

модействий представляет безусловный интерес и может быть изучена на примере широкого класса ацентрических кристаллов.

Автор признателен В.И.Нижанковскому за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] Bloembergen N. Pros. Int. Conf. on High Magnetic Fields / Ed. B. Lax. N.Y. (1962). P. 454.
- [2] Hoy S., Bloembergen N. Phys. Rev. **133**, 4A, A1218 (1965).
- [3] Shaldin Y., Sementschinsky S., Soboleva L. Phys. Lett. **A48**, 45 (1974).
- [4] Parmenter R. Phys. Rev. **100**, 573 (1955).
- [5] Rivera J., Schmid H., Moret J., Bill H. Int. J. Magnetism **6**, 211 (1974).

© Физика твердого тела, том 37, № 5, 1995
Solid State Physics, vol. 37, N 5, 1995

КЛАСТЕРЫ СЕЛЕНА В МИКРОПОЛОСТЯХ КРИСТАЛЛА ШАБАЗИТА

Ю.А.Барнаков, В.В.Поборчий, А.В.Шукарев

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург
(Поступило в Редакцию 18 ноября 1994 г.)

Создание новых материалов на основе ансамблей кластеров или малых частиц является одним из наиболее бурно развивающихся направлений современной физики твердого тела. Возможность кластерного дизайна в полостях цеолитов была наглядно продемонстрирована в серии недавних работ [1-4], посвященных изучению кластеров, образующихся при адсорбции селена в полости различных цеолитов. Настоящая работа продолжает эту серию и посвящена изучению структуры кластеров селена, образующихся в полостях шабазита.

В работе использовались кристаллы природного шабазита Забайкальского месторождения размером до 4 mm. Рентгеноструктурный анализ монокристалла шабазита этого же месторождения проводился в [5]. Был определен идеализированный состав элементарной ячейки: $\text{Ca}_{1.85}[\text{Al}_{3.7}\text{Si}_{8.3}\text{O}_{24}]12\text{H}_2\text{O}$.

Согласно рентгеноструктурным данным [5,6], алюмосиликатный каркас шабазита состоит из двойных шестичленных колец, упакованных слоями. Двойные шестичленные кольца лежат в вершинах ромбоэдрической ячейки и соединяются наклонными четырехчленными кольцами. В каркасе образуются большие эллипсоидальные полости $0.67 \times 0.67 \times 1.0 \text{ nm}^3$ (рис. 1).

Селен адсорбировался в предварительно обезвоженные кристаллы шабазита при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$. Исходные прозрачные кристаллы шабазита после адсорбции селена стали красными. Количественное содержание селена в получившихся образцах Ch-Se определялось с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Определенный нами состав механически измельченного образца соответствует элементарной ячейке $\text{Ca}_{1.6}\text{Na}_{0.4}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{8.5}\text{O}_{21.6}\text{Se}_{2.2}$. Практически весь адсорбированный селен (более 80%) оказался нейтральным,

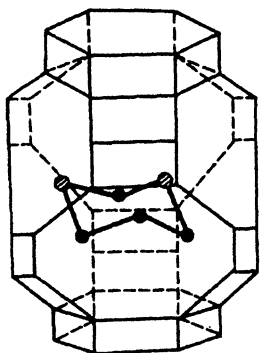


Рис. 1. Полость шабазита с молекулой Se_6 . Ориентация молекулы в полости дана произвольно.

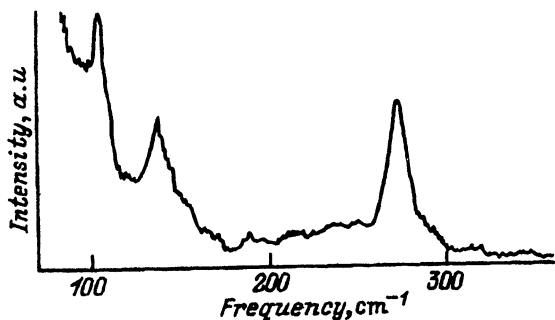


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния кристалла Ch-Se.

остальная часть селена соответствует иону Se^{4+} , т.е. содержится в Ch-Se в виде окисла SeO_2 .

Спектры комбинационного рассеяния (СКР) кристаллов измерялись с помощью двойного монохроматора ДФС-24, снабженного микроскопом. Возбуждение осуществлялось линией 647.1 нм Kr^+ -лазера. Использовалась геометрия рассеяния «назад». Исследованные кристаллы, вероятно вследствие двойникования и невысокого оптического качества, не проявили отчетливых поляризационных зависимостей.

На рис. 2 представлен неполяризованный СКР кристалла Ch-Se, в котором наблюдаются три полосы 104, 137 и 272 cm^{-1} , обусловленные колебаниями кластеров адсорбированного селена (собственный спектр шабазита слабее, чем уровень шума в приведенном нами спектре). Такого набора полос в спектре не проявляет ни одна из известных модификаций селена.

На наш взгляд, наблюдающиеся полосы можно отнести к колебаниям кольцевой молекулы Se_6 (рис. 1), несмотря на то что СКР ромбоэдрического селена, состоящего из таких молекул [7], заметно отличается от наблюдаемого нами СКР Ch-Se. Аргументами в пользу такой интерпретации спектра могут служить следующие факты. Во-первых, молекула Se_6 обладает тремя наиболее активными в СКР колебаниями: одним валентным — 247 cm^{-1} (A_{1g}) и двумя деформационными — 102 (E_g) и 129 cm^{-1} (A_{1g}). Если валентное колебание достаточно сильно отличается по частоте от наблюдаемой нами полосы 272 cm^{-1} , то деформационные неплохо согласуются с полосами 104 и 137 cm^{-1} . Во-вторых, размер молекулы Se_6 (0.66 нм) соответствует диаметру полости шабазита (0.67 нм). Таким образом, остается объяснить лишь расхождение между частотами валентного колебания молекулы в ромбоэдрическом кристалле и в Ch-Se.

В [8] исследовалась зависимость СКР ромбоэдрического селена от гидростатического давления и было показано, что частота валентного симметричного колебания A_{1g} понижается под действием давления с коэффициентом $-0.5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ в интервале 0–10 kbar. Этот эффект связан с ослаблением внутримолекулярной связи Se-Se в результате уси-

ления межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, в случае отдельной молекулы Se_6 , когда межмолекулярное взаимодействие отсутствует, частота валентного симметричного колебания должна быть существенно выше, чем в случае ромбоэдрического кристалла. Поскольку в виде отдельных молекул Se_6 нестабилен, их СКР неизвестен. Вероятно, наблюдаемая нами частота 272 см^{-1} с точностью до некой поправки, связанной с влиянием цеолитной матрицы, соответствует частоте симметричного валентного колебания свободной молекулы Se_6 .

Таким образом, в настоящей работе показано, что при адсорбции селена в полостях шабазита образуются кластеры, которые, по всей видимости, состоят из молекул Se_6 (одна молекула на три полости). Такую систему (кристалл шабазита, содержащий кластеры селена) следует рассматривать как новый твердотельный материал, созданный методом кластерного дизайна. Достаточно высокая концентрация кластеров и большие по меркам цеолитов размеры кристаллов шабазита делают полученную систему перспективной для прикладных исследований, в частности для изучения нелинейно-оптических свойств.

Авторы благодарны Международному научному фонду за частичную поддержку работы (грант R4P000).

Список литературы

- [1] Богомолов В.Н., Поборчий В.В., Холодкевич С.В. Письма в ЖЭТФ **42**, 10, 419 (1985).
- [2] Богомолов В.Н., Поборчий В.В., Холодкевич С.В., Шагин С.И. Письма в ЖЭТФ **38**, 9, 439 (1983).
- [3] Nozue Y., Kodaira T., Terasaki O., Yamazaki K., Goto T., Watanabe D., Thomas J.M. J. Phys.: Cond. Matter. **2**, 5209 (1990).
- [4] Poborchii V.V. J. Phys. Chem. Sol. **55**, 8, 737 (1994).
- [5] Бутикова И.К., Шепелев Ю.Ф., Смолин Ю.И. Кристаллография **38**, 4, 68 (1993).
- [6] Calligaris M., Nardin G., Randaccio L. Zeolites **4**, 4, 251 (1984).
- [7] Nagata K., Ishibashi K., Miyamoto Y. Jap. J. Appl. Phys. **20**, 3, 463 (1981).
- [8] Nagata K., Ishibashi K., Miyamoto Y. Jap. J. Appl. Phys. **22**, 7, 1129 (1983).