

09,12

ИК-спектроскопия нанокристаллов кварца, образовавшихся при интенсивном дроблении гетерогенного материала (гранита)

© В.И. Веттегрень¹, Р.И. Мамалимов¹, Г.А. Соболев², С.М. Киреев²,
Ю.А. Морозов², А.И. Смутьская²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН,
Москва, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 16 мая 2011 г.)

По ИК-спектрам отражения рассчитаны спектры мнимой части $\epsilon''(\nu)$ диэлектрической постоянной монокристаллов кварца и гетерогенного материала — псевдотахилита, образовавшегося при интенсивном дроблении гранита в зоне сейсмогенного разлома земной коры. Обнаружено, что в спектре $\epsilon''(\nu)$ псевдотахилита все интенсивные полосы соответствуют колебаниям кристаллической решетки в нанокристаллах кварца. Полосы асимметрично уширены под влиянием диэлектрического и фононного конфинментов. Анализ уширения позволил оценить линейные размеры нанокристаллов кварца. Они составили ~ 70 нм. Частота колебаний кристаллической решетки нанокристаллов выше, чем макрокристалла, что вызвано ее сжатием. Внутренние напряжения, которые могли бы вызвать наблюдаемое изменение частоты, составляют ~ 200 МПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-05-00505-а).

1. Введение

В природе в очагах землетрясений часто возникают условия, вызывающие дробление земных пород до наноразмеров. Для обнаружения нанокристаллов в земных породах ранее нами был использован метод рамановской спектроскопии [1–4]. Было установлено, что анализ формы и положения полос в рамановских спектрах позволяет обнаружить нанокристаллы в образцах земных пород, оценить их размеры и деформацию кристаллической решетки.

Однако использование для этой цели рамановских спектров часто затруднено по двум основным причинам. Во-первых, материалы земной коры часто содержат минералы, которые люминесцируют под влиянием лазерного излучения, используемого для возбуждения рамановских спектров. Интенсивность фотолюминесценции по крайней мере на порядок выше, чем рамановских спектров. Во-вторых, сказывается шероховатость поверхности образцов, которая иногда вызывает столь сильное рэлеевское рассеяние света, что делает невозможным получение их рамановского спектра.

В настоящей работе для определения размеров нанокристаллов в земных породах использован метод ИК-спектроскопии, который лишен этих недостатков. Так, в ИК-области спектра материалы земной коры, как правило, не люминесцируют. Длина волны ИК-излучения на порядок больше, чем в видимой области спектра, и рэлеевское рассеяние значительно меньше.

2. Объект и метод исследования

Исследованные образцы выпилены из монокристаллов кварца и псевдотахилита — материала, образовавшегося при интенсивном размоле гранита в зоне разлома земной коры в очагах землетрясений Северного Тянь-Шаня [4–8]. Они представляли собой пластинки размером $\sim 3 \times 20 \times 20$ мм. ИК-спектры отражения в неполяризованном свете записывались на Фурье-спектрометре IR-21 „Prestige“ с разрешением 1 cm^{-1} . Угол падения луча на образец составлял 10° . При измерениях спектров монокристалла кварца направление ИК-луча составляло 45° к главной оптической оси.

3. Спектры диэлектрических потерь поверхностного слоя кварца и псевдотахилита

На рис. 1 показаны спектры отражения монокристалла кварца и псевдотахилита. Остановимся сначала на рассмотрении спектров кварца. До последнего времени исследователи [9–11] использовали спектры отражения этого минерала для расчета частотных зависимостей показателей поглощения $k(\nu)$ и преломления $n(\nu)$. Поскольку показатель поглощения k наиболее интенсивных полос в спектре кварца больше единицы, полосы имели несимметричный вид. Это затрудняет анализ их формы и определение размеров кристаллитов (см. далее). Поэтому мы отказались от расчетов показателей поглощения

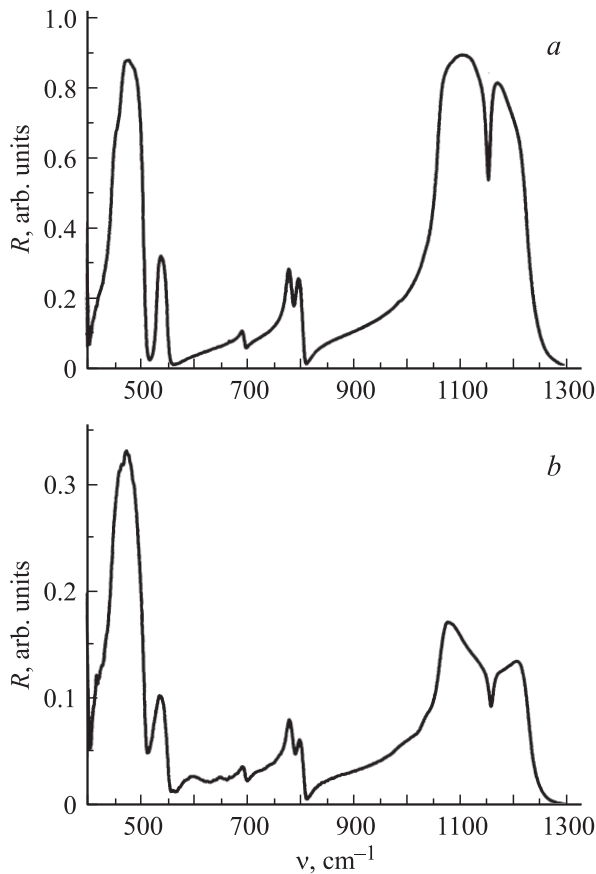


Рис. 1. Спектры отражения монокристалла кварца (а) и псевдотахилита (b).

и преломления и вместо них рассчитали частотные зависимости действительной $\varepsilon'(\nu)$ и мнимой $\varepsilon''(\nu)$ частей диэлектрической проницаемости. Предварительные расчеты показали, что в отдельности оба упомянутых выше метода — Крамерса–Кронига и дисперсионный анализ — не позволяют найти с достаточной точностью зависимость $\varepsilon''(\nu)$. Поэтому были использованы способ, объединяющий оба эти метода [12], и программа расчетов Refit [13].

Спектры мнимой части $\varepsilon''(\nu)$ диэлектрической проницаемости кварца и псевдотахилита приведены на рис. 2. Их сравнение показало, что частоты максимумов всех интенсивных полос в спектре псевдотахилита близки к частотам колебаний кристаллической решетки кварца, т. е. этот материал состоит в основном из кварца.

Полосы в спектре монокристалла кварца имеют дисперсионную форму

$$\varepsilon''(\nu) = \frac{\varepsilon_0'' \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2},$$

где ε_0'' — мнимая часть диэлектрической проницаемости в максимуме полосы, а Γ — ширина полосы (на половине ε_0''). Механизм, приводящий к дисперсионной форме полос, был предложен в работах [14,15] и в

настоящее время общепринят [16]. Он связан с нелинейностью сил межатомного взаимодействия, которая вызывает обмен энергией между различными модами колебаний кристаллической решетки и биения их амплитуды. По этой причине „время жизни“ τ фонана составляет $\sim 10^3$ периодов колебаний. За это время фононы успевают пробежать расстояние $\Lambda = v_p \tau \approx 10\text{--}100$ nm (v_p — скорость пробега фононов). В результате взаимодействия света с колебанием с переменной амплитудой в спектре $\varepsilon''(\nu)$ появляется полоса, имеющая дисперсионную форму и ширину $\Gamma = 1/(S\tau)$, где S — скорость света.

Амплитуда электрического вектора света, падающего на поверхность поглощающего образца, затухает экспоненциально от поверхности вглубь. Эффективная глубина d_{eff} , на которой она уменьшается в $e \approx 2.7$ раза (e — основание натуральных логарифмов), а интенсивность света — в $e^2 \approx 8$ раз, может быть вычислена по формуле [17]

$$d_{\text{eff}} \approx \frac{1}{4\pi\nu k}.$$

В исследованной области частот ($400\text{--}1200$ cm^{-1}) глубина d_{eff} изменяется от ~ 1 μm (в окрестности сильных полос ~ 450 и 1080 cm^{-1}) до 18 μm (вне полос ~ 410 cm^{-1}). В окрестности полосы 695 cm^{-1} , форма

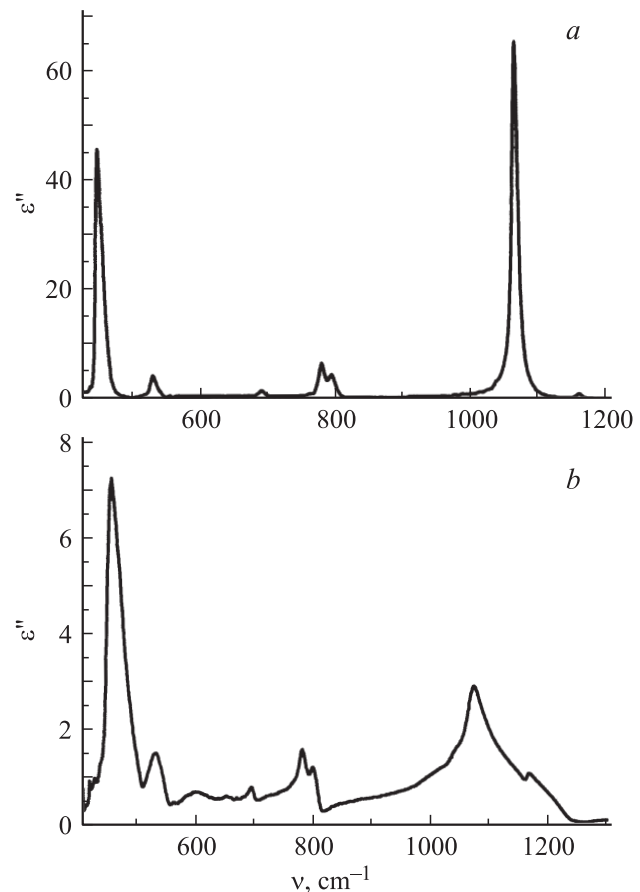


Рис. 2. Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости кварца (а) и псевдотахилита (b).

которой была использована для определения размеров нанокристаллов кварца, она составляет $\sim 6 \mu\text{m}$.

В спектре $\varepsilon''(\nu)$ псевдотахилита форма полос существенно отличается от дисперсионной (рис. 2). Изменения формы полос вызваны тем, что линейные размеры L кристаллов кварца в псевдотахилите меньше 0.1λ , где λ — длина волны ИК-излучения. Поскольку кристаллы кварца имеют большую поляризуемость, форма полос в спектрах изменяется под действием двух типов конфайнментов — диэлектрического и фононного.

Диэлектрический конфайнмент вызван поляризацией кристаллов в поле световой волны [11,18–22]. По этой причине на каждый из кристаллов действует локальное поле, представляющее собой сумму двух полей: внешнего — световой волны — и внутреннего, вызванного поляризацией находящихся рядом кристаллов. В окрестности максимумов интенсивных ($k > 0.1$) полос поглощения внутренние поля испытывают значительные изменения при вариации частоты. Это приводит к асимметрии полос со стороны высокочастотного крыла (на рис. 2 полосы с максимумами ~ 460 и 1070 cm^{-1}). Изменение формы полосы, вызванное этим видом конфайнмента, зависит от показателя поглощения и формы кристаллов, но в первом приближении не зависит от их размеров. Тем не менее условие $L < 0.1\lambda$ позволяет оценить верхнюю границу размера кристаллитов в псевдотахилите, используя лишь значение частоты интенсивной полосы. Так, частота полосы 1170 cm^{-1} соответствует длине волны ИК-излучения $\lambda = 1/\nu_m \approx 9.3 \mu\text{m}$. Из условия $L < 0.1\lambda$ следует, что наибольший размер кристаллита составляет менее $\sim 0.9 \mu\text{m}$.

4. Определение размеров нанокристаллов кварца в псевдотахилите и внутренних напряжений в них

Изменение формы полос из-за диэлектрического конфайнмента зависит от показателя поглощения и резко уменьшается при уменьшении его величины. Когда показатель поглощения $k \leq 0.1$, изменениями формы полосы из-за этого вида конфайнмента можно пренебречь [18]. В спектре кварца указанному условию удовлетворяет полоса 695 cm^{-1} ($k \approx 0.08$). Ее форма изменяется только под влиянием фононного конфайнмента. Этот вид конфайнмента проявляется, когда длина пробега Λ фононов близка к размерам кристаллитов: $L \approx \Lambda$. При выполнении этого условия фононы рассеиваются на границах кристаллитов, что вызывает нарушение правил отбора по импульсу: $|q_0| = 0$, где $|q_0|$ — абсолютная величина волнового вектора фонона. В результате в спектре начинаются проявляться колебания, для которых $|q_0| > 0$, и полоса становится асимметричной [23–26]. В случае кварца этот вид конфайнмента проявляется в уширении полосы 695 cm^{-1} со стороны низких частот (рис. 3).

Как и в случае диэлектрического конфайнмента, наблюдение асимметрии позволяет оценить верхнюю

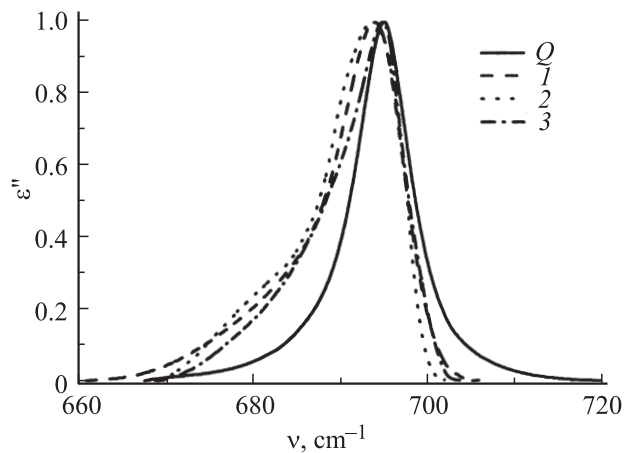


Рис. 3. Полоса 695 cm^{-1} в спектре кварца (Q) и псевдотахилита. Номера кривых соответствуют номерам образцов псевдотахилита. Для наглядности принято, что интенсивность в максимуме имеет одно и то же значение.

границу размера кристаллов, не проводя сложных вычислений. Предположим, что скорость пробега фононов v_p с частотой 695 cm^{-1} равна скорости звука v_s (в действительности $v_p < v_s$). Скорость звука вдоль главной оптической оси $v_s \approx 5.9 \text{ km/s}$ [27]. Время жизни фонона 695 cm^{-1} $\tau(695) = 1/(S\Gamma) \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. Отсюда получаем $\Lambda(695) = v_p \tau \approx 240 \text{ nm}$. Поскольку $v_p < v_s$, в действительности размер кристаллита меньше 240 nm .

Более точно можно оценить размеры кристаллитов, если использовать теорию фононного конфайнмента. В этом случае приближенное выражение формы полосы имеет вид [23–26]

$$I(\nu) \cong \int \frac{|C(0, q)|^2 d^3 q}{(\nu - \nu(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (1)$$

где $\nu(q)$ — дисперсия, $C(q_0, q)$ — коэффициент Фурье волновой функции $\Psi(q_0, \mathbf{r})$,

$$C(q_0, q) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Psi(q_0, \mathbf{r}) \exp(-iq_0 \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}, \quad (2)$$

\mathbf{r} — вектор, величина которого равна расстоянию от точки, в которой амплитуда колебаний имеет наибольшее значение.

Форма нанокристаллов кварца в псевдотахилите неизвестна. Исследования, выполненные в [28], показывают, что зерна кварца с линейными размерами $\sim 100 \mu\text{m}$ часто имеют форму плоских пластин. С другой стороны, электронно-микроскопические снимки, приведенные в работе [29], показывают, что они имеют вид шара.

В последнем случае [23–26]

$$|C(0, q)|^2 = \exp\left(-\frac{q^2 d^2}{16\pi^2}\right), \quad (3)$$

где d — диаметр нанокристалла.

Если нанокристаллы имеют вид пластины толщиной d , то [23–26]

$$|C(0, q)|^2 = \exp\left(-\frac{q^2 d^2}{16\pi^2}\right) \left|1 - \operatorname{erf}\left(\frac{iqd}{\sqrt{32\pi}}\right)\right|. \quad (4)$$

Для колебания 695 см^{-1} был принят вид зависимости частоты от волнового вектора фонона, полученный линейной аппроксимацией дисперсионной кривой, найденной из данных по неупругому рассеянию нейтронов в работе [30],

$$\nu(q) \approx \nu_0 - 3baq, \quad (5)$$

где ν_0 — частота максимума полосы, a — среднее межатомное расстояние (для кварца $a \approx 0.5 \text{ нм}$) [31].

Используя выражения (1)–(5), мы подбирали значения ν_0 и d , которые наилучшим образом описывают форму полос. Оцененные таким путем размеры нанокристаллов кварца составляют $\sim 50 \text{ нм}$ для кристаллов в виде шаров и 80 нм для кристаллов в виде пластинок.

Оказалось, что значения частоты колебаний нанокристаллов ν_0 в исследованных образцах на $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ выше значений частоты колебаний монокристалла макроскопических размеров. Это означает, что кристаллическая ячейка в нанокристаллах сжата. Известно [16], что смещение $\Delta\nu$ частоты колебаний связано с величиной гидростатического давления следующим образом:

$$\Delta\nu = \alpha\sigma. \quad (6)$$

Из литературы известно, что для колебаний с частотой 695 см^{-1} кристаллической решетки кварца $\alpha = 8 (\text{см} \cdot \text{ГПа})^{-1}$ [32]. Это позволило рассчитать эффективные напряжения $\sigma_{\text{эф}} \approx \Delta\nu/\alpha \approx 250 \text{ МПа}$.

Остановимся на погрешностях определения размеров и эффективных напряжений. Способ определения величины погрешности расчета диэлектрической постоянной из спектров отражения методом Крамерса–Кронига был выполнен в [33]. Следуя этой работе, мы нашли, что погрешность определения размеров нанокристаллов кварца и внутренних напряжений в них составляет ~ 20 – 25% . Это означает, что различие размеров нанокристаллов в предположении, что они имеют вид шаров или пластинок, едва выходит за пределы погрешности. Следует заключить, что независимо от вида нанокристаллов их линейные размеры составляют $\sim 70 \text{ нм}$.

Ранее нами с использованием рамановской спектроскопии в этих же образцах псевдотахилита были определены размеры нанокристаллов кварца и оценены внутренние напряжения в них [4]. Размеры составили ~ 17 – 25 нм , а напряжения изменялись от $\sim 300 \text{ МПа}$ при растяжении до $\sim 480 \text{ МПа}$ при сжатии.

Различие результатов, полученных с использованием двух методов спектроскопии, может быть объяснено следующим образом. Диаметр луча лазера, который был использован для получения рамановских спектров, составляет $\sim 30 \mu\text{м}$, а ИК-излучения в ИК-Фурье-спектрометре — $\sim 2 \text{ см}$. Это означает, что при исследованиях с

использованием ИК-спектроскопии размеры кристаллов и внутренних напряжений в них усредняются по значительно большей (в $\sim 10^5$ раз) площади поверхности, чем в рамановских спектрах. В свою очередь метод рамановской спектроскопии позволяет определить напряжения и размеры в локальных областях на поверхности породы.

5. Заключение

На основе ИК-спектров отражения рассчитаны спектры диэлектрических потерь кварца и псевдотахилита — гетерогенного твердого тела, образовавшегося при размоле гранита в зоне сейсмогенного разлома в Северном Тянь-Шане. Для определения размеров нанокристаллов кварца в псевдотахилите выбрана полоса 695 см^{-1} , показатель поглощения которой меньше 0.1. Это позволило пренебречь изменением ее формы за счет диэлектрического конфайнмента. Обнаружено, что эта полоса асимметрично уширена со стороны низких частот из-за фоновонного конфайнмента. Используя выражения для асимметричного уширения полос, вызванного этим видом конфайнмента, мы рассчитали размеры нанокристаллов кварца. Они оказались равными $\sim 70 \text{ нм}$. Частота колебаний кристаллической решетки в нанокристаллах кварца на $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ выше, чем в кристалле кварца макроскопических размеров, из-за сжатия кристаллической решетки. Внутренние напряжения, которые могли бы вызвать такое увеличение частоты, составляют $\sim 250 \text{ МПа}$.

Список литературы

- [1] Г.А. Соболев, В.И. Веттегрень, С.М. Киреевкова, В.Б. Кулик, Ю.А. Морозов, А.И. Смутьская. *Физика Земли* 6, 7 (2007).
- [2] Г.А. Соболев, В.И. Веттегрень, С.М. Киреевкова, В.Б. Кулик, Ю.А. Морозов, А.И. Смутьская. *Геофиз. журн.* 29, 10 (2007).
- [3] Г.А. Соболев, С.М. Киреевкова, Ю.А. Морозов, А.И. Смутьская, В.А. Цельмович, В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик, В.А. Пикулин. *Физика Земли* 9, 3 (2009).
- [4] Г.А. Соболев, Ю.С. Геншафт, С.М. Киреевкова, Ю.А. Морозов, А.И. Смутьская, В.Б. Веттегрень, В.Б. Кулик. *Физика Земли* 6, 3 (2011).
- [5] О.К. Чедия. *Морфоструктуры и новейший тектогенез Тянь-Шаня*. Илим, Фрунзе (1986). 314 с.
- [6] Б.М. Богачкин, А.М. Корженков, Э. Мамыров, Ю.В. Нечаев, М. Омуралиев, А.Э. Петросян, К.Г. Плетнев, Е.А. Рогожин, Т.А. Чаримов. *Физика Земли* 11, 3 (1997).
- [7] Ю.А. Морозов. В сб.: *Механизмы структурообразования в литосфере и сейсмичность*. ИФЗ АН СССР, М. (1991). С. 179.
- [8] Ю.А. Морозов. *Геотектоника* 6, 3 (2002).
- [9] W.G. Spitzer, D.A. Kleinman. *Phys. Rev.* 121, 1324 (1961).
- [10] J. Etchepare, M. Merian, P. Kaplan. *J. Chem. Phys.* 60, 1873 (1974).
- [11] M. Ocafia, V. Fornes, J.V. Garcia-Ramos, C.J. Serna. *Chem. Minerals* 14, 527 (1987).

- [12] A.V. Kuzmenko. Rev. Sci. Instr. **76**, 083108-1 (2005).
- [13] A.V. Kuzmenko. <http://optics.unige.ch/alexey/reffit.html> (2004).
- [14] Р.Ф. Валлис, И.П. Ипатов, А.А. Марадудин. ФТТ **8**, 1964 (1966).
- [15] I.P. Ipatova, A.A. Maradudin, R.F. Wallis. Phys. Rev. **155**, 882 (1967).
- [16] O. Madelung. Festkörpertheorie. Springer-Verlag, Berlin (1972). 418 s.
- [17] Г.С. Ландсберг. Оптика. ФИЗМАТЛИТ, М. (2003). 848 с.
- [18] Н.Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд-во ЛГУ, Л. (1972). 265 с.
- [19] В.С. Либов. ЖФХ **54**, 817 (1980).
- [20] I.I. Shaganov, T.S. Perova, V.A. Melnikov, S.A. Dyakov, K. Berwick. J. Phys. Chem. C **114**, 16 071 (2010).
- [21] L. Genzel, T.P. Martin. Phys. Status Solidi B **51**, 91 (1972).
- [22] S. Hayashi, N. Nakamori, H. Kanamori. J. Phys. Soc. Jpn. **46**, 176 (1979).
- [23] K.K. Tiong, P.M. Amirtharaj, F.H. Pollak, D.E. Aspness. Appl. Phys. Lett. **44**, 122 (1984).
- [24] H. Shen, F.H. Pollak. Appl. Phys. Lett. **45**, 692 (1984).
- [25] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. Solid State Commun. **39**, 625 (1981).
- [26] I.H. Cambell, P.V. Faucher. Solid State Commun. **58**, 739 (1986).
- [27] А.Г. Луданов, А.А. Фотченков, Л.А. Яковлев. Акуст. журн. **22**, 612 (1976).
- [28] D. Kinsley, I. Smalley. Science **180**, 1277 (1973).
- [29] J. Hlavay, K. Jonas, S. Elek, J. Inczedy. Clays Clay Miner. **26**, 139 (1978).
- [30] D. Strauch, B. Dorner. J. Phys.: Cond. Matter **5**, 6149 (1993).
- [31] L. Levien, C.T. Prewitt, D. Weidner. J. Am. Mineral. **65**, 920 (1980).
- [32] K. De Boer, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, G.W. Watston, S.C. Parker. Phys. Rev. B **54**, 826 (1996).
- [33] D.W. Johnson. J. Phys. A: Math. Gen. **8**, 490 (1975).