

УДК 535.876.22

© 1992

## СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОДНОМЕРНОЙ ЦЕПИ АТОМОВ СЕЛЕНА В КАНАЛЕ КАНКРИНИТА

*В. Н. Богомолов, А. Н. Ефимов, М. С. Иванова, В. В. Поборчий,  
С. Г. Романов, Ю. И. Смолин, Ю. Ф. Шепелев*

В кристаллы канкринита, обладающие системой параллельных каналов, введен селен. Проведены рентгенодифракционные и оптические исследования получившихся образцов. Показано, что атомы селена в канале канкринита формируют линейную цепочку. По спектрам комбинационного рассеяния обнаружены зависящие от температуры структурные превращения в такой цепочке.

Серия работ, выполненных в ФТИ им. А. Ф. Иоффе в начале 80-х годов, была посвящена получению ультрадисперсного (УД) селена в порах различных цеолитов и изучению его свойств [1-4]. Были получены интересные объекты: одномерные спиралеобразные цепи селена в каналах морденита (М), изолированные кластеры в полостях цеолита А, связанные кластеры (разупорядоченные цепи) в полостях цеолита Х. В дальнейшем исследования на цеолитах, содержащих селен, были развиты в ряде других научных центров [5-8]. Все полученные данные свидетельствуют о том, что локальная структура УД селена (расстояние между ближайшими атомами, величины валентных и двугранных углов) близка к локальной структуре известных модификаций селена: спиральных цепей, кольцевых молекул  $Se_8$  [9].

В настоящей работе реализована принципиально новая структура из атомов Se, не имеющая аналогов среди известных модификаций селена в свободных молекулах или соединениях.

В качестве матрицы был выбран гидроканкринит — каркасный алюмосиликат, обладающий системой параллельных каналов, образованных 12-членными кольцами из  $(Si,Al)O_4$ -тетраэдров [10]. Использовались кристаллы, синтезированные в ИКАН, Москва. Форма кристаллов — вытянутая гексагональная призма, размер — от 10 мкм × 50 мкм до 1000 мкм × 3000 мкм. Введение селена в предварительно обезвоженный канкринит осуществлялось адсорбцией из газовой фазы при температуре ~ 500 °С. Несмотря на мягкий, с плавным повышением температуры, режим обезвоживания, у кристаллов появлялось множество трещин, что ухудшало их оптическое качество. Кроме того, как показали микроскопические исследования и рентгеновский микрондифракционный анализ, в полученных нами образцах селен распределен неоднородно. Следует отметить, что в кристаллах цеолитов А, Х и М, как правило, наблюдалось однородное заполнение кристаллов селеном. Эффект неоднородного заполнения в канкрините, как нам кажется, следует связать с затрудненной диффузией селена в канале канкринита из-за частичного блокирования канала ионами  $Na^+$  и  $OH^-$ . При этом максимальная концентрация селена наблюдается вблизи торцевых граней кристалла, а также вблизи трещин.

Таблица 1

Координаты атомов (среднеквадратичные погрешности в скобках) и изотропные эквивалентные температурные факторы в исходной структуре гидроканкринита и в структуре, содержащей селен

| Атом  | x          | y          | z          | Beq, Å <sup>2</sup> |
|---|------------|------------|------------|---------------------|
| $\text{Na}_8(\text{SiAlO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |            |            |            |                     |
| Si  | 0.0840 (1) | 0.4143 (1) | 0.7492 (1) | 0.48                |
| Al  | 0.3387 (1) | 0.4150 (1) | 0.75       | 0.48                |
| O (1)   | 0.2006 (2) | 0.4035 (3) | 0.6731 (7) | 1.02                |
| O (2)   | 0.1228 (2) | 0.5551 (3) | 0.7262 (9) | 1.15                |
| O (3)   | 0.0401 (2) | 0.3632 (3) | 0.0386 (8) | 1.40                |
| O (4)   | 0.3294 (2) | 0.3553 (3) | 0.0569 (8) | 1.25                |
| Na (1)  | 2/3        | 1/3        | 0.123 (1)  | 1.95                |
| Na (2)  | 0.2828 (3) | 0.1396 (3) | 0.7781 (8) | 2.60                |
| H <sub>2</sub> O  | 0.617 (2)  | 0.306 (3)  | 0.694 (4)  | 5.30                |
| OH  | 0.137 (3)  | 0.032 (3)  | 0.081 (8)  | 8.10                |
| $\text{Na}_8(\text{SiAlO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 0.54\text{Se}$       |            |            |            |                     |
| Si  | 0.0842 (1) | 0.4138 (1) | 0.7493 (1) | 0.54                |
| Al  | 0.3389 (1) | 0.4146 (1) | 0.75       | 0.54                |
| O (1)   | 0.2013 (2) | 0.4036 (3) | 0.6688 (7) | 1.23                |
| O (2)   | 0.1228 (2) | 0.5554 (3) | 0.7251 (9) | 1.47                |
| O (3)   | 0.0416 (2) | 0.3630 (3) | 0.0396 (7) | 1.12                |
| O (4)   | 0.3281 (2) | 0.3544 (3) | 0.0578 (7) | 1.23                |
| Na (1)  | 2/3        | -1/3       | 0.129 (1)  | 2.39                |
| Na (2)  | 0.2761 (2) | 0.1362 (2) | 0.7810 (6) | 3.11 <sup>1</sup>   |
| OH  | 0.130 (3)  | 0.031 (3)  | 0.070 (8)  | 11.0                |
| Se  | 0.         | 0.         | 0.064 (4)  | 4.5                 |

## 1. Рентгенодифракционные исследования

Нами был проведен рентгеноструктурный анализ исходного кристалла гидроканкринита (C) и кристалла, заполненного селеном (C—Se).

Модель кристаллической структуры канкринита впервые была предложена Полингом [11], детальное определение структуры природного минерала карбоканкринита, где в отличие от гидроканкринита заряд катионов компенсируется не гидроксильными группами, а анионами  $\text{CO}_3^{2-}$ , выполнено в [12]. В работе [13] изучена структура синтетического карбоканкринита, а в работе [14] описана структура природного канкринита, содержащего как карбонатные, так и гидроксильные группы.

Рентгенодифракционные измерения проводились на 3-кружном автоматическом дифрактометре, работающем по схеме перпендикулярного пучка. Использовалось монохроматизированное графитовым монохроматором  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение. Вращением кристалла вокруг гексагональной оси измерялись интенсивности слоев линий  $l = 0 \div 5$ . Вводилась поправка на поляризацию и кинематический фактор. Поскольку внешняя форма кристаллов представляла собой правильную гексагональную призму, поглощение учитывалось в приближении цилиндра. Уточнение кристаллических структур проводилось методом наименьших квадратов с использованием весовой схемы Крукшенка [15] и анизотропных температурных параметров для атомов каркаса, Na и Se. Температурные параметры атомов кислорода гидроксильных групп и молекул воды уточнялись в изотропном приближении.

Структура начальной формы гидроканкринита  $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24} \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $a = 12.735$  (5),  $c = 5.182$  (5) Å, пр. гр.  $P6_3$ ,  $z = 1$ ) определена с использованием 1102 рефлексов, окончательный R-фактор равен 0.038. Результаты определения приведены в табл. 1. Межатомные расстояния в структуре (табл. 2) показывают на полное разделение Al и Si по тетраэдрическим позициям в каркасе: среднее расстояние равно 1.737 (2) Å для Al—O и 1.612 (2) Å для Si—O. Как и в карбоканкрините, молекула воды находится возле тройной оси и для этой позиции

Межатомные расстояния и валентные углы в исходной структуре гидроканкринита и в структуре, содержащей селен

| Na <sub>2</sub> (SiAlO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> · 2H <sub>2</sub> O |                     | Na <sub>2</sub> (SiAlO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> · (OH) <sub>2</sub> · 0.54Se |                     |
|--|---------------------|---|---------------------|
| Si — O (1)   | 1.608 (3) Å         | Si — O (1)  | 1.606 (4) Å         |
| — O (2)  | 1.608 (3)           | — O (2)   | 1.611 (3)           |
| — O (3)  | 1.619 (4)           | — O (3)   | 1.614 (3)           |
| — O (4)  | 1.614 (4)           | — O (4)   | 1.610 (4)           |
| Al — O (1)   | 1.735 (3) Å         | Al — O (1)  | 1.729 (3) Å         |
| — O (2)  | 1.730 (3)           | — O (2)   | 1.722 (3)           |
| — O (3)  | 1.741 (4)           | — O (3)   | 1.741 (3)           |
| — O (4)  | 1.741 (4)           | — O (4)   | 1.739 (4)           |
| Na (2)   | —                   | Na (2)  | —                   |
| Si — O (1)   | — Al 151.2 (2)°     | Si — O (1)  | — Al 149.8 (2)°     |
| Si — O (2)   | — Al 146.3 (2)      | Si — O (2)  | — Al 146.1 (2)      |
| Si — O (3)   | — Al 138.3 (2)      | Si — O (3)  | — Al 137.3 (2)      |
| Si — O (4)   | — Al 138.0 (2)      | Si — O (4)  | — Al 137.2 (2)      |
| Na (1)   | — O (1) 2.914 (3) Å | Na (1)  | — O (1) 2.893 (3) Å |
| — O (2)  | 2.385 (3)           | — O (2)   | 2.363 (3)           |
| — H <sub>2</sub> O 2.31 (2)  | —                   | Se — OH 2.95 (4) Å  | —                   |
| — H <sub>2</sub> O' 2.98 (2)   | —                   | Se — OH' 3.01 (4)   | —                   |
| — O (4')   | 2.890 (5)           | — O (4')  | 2.880 (5)           |
| — OH 2.47 (4)  | —                   | — OH 2.23 (4)   | —                   |
| — OH' 2.89 (3)   | —                   | — OH' 2.46 (3)  | —                   |
|  |                     | Se — Na (2)   | 3.23 (1) Å          |
|  |                     | Se — Na (2)'  | 3.36 (1) Å          |

троячная ось соблюдается статистически с коэффициентом заполнения позиции 1/3. Такой же коэффициент заполнения имеет и позиция атома кислорода гидроксильной группы: две группы OH размещаются в позиции с кратностью 6.

После заполнения селеном кристалл имел следующие параметры элементарной ячейки:  $a = 12.670$  (5) Å,  $c = 5.165$  (5) Å. На этом кристалле измерено 585 отражений. Положение атомов Se на оси  $b_3$  определено из разностного синтеза электронной плотности, уточнение коэффициента заполнения позиции Se дало значение 0.27 (2), т. е. в элементарной ячейке содержится в среднем 0.54 (4) атома Se. Окончательное значение  $R$ -фактора равно 0.027. Результаты уточнения даны в табл. 1.

Отсутствие молекул H<sub>2</sub>O и присутствие атомов Se практически не повлияли на координаты атомов каркаса и катионов, что нашло свое отражение в практическом совпадении соответствующих межатомных расстояний в структурах C и C—Se (табл. 2). На рис. 1 приведена проекция структуры C—Se на плоскость (001). Атом Se расположен в центре канала, образованного (Si, Al) O<sub>4</sub>-тетраэдрами. Кратчайшее расстояние между позициями атомов Se равно полупериоду кристалла вдоль оси  $c$ . Других мест локализации атомов Se не обнаружено. Такой результат подтверждается данными микрозондового рентгеновского анализа, оценивающими среднюю концентрацию селена в кристалле и согласующимися с приведенным выше значением, полученным из рентгенодифракционных данных.

Анализ анизотропного тензора тепловых колебаний показывает, что среднеквадратичное смещение атома Se вдоль оси  $c$ , равное 0.68 Å, заметно превышает смещение в плоскости (001), равное 0.16 Å. Очевидно, что такая большая делокализация обусловлена не только тепловыми колебаниями, но и небольшим распределением мест фиксации атомов Se на оси канала.

В заключение этого раздела следует отметить, что проведенный нами анализ не дает ответа на вопрос об относительном распределении атомов Se и OH-групп в канале. Такой вопрос возникает вследствие слишком малого расстояния 1.49 (5) Å

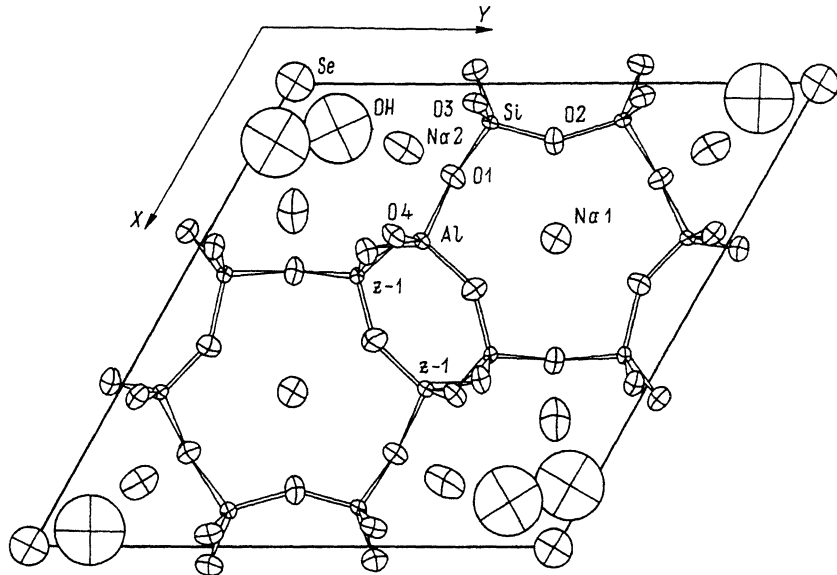


Рис. 1. Проекция элементарной ячейки кристалла С—Se на плоскость (001).

между позицией атома Se и тремя позициями OH-групп, расположенными практически в одной плоскости ( $z(\text{Se}) = 0.64$  (4),  $z(\text{OH}) = 0.07$  (7)), что исключает возможность расположения атома Se в своей позиции, когда присутствуют гидроксильные группы в ближайших к нему позициях.

## 2. Оптические свойства

В исходном состоянии кристаллы канкринита прозрачны в широком спектральном диапазоне (по нашим данным, по крайней мере в интервале 1—5 эВ). При введении селена кристалл приобретает красный цвет. Нами были измерены поляризованные спектры поглощения (СП) кристаллов С—Se. При этом использовалось микрооптическое оборудование, позволяющее измерять спектры образцов или участков образца размером  $\sim 10$  мкм. В случае кристаллов С—Se такая техника позволяла работать не только с достаточно тонкими кристаллами ( $\sim 30$  мкм  $\times$  100 мкм), но и выбирать оптически однородные участки без трещин.

СП С—Se приведены на рис. 2. Обращает на себя внимание высокая анизотропия поглощения. При поляризации света  $E \parallel c$  наблюдаются два отчетливых пика при энергиях  $\sim 2.9$  и  $\sim 4$  эВ, а при  $E \perp c$  с сколько-нибудь существенное поглощение отсутствует.

Нами были измерены также поляризованные спектры комбинационного рассеяния (СКР) С—Se. Измерения проводились с помощью тройного монохроматора фирмы DILOR в  $90^\circ$  геометрии при

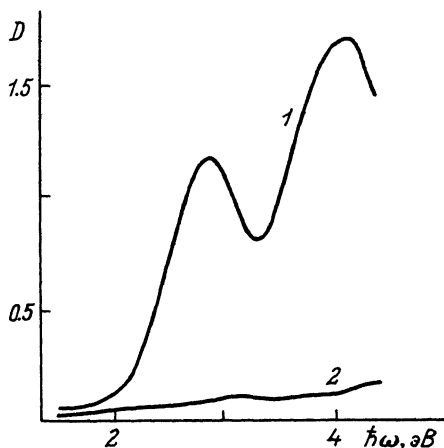


Рис. 2. Поляризованные спектры поглощения кристалла С—Se.

$E \parallel c$  (1),  $E \perp c$  (2). Поглощение дано в единицах оптической плотности.

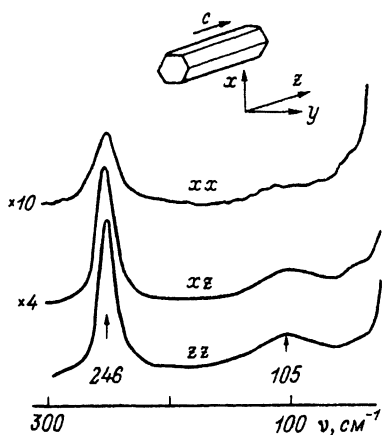


Рис. 3. Поляризованные спектры комбинационного рассеяния кристалла C—Se,  $\lambda_0 = 5145 \text{ \AA}$ .

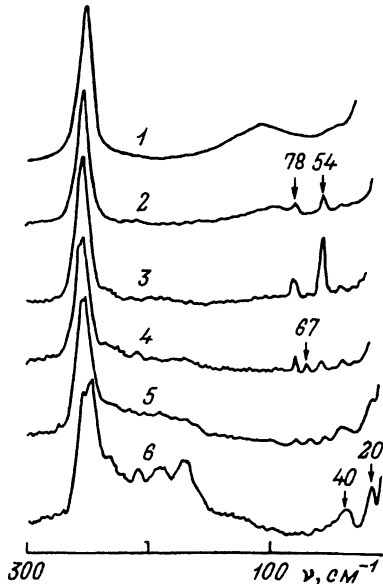


Рис. 4. Температурная зависимость спектра комбинационного рассеяния кристалла C—Se в поляризации  $zz$ ,  $\lambda_0 = 5145 \text{ \AA}$ .

$T, \text{ K}$ : 1 — 300, 2 — ~220, 3 — ~180, 4 — ~140, 5 — ~100, 6 — ~50.

возбуждении линией  $5145 \text{ \AA}$   $\text{Ag}^+$ -лазера. Следует отметить, что собственный СКР канкринита, как и в случае других цеолитов [3, 4], оказался существенно слабее, чем СКР адсорбированного селена. Так что особенности в СКР C—Se, о которых пойдет речь ниже, обусловлены колебаниями атомов Se. В СКР C—Se при комнатной температуре (рис. 3) наблюдаются довольно интенсивные полосы  $246$  и  $105 \text{ cm}^{-1}$ , видна также слабая особенность при  $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$ . К сожалению, нами не обнаружено отчетливых качественных поляризационных зависимостей. Очевидно, это связано с высокой анизотропией поляризуемости кристалла C—Se и большой интенсивностью спектра для поляризации  $zz$ . При других поляризациях, вероятно, наблюдается один и тот же спектр активной компоненты  $zz$ , проявляющийся вследствие не очень высокого оптического качества кристалла.

При понижении температуры СКР C—Se претерпевает серьезные изменения (рис. 4). Условно можно выделить три температурные области, каждая из которых характеризуется своим спектром. Высокотемпературная область характеризуется двумя основными полосами, о которых говорилось выше. С понижением температуры от комнатной до  $\sim 220 \text{ K}$  высокочастотная полоса сдвигается в сторону высоких энергий до частоты  $250 \text{ cm}^{-1}$ , а низкочастотная полоса — в сторону низких энергий до  $\sim 95 \text{ cm}^{-1}$ . При этом интенсивность низкочастотной полосы падает. Среднетемпературная область характеризуется появлением узких полос  $54, 67, 78 \text{ cm}^{-1}$ . Низкотемпературная область характеризуется очень богатым спектром как в высокочастотной, так и в низкочастотной частях.

### 3. Обсуждение результатов

Информация, полученная нами из рентгеноструктурного анализа и колебательных спектров, может быть интерпретирована следующим образом. Атомы селена образуют конечную линейную цепочку, причем межатомные расстояния в цепочке отличаются от величины полупериода канкринита вдоль оси  $c$  —  $2.58 \text{ \AA}$

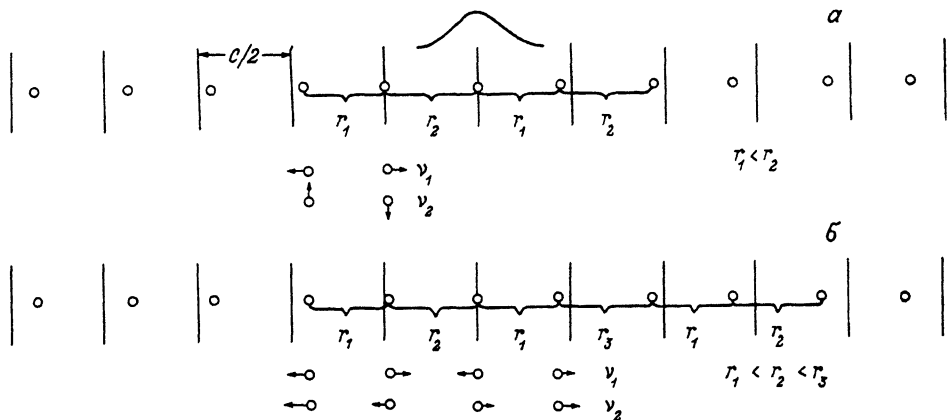


Рис. 5. Два варианта структуры линейной цепи селена в канале канкринита.

Вертикальные штрихи отмечают позиции атомов Se, определенные из рентгеноструктурного анализа, отстоящие друг от друга на 2.58 Å — половину параметра решетки канкринита вдоль канала. Кривая в верхней части рисунка характеризует распределение атомов Se относительно центральной позиции ( $-exr(-x^2/2\sigma^2)$  при  $r = 0.68$  Å). Колебания  $\nu_1$  и  $\nu_2$  указаны как возможно соответствующие наблюдаемым в СКР полосам 246 и 105  $\text{см}^{-1}$ .

(дистанция между двумя соседними позициями селена, определенными в результате рентгеноструктурного анализа). Отметим, что удвоенный ковалентный радиус атома Se составляет  $\sim 2.3$  Å [9]. Активность колебаний цепочки в СКР заставляет нас предположить, что атомы Se в цепочке разбиты на группы. СКР C—Se при комнатной температуре, казалось бы, следует интерпретировать как проявление валентного (246  $\text{см}^{-1}$ ) и деформационного (105  $\text{см}^{-1}$ ) колебаний цепочки, имеющей два атома в элементарной ячейке (рис. 5, а). Однако обоснование активности деформационного колебания при поляризации  $zz$  требует дополнительных предположений. На наш взгляд, возможным является также другое описание СКР C—Se в предположении, что элементарная ячейка цепочки насчитывает не одну, а, например, две пары атомов Se. Пример такой структурной модели приведен на рис. 5, б. В этом случае полосу 246  $\text{см}^{-1}$  следует отнести к колебанию  $\nu_1$ , а полосу 105  $\text{см}^{-1}$  — к колебанию  $\nu_2$  (рис. 5, б).

Довольно богатый низкотемпературный спектр, видимо, соответствует конечной разупорядоченной цепочке. При этом низкочастотные полосы 20 и 40  $\text{см}^{-1}$  следует отнести к длинноволновым акустическим модам, проявляющимся в СКР вследствие конечной длины цепи Se, а полосы в высокочастотной части спектра — к валентным колебаниям, ставшим активными в результате искажения цепочки. Такое искажение цепочки при понижении температуры может возникнуть в результате взаимодействия атомов Se с матрицей. Действительно, при достаточно высоких температурах вследствие интенсивных тепловых колебаний решетки канкринита атомы селена оказываются в усредненном поле атомов каркаса. При низких температурах атомы селена начинают ощущать потенциальный рельеф атомов каркаса, что приводит к возмущениям в структуре цепи. Полосы 20 и 40  $\text{см}^{-1}$  не проявляются столь отчетливо при более высоких температурах, вероятно, вследствие температурного размытия.

Наиболее сложна для описания динамика изменения СКР в среднетемпературной области 200—100 К. Если принять модель (рис. 5, б), то изменение спектра при понижении температуры от 300 до 220 К (повышение частоты колебания  $\nu_1$  и понижение частоты колебания  $\nu_2$ ) можно интерпретировать как сокращение расстояний  $r_1$  и увеличение расстояний  $r_2$ . Дальнейшее понижение температуры может привести к перегруппировке атомов, увеличению элементарной ячейки и появлению новых особенностей в СКР.

Образование линейных цепочек селена в каналах канкринита подтверждается данными СП. Действительно, особенности  $\sim 2.9$  и  $\sim 4$  эВ можно отнести к прямым межзонным переходам в центре и на границе зоны Бриллюэна одномерного кристалла, где имеются пики плотности электронных состояний. Отсутствие сколько-нибудь существенного поглощения при поляризации  $E \perp c$  в отличие от довольно сильного поглощения в соответствующей поляризации у спиралеобразных цепей селена в каналах морденита [2] хорошо согласуется с представлениями об образовании линейной структуры из атомов Se.

В совокупности с полученными ранее структурами из УД селена в различных цеолитах создание линейной цепи селена в канале канкринита демонстрирует уникальные возможности примененного нами метода молекулярного дизайна на цеолитах. Причем в отличие от других цеолитов структура УД селена в канкрините определяется не только топологией цеолитного каркаса, но и молекулярно-ситовыми свойствами цеолита, адсорбирующего селен, вероятно, в виде молекул  $Se_2$ , что делает возможным образование линейной цепи, а не обычной для Se спиральной. Полученную нами линейную цепочку можно рассматривать как удобный модельный объект для экспериментального изучения свойств квазиодномерных полупроводников. Кроме того, подобные системы представляют интерес в качестве материалов для нелинейной оптики.

Авторы выражают благодарность М. Ф. Лимонову и Б. С. Задохину за помощь в проведении измерений спектров комбинационного рассеяния.

#### Список литературы

- [1] Богомолов В. Н., Поборчий В. В., Холодкевич С. В., Шагин С. И. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. № 9. С. 439—441.
- [2] Bogomolov V. N., Kholodkevich S. V., Romanov S. G., Agroskin L. S. // Sol. St. Comm. 1983. V. 47. N 3. P. 181—182.
- [3] Bogomolov V. N., Poborchii V. V., Romanov S. G., Shagin S. I. // J. Phys. C. 1985. V. 18. P. L313—L317.
- [4] Богомолов В. Н., Поборчий В. В., Холодкевич С. В. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. № 10. С. 419—421.
- [5] Terasaki O., Yamazaki K., Thomas J. M., Ohsuna T., Watanabe D., Sanders J. V., Barry J. C. // Nature. 1987. V. 330. P. 58—60.
- [6] Nozue Y., Kodaira T., Terasaki O., Yamazaki K., Goto T., Watanabe D., Thomas J. M. // J. Phys.: Condensed Matter. 1990. V. 2. P. 5209—5217.
- [7] Tamura K., Hosokawa S., Endo H., Yamasaki S., Oyanagi H. // J. Phys. Soc. Jpn. 1986. V. 55. N 2. P. 528—533.
- [8] Katayama Y., Yao M., Ajiro Y., Inui M., Endo H. // J. Phys. Soc. Jpn. 1989. V. 58. N 5. P. 1811—1822.
- [9] Gerlach E., Grosse P. // The physics of selenium and tellurium. New York etc.: Springer—Verlag, 1979.
- [10] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
- [11] Pauling L. // Proc. Nat. Acad. Sci. 1930. V. 16. N 7. P. 453—459.
- [12] Jarchof O. // Z. Kristall. 1965. Bd 122. S. 407—422.
- [13] Смолин Ю. И., Шепелев Ю. Ф., Бутикова И. К., Кобяков И. Б. // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 3. С. 461—468.
- [14] Nadezhkina T. N., Rastsvetayeva R. K., Pobedimskaya E. A. // Acta Crystall. Supplement. 1990. V. A46. P. 254.
- [15] Cruickshank D. W. I. // Computing methods in crystallography / Ed. L. Rollet. London: Pergamon Press, 1965. P. 112—116.