

УДК 535.343.2
 © 1991

НОРМАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ГРУПП АТОМОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ СИЛЛЕНИТОВ.

1. Группы $O_{(1)}Bi_3$ и $O_{(2)}Bi_3$

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

Произведен расчет частот части нормальных колебаний атомов в кристаллических решетках силленитов $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_{12}GeO_{20}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$ по методу Ельяшевича—Вильсона. Проведено сравнение рассчитанных частот с частотами, полученными в эксперименте. Построена кривая зависимости силовой постоянной растяжения связи $Bi-O$ от ее длины.

Данная работа предпринята с целью расчета частот ряда линий колебательных спектров трех изоморфных веществ: $Bi_{12}SiO_{20}$ (BSO), $Bi_{12}GeO_{20}$ (BGO) и $Bi_{12}TiO_{20}$ (BTO).

В настоящее время силлениты находят все более широкое применение в различных областях науки и техники, в частности, в качестве фоторефрактивных сред для записи, хранения и оптической обработки информации [1]. Их уникальные свойства дают, например, возможность изготавливать из них пространственно-временные модуляторы [2].

Таблица 1

Координаты атомов в элементарной ячейке левовращающего кристалла BTO, полученные путем экстраполяции, $a=10.177 \text{ \AA}$ [8]

Атом	X	Y	Z
Bi	0.17605 ± 7	0.31904 ± 7	0.01603 ± 7
Ti	0	0	0
$O_{(1)}$	0.1348 ± 16	0.2509 ± 16	0.4874 ± 16
$O_{(2)}$	0.1962 ± 19	0.1962 ± 19	0.1962 ± 19
$O_{(3)}$	0.8953 ± 17	0.8953 ± 17	0.8953 ± 17

Примечание. В этой таблице цифры погрешности относятся к последним цифрам чисел, обозначающих координаты атомов в долях ребра элементарной ячейки.

В работе [3] была построена схема валентных связей кристаллических решеток силленитов и выделены группы атомов, собственные колебания которых слабо зависят от взаимодействия с остальными атомами кристалла, благодаря чему могут наблюдаться в колебательных спектрах рассматриваемых веществ. Таковыми группами являются $Me(O_{(3)}Bi_3)_4$, где $Me - Si, Ge, Ti, O_{(1)}Bi_3$ и $O_{(2)}Bi_3$. В данной работе проводится расчет частот нормальных колебаний двух последних групп атомов. Расчет частот нормальных колебаний групп атомов $Me(O_{(3)}Bi_3)_4$ будет опубликован позже.

Эти расчеты оказалось возможным провести благодаря имеющимся результатам рентгеноструктурного анализа рассматриваемых силленитов [4-6]. К сожалению, в BTO [8] рентгеноструктурный анализ был

проведен не достаточно тщательно (с большой погрешностью). Поэтому в данной работе координаты атомов в элементарной ячейке ВТО были получены путем экстраполяции на основе имеющейся информации о координатах атомов в элементарных ячейках BSO и BGO [4, 5], о ковалентных радиусах атомов Si, Ge, Ti [7] и о величинах постоянной решетки BSO, BGO и ВТО [4, 5, 8]. Полученные, таким образом, координаты атомов в ВТО представлены в табл. 1.

Расчет частот нормальных колебаний выделенных групп атомов проводился по методу Ельяшевича—Вильсона [9-13], разработанному для многоатомных молекул. При этом были сделаны приблизительные расчеты частот колебаний атомов с использованием силовых постоянных растяжения валентных связей, определенных с помощью эмпирических формул Горди [14]. Однако результаты этих расчетов не дали хорошего соответствия между вычисленными и экспериментально полученными частотами для *A*-, *E*- и *F*-колебаний групп атомов $\text{Me}(\text{O}_{(3)}, \text{Vi}_3)_4$ при одних и тех же силовых постоянных. Исключением являются валентные¹ колебания $\text{Me}-\text{O}_{(3)}$, частоты которых выше всех остальных частот колебаний атомов в силленитах. Эти частоты удалось легко рассчитать и достаточно точно вычислить силовые постоянные растяжения связи $\text{Me}-\text{O}_{(3)}$ для всех трех веществ (BSO, BGO и ВТО).

После тщательного анализа спектров комбинационного рассеяния света (КРС) изучаемых силленитов [15-17] было сделано предположение, что три очень интенсивные *A*-линии (отвечающие невырожденным колебаниям), характерные для всех трех изучаемых веществ и имеющие частоты соответственно для BSO, BGO и ВТО 281.3, 330.3, 544.8; 272.2, 325.8, 542.1; 263.2, 320.5, 541.5 см^{-1} , относятся к валентным колебаниям группы атомов $\text{O}_{(1)}\text{Vi}_3$. Этому предположению способствовали приближенные расчеты частот нормальных колебаний данной группы атомов с использованием формул Горди. Путем более точного расчета частот нормальных колебаний групп атомов $\text{O}_{(1)}\text{Vi}_3$ оказалось возможным определить силовые постоянные растяжения валентных связей $\text{O}_{(1)}-\text{Vi}$, с помощью которых была построена кривая зависимости силовой постоянной растяжения связи $\text{Vi}-\text{O}$ от ее длины.

Дальнейшие расчеты частот колебаний групп атомов $\text{O}_{(2)}\text{Vi}_3$ и $\text{Me}(\text{O}_{(3)}, \text{Vi}_3)_4$ показали, что сделанное предположение оказалось правильным. Рассчитанные с использованием силовых постоянных, определенных из построенной кривой, частоты были близки к экспериментальным. Это относится прежде всего к валентным и деформационным колебаниям, при которых происходит растяжение валентных связей, имеющих достаточно большие силовые постоянные. При расчете же частот колебаний, которые совершаются под действием малых силовых постоянных, не всегда наблюдается хорошее совпадение рассчитанных и экспериментально полученных частот. В этом случае, видимо, сказывается приближенный характер вычислений.

В данной работе в процессе расчета частот была использована размерность силовых постоянных см^{-2} . В таблицах же приводятся силовые постоянные в $\text{дн}/\text{см}$. При этом использовался коэффициент перевода $\zeta = 16.97537 \text{ с}^2/\text{г}\cdot\text{см}^2$. За единицу измерения длины валентных связей взят один ангстрем.

1. Расчет частот нормальных колебаний группы атомов $\text{O}_{(1)}\text{Vi}_3$

Несимметричная структура $\text{O}_{(1)}\text{Vi}_3$ изображена на рис. 1. На этом рисунке $q_1, q_2, q_3, \gamma_{12}, \gamma_{13}, \gamma_{23}$ обозначают колебательные координаты соответственно для геометрических элементов $r_1, r_2, r_3, \alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{23}$.

¹ Под названиями «валентные» колебания и «деформационные» колебания здесь и далее будут подразумеваться словосочетания «преимущественно валентные» и «преимущественно деформационные» колебания.

Матричные элементы матрицы кинетической энергии для данной структуры в общем виде можно взять из монографии [11] или получить самим по правилам, описанным в [9]. В этой работе был использован второй вариант.

С помощью данных, полученных в работах [4, 5] и содержащихся в табл. 1, были вычислены расстояния r_1, r_2, r_3 и углы α_{12}, α_{23} и α_{13} (табл. 2), которые позволили вычислить матричные элементы матриц кинетической энергии (матриц T) структуры $O_{(1)}Bi_3$ в BSO, BGO и ВТО. При составлении матриц потенциальной энергии (матриц U) было использовано минимальное количество силовых постоянных, которое было необходимо для

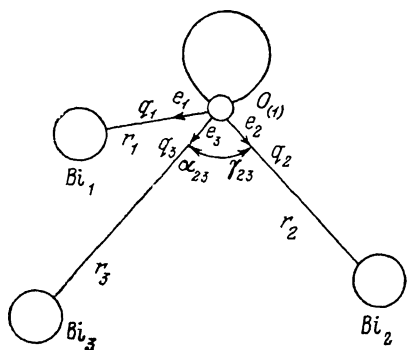


Рис. 1. Схема несимметричной пирамидальной структуры $O_{(1)}Bi_3$.

расчетов. Это силовые постоянные растяжения связей $F_1(q_1), F_2(q_2), F_3(q_3)$, угловые силовые постоянные $F_4(\gamma_{23}), F_5(\gamma_{13}), F_6(\gamma_{12})$ и силовые постоянные взаимодействия колебательных координат растяжения связей $F_7(q_1, q_2), F_8(q_1, q_3), F_9(q_2, q_3)$. Остальные силовые постоянные были приняты равными нулю ввиду их малости и, следовательно, слабого влияния на частоты колебаний атомов. Силовые постоянные изменения углов также невелики и, как правило, не превышают 10 % от величины силовых постоянных растяжения связей, которые образовали рассматриваемые углы.

Далее, как обычно, матрицы U и T перемножались и находились собственные значения получившейся динамической матрицы, квадратные корни которых являлись искомыми частотами нормальных колебаний в $см^{-1}$. Все расчеты выполнялись на вычислительной машине М-6000 с использованием языков «Бэйсик» и «Фортран».

Таблица 2

Расстояния между атомами (Å) и углы между валентными связями ($^{\circ}$) в несимметричной структуре $O_{(1)}Bi_3$

	BSO	BGO	ВТО
r_1	2.063	2.069	2.073
r_2	2.222	2.227	2.231
r_3	2.622	2.616	2.611
α_{12}	119.72	119.65	119.59
α_{13}	109.06	109.51	109.86
α_{23}	99.42	99.35	99.28

Силовые постоянные растяжения связей, полученные в процессе вычисления частот, приведены в табл. 3. Рассчитанные и полученные экспериментально частоты валентных колебаний структуры $O_{(1)}Bi_3$ приведены в табл. 4.

Угловые силовые постоянные варьировались в пределах от 4500 дн/см до 9000 дн/см. При этом частоты деформационных колебаний пирамиды $O_{(1)}Bi_3$ попадали в диапазон частот от 40 $см^{-1}$ до 55 $см^{-1}$. В спектрах КРС BSO, BGO и ВТО в этом диапазоне частот при комнатной температуре наблюдается широкая линия небольшой интенсивности, которая при понижении температуры распадается на четыре линии в BSO и BGO и на три линии в ВТО. Не исключено, что в этом диапазоне частот в действительности находится большее количество линий, которые не удается разрешить даже при температуре 10 К. Об этом говорит тот факт, что частоты некоторых деформационных колебаний структуры $Me(O_{(3)}Bi_3)_4$ также попадают в этот диапазон частот при сравнимых силовых постоянных

изменения валентных углов. Но, возможно, что некоторые деформационные линии настолько слабы, что их нельзя обнаружить с помощью имеющейся аппаратуры.

Все это говорит о том, что с частотами деформационных колебаний пока далеко не все ясно. Нет возможности на данном этапе расчетов достаточно точно определить силовые постоянные изменения валентных углов, в частности, потому, что на частоты деформационных колебаний оказывает влияние большое количество небольших силовых постоянных, которые на частоты валентных колебаний не оказывают заметного воздействия.

Таблица 3

Силовые постоянные растяжения валентных связей структуры $O_{(1)}Bi_3$ (дн/см)

	BSO	BGO	BTO
F_1	215600	212100	212100
F_2	128400	126700	123100
F_3	67160	60090	53610

Силовые постоянные F_7 , F_8 и F_9 были взяты одинаковыми для всех трех веществ и составляли соответственно 17 670, 8836 и 29 450 дн/см.

По данным табл. 2 и 3 была построена кривая зависимости силовой постоянной растяжения связи $Bi-O$ от расстояния между атомами кислорода и висмута (рис. 2). Из рисунка видно, что при росте расстояния между атомами кривая начинает расщепляться на три ветви соответственно для BSO, BGO и BTO. Объяснить это можно тем, что в ряду BSO, BGO, BTO постоянная элементарной ячейки растет, а количество атомов в ней остается неизменным.

Таблица 4

Расчитанные и полученные экспериментально частоты ($см^{-1}$) валентных колебаний структуры $O_{(1)}Bi_3$

	BSO		BGO		BTO	
	$\nu_{\text{эсп.}}$	$\nu_{\text{расч.}}$	$\nu_{\text{эсп.}}$	$\nu_{\text{расч.}}$	$\nu_{\text{эсп.}}$	$\nu_{\text{расч.}}$
ν_{q_1}	544.8	545.3	542.1	541.7	541.5	540.8
ν_{q_2}	330.3	330.2	325.8	325.6	320.5	320.3
ν_{q_3}	281.3	281.6	272.2	272.5	263.2	263.5

Примечание. Определенные экспериментально частоты взяты из работы [17].

К увеличению объема элементарной ячейки в ряду BSO, BGO, BTO приводит увеличение радиуса атомов Ge и Ti по сравнению с радиусом атома Si. Но объем элементарной ячейки в ряду BSO, BGO, BTO увеличивается намного больше, чем объем атома в ряду Si, Ge, Ti. Это легко продемонстрировать с помощью элементарных расчетов. Приблизительно радиусы атомов Si, Ge и Ti в этих соединениях можно определить путем вычитания радиуса атома кислорода $O_{(3)}$ из длины связи $Me-O_{(3)}$, которая составляет соответственно для BSO, BGO и BTO 1.647 Å, 1.759 Å и 1.846 Å. Используя полученные таким образом значения радиусов атомов Si, Ge, Ti и их значения из работы [7], находим, что максимальная возможная разница в объемах атомов Si и Ge составляет 1.31 Å^3 , а разница в объемах атомов Ge и Ti равна 1.23 Å^3 . Прирост же объемов элементарных ячеек BGO и BTO по сравнению с объемом элементарной ячейки BSO составляет соответственно 12.63 Å^3 и 22.42 Å^3 , что существенно больше прироста

объемов атомов Ge и Ti, с учетом того, что в элементарной ячейке их содержится по два. Следовательно, увеличивается объем, приходящийся на один атом, и пара валентных электронов, осуществляющая связь Bi—O, особенно при увеличении длины этой связи, имеет возможность занять больший объем и тем самым уменьшить плотность вероятности своего нахождения вблизи линии связи, что приводит к уменьшению энергии связи и силовой постоянной растяжения связи.

В дальнейшем при расчете частот нормальных колебаний других групп атомов силовые постоянные растяжения связей Bi—O определялись с помощью рис. 2.

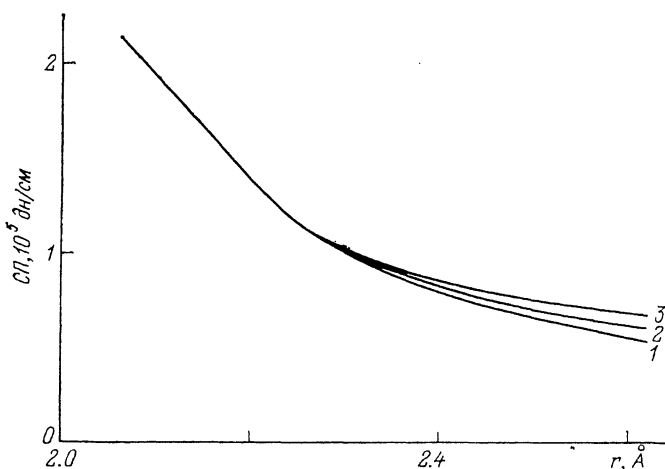


Рис. 2. График зависимости силовой постоянной растяжения связи Bi—O от ее длины.
1 — Bi₁₂TiO₂₀, 2 — Bi₁₂CeO₂₀, 3 — Bi₁₂SiO₆.

Здесь же следует отметить, что с помощью валентных связей O₍₁₎—Bi₂ и O₍₁₎—Bi₃ (рис. 1) осуществляется связь примитивных ячеек друг с другом, т. е. каждый из двенадцати атомов кислорода типа O₍₁₎, содержащихся в примитивной ячейке, связан ионно-ковалентными связями с двумя атомами висмута из двух соседних примитивных ячеек. На этом моменте в работе [3] не было акцентировано внимание.

2. Расчет частот нормальных колебаний правильной пирамидальной структуры O₍₂₎Bi₃

Структура O₍₂₎Bi₃ изображена на рис. 3. Как уже отмечалось в работе [3], ее характерной особенностью является наличие у атома кислорода неподеленной орбитали. Именно благодаря наличию этой орбитали данная структура является пирамидой. В противном случае она оказалась бы плоской, т. е. атом кислорода O₍₂₎ разместился бы в центре правильного треугольника Bi₃.

При проведении расчетов частот внутренних колебаний этой пирамиды было решено учесть влияние на них неподеленной орбитали атома кислорода. Для облегчения решения поставленной задачи были рассмотрены колебания молекулярных структур типа ZXY₃ (например, BгСН₃, СlСН₃, SPF₃, ОРСl₃ и др.). Это позволило использовать математический аппарат, разработанный для изучения колебаний молекул данного типа, и в то же время в конце расчета ничто не мешает исключить из рассмотрения колебания, связанные с атомом Z.

Структура ZXY₃ имеет 9 внутренних колебательных степеней свободы. Но благодаря симметрии (точечная группа C_{3v}) из этих 9 колебаний обра-

здается 3 полносимметричных A_1 -колебания и три дважды вырожденных E -колебания [11, 18].

Исходные матрицы кинетической и потенциальной энергии для структуры ZXY_3 имеют размер 10×10 по числу колебательных координат ($Q+3q+3\beta+3\alpha$), где Q — колебательная координата атома Z . Но одна угловая координата является «лишней» и устраняется в процессе расчета. Здесь, для простоты, угловые колебательные координаты обозначаются так же, как и сами углы. С помощью координат симметрии [18] каждую из этих матриц можно разбить на две матрицы размером 3×3 соответственно для полносимметричных и дважды вырожденных колебаний.

В работе [18] приводятся в общем виде и результирующие матричные элементы матриц кинетической и потенциальной энергии для A_1 - и E -колебаний, но в выражениях для матричных элементов матриц кинетической энергии имеется много опечаток. Поэтому эти матричные элементы в данной работе были получены независимо от работы [18].

Частоты полносимметричных колебаний группы атомов $O_{(2)}Vi_3$ не зависят от массы атома Z и от расстояния до него, но сохраняется зависимость от величины угла β и нескольких силовых постоянных, связанных с наличием неподеленной орбитали.

Матричные элементы матрицы кинетической энергии для дважды вырожденных колебаний структуры $O_{(2)}Vi_3$ зависят от массы атома Z и от расстояния между этим атомом и атомом кислорода. Но, если рассчитывать частоты E -колебаний для структуры $O_{(2)}Vi_3$, считая массу атома Z равной массе двух электронов и расстояние от атома Z до атома кислорода равным 1 \AA , то можно обнаружить, что частоты E -колебаний структуры $O_{(2)}Vi_3$ с учетом наличия неподеленной орбитали и без ее учета будут отличаться не более чем на 1 см^{-1} . Поэтому расчет частот E -колебаний правильной пирамиды $O_{(2)}Vi_3$ проводился без учета наличия неподеленной орбитали.

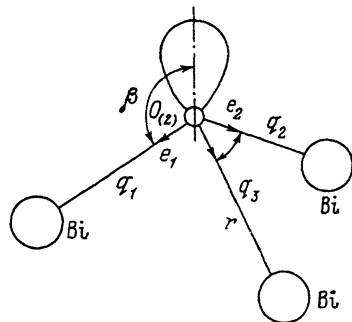


Рис. 3. Схема симметричной пирамидальной структуры $O_{(2)}Vi_3$.

Таблица 5

Длины связей (Å) и углы между связями (α, β) ($^\circ$) в правильной пирамиде $O_{(2)}Vi_3$

	BSO	BGO	BTO
$O_{(2)}-Vi$	2.201	2.216	2.229
α	116.044	115.978	115.939
β	101.628	101.728	101.786

Так же как и в предыдущем случае, по результатам рентгеноструктурного анализа были определены геометрические параметры структуры $O_{(2)}Vi_3$ в BSO, BGO и BTO (табл. 5). С их помощью были получены в численном виде матричные элементы матриц кинетической энергии.

При расчете частот нормальных колебаний структуры $O_{(2)}Vi_3$ с учетом неподеленной орбитали были вычислены следующие силовые постоянные: F_1 — силовая постоянная (СП) растяжения связи $O_{(2)}-Vi$ (определена из графика на рис. 2), F_2 — СП изменения угла α , F_3 — СП изменения угла β , F_4 — СП взаимодействия координат (BK) растяжения связей $O_{(2)}-Vi$, F_5 — СП BK q_1, α_{12} , F_6 — СП BK q_1, α_{23}

F_7 — СП. ВК q_1, β_1
 F_8 — СП ВК q_1, β_2 .

Найденные значения этих силовых постоянных приведены в табл. 6. Остальные силовые постоянные были взяты равными нулю.

Рассчитанные и определенные экспериментально частоты нормальных колебаний правильной пирамиды $O_{(2)}Vi_3$ приведены в табл. 7.

Таблица 6
 Силовые постоянные правильной пирамиды $O_{(2)}Vi_3$
 (дин/см)

	BSO	BGO	ВТО
F_1	128400	126600	123100
F_2	12370	12370	12370
F_3	17670	17670	17670
F_4	11780	11780	11780
F_5	5890	5890	5890
F_6	1767	1767	1767
F_7	-17670	-17670	-17670
F_8	-8836	-8836	-8836

Из этой таблицы видно, что в случае частот дважды вырожденных нормальных колебаний пирамиды $O_{(2)}Vi_3$ наблюдается хорошее согласие между рассчитанными частотами и полученными экспериментально. Такое согласие вполне подтверждает предположение о наличии в силленитах симметричной пирамидальной структуры $O_{(2)}Vi_3$. В то же время при расчете частот полносимметричных нормальных колебаний пирамиды $O_{(2)}Vi_3$ не удалось добиться хорошего согласия величин рассчитанных частот

Таблица 7

Рассчитанные и полученные экспериментально частоты ($см^{-1}$) нормальных колебаний правильной пирамиды $O_{(2)}Vi_3$

	BSO		BGO		ВТО	
	$\nu_{\text{эсп.}}$	$\nu_{\text{расч.}}$	$\nu_{\text{эсп.}}$	$\nu_{\text{расч.}}$	$\nu_{\text{эсп.}}$	$\nu_{\text{расч.}}$
$\nu_g(A)$	170.1	185.1	169.2	184.9	168.3	184.2
$\nu_a(A)$	148.1	107.7	147.4	106.8	147.5	104.6
$\nu_g(E)$	463.1	462.7	457.9	459.4	452.2	453.0
$\nu_a(E)$	67.5	67.4	66.9	67.3	67.0	67.1

Примечание. Определенные экспериментально частоты взяты из работы [17].

с величинами частот, определенными экспериментально, при вариации величин силовых постоянных в разумных пределах (силовая постоянная растяжения связи $Vi-O_{(2)}$ не варьировалась). Этот факт может быть связан с влиянием неподеленной орбитали атома кислорода несколько по иным законам, чем те, которые были использованы. Но возможно, что в районе $100 см^{-1}$ имеется линия A -симметрии малой интенсивности, в связи с чем она не смогла быть обнаружена среди более интенсивных линий F -симметрии.

Авторы выражают благодарность Б. П. Берковскому за полезные обсуждения некоторых деталей расчетов.

Список литературы

- [1] Huignard J. P., Micheron F. // Appl. Phys. Lett. 1976. V. 29. N 12. P. 591—593.
 [2] Клячко А. Т., Котляр П. Е., Нежевенко Е. С. и др. // Автометрия. 1976. № 4. С. 34—43.

- [3] Бабонас Г. А., Жогова Е. А., Зарецкий Ю. Г. и др. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 6. С. 1612—1618.
- [4] Abrahams S. C., Bernstein J. L., Svensson C. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. N 2. P. 788—792.
- [5] Svensson C., Abrahams S. C., Bernstein J. L. // Acta Cryst. 1979. V. B35. Pt. 11. P. 2687—2690.
- [6] Efendiev Sh. M., Kulieva T. Z., Lomonov V. A. et al. // Phys. Stat. sol. (a). 1982. V. 74. N 1. P. K17—K21.
- [7] Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976. 568 с.
- [8] Ballman A. A., Brown H., Tien P. K., Martin R. J. // J. Cryst. Growth. 1973. V. 20. N 3. P. 251—255.
- [9] Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов В. И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
- [10] Вильсон Е., Дешюс Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: ИЛ, 1960. 358 с.
- [11] Маянц Л. С. Теория и расчет колебаний молекул. М.: Наука, 1960. 528 с.
- [12] Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
- [13] Накамото К. Инфракрасные спектры многоатомных молекул. М.: Мир, 1966. 412 с.
- [14] Gordy W. // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. N 5. P. 305—320.
- [15] Бабонас Г. А., Зарецкий Ю. Г., Курбатов Г. А., Уханов Ю. И. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 626—628.
- [16] Зарецкий Ю. Г., Курбатов Г. А., Прокофьев В. В. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 596—598.
- [17] Зарецкий Ю. Г., Курбатов Г. А., Прокофьев В. В. и др. // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 54. № 3. С. 569—571.
- [18] Ziomek J. S., Piotrowski E. A. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. N 4. P. 1087—1093.

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

Поступило в Редакцию
2 октября 1990 г.