимая во внимание корреляцию величины силовой постоянной связи Si—O и ее длины [1], была принята величина $K_Q = K_q = 3.5$, одинаковая для всех связей Si—O (различие в длинах связей Q и q составляет 0.052 \AA). Силовые постоянные других типов в первом приближении были получены путем пропорционального изменения силовых постоянных кристалла GeO_2 [1].

В результате дальнейших расчетов (приближения к экспериментальным частотам) получен следующий набор силовых постоянных ($\cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$): $K_Q = K_q = 3.7$, $K_r = 3.1$, $K_\varphi = 2.8$, $K_\delta = 3.2$, $h_1 = 0.58$, $h_2 = 0.2$, $a = 0.23$.

В табл. 1 представлены расчетные и экспериментальные частоты стишовита и дано отнесение колебаний по типам симметрии.

При сравнении спектров GeO_2 [1] и стишовита обращает на себя внимание значительное различие в области низкочастотных колебаний (табл. 2). При расчете выяснилось, что значение частоты B_{1g} зависит только от диагональной силовой постоянной K_γ прямых углов O—Si—O (γ) с вершиной на атоме Si в центре элементарной ячейки. Для достижения согласия с экспериментом этой силовой постоянной потребовалось приписать

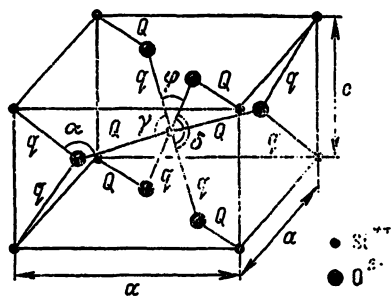


Рис. 2. Элементарная ячейка стишовита SiO_2 с обозначением естественных координат.

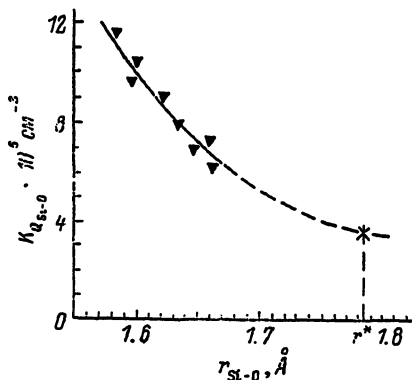


Рис. 3. Корреляционная зависимость между силовой постоянной растяжения связи Si—O и длиной связи.

Сплошная кривая [1], штриховая — наст. раб., $r_{\text{Si-O}}^* = 1.783 \text{ \AA}$ — среднее значение длины связи Si—O в стишовите.

необычно большое значение $K_\gamma = 3.1$ (для GeO_2 $K_\gamma = 1.2$), однако даже при таком значении K_γ не удалось достичь хорошего согласия экспериментального и расчетного значений частоты B_{1g} . Следует, видимо, предположить, что при замене катиона Ge^{4+} на более легкий ион Si^{4+} меняется вид потенциальной функции так, что либо представление ее в гармоническом виде становится недостаточным, либо начинают играть значительную роль взаимодействия между несвязанными атомами кислорода. С этой точки зрения представляется полезным проведение расчета спектра стишовита с использованием потенциала Юри—Бредли.

Таблица 1

Частоты колебаний стишовита (см^{-1}) и их отнесение по типам симметрии

Тип симметрии	Эксперимент			Расчет, наст. раб.	Тип симметрии	Эксперимент			Расчет, наст. раб.
	ИК		КР			ИК		КР	
	[°]	[']				[°]	[']		
B_{2g}			964	965	A_{1g}			751	744
E_u	950	949		930	E_g			586	589
A_{2u}	889	885		895	E_u	561	560		568
A_{2g}				818	B_{1u}				538
B_{1u}				800	B_{1g}			234	184
E_u	764	769		764					

В описании взаимодействия связей Si—O, имеющих общий атом Si, меньшая силовая постоянная h_2 отвечает за взаимодействие связей, образующих угол 180° ; для связей, образующих углы $\sim 90^\circ$, получена большая силовая постоянная h_1 .

Описание взаимодействия углов с одной из образующих их связей проводится с помощью силовой постоянной a для углов O—Si—O (δ) и

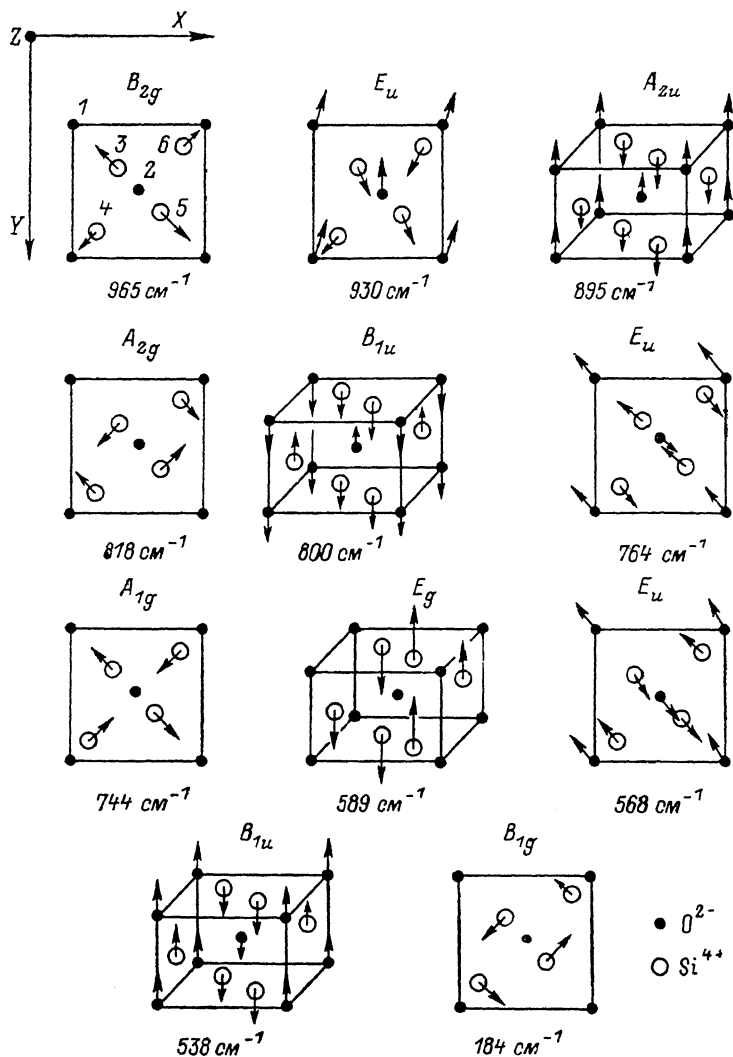


Рис. 4. Формы колебаний элементарной ячейки стшовита.

Векторы смещений даны в произвольных единицах.

постоянной A для углов Si—O—Si (α). В сравнении с GeO_2 значение этих силовых постоянных меньше.

Расчет показал малость величины диагональной силовой постоянной K_α , которую в окончательном варианте оказалось возможным положить равной нулю, тем самым уменьшив количество варьируемых параметров.

Таблица 2

Низкочастотные колебания стшовита и GeO_2 (cm^{-1})

Тип симметрии	SiO_2	GeO_2 [1]
E_u	560 [3]	300
B_{1g}	234, наст. раб.	97

Величина силовой постоянной растяжения связи Si—O не противоречит известной корреляции «силовая постоянная связи—длина связи» [1], которую теперь представляется возможным продлить в область больших длин связей. С учетом вновь полученных значений на рис. 3 приведена зависимость величины силовой постоянной от длины связи Si—O в силикатах.

Полученный результат подтверждает предположение, высказанное в работе [1], в отношении корреляционной зависимости $K_{\rho_{\text{Si-O}}} - r_{\text{Si-O}}$ в силикатах, аналогичной $K_{\rho_{\text{Ge-O}}} - r_{\text{Ge-O}}$ в германатах.

Полученные при расчете формы колебаний показаны на рис. 4, при этом обозначения элементов симметрии группы D_{4h}^{14} и характеры неприводимых представлений приняты по [7].

В заключение авторы выражают благодарность В. М. Агошкову за предоставление синтезированных им кристаллов стишовита.

Поправку см. в ближайших выпусках.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Игнатъев И. С. // Колебательные спектры сложных окислов. Л.: Наука, 1975. 296 с.
- [2] Агошков В. М. // Информация о новых экспериментальных работах в области геохимии глубинных процессов. М., ГЕОХИ АН СССР, роталпринт, 1988. С. 5—8.
- [3] Von Czarnowski A., Hübner K. // Phys. St. Sol. (b). 1987. V. 142. P. K91—K96.
- [4] Lyon R. J. P. // Nature. 1962. V. 196. P. 266—267.
- [5] Hemley R. J., Mao H.-K., Bell P. M., Akimoto S. // Physica. 1986. V. 139—140 B. P. 455—457.
- [6] Sinnglair W., Ringwood A. E. // Nature. 1978. V. 272. N 5655. P. 714—715.
- [7] Пуле А., Матье Ж.-П. // Колебательные спектры кристаллических решеток. М.: Мир, 1973. 437 с.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
30 сентября 1988 г.