

УДК 535.343+375 : 539.3

ДЛИННОВОЛНОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ КРИСТАЛЛА МЕТАВАНАДАТА НАТРИЯ

А. Э. Числер, А. Н. Лазарев

Исследованы с применением поляризованного излучения ИК спектры отражения и спектры КР кристалла NaVO_3 , в котором предполагается возможность существования связей $V-V$ между атомами ванадия в высшей степени окисления. Проведена практически полная идентификация длинноволновых оптических фононов. Для полярных фононов определены квадраты амплитуд дипольных моментов, направленных вдоль двойной оси, а для моментов, нормальных к ней, установлена также ориентация относительно кристаллографических осей, не фиксируемая условиями симметрии.

Интерес к химическому аспекту высокотемпературной сверхпроводимости стимулирует внимание к особенностям связывания d -элементов в кристаллических оксидах. Применительно к ванадию, для низших степеней окисления которого образование связей $V-V$, существенно влияющих на строение и физические свойства [1], установлено довольно давно, вопрос о возможности осуществления подобных связей в состоянии V^V остается открытым. На основании предварительных результатов анализа особенностей колебательного спектра метаванадата натрия NaVO_3 с тетраэдрической координацией V по кислороду нами было высказано предположение о возможности связывания $V-V$ несмотря на достигающие 3.4 \AA расстояния между этими атомами [2]. Результаты полуэмпирического МО ССП МО ЛКАО расчета электронного строения модельной системы (циклического оксианиона $V_3O_9^{3-}$ из трех ванадийкислородных тетраэдров) не противоречили этому предположению.

Ниже представлены более полные данные по фононному спектру NaVO_3 , полученные при исследовании монокристалла и практически исчерпывающие проблему идентификации длинноволновых оптических фононов этого кристалла, необходимой для последующих попыток построения его динамической модели в форме, отражающей специфику межатомных взаимодействий. Моноклинный ($C2/c-C_{2h}^6$) кристалл метаванадата натрия содержит в примитивной ячейке элементарные отрезки двух трансляционно-неэквивалентных цепей $[V_2O_6]_{\infty}$, образованных конденсацией ванадийкислородных тетраэдров посредством общих вершин, и четыре катиона Na^+ [3]. Представление длинноволновых оптических колебаний имеет структуру

$$\Gamma_{k=0}^{\text{опт}} = 14 (10) A_g + 13 (10) A_u + 16 (10) B_g + 14 (10) B_u,$$

где в скобках указано число колебаний, соответствующих внутренним степеням свободы метаванадатных цепей. Ввиду центросимметричности кристалла правила отбора в ИК спектрах и спектрах КР подчинены альтернативному запрету. При этом, поскольку операция инверсии преобразует одну метаванадатную цепь в другую, одна из компонент давидовского дублета, соответствующего каждому из внутренних колебаний цепи, активна в ИК спектре, а другая — в спектре КР.

ИК спектры отражения измерены в интервале $1100-85 \text{ см}^{-1}$ на спектрометрах СПЕКОРД М80 и длинноволновом вакуумном приборе лабора-

торного изготовления с помощью осветительной системы конструкции В. Ф. Павинича. Спектры измеряли при близком к нормальному падении, используя в качестве поляризатора металлизированную реплику 1200 штр./мм на полиэтиленовой пленке (плоскость поляризации во всех случаях была нормальна плоскости падения). Несовершенство поверхности кристалла учитывали, сравнивая отражение от нее с последующими измерениями отражения от той же поверхности с напыленным слоем алюминия. Поверхности кристалла полировали в безводных условиях кроку-

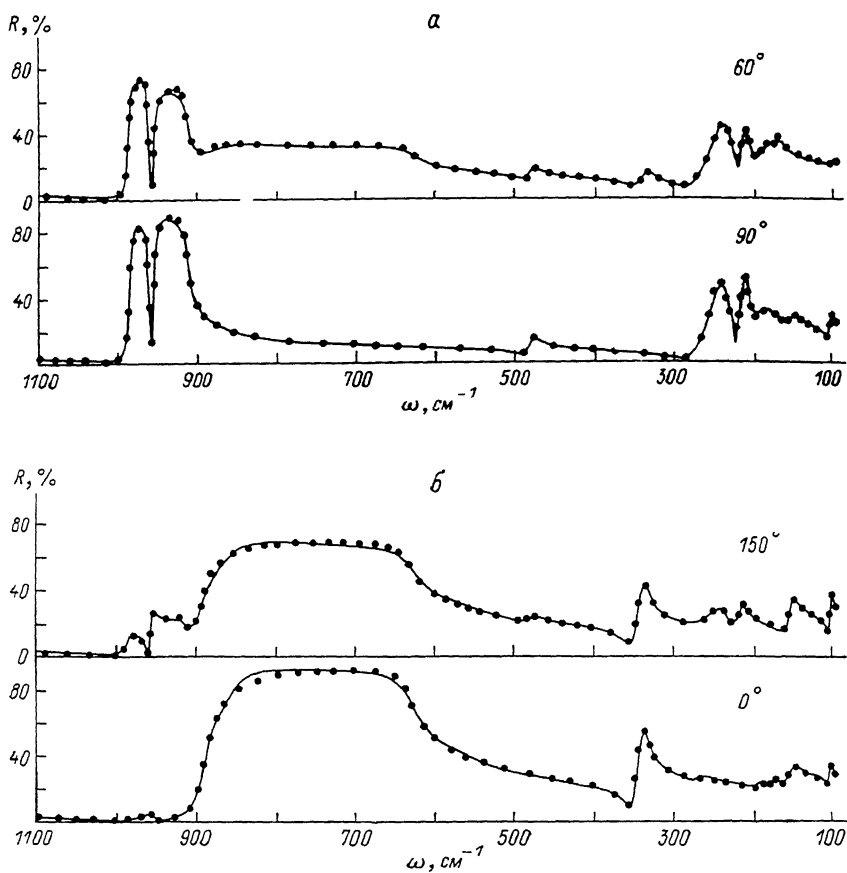


Рис. 1. Спектры отражения от плоскости ac и их воспроизведение по результатам ДА. Значения углов φ между электрическим вектором E и осью c указаны на кривых.

сом на ватмане. Отсутствие заметного влияния нарушенного поверхностного слоя кристалла на определяемые из спектров параметры установлено путем сравнения с параметрами, определенными по спектрам отражения от поверхностей, обработанных другими способами.

Для кристаллов моноклинной сингонии ориентации дипольных моментов фононов из представления B_u в плоскости, перпендикулярной к оси второго порядка, не определяются соображениями симметрии и непосредственно отражают формы соответствующих нормальных координат и величины динамических зарядов в системе. Методика, позволяющая установить по наблюдаемым спектрам не только частоты и квадраты амплитуд дипольного момента, но и ориентацию последнего относительно кристаллографических осей, образующих плоскость угла моноклинности, разработана Белоусовым и Павиничем [4, 5]. Она предусматривает совместную обработку нескольких спектров отражения, полученных при различной ориентации электрического вектора E падающего излучения относительно осей моноклинного угла, с помощью модифицированного варианта клас-

сического дисперсионного анализа (ДА) для совокупности компланарных, но не параллельных осцилляторов Лоренца.

Серия спектров отражения от поверхности кристалла метаванадата натрия, параллельной плоскости ac , была зарегистрирована при изменяющемся с шагом в 30° угле φ между E и c , отсчитываемом от оси c в сторону тупого угла между c и a . Для определения параметров фоновых осцилляторов методом ДА подвергнуты совместной обработке две пары спектров, полученных при взаимно ортогональных ориентациях E : при $\varphi=0^\circ, 90^\circ$ и $60^\circ, 150^\circ$. Эти спектры представлены на рис. 1, где точками показаны спектры, восстановленные расчетным путем по параметрам осцилляторов, полученным в результате ДА. Процедура оптимизации совпадения расчетных спектров с наблюдаемыми путем вариации параметров осцилляторов включала также поиск оптимальных значений параметров эллипсоида высокочастотной диэлектрической проницаемости: главных значений

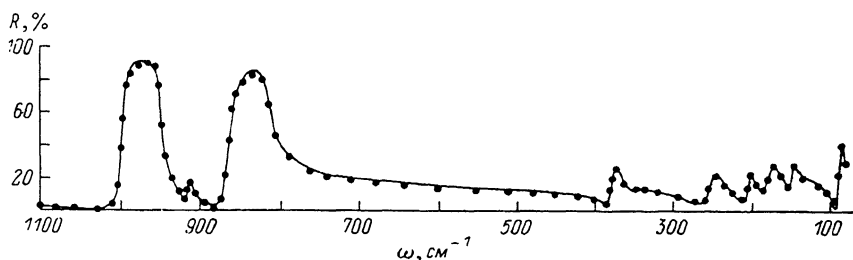


Рис. 2. Спектр отражения при $E \parallel b$ от плоскости, параллельной двойной оси.

$\epsilon_{33}^\infty, \epsilon_{11}^\infty$ и угла β , определяющего направление ϵ_{33}^∞ относительно оси c и отсчитываемого в том же направлении, что и φ (ориентация третьей оси эллипсоида фиксируется условиями симметрии, а величина ϵ_{33}^∞ оптимизируется при ДА спектра осцилляторов из представления A_u). В табл. 1 приведены частоты поперечных ω_i и продольных ω_l колебаний, затухания γ и углы φ_i , характеризующие ориентации фоновых осцилляторов из представления B_u . Силы осцилляторов S_i вычислены в приближении малых затуханий [4, 5]. Один из ожидаемых 14 осцилляторов в данном представлении остается неидентифицированным, вероятно, вследствие малой полярности соответствующего колебания.

Спектр отражения от плоскости, параллельной оси b , который соответствует при $E \parallel b$ осцилляторам из представления A_u , приведен на рис. 2

Таблица 1

Параметры фоновых осцилляторов типа B_u

$\omega_{l,i}$, см^{-1}	$\omega_{l,i}^*$, см^{-1}	$\gamma_{l,i}$, см^{-1}	φ_i , град	$S_i \cdot 10^{-5}$, см^{-2}
960.4	986.7	2.0	72.3	0.20
914.3	955.7	4.1	90.0	3.52
635.1	888.1	15.7	2.1	13.94
478.1	483.6	13.5	99.5	0.17
333.9	349.7	11.0	178.4	0.91
266.9	279.9	39.6	55.0	0.09
235.6	257.2	13.8	85.9	0.26
211.0	221.3	7.2	101.0	0.21
195.8	201.7	19.8	93.2	0.16
185.5	191.2	19.1	55.0	0.23
173.7	175.5	8.0	49.0	0.09
149.8	158.7	15.1	140.7	0.21
99.6	102.4	3.8	134.4	0.05

Таблица 2

Параметры фоновых осцилляторов типа A_u

ω_l , см^{-1}	ω_i , см^{-1}	γ_i , см^{-1}	$S_i \cdot 10^{-5}$, см^{-2}
950.1	998.2	2.7	1.69
913.2	315.8	5.8	0.17
814.7	868.8	8.0	4.05
580 *	—	—	—
374.3	381.5	9.0	0.20
342.3	342.6	6.0	0.01
246.5	255.7	14.9	0.16
200.6	205.6	3.6	0.07
173.8	181.7	13.8	0.15
147.2	149.5	6.0	0.05
86.0	91.0	4.7	0.05

Примечание. Оценка по частоте поглощения LiVO_3 * $\epsilon_{22}^\infty = 3.20$.

Примечание. $\epsilon_{11}^\infty = 3.05$, $\epsilon_{33}^\infty = 3.78$, $\beta = 4.8^\circ$.

вместе со спектром, восстановленным по параметрам, полученным в результате ДА (точки). Методика ДА спектра, образованного совокупностью параллельных осцилляторов, известна и не нуждается в дополнительных пояснениях. Параметры осцилляторов указаны в табл. 2, из которой следует, что в спектре отражения удалось обнаружить лишь 10 из ожидаемых 13 колебаний в представлении A_u . Изготовление срезов монокристалла, достаточно тонких для обнаружения недостающих слабых осцилляторов в поглощении, оказалось затруднительным. Наблюдению этих осцилляторов в спектре поглощения поликристаллического образца препятствует суперпозиция интенсивных полос колебаний A_u и B_u , охватывающих широкие участки спектра. Только одно из недостающих колебаний в представлении A_u , соответствующее внутренней деформации валентного типа в метаванадатной цепи, удается идентифицировать достаточно надежно с помощью излагаемых ниже соображений.

В области частот выше 300 см^{-1} практически отсутствует смешивание внутренних степеней свободы метаванадатной цепи со степенями свободы решетки, а величины давидовских расщеплений внутренних колебаний ($A_g - B_u$, $A_u - B_g$) не превышают немногих десятков см^{-1} , как можно заключить из сравнения ИК спектров со спектрами КР. Поэтому из наблюдения в КР вблизи 550 см^{-1} полосы колебания B_g с необходимостью следует присутствие в окрестности данной частоты колебания A_u , т. е. второй компоненты дублета (согласно приближенному расчету, в [2] этот дублет отвечает колебанию ν_3 VOV симметрии A'' в цепи с одномерной фактор-группой, изоморфной C_3). ИК спектр поликристаллического образца NaVO_3 в этой области частот, свободной от сильных полос отражения, обнаруживает признаки очень слабого поглощения, несколько усиливающегося в спектре изоструктурного LiVO_3 . Определенная по спектру последнего частота максимума поглощения около 580 см^{-1} может быть принята в качестве удовлетворительной оценки частоты соответствующего колебания в NaVO_3 .

Спектры КР измерены при наблюдении 90° -го рассеяния с помощью спектрометра ДФС-24. Возбуждение от линии 488 нм Ar^+ -лазера ПЛА-120 с мощностью около 800 мВт . В декартовой системе координат, связанной с кристаллом и используемой для определения геометрических параметров эксперимента, ось $y \parallel b$, т. е. двойной оси, совпадающей по требованиям симметрии с одной из главных осей эллипсоида, показателя преломления. Направления двух других главных осей эллипсоида, не определяемые симметрией кристалла, находили, наблюдая погасания в скрещенных николях (в белом свете) на поляризационном микроскопе. Угол между осью z и кристаллографической осью c составил $\sim 4^\circ$ в хорошем согласии с определением ориентации осей высокочастотной диэлектрической проницаемости при ДА спектров ИК отражения.

Тензор производных поляризуемости кристалла имеет следующий вид

$$\begin{bmatrix} A_g & & \\ \alpha'_{xx} & 0 & \alpha'_{xz} \\ 0 & \alpha'_{yy} & 0 \\ \alpha'_{xz} & 0 & \alpha'_{zz} \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} B_g & & \\ 0 & \alpha'_{xy} & 0 \\ \alpha'_{xy} & 0 & \alpha'_{yz} \\ 0 & \alpha'_{yz} & 0 \end{bmatrix}.$$

Спектры наблюдали при различных установках образца, одна из которых позволяла проводить измерения при геометриях $z(xy)x$, $z(xz)x$, $z(yu)x$ и $z(yz)x$, а другие — при $y(zz)x$ и $z(xx)y$. Несмотря на условия возбуждения и регистрации рассеянного света, обеспечивающие при указанных ориентациях поляризатора и анализатора выделение рассеяния, связанного с одной из компонент тензора, в наблюдаемых спектрах присутствовали и полосы, соответствующие другим компонентам. Это связано со значительным двулучепреломлением ($n_z = 2.04$ и $n_y = 1.77$ по измерениям в белом свете) и, возможно, дисперсией осей эллипсоида показателей преломления (в плоскости ac), на которую указывают изменения цветности

кристалла вблизи положений погасания при наблюдениях в скрещенных николях на поляризационном микроскопе.

Для понижения относительной интенсивности полос, запрещенных при данной геометрии, увеличивали до 230 мм фокусное расстояние линзы в возбуждающем пучке и уменьшали целевой диафрагмой апертуру сбора рассеянного излучения до $1/20$. В области частот ниже 400 см^{-1} измерения проведены также при температуре около 90 К, достигаемой обдуванием кристалла парами азота, с целью уменьшения ширины полос, затрудняющих достоверное разрешение сложной структуры спектра в интервале $270\text{--}220 \text{ см}^{-1}$. Эти меры позволили, в частности, убедиться в присутствии почти совпадающих полос в представлениях A_g и B_g (252.4 см^{-1} в A_g и 251.8 в B_g , или 261.1 в A_g и 260.3 в B_g), разности частот которых лежат в пределах абсолютной погрешности измерений ($\sim 1 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 3

Частоты колебаний типов A_g и B_g и компоненты тензора производных поляризуемости, определяющие их интенсивности в КР

A_g		B_g		A_g		B_g	
ω	α'_{ij}	ω	α'_{ij}	ω	α'_{ij}	ω	α'_{ij}
960.9	xx, yy	946.3	xy	231.7	yy	251.8	yz
924.8	xx, yy, zz	913.1	xy	189.7	zz	239.2	xy
645.6	zz, xz	844.7	xy	127.4	xx, xz	227.2	yz
514.4	xx, zz	552.5	yz	110.2	zz	176.6	yz
382.0	zz	384.3	xy	95.6	yy, zz	157.2	yz
365.5	zz	348.5	yz	75.9	zz	99.5	xy, yz
261.1	yy, xz	321.7	xy, yz	—	—	67.4	xy, yz
252.4	yy	260.3	yz				

Частоты полос в спектрах КР указаны в табл. 3, содержащей также сведения о компонентах тензора производных поляризуемости, дающих основной вклад в интенсивность данной полосы. Из этой таблицы следует, что идентифицированы все 14 колебаний кристалла в представлении A_g и 15 из ожидаемых 16 колебаний в представлении B_g . Вместе с представленными выше материалами обработки ИК спектров эти данные позволяют предпринять попытку построения динамической модели кристалла, отражающей специфику межатомных взаимодействий и контролируемой расчетом колебательного спектра. Результаты вычислений предполагается рассмотреть в последующем сообщении.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бугаев А. А., Захарченко Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл—полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
- [2] Лазарев А. Н., Числер А. Э., Щеголев Б. Ф., Миргородский А. П. Хим. физика, 1982, № 9, с. 1170—1178.
- [3] Marumo F., Isobe M., Iwai S. Acta Cryst. B, 1974, vol. 30, N 5—6, p. 1628—1630.
- [4] Белоусов М. В., Павинич В. Ф. Опт. и спектроск., 1978, т. 45, № 5, с. 920—926.
- [5] Павинич В. Ф., Белоусов М. В. Опт. и спектроск., 1978, т. 45, № 6, с. 1114—1118.

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
18 января 1988 г.