

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ им. академика
А.Н. ЗАВАРИЦКОГО УРАЛЬСКОГО ОТДЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК (ИГГ УрО РАН)

*На правах
рукописи*

Панкрушина Елизавета Алексеевна

**Особенности физики минералов с тетраэдрическими группами
(по данным терморамановской *in situ* спектроскопии и
первопринципных расчетов)**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители	–	Вотяков Сергей Леонидович, академик РАН, доктор геолого- минералогических наук, Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН
		Щапова Юлия Владимировна, кандидат физико-математических наук, доцент, Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН

Екатеринбург – 2022

Содержание

Список принятых сокращений	4
Введение.....	5
Глава 1. Минералы с тетраэдрическими группами: особенности структуры и свойств (литературный обзор)	14
1.1 Объекты исследования.....	14
1.1.1 Титанит	14
1.1.2. Гипс.....	17
1.1.3. Апатит	20
1.1.4. Кубанит.....	25
1.1.5 Шеелит, повеллит и их структурные синтетические аналоги	27
1.1.5.1 Шеелитоподобные синтетические материалы состава $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$, $Sr_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}Mo_{1-y}V_yO_4$	29
1.2 Методы исследования.....	31
1.2.1. Конфокальная рамановская спектроскопия для исследования структуры и свойств минералов	31
1.2.2. Первопринципные (<i>ab initio</i>) расчеты электронной структуры и свойств минералов	33
Глава 2. Исследование структуры и свойств минералов с тетраэдрическими группами по данным рамановской и терморамановской спектроскопии: методические аспекты	35
2.1 Методика измерения рамановских спектров и оценка их метрологических параметров ...	35
2.2 Статистические методы обработки и анализа больших массивов спектроскопических данных для минералов.....	45
Глава 3. Рамановская спектроскопия в исследовании кварца, титанита, гипса, шеелита, молибдата кальция и стронция: температурные эффекты, фазовые переходы, дегидратация	53
3.1 Кварц	53
3.2 Титанит.....	56
3.3 Гипс	67
3.4 Шеелит, молибдаты кальция и стронция	73
Глава 4. Колебания PO_4 -тетраэдров в апатите по данным поляризованной рамановской спектроскопии: температурное поведение и ангармонизм	82
4.1. Образцы и методы.....	83
4.2. Поляризованные рамановские спектры фторапатита.....	85
4.3. Неполяризованные рамановские спектры хлорапатита	88
4.4. Анализ ангармонизма колебаний PO_4 -тетраэдров.....	90
4.5. Локальная структура PO_4 -тетраэдров по данным терморамановских исследований	93
Глава 5. Шеелитоподобные сложные оксиды $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$, $Sr_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}Mo_{1-y}V_yO_4$: влияние замещений Bi, V на структуру и свойства	98
5.1. Образцы и методики установления их соответствия химическому и фазовому составу	98

5.2. Особенности структуры	100
5.3. Рамановская спектроскопия.....	104
5.4. Оптические свойства и электронная структура	109
Глава 6. Электронная структура, фононные спектры и рамановское рассеяние минерала кубанита CuFe_2S_3 по данным расчетов DFT и эксперимента.....	116
6.1 Кристаллическая структура кубанита	116
6.2. Образцы и методики установления их соответствия химическому и фазовому составу.	117
6.3 <i>Ab initio</i> расчеты структуры CuFe_2S_3	117
6.4 Рамановская и терморамановская спектроскопия кубанита, фононный спектр минерала.....	120
Заключение.....	125
Список литературы	128

Список принятых сокращений

ИКС – инфракрасная спектроскопия

ФЛ – фотолюминесценция

FTIR – ИК Фурье спектроскопия поглощения

ЭЗМА – электронно-зондовый микроанализ (микроанализатор, микрозонд)

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия (микроскоп)

FWHM – ширина максимума на половине высоты

BSE – обратно-рассеянные (отражённые) электроны

РЗЭ – редкоземельные элементы

РАЭ – радиоактивные элементы

Ppm – parts per million, г/т

Ат./ф.е. (apfu) – атомов на формульную единицу

ПО – предел обнаружения

S/N – отношение сигнал/шум

н.о. – содержание ниже пределов обнаружения (при интервале 2σ по счетной статистике)

н.ф. – не фиксируется

Z ср – средний атомный номер

КТР – коэффициент термического расширения

ф. ед. – формульные единицы

DFT – теория функционала плотности

КТР – коэффициент термического расширения

Введение

Исследованию колебательных свойств минералов с тетраэдрическими атомными XO_4 -группами в последние годы была посвящена большая серия публикаций (Smith, Dent 2019; Chukanov, Vigasina 2020; Korsakov et al., 2020; Shchipalkina et al., 2021). Моды внутренних колебаний этих групп, обусловленные их деформацией, чувствительны к вариациям фактора, «внешнего» по отношению к молекулярной группе – химического состава минерала или температуры (давления), при котором находится минерал. Это свойство внутренних колебаний TO_4 -групп открывает широкие перспективы использования колебательной спектроскопии для анализа структуры и динамики кристаллических решеток минералов. Конфокальная рамановская микроспектроскопия, которая характеризуется высокой локальностью и чувствительностью, а также позволяет проводить изучение вещества *in situ* при изменении температуры наблюдения, давления и других внешних условий, широко используется для исследования особенностей состава, структуры и свойств природных и синтетических материалов. Наряду с экспериментальными работами исследования минералов с тетраэдрическими атомными группами были основаны и на использовании современных квантово-химических и атомистических расчетов для моделирования их атомного, электронного строения и физико-химических свойств материалов (Mondal et al., 2020; Liu et al., 2021; Stangarone et al., 2019). Несмотря на выполненные исследования в отмеченных направлениях, актуальными и сегодня остаются работы как в области решения методических задач – совершенствования и апробации экспериментальных методик в области конфокальной рамановской микроспектроскопии и алгоритмов обработки возникающих при этом больших массивов спектроскопических данных, так и в области физики минералов с тетраэдрическими атомными группами – изучения особенностей их состава, атомной и электронной структуры, анализа физических механизмов и процессов под действием внешних факторов, квантово-химического моделирования свойств этих веществ.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей физики ряда минералов с тетраэдрическими группами (титанита, гипса, кварца, апатита, кубанита, шеелитоподобных природных и синтетических материалов состава $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$) по данным терморамановской *in situ* спектроскопии и *ab initio* расчетов, анализу влияния состава, кристаллохимии и строения веществ на динамику кристаллической решетки.

Предмет настоящей работы составляют исследования термоиндуцированных преобразований минералов с тетраэдрическими группами, анализ колебательных свойств, поляризации и ангармонизма колебаний PO_4 -тетраэдров в апатите, колебаний FeS_4 - и CuS_4 -

тетраэдров в кубаните, WO_4 и MoO_4 -тетраэдров в шеелите, повеллите и синтетических соединениях со структурной шеелита, SiO_4 -тетраэдров в кварце и титаните, SO_4 -тетраэдров в гипсе и продуктах его дегидратации. Перечисленные характеристики для выбранных минералов изучены недостаточно, имеются противоречивые данные, т.е. актуальность подобных исследований сохраняется и сегодня.

В качестве основного экспериментального метода исследования в настоящей работе использована терморамановская спектроскопия, характеризующаяся высокой локальностью (до 1 мкм), чувствительностью к структуре и составу материала, возможностью проведения экспериментов *in situ*. В качестве основного расчетного метода использованы первопринципные расчеты электронной структуры и свойств.

Актуальность работы определяется ее направленностью (1) на развитие и апробацию алгоритмов обработки больших массивов спектроскопических данных в области конфокальной рамановской спектроскопии, (2) на экспериментальное изучение особенностей физики минералов с тетраэдрическими TO_4 -группами (титанита, гипса, кварца, апатита, кубанита, шеелитоподобных природных и синтетических материалов состава $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$) с использованием терморамановской *in situ* спектроскопии, на анализ влияния состава, кристаллохимии и строения веществ на динамику их кристаллической решетки, (3) на *ab initio* расчеты и моделирование свойств этих веществ, позволяющие по-новому рассмотреть и интерпретировать спектроскопические экспериментальные данные.

Цель работы – исследование физики минералов и синтетических соединений с тетраэдрическими PO_4^- , SiO_4^- , SO_4^- , WO_4^- , MoO_4^- , FeS_4^- и CuS_4^- -атомными группами, изучение влияния особенностей кристаллохимии этих веществ на динамику кристаллической решетки.

Задачи

- Развитие и апробация статистических подходов для обработки массивов данных терморамановской *in situ* спектроскопии для соединений, характеризующихся термоиндуцированными процессами – фазовыми и структурными преобразованиями веществ – их полиморфными превращениями, дегидратацией, сдвигами и поворотами TO_4 -тетраэдров на примере минералов гипса, титанита, апатита, шеелита и его синтетического аналога, а также синтетических аналогов повеллита и кварца.
- Исследование по данным терморамановской *in situ* спектроскопии колебательных свойств, поляризации и ангармонизма колебаний PO_4 -тетраэдров в апатите, FeS_4^- и CuS_4^- -тетраэдров в кубаните, SiO_4 -тетраэдров в кварце и титаните, SO_4 -тетраэдров в гипсе и продуктах его дегидратации, WO_4^- , MoO_4 -тетраэдров в шеелитоподобных природных и синтетических

материалах состава $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$; анализ влияния замещения $\text{F} \rightarrow \text{Cl}$ на колебательные свойства апатита; изучение электронных спектров кубанита и валентного состояния Fe и Cu методом DFT.

- Исследование структуры, электронного строения и кристаллохимии шеелита и шеелитоподобных синтетических соединений состава $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$; выявление природы сверхструктурного упорядочения в них; расчет фононных спектров; изучение динамики решетки, описание колебательных свойств MoO_4 -тетраэдров по данным терморамановской *in situ* спектроскопии.

Фактический материал и методы исследований, личный вклад автора

В диссертации исследованы кристаллы минералов фторапатита из Дюрано (Серро-де-Меркадо, Дюранго, Мексика) (Yang et al., 2014); хлорапатита Ар-Cl (Лебяжинский рудник, Южный Урал, Россия); пробы титанита 386, Т-2, Т-3 из месторождения полевого шпата, Курочкин лог (Вишневые горы, Южный Урал); Шабровского месторождения тальк-магнезитового камня и Сарановского месторождения хромита (Средний Урал); гипса (разновидность «Марьино стекло») из Карьинского месторождения, Южный Урал; кубанита FN-574 (Талнахсткое месторождение, образец предоставлен Минералогическим музеем им. А. Е. Ферсмана РАН); шеелита Shc-1 (сульфидно-кварцевые жилы, Березовское месторождение золота, Урал); а также синтетические шеелитоподобные молибдаты состава $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$; синтетический кварц, шеелит, повеллит.

Рамановские спектры минералов и синтетических соединений в оптическом диапазоне 200 – 2200 нм при температурах 80 – 870 К получены на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution с оптическим микроскопом Olympus BX-FM, дифракционными решетками 1800, 600 штр/мм и охлаждаемым Si CC-детектором. Спектры возбуждались газовыми Ar- или He-Ne-лазером с излучающими на 514 (488) и 633 нм, соответственно. Аналитический сигнал собирался объективом в геометрии 180° (объективы Olympus 100× (NA = 0.9) и 50× (NA = 0.7)). Пространственное разрешение составляло до 1 мкм. Для отсекающей линии рэлеевского рассеяния (излучения лазера) использовался краевой фильтр, что позволяет регистрировать рамановские спектры, начиная от значения рамановского сдвига в 70 см^{-1} . Картирование осуществлялось при перемещении моторизованного столика с образцом под неподвижным лазерным пучком с использованием режима обмена данных с CCD камерой. Для измерения при 80 – 870 К использовался термостойлик Linkam THMS 600; точность установки и поддержания температуры 0.1 К до 77 К осуществлялось за счет заполнения камеры парами жидкого азота; использовалась температурно-временная программа со скоростью нагрева/охлаждения 20 град/мин, шаг по

температуре 5 – 10 К, время выдержки образца на каждом шаге перед измерением 5 с. Калибровка спектрометра осуществлялась по эмиссионным линиям калибровочного источника – неоновой лампы (Horiba) в диапазоне 340 – 1100 нм, а также по линии релеевского рассеяния излучения лазера.

Квантово-механические *ab initio* вычисления выполнялись в рамках пакета VASP с использованием псевдопотенциалов Вандербиля, метода усиленной волны проектора и базового набора плоских волн (суперкомпьютер Института физики металлов УрО РАН г. Екатеринбург).

Научная новизна

1. Предложен новый алгоритм параметризации спектров, апробированный на модельных примерах и экспериментальных результатах по рамановскому рассеянию минералов (кварц, циркон, титанит, гипс), в основу которого положен ряд статистических подходов обработки спектральных данных (r -коэффициент корреляции Пирсона, параметры Δcorr , λ' , основанные на расчете автокорреляционной функции, параметры асимметрии и эксцесса). Предложенный алгоритм позволяет проводить обработку больших массивов данных, в том числе полученных при изменении внешнего фактора *in situ* (температуры наблюдения, давления, координаты в гетерогенном зерне минерала), и делает возможным определение критических значений этого фактора, соответствующих преобразованиям структуры и состава исследуемых веществ.

2. Впервые получены и расшифрованы рамановские спектры синтетических материалов состава $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$.

3. Впервые получены и расшифрованы рамановские спектры минерала кубанита

4. Для апатита впервые экспериментально установлен факт пренебрежимо малого влияния природы галогена (F, Cl) на величину связанного с фонон-фоонным взаимодействием (явного) ангармонизма колебаний PO_4 -тетраэдров.

5. Для шеелита, а также синтетических соединений SrMoO_4 и CaMoO_4 впервые экспериментально показано увеличение ангармонизма колебаний MoO_4 -тетраэдров при уменьшении массы, размеров элементарной ячейки, росте электроотрицательности катиона при переходе от Sr к Ca, что может иметь следствием деформацию и вынужденный поворот тетраэдров WO_4 (MoO_4) в соединениях Ca.

6. Для кубанита впервые выполнены неэмпирические расчеты электронного строения и фононного спектра, позволившие предсказать ряд его электронных свойств и тип атомных колебаний FeS_4 - и CuS_4 -тетраэдров.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Настоящая работа содержит значительный объем новых данных по физике и кристаллохимии ряда минералов с тетраэдрическими PO_4^- , SiO_4^- , SO_4^- , WO_4^- , MoO_4^- , FeS_4^- и CuS_4^- -атомными группами, которые могут быть востребованы в исследованиях состава, структуры и свойств минералов и материалов.
2. Создана и зарегистрирована в Роспатенте база данных терморамановской *in situ* спектроскопии в интервале температур 80–870 К для ряда минералов с тетраэдрическими TO_4^- -группами (титанита, апатита и др.) как характеристики их кристаллохимических свойств и термоиндуцированных процессов; база содержит информацию о динамике решетки и колебательных свойствах; предназначена для анализа полиморфных переходов, дегидратации и структурных преобразований веществ (сдвигов и поворотов тетраэдров). Область применения – физика и кристаллохимия минералов.
3. Созданы и зарегистрированы в Роспатенте программные продукты для экспресс-параметризации больших массивов данных для вычисления параметров автокорреляционной функции, асимметрии и эксцесса как характеристик серий спектров при изменении некоторого внешнего фактора, в частности, температуры наблюдения; их текст может быть переориентирован на анализ иных спектральных данных при изменении иного внешнего параметра.
4. Предложенные алгоритмы параметризации спектров, в том числе полученных при изменении внешнего фактора *in situ*, позволяют проводить обработку больших массивов данных не только применительно к определению критических значений внешнего фактора, но и для решения ряда других задач, в частности, построения калибровочных зависимостей, выявления определяющего фактора в различных видах спектроскопии и спектрометрии.
5. На основе данных по электронной структуре соединения $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ ($x=0.2$) рекомендовано использовать его как перспективный фотокатализатор; последнее апробировано при окислении родамина В в водных растворах под действием ультрафиолетового облучения.
6. На основе данных по электропроводящим свойствам установлено, что соединение $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ ($x=0.2$) при 870 К проявляет ионную проводимость; предположено, что искажение полиэдров MoO_4 увеличивает подвижность ионов кислорода.

Защищаемые положения

1. Спектр колебаний SiO_4^- -групп в титаните, содержащем примеси Al, Ca, Fe, Na, Nb, малочувствителен к вариациям химического и радиационного разупорядочения структуры и температуры наблюдения; последовательность термоиндуцированных дегидратации и фазового

перехода в гипсе такова: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-CaSO}_4$ – при 420 ± 10 К, $\gamma \rightarrow \beta$ переход CaSO_4 – при 680 – 710 К с сосуществованием γ и β фаз в монокристалле при $\sim 680\text{--}740$ К), а силовые константы и спектр колебаний SO_4 -групп сильно зависят от степени гидратации.

2. Колебательные свойства тетраэдрических групп PO_4 во фторапатите и их зависимость от температуры определяются симметрией и расщеплением (как статическим, так и динамическим Давыдовским) колебательных мод; вклад фонон-фононного взаимодействия в ангармонизм колебаний максимален для симметричных валентных колебаний ν_1 , термического расширения решетки – для асимметричных валентных колебаний ν_3 ; термические деформации связей Р-О1 и Р-О2 вдоль кристаллографических направлений a и b более значительны, чем связи Р-О3; замещения в подрешетке галогена $\text{F} \rightarrow \text{Cl}$ не оказывают значительного влияния на ангармонизм колебаний PO_4 -тетраэдров.

3. В синтетических шеелитоподобных соединениях $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{VO}_4$ увеличение концентрации допанта Bi и вакансий в катионной и анионной подрешетках приводят к структурным искажениям тетраэдров MoO_4 и VO_4 и изменению конфигурации полиэдров SrO_8 ; с ростом x и y имеет место рост статистического разупорядочения твердых растворов и сверхструктурное упорядочение при $x=0.2$, соответствующее локализации Bi и Ф в позициях $16f$; статистический беспорядок является причиной уменьшения запрещенной зоны соединений в связи с появлением вблизи дна зоны проводимости состояний p-Bi и p-V и ключевым фактором изменения их физических свойств.

4. В электронном строении кубанита по данным *ab initio* расчетов существует два типа d -состояний Fe: первые образуют молекулярные орбитали (x^2-y^2) в тетраэдрах FeS_4 , вторые локализованы на атомных позициях Fe, что определяет CuFe_2S_3 как систему с орбитально-селективным поведением. В соответствии с данными терморамановской спектроскопии и расчета фононных спектров, температурно-индуцированный фазовый переход кубанита в изокубанит при 275 К связан с переориентацией тетраэдров CuS_4 .

Апробация работы

Результаты исследований докладывались автором на тринадцати российских и международных конференциях: European Conference on Mineralogy and Spectroscopy (2019, Прага); XIX International meeting on crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals (2019, Апатиты); X Национальная кристаллохимическая конференция (2021, Терскол); VI и VII Урало-Сибирский семинар «Спектроскопия комбинационного рассеяния света» (2017, Красноярск, 2021, Екатеринбург); Уральская минералогическая школа (2019, 2020, Екатеринбург); Минералы: строение, свойства, методы исследования (2019, 2020 Екатеринбург);

Металлогения древних и современных океанов (2019, Миасс); Граниты и эволюция Земли: мантия и кора в гранитообразовании (2017, Екатеринбург).

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

Pankrushina E. A., Kobuzv A.S., Shchapova Y. V., Votyakov S. L. Analysis of temperature-dependent Raman spectra of minerals: Statistical approaches // Journal of Raman Spectroscopy. – 2020. – V. 51. – №. 9. – P. 1549-1562. <https://doi.org/10.1002/jrs.5825>

Pankrushina E. A., Votyakov S. L., Shchapova Y. V. Statistical approaches in the analysis of in situ thermo-Raman spectroscopic data for gypsum as a basis for studying dehydration and phase transformations in crystalline hydrates // Journal of Raman Spectroscopy. – 2021. – V. 52. – №. 4. – P. 877–889. <https://doi.org/10.1002/jrs.6069>

Pankrushina E. A., Ushakov A. V., Abd-Elmeguid M. M., Streltsov S. V. Orbital-selective behavior in cubanite CuFe_2S_3 // Physical Review B. – 2022. – V. 105. – №. 2. – P. 024406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.024406>

Pankrushina E. A., Shchapova Y. V., Votyakov S. L. Thermal behavior and anharmonicity of PO_4 -tetrahedral vibrations in natural fluorapatite by polarized Raman spectroscopy // Journal of Raman Spectroscopy. – 2022, V. 1. <https://doi.org/10.1002/jrs.6304>

Монография

Минералы-концентраторы d- и f- элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Монография. Под редакцией Вотякова С.Л. Авторы Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В, Панкрушина Е.А. Издательство СО РАН. Новосибирск. 2020. 427 с.

Избранные тезисы докладов

Панкрушина Е. А. Особенности кристаллохимии и физики ряда минералов и их синтетических аналогов по данным оптической спектроскопии и первопринципных расчетов // Спектроскопия комбинационного рассеяния света. – 2021. – С. 130–132.

Панкрушина Е. А., Щапова Ю. В., Вотяков С. Л. Колебания PO_4 тетраэдра в природном фторапатите по данным поляризованной рамановской спектроскопии: температурное поведение и ангармонизм // Уральская минералогическая школа. – 2021. – №. 27. – С. 88–91.

Панкрушина Е.А., Михайловская З.А., Ушаков А.В., Стрельцов С.В. Влияние висмута на кристаллическую и электронную структуру молибдата стронция // X Национальная кристаллохимическая конференция. Терскол. – 2021. – С. 285–286.

Панкрушина Е. А., Вотяков С. Л., Щапова Ю. В., Кобузов А. С., Киселева Д. В., Даниленко И. А. Статистические подходы при анализе рамановских гиперкарт микротекстурированных материалов // XI Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург, 2020. – Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2020. – С. 220–222.

Pankrushina EA, Kobuzov AS, Shchapova YV, Votyakov SL. Statistical analysis of temperature-dependent Raman spectra of minerals // 9th European Conference on Mineralogy and Spectroscopy. Prague. – 2019. – P. 59.

Pankrushina E. A., Kobuzov AS, Shchapova YV, Votyakov SL. Statistical methods for processing large sets of spectroscopic digital data // XIX international meeting on crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals. Apatity. – 2019. – P. 56–57.

РИД

Данные терморамановской *in situ* спектроскопии для минералов с тетраэдрическими группами как характеристика их кристаллохимических свойств: свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2021623160 РФ / Панкрушина Е.А., Вотяков С.Л., Щапова Ю.В.; - № 2021623192; заявл. 21.12.2021

Программа для вычисления асимметрии и эксцесса как характеристик спектроскопических данных: свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2021668021 РФ / Кобузов А.С., Панкрушина Е.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л.; - № 2021667154; заявл. 29.10.21; опубл. 09.11.2021

Программа для вычисления автокорреляционной функции как характеристики спектроскопических данных: свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2021667714 ФР / Кобузов А.С., Панкрушина Е.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л.; - № 2021667174; заявл. 30.10.21; опубл. 02.11.2021

Благодарности

Автор благодарит научных руководителей академика РАН С.Л. Вотякова и к.ф.-м.н. Ю.В. Щапову за предложенную тему исследования и неоценимую помощь на всех этапах выполнения работы. Автор выражает благодарность член-корреспонденту РАН, д.ф.-м.н. С.В. Стрельцову, к.ф.-м.н. А.В. Ушакову и Е.В. Комлевой за бесценную помощь на стадии освоения

расчетных методов и постоянное консультирование. Автор выражает благодарность к.х.н. З.А. Михайловской за предоставление синтетических образцов, проведение дополнительных экспериментов и помощь при написании диссертации. Диссертант признателен А.С. Кобузову за огромный вклад на стадии разработки статистических подходов, а также к.г.-м.н. Д.А. Замятину за передачу неоценимого опыта по рамановской спектроскопии.

Диссертант благодарит к.г.-м.н. Е.С. Шагалова, к.г.-м.н. Г.А. Каллистова, к.г.-м.н. Е.В. Аникину, к.г.-м.н. С.В. Прибавкина, д.г.-м.н. П.Ю. Плечова за предоставленные природные образцы. А также к.г.-м.н. Д.В. Киселеву, А.Д. Рянскую, Н.Г. Солошенко, Т.Г. Окуневу, Н.С. Упорову и других сотрудников лабораторий ФХМИ и ФМФМ за дружескую поддержку.

Работа выполнена в рамках проекта научно-исследовательских работ Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН: госбюджетной темы лаборатории физических и химических методов исследования № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН, РФФИ (грант 19-35-90020, 20-05-00403), РНФ (грант 16-17-10283, 20-73-10048), Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2021-680).

Объём и структура работы

В главе 1 приводятся краткие литературные данные о методах и объектах, которые исследовались в данной работе.

В главе 2 рассмотрены вопросы развития и апробации приемов идентификации и исследования структуры и свойств минералов, основанных на рамановской и терморамановской спектроскопии.

В главе 3 проанализированы эффекты изменения рамановских спектров в интервале температуры наблюдения 80 – 870 К для проб титанита, синтетического гидротермального кварца, шеелита, повеллита и гипса.

В главе 4 проанализированы особенности колебаний PO_4 -тетраэдров в апатите по данным поляризованной рамановской спектроскопии, рассмотрено их температурное поведение и ангармонизм.

В главе 5 рассмотрены вопросы влияния замещений Bi, V на структуру и свойства шеелитоподобных сложных оксидов $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$.

В главе 6 рассмотрены особенности рамановского спектра и электронной структуры минерала кубанита CuFe_2S_3 по данным DFT.

Глава 1. Минералы с тетраэдрическими группами: особенности структуры и свойств (литературный обзор)

Настоящая работа посвящена изучению особенностей физики ряда минералов с тетраэдрическими группами (титанита, гипса, кварца, апатита, кубанита, шеелитоподобных природных и синтетических материалов состава $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$) по данным терморамановской *in situ* спектроскопии и *ab initio* расчетов, анализу влияния состава, кристаллохимии и строения веществ на динамику кристаллической решетки. Перечисленные характеристики для выбранных объектов изучены недостаточно, имеются противоречивые данные, т.е. актуальность подобных исследований сохраняется и сегодня.

1.1 Объекты исследования

1.1.1 Титанит¹

Атомная структура и состав. Титанит – островной силикат кристаллизующийся в моноклинной сингонии (пространственная группа низкотемпературной α -фазы – $P2_1/a$), включающий изолированные несвязанные между собой SiO_4 тетраэдры (Brooks, 2019). Октаэдры TiO_6 образуют цепочки идущие параллельно оси x кристалла, из чего и состоит структура минерала. Цепочки TiO_6 соединяются изолированными тетраэдрами SiO_4 . В результате чего образуется каркас (TiOSi_4) с полостями, вмещающими катионы Ca^{2+} . Кислород занимает три разных позиции, при этом позиция $\text{O}1$ не связывается с SiO_4 -группировками и не замещается на OH^- или F^- ион (Brooks, 2019; Щапова и др., 2020).

В титаните ионы Ca^{2+} замещаются крупными катионами, в первую очередь редкоземельными элементами (РЗЭ), U , Th , Mn и Pb ; а ионы Ti^{4+} в октаэдрах – катионами Nb^{5+} , Ta^{5+} и Zr^{4+} . Октаэдрическая позиция может также содержать ионы Al^{3+} и, по-видимому, Fe^{3+} , что нуждается в компенсации заряда, например, при замещении $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ (Brooks, 2019). Изоморфизм ионов РЗЭ подробно проанализирован в работе (Prowatke, Klemme, 2006); авторами которой проанализировано по крайней мере пять схем изоморфизма, одна из которых $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{TR}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ (Brooks, 2019).

Титанит – акцессорный минерал кислых и щелочных интрузивных магматических пород, минерал-концентратор редких и радиоактивных элементов, его структура подвержена химическому и авторадикационному разупорядочению, зерна минерала часто гетерогенны, в нем

¹ Раздел подготовлен по материалам монографии Минералы-концентраторы d- и f- элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Под редакцией Вотякова С.Л. Авторы Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В, Панкрушина Е.А. Издательство СО РАН. Новосибирск. 2020. 427 с.

развиты различные центры люминесценции, связанные с примесными ионами и дефектами собственной структуры (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Фазовые переходы. Ранее в ряде работ (см., например, (Salje et al, 1993; Malcherek et al, 1999; Zhang et al., 1995; Zhang et.al., 2013)) показано, что кристаллический титанит не имеющий в составе примесей подвержен фазовому $\alpha \rightarrow \beta$ -переходу при 497 К из низкотемпературной фазы с симметрией $P2_1/a$ в фазу с $C2/c$, обусловленный преимущественно изменением положения ионов Ti в октаэдрах. Этот температурно-индуцированный фазовый переход в титаните был впервые описан как нарушение симметрии фазы $P2_1/a$, хотя появление промежуточных структурных состояний не исключалось (Taylor et.al., 1976). В публикациях (Meyer et.al., 1996; Hayward et.al., 2000) говорилось, что в природном высокоприместом титаните с повышенной концентрацией дефектов макроскопически определяемого перехода не фиксируется. Тем не менее, в работе (Beirau et al., 2014) по данным рамановской спектроскопии идентифицирован температурно-индуцированный $\alpha \rightarrow \beta$ -переход при 500 К в сохранившихся кристаллических доменах частично аморфного титанита. Отмечено, что в природных титанитах в отличие от его синтетических аналогов возможна стабилизация β -фазы при комнатной температуре за счет структурного беспорядка при наличии примесей или и/или авторадикационных повреждений, что может подавлять переход в α -фазу при 500 К или мешать идентификации этого перехода (Oberti et al., 1991; Meyer et al. 1996). При повышенных температурах в диапазоне 825 К в титаните фиксируется изосимметричная перестройка структуры – $\beta \rightarrow \gamma$ -переход, связанный с изменением положения иона Са относительно окружающих катионов Ti (Zhang et al., 2013; Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Рамановская и фотолюминесцентная спектроскопия. Для титанита и его синтетических аналогов известны основные типы колебаний (Zhang et al., 2013), установлена их связь с кристаллической структурой (типом, симметрией решетки, симметрией кристаллографических позиций атомов), в большинстве своем определены спектроскопические проявления реакции кристаллической решетки на внешние факторы – давление, температуру (Pantić et al., 2014). В рамановском спектре низко-симметричной α -фазы титанита реализуются большое число (около 48) колебательных мод, основное колебательное представление выглядит как $\Gamma = 24A_g + 24B_g + 23A_u + 22B_u$ (Zhang et al., 2013). В (Salje et al., 1993) представлен теоретико-групповой анализ β -фазы титанита; предсказано появление колебательных мод ($9A_g + 12B_g$). Интерпретация спектров рамановского рассеяния на основе модельных расчетов (теории функционала плотности и др.) нам неизвестны (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020). Характеристики фотолюминесценции (ФЛ) титанита при возбуждении лазерным излучением представлены в (Gaft et al., 2015; Nasdala et al., 2014; Lenz et al., 2015; Beirau et al., 2018), в последней из них данные по температурной

динамике ФЛ *in situ* использованы для обнаружения $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Авторадиационное разупорядочение структуры, метамиктное состояние. Структура титанита разрушается под действием авторадиации при α -распаде примеси U, следовательно, титанит становится метамиктным. Процесс радиационного повреждения структуры можно описать как перколяционный переход накопления дефектов в кристаллической матрице и «врастания» аморфного материала при росте дозы облучения (Hawthorne et al. 1991; Salje et al. 2012). Предполагается, что нагревание образца до 1070 К восстанавливает кристаллическую структуру минерала. В работе (Beirau et al., 2010) предполагается, что при метамиктизации титанита сохраняется анизотропия его свойств, и структурное состояние титанита с высокой степенью метамиктности не следует считать квазиаморфным. Локальная структура аморфизованных областей можно охарактеризовать высокой степенью ближнего порядка (Salje et al., 2012); отметим, что это качественно отличает метамиктный титанит от метамиктного циркона. Для радиационно-поврежденного титанита колебательные моды не имеют однозначной структурной интерпретации; остаются вопросы о влиянии радиационной аморфизации на фазовые переходы в титаните. В работе (Heller et al., 2019) показано, что положение колебательных мод 424 и 465 см^{-1} в рамановском спектре и значения их ширины (FWHM) коррелируют с полученной α -дозой. Однако эти моды обнаруживаются в спектре не всегда из-за сильной их анизотропии – чувствительности к ориентации кристалла. Средневзвешенную ширину по всем колебательным модам спектра можно рассматривать в качестве наиболее надежной меры α -дозы (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

В работе (Beirau, 2012) предлагается использовать ширину колебательной моды 465 см^{-1} , связанной с деформационным колебанием SiO_4 -тетраэдра (Heyns et al., 2000; Heyns, Harden, 2013), в качестве оценки степени метамиктности: как показано в цитируемых работах, мода уширяется с увеличением дозы. Колебательная мода 424 см^{-1} , также связанная с деформационными колебаниями SiO_4 -тетраэдра (Heyns et al., 2000; Heyns, Harden 2013), также высокочувствительна к степени повреждения минерала (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Воздействие α -распада на рамановский спектр титанита описывается снижением интенсивности и уширением мод, а также появлением дополнительных пиков в спектре, в частности, моды 574 см^{-1} в образцах со слабым повреждением; последнее не характерно для метамиктного циркона (Zhang et al., 2017). Дополнительные колебательные моды в метамиктном титаните фактически являются колебательными модами свойственными высокотемпературной фазе $C2/c$. В результате автооблучения титанит со структурой $P2_1/a$ сначала превращается в титанит со структурой $C2/c$, а затем фаза аморфизуется (Zhang et al., 2017). Эти результаты

поясняют, почему некоторые природные кристаллические титаниты имеют структуру $C2/c$, а не $P2_1/a$ (Hawthorne et al., 1991): это скорее всего вызвано тем, что авторадикационное повреждение так же, как и повышение температуры приводят к изменению структуры минерала (Zhang et al., 2013).

В (Beirau et al., 2018) впервые показано применение ФЛ, возбуждаемой Ar-лазером на 514 нм, при наблюдении *in situ* температурно-индуцированного фазового $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в сохранных кристаллических доменах частично аморфной радиационно-разупорядоченной пробы титанита. Последняя детально описана с помощью электронного микрозондового анализа, резонансного ультразвука, мессбауэровской, инфракрасной (ИК) и рамановской спектроскопии; расчетная доза ее автооблучения оценена как $1.19 \cdot 10^{18}$ α -расп/г; доля аморфизированной фракции – от ~ 0.17 до 0.24 . Обнаруженная ФЛ с максимумами 1045 и 1090 см^{-1} отождествляется как примесь Cr. На температурных зависимостях положения линий, их FWHM и интенсивности выявлена аномалия около 500 К (между 470 – 540 К), подобная таковой на температурной зависимости положения и FWHM раман-активных мод в том же образце (Beirau et al., 2014). Анализ температурных зависимостей ФЛ титанита свидетельствует о возможном ограничении подвижности носителей заряда из-за модификации решетки, связанной с фазовым переходом. Результаты исследования свидетельствуют о том, что синтетический аналог титанита может быть перспективным материалом для отдельных технических применений, поскольку он сохраняет свою способность к фазовому переходу даже при высокой степени повреждения структуры (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

1.1.2. Гипс²

Особенности структуры природных и синтетических кристаллогидратов, их термические превращения (стадии дегидратации и фазовые переходы) многократно исследовались и продолжают исследоваться с использованием различных спектроскопических методик (ИК, рамановской, радиоспектроскопии и др.), термического анализа, терморентгеновской *in situ* порошковой и монокристалльной дифрактометрии, в том числе при возбуждении синхротронным излучением и нейтронами. Это побуждается как вниманием со стороны фундаментальной кристаллохимии и минералогии, так и задачами, возникающими при широком практическом

² Раздел подготовлен по материалам статьи Pankrushina E. A., Votyakov S. L., Shchapova Y. V. Statistical approaches in the analysis of *in situ* thermo-Raman spectroscopic data for gypsum as a basis for studying dehydration and phase transformations in crystalline hydrates //Journal of Raman Spectroscopy. – 2021. – V. 52. – №. 4. – P. 877-889. <https://doi.org/10.1002/jrs.6069> и монографии Минералы-концентраторы d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Под редакцией Вотякова С.Л. Авторы Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В, Панкрушина Е.А. Издательство СО РАН. Новосибирск. 2020. 427 с.

использовании кристаллогидратов. С прикладной точки зрения максимально интересно исследование гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – типичного природного кристаллогидрата, многоцелевого сырья с широкой номенклатурой видов изделий, в первую очередь, строительных. Физико-химические свойства гипса, в частности, термические характеристики имеют фундаментальное значение для описания группы как сульфатных кристаллогидратов, так и вообще кристаллогидратов. Эта информация необходима и для практических приложений, в частности, для контроля технологических процессов обжига гипсового сырья. Интерес к изучению свойств гипса не уменьшается с момента первых работ (Farnsworth 1925; Hill 1937; Florke 1952). На сегодняшний день открываются новые возможности исследования кристаллогидратов, в том числе и гипса с использованием современной высоколокальной терморамановской *in situ* спектроскопии (Щапова и др., 2020).

В условиях нормального давления и температуры в системе $\text{CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ реализуется нескольких устойчивых водных и безводных сульфатов кальция: гипс, бассанит (полугидрат $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), CaSO_4 -субгидраты ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $0.5 < x < 0.8$), γ - и β -ангидрит. Кристаллическая структура гипса (пространственная группа I_2/a) сформирована слоями, параллельными оси b , содержащими катионы Ca^{2+} и SO_4 -ионы. Молекулы H_2O локализуются между этими слоями и формируют водородные связи с кислородами сульфатных групп, в результате чего каждый ион Ca координируется шестью атомами кислорода групп SO_4 и двумя молекулами H_2O (Cole and Lancucki 1974). Термические преобразования гипса неоднократно изучались при помощи разнообразных методик (см. например (Deutsch et al., 1994; Sebbahi et al., 1997; Manzello et al., 2007; Ballirano et al., 2009; El Hazzat et al., 2020; Sarma et al., 1998; Prasad 1999; López et al., 2015; Chang et al., 1999; Christensen et al., 2008)). Согласно (Chang et al. 1999; Бетехтин, 2008) первый эндотермический пик на кривых дифференциального термического анализа (ДТА), связанный с дегидратацией гипса, наблюдается при температуре 393–413 К; согласно (El Hazzat et al., 2020) – при 413 К. По данным рамановской спектроскопии, согласно (Sarma et al., 1998; Prasad 1999), структурный переход, соответствующий этому эндо-процессу фиксировался при 388 К; согласно (Prasad et al., 2001) – при 360 – 425 К; по данным SR-PXD (Christensen et al., 2008) – при 382 – 413 К. Значение около 373 К (Sarma et al., 1998), обычно принимают за начальную температуру эффекта, причем оно может существенно меняться в зависимости от содержания в гипсе примесей галогенидов щелочей, термической истории пробы, а также условий проведения эксперимента, в частности, скорости нагревания и др. (Chang et al., 1999). Дегидратация гипса с потерей массы и образование бассанита в указанном температурном интервале детерминировано переупорядочением ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , преобразованием решетки из моноклинной в ромбическую, изменением объема элементарной ячейки от 495 до 1056 Å³ (Christensen et al.,

2008) и увеличением плотности от 2.31 до 2.73 г·см⁻³. В бассаните цепочки чередующихся полиэдров CaO₉ и CaO₈ связываются SO₄-ионами; в каналах структуры расположены молекулы воды, образующие водородные связи с атомами кислорода сульфат-ионов (Щапова и др., 2020).

Согласно работе (El Hazzat et al., 2020), второй пик на термических кривых, связанный с дегидратацией бассанита, фиксируется при 428 К; согласно (López et al., 2015), при 449 – 506 К. По данным рамановской спектроскопии (Sarma et al., 1998) структурное преобразование, соответствующие этому термическому процессу, осуществляется при 448 К; по данным SR-PXD (Christensen et al., 2008) – при 438 – 445 К. В указанном температурном диапазоне полугидрат преобразуется в растворимый γ -ангидрит, что сопровождается преобразованием ромбической решетки в гексагональную. При температуре выше 623 К регистрируется экзотермический пик, потери массы не фиксируется, в процессе реакции γ -ангидрит необратимо переходит в нерастворимую ромбическую β -фазу (Щапова и др., 2020).

С использованием *in situ* рентгеновской порошковой дифракции было показано (Ballirano, Melis, 2009), что в интервале температур 298 – 373 К термическое расширение гипса анизотропно, при этом вдоль оси *b* оно обусловлено главным образом ослаблением водородной связи H2...O1. Согласно данным ЭПР (Nurieva 2018) искажения, вызванные перестройкой структуры в ряду $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-CaSO}_4 \rightarrow \beta\text{-CaSO}_4$, образуют многочисленные микронапряжения в объеме вновь образованных фаз. Согласно данным *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии, термогравиметрии (El Hazzat et al., 2020) обнаружено, что механизм дегидратации гипса носит сложный характер и включает ряд наложенных друг на друга процессов: возможное сосуществование бассанита и CaSO₄-субгидратов. В (Kilic, Kilic 2007) показано, что в зависимости от микроструктуры исходного образца гипса кристаллическая решетка промежуточного продукта полугидрата CaSO₄ варьирует (Щапова и др., 2020).

Известно (см., например, (Salje, Bismayer, 1993; Nakamoto 2009; Колесов 2009)), что параметры колебательных мод являются чувствительными индикаторами ближнего порядка и свойств, упорядоченных твердых тел. В серии статей (см., например, (Berenblut et al., 1973; Chang et al., 1999; Prasad et al., 2001; Gomez-Nubla et al., 2017; Sarma et al., 1998)) реализован анализ рамановских спектров природного и синтетического гипса различного состава и технологического качества как при 300 К, так и в интервале 9 – 550 К. Исследованы спектры гидратированных (и негидратированных) форм CaSO₄, полученных при обжиге исходных проб гипса. Рассмотрено температурное поведение колебательных мод для различных фаз в системе CaSO₄-H₂O. На основании данных по температурной зависимости рамановских спектров гипса в области 300 – 370 К выполнены расчеты энергии активации соответствующей реакции

дегидратации: в работе (Sarma et al., 1998) для нее получено значение $92.25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; в (Putnis et al. 1990) – $90.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; в (Ball, Norwood, 1969) – $96.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и в (Ballirano et al., 2009) – $100.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В спектрах ИК-поглощения гипса, бассанита и ангидрита наиболее интенсивные моды при 1102 , 1111 и 1094 см^{-1} интерпретируются как ν_3 валентные колебания SO_4 -иона; дублеты линий 667 и 595 , 659 и 594 , а также триплет 672 , 610 , 591 см^{-1} – ассоциированы с модами ν_4 SO_4 -иона, соответственно (Liu et al., 2009). При дегидратации бассанита в ангидрит линия 594 см^{-1} расщепляется на две составляющие – 610 и 591 см^{-1} ; а 659 см^{-1} сдвигается до 672 см^{-1} вследствие исчезновения влияния водородной связи на SO_4 -ионы при дегидратации (Щапова и др., 2020).

Особого внимания заслуживает кристаллохимическое состояние воды в гипсе. В статье (Ballirano et al., 2009) по данным нейтронографии уточнены средние значения длины связи между атомами О воды и SO_4 -иона; после чего показано наличие двух неэквивалентных по длине (2.816 и 2.896 Å) связей $\text{O (w)} - \text{H} \cdots \text{O}$ (Cole, Lancucki, 1974). В (Chio et al., 2004) исследованы спектры рамановского рассеяния водной области гипса в интервале температур $9\text{--}373 \text{ К}$; показано, что моды $\nu(\text{OH}1)$ и $\nu(\text{OH}2)$ с максимумами 3407 и 3494 см^{-1} смещаются в противоположных направлениях при увеличении температуры в результате разной силы водородной связи между неэквивалентными атомами кислорода H_2O и соседних SO_4 -ионов; выполнены оценки ангармонических параметров мод OH -ионов ($-4.7 \cdot 10^{-6}$ и $-0.6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$); показана возможность идентификации дегидратации гипса в $\gamma\text{-CaSO}_4$ и повторной регидратации $\gamma\text{-CaSO}_4$ в полугидрат по изменению положения мод OH и ν_1 в рамановских спектрах. Наличие двух мод 1619 и 1682 см^{-1} в спектре ИК-поглощения гипса, интерпретированных как изгибные колебания O-H -связи, свидетельствует о существовании двух кристаллографически различных типов воды; при этом в спектре бассанита фиксируется лишь одна ИК-активная мода 1617 см^{-1} (Liu et al., 2009).

1.1.3. Апатит ³

Атомная структура, состав. Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,OH,Cl})$ выделяется среди других акцессорных минералов-концентраторов редких и рассеянных элементов РЗЭ, Mn, Sr и др. своей широкой распространенностью в магматических и метаморфических породах, высокой устойчивостью к физико-химическим и авторадационным воздействиям (Pan, Fleet, 2002;

³ Раздел подготовлен по материалам статьи Pankrushina E. A., Shchapova Y. V., Votyakov S. L. Thermal behavior and anharmonicities of PO_4 -tetrahedral vibrations in natural fluorapatite by polarized Raman spectroscopy // Journal of Raman Spectroscopy. – 2022, V. 1. <https://doi.org/10.1002/jrs.6304> и монографии Минералы-концентраторы d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Под редакцией Вотякова С.Л. Авторы Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В., Панкрушина Е.А. Издательство СО РАН. Новосибирск. 2020. 427 с.

Poitrasson et al., 2002). Апатит – главная неорганическая составляющая костей и зубов позвоночных животных и человека, а также патогенных биогенных образований. Минерал имеет гексагональную симметрию (пространственная группа $C_{63/m}$); его структурную основу составляют девятивершинники $(Ca_1)O_9$ в виде тригональных призм с центрированными гранями и семивершинники $(Ca_2)O_6F$, расположенные по правилу трехзаходного винта вдоль оси b_3 ; призмы смыкаются одна с другой основаниями и образуют колонки; колонки призм связываются с семивершинниками посредством общих атомов кислорода и PO_4 -тетраэдров; анионы фтора располагаются на оси b_3 , образуя непрерывные цепочки; они координированы тремя катионами Ca_2 , образующими треугольник, плоскость которого перпендикулярна тройной оси (Щапова и др., 2020). Координаты базисных атомов в элементарной ячейке (x, y, z) для F-, Cl- и OH-апатита представлены в работе (Hughes et al., 1989). Постоянные ячейки a, c в природных F-, OH- и Cl-апатитах принимают значения 9.397(3), 6.878(2); 9.417(2), 6.875(2) и 9.598(2), 6.776(4) Å, соответственно (Hughes et al., 2002). Вопросам геохимии РЗЭ и других микроэлементов в эндогенных апатитах посвящено большое число публикаций (см., например, (Pan, Fleet, 2002)).

Физические свойства апатита при высоком давлении и высоких температурах имеют фундаментальное значение для понимания глобального цикла фосфора (Щапова и др., 2020). Динамика решетки, в частности, ангармонизм колебаний, играет важную роль в уравнениях состояния фторапатита для расчета его термодинамических функций в условиях мантии Земли. Устойчивость апатита ранее была исследована в условиях высокого давления и температуры (Williams and Knittle, 1996; Murayama et al., 1986; Konzett and Frost, 2009; Konzett et al., 2012; Comodi et al., 2001a, б). Некоторые физические свойства (включая сжимаемость и тепловое расширение) апатита были изучены методом дифракции рентгеновских лучей *in situ* при высоких давлениях и температурах. (Bauer and Klee, 1993; Brunet et al., 1999; Comodi et al., 2001a, Matsukage et al., 2004).

В (Allan et al. 1996; Brunet et al. 1999) определили объемные модули упругости для синтетических фтор-, хлор- и гидроксилapatита, которые составили соответственно 97.9, 97.5, и 93.1 ГПа. Эти три объемных модуля идентичны в пределах одного расчетного стандартного отклонения, поэтому сорт галогена в апатите не оказывает значительного влияния на объемную сжимаемость. Для природного апатита состава $Ca_5(PO_4)_3F_{0.94}Cl_{0.06}$ в (Matsukage et al., 2004) определили объемный модуль упругости как равный 91.5 ГПа.

Для природного фторапатита Durango (Becker et al., 2016) определено значение коэффициента термического расширения (КТР), характеризующееся небольшой анизотропией; температурные зависимости КТР в интервале 144 – 673 К α_{11} (перпендикулярно оси c) и α_{33} (вдоль оси c) соответствуют $10.98 \cdot 10^{-6} + 2 \cdot 1.65 \cdot 10^{-9} \cdot \Delta T$ и $8.41 \cdot 10^{-6} + 4.09 \cdot 10^{-9} \cdot \Delta T$. Согласно (Brunet et al.,

1999) для хлорапатита значение коэффициента теплового расширения соответствует $3.6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. По данным высокотемпературной рентгеновской дифракции показано (Brunet et al., 1999; Trombe 1973), что объёмные КТР апатита с разным соотношением F/Cl практически не отличаются, что по данным (Novis et al., 2015) можно объяснить только взаимно компенсирующей структурной перестройкой по осям *a* и *c* при повышении температуры (Щапова и др., 2020).

Рамановская спектроскопия фтор-, хлорапатита. Динамика решетки и колебания тетраэдров PO_4^{3-} во фторапатите ранее были исследованы методами рамановской и ИК спектроскопии как при нормальных условиях (Kravitz et al., 1968; Adams, Gardner, 1974; Boyer, Fleury, 1974; Devarajan, Klee, 1981), так и в условиях высокого давления и температуры (Murayama et al., 1986; Williams, Knittle, 1996; Comodi et al., 2001a; Konzett, Frost, 2009; Konzett et al., 2012; Xue et al., 2018). Согласно (Adams, Gardner, 1974), значения частоты нормальных колебаний свободного изолированного тетраэдра PO_4^{3-} симметрии T_d (в газовой фазе) составляют: $\nu_1=938 \text{ см}^{-1}$ – симметричное валентное колебание A_1 (полносимметричное, невырожденное); $\nu_2=420 \text{ см}^{-1}$ – симметричное деформационное E (дважды вырожденное); $\nu_3=1017 \text{ см}^{-1}$ – асимметричное валентное F_2 (трижды вырожденное); $\nu_4=567 \text{ см}^{-1}$ – асимметричное деформационное F_2 (трижды вырожденное); моды ν_1 и ν_2 активны в рамановском, ν_3 и ν_4 – в ИК спектрах. Анализ поляризованных рамановских и ИК спектров в монокристаллическом апатите (пр.гр. $P6_3/m$, $Z = 2$ (Hughes, Rakovan, 2002)) приведен в работах (Kravitz et al., 1968; Adams, Gardner, 1974; Boyer, Fleury, 1974; Devarajan, Klee, 1981). Вследствие понижения позиционной симметрии группы PO_4^{3-} в апатите до C_s за счет «статического» взаимодействия аниона с окружением происходит сдвиг частот колебаний от их значений для свободного иона и снятие вырождения; при этом в рамановском спектре апатита моды $\nu_1 - \nu_4$ имеют симметрию A_g , E_{2g} и E_{1g} . Дополнительное расщепление мод одинаковой симметрии происходит вследствие «динамического» взаимодействия между шестью колеблющимися группами PO_4^{3-} в элементарной ячейке апатита, вызывающего давидовское (фактор-групповое) расщепление; оно связано как с диполь-дипольным взаимодействием между группами, так и с не-дипольными эффектами (Dawson, 1975). Таким образом, для тетраэдра PO_4^{3-} в структуре фторапатита характерны колебания : $\nu_1 - A_g$ (963) и E_{2g} (965 см^{-1}); $\nu_2 - A_g$ (452), E_{2g} (445), E_{1g} (431 см^{-1}); $\nu_3 - 2A_g$ (1051 и 1080), $2E_{2g}$ (1033 и 1058), $2E_{1u}$ (1034 и 1094), E_{1g} (1040 см^{-1}), A_u (1030 см^{-1}); $\nu_4 - 2A_g$ (591 и 607), $2E_{2g}$ (581 и 617), $2E_{1u}$ (580 и 614), E_{1g} (591), A_u (582 см^{-1}). Полное неприводимое представление колебаний записывается в виде: $\Gamma = 12 A_g + 7 A_u + 8 E_{1g} + 11 E_{1u} + 13 E_{2g}$ (Williams, Knittle, 1996).

По данным неполяризованной рамановской и ИК спектроскопии фторапатита (природный монокристалл Durango) при давлениях до 25 ГПа и 300 К установлено (Williams, Knittle, 1996),

что оба позиционное и давыдовское расщепления уменьшаются при сжатии. Результаты интерпретированы авторами как повышение локальной симметрии фосфатной группы и проявление недипольных эффектов в давыдовском расщеплении. Согласно данным рентгенографии и поляризованной рамановской спектроскопии при давлениях до 7 ГПа (Comodi et al., 2001a, б), при увеличении давления Са-полиэдры становятся более правильными, тогда как искажения фосфатных тетраэдров практически не изменяется, поэтому уменьшение позиционного расщепления связано, в первую очередь, с ростом локальной симметрии окружения PO_4^{3-} групп. Относительно низкие значения изотермических модовых параметров Грюнайзена для PO_4^{3-} групп (0.09 – 0.55 полиэдров (Williams, Knittle, 1996)) по сравнению с объемным изотермическим параметром Грюнайзена приписаны преимущественному сжатию структуры за счет кальциевых полиэдров (Williams, Knittle, 1996; Comodi et al., 2001a, б). Результаты Т-зависимой рамановской спектроскопии апатита, насколько известно, представлены только в одной работе (Хуе et al., 2018) в неполяризованном варианте анализа синтетического поликристалла при $T = 80 - 1023$ К и атмосферном давлении. Авторы отмечают монотонное и почти линейное уменьшение частоты колебаний с ростом температуры и различие температурных коэффициентов для мод разной природы – максимальные значения найдены для ν_3 , минимальные – для ν_2 и ν_4 . Различия термического поведения мод авторы связали с температурно-индуцированной эволюцией PO_4 -тетраэдра при высокой температуре. Авторы отмечают, что полученное ими с учетом данных Р-зависимой рамановской спектроскопии (Comodi et al., 2001б) среднее значение параметра ангармонизма внутренних колебаний PO_4 -тетраэдров $0.55 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ существенно ниже, чем аналогичные значения для SiO_4 или GeO_4 (Gillet et al., 1990, 1992; Chaplin et al., 2000).

Ранее было детально изучено влияние на рамановские спектры анионных ($\text{F} \rightarrow \text{Cl}$, OH) и катионных замещений ($\text{Ca} \rightarrow \text{Na}^+$, Sr^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , TR^{3+} и др.). В работе (Thomas et al., 2011) проанализировано влияние изоморфизма Sr^{2+} , CO_3^{2-} , F^- в гидроксиапатите $\text{Ca}_{9.4}\text{Na}_{0.6}(\text{PO}_4)_{6.1}\text{Cl}_{0.1}(\text{OH})_{1.9}$ на его рамановские спектры; установлено, что вхождение Sr^{2+} и CO_3^{2-} приводит к смещению в сторону меньших значений рамановского сдвига («красный» сдвиг) колебательной моды ν_1 ; в то время как вхождение F^- – к смещению в сторону больших («синий» сдвиг), т.е. замещения $\text{F}^- \leftrightarrow \text{Cl}^-$ образуют более слабые (более длинные) связи, чем замещения $\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{PO}_4^{3-}$. Первоначально диагенетическое поглощение микроэлементов в решетку апатита может привести к увеличению FWHM из-за относительно случайного пространственного распределения замещающих ионов (Thomas et al., 2011). Со временем внутренняя перегруппировка ионов путем диффузии в твердом состоянии или вследствие отжига кристаллов приводит к образованию более упорядоченных решеточных доменов, минимизируя напряжения

связи и искажения решетки (Thomas et al., 2011). Хотя апатит с большим возрастом обычно содержит большое количество многих различных микроэлементов, систематическое структурное расположение этих ионов может сужать ширины колебательных мод образца (Щапова и др., 2020).

Гексагональный *хлорапатит* образуется при нагреве стехиометрического моноклинного хлорапатита выше 620 K (Bauer and Klee, 1993), а также при замещении атомов хлора вакансиями, F или OH (Fleet et al., 2000). По данным ядерного магнитного резонанса (ЯМР) структурный переход из гексагональной сингонии в моноклинную наблюдался при $x=0.5$ для серии твердых растворов $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1-x}\text{Cl}_x$ по мере увеличения концентрации хлора (O'Donnell et al., 2010), что связано с локальным разупорядочением тетраэдра PO_4 . В целом смешанные соединения не должны обладать симметрией $P6_3$ (C_6). За счет ионного замещения сохраняется только ось C_3 (кальциевые триады). Как отмечено в (O'shea et al., 1974) основные различия между фосфатными модами для F- и Cl-apatит заключаются в разном расщеплении мод ν_3 и ν_4 , что отражается на их количестве. Отмечено что для Cl-apatита характерно большее количество мод для ν_3 и ν_4 колебаний (O'shea et al., 1974). Согласно (O'Donnell et al., 2010) при переходе к моноклинной структуре, с увеличением количества Cl, моды, связанные с колебаниями фосфатов, находящихся в плоскостях $1/4$ и $3/4$, исчезают, так как теряется зеркальная плоскость симметрии. И в спектре должно наблюдаться 12 мод для колебаний ν_3 и ν_4 , 8 для ν_2 и 4 для ν_1 . Последнее не отразится на невырожденных колебаниях, однако дважды вырожденные моды должны переходить в симметрию A_g и B_g (O'Donnell et al., 2010). С чем и связано появление дополнительной моды около 586 см^{-1} , которую авторы связали с расщеплением колебаний ν_4 (E_g) при снижении симметрии с повышением содержания Cl. Однако композиционная точка, в которой это происходит все-таки, является спорной.

В этой связи довольно непросто описать полное колебательное представление для смешанного гексагонального хлорапатита, так как вероятно, оно будет зависеть от конкретного состава. Например, используя структуру (Hughes et al., 1989) апатита состава $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.12}\text{Cl}_{0.88}$ можно определить следующие раман-активные моды $\Gamma=13A_g+14E_{2g}+9E_{1g}$ (<https://www.cryst.ehu.es/rep/sam.html>, Kroumova et. al. 2003; Pankrushina et al., 2022a).

Согласно (O'Donnell et al., 2010) для гексагонального $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{0.6}\text{Cl}_{0.4}$ моды в спектральном диапазоне ниже 400 см^{-1} соответствуют колебаниям решетки. Моды в диапазоне $400\text{--}450$ и $580\text{--}620\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям тетраэдров PO_4 : группы мод ν_2 (PO_4) $\sim 431, 445\text{ см}^{-1}$ и ν_4 (PO_4) $\sim 580, 590, 591, 608, 616\text{ см}^{-1}$ соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям. Моды в диапазоне $910\text{--}990$ и $990\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ соответствуют

валентным колебаниям: $\nu_1(\text{PO}_4) \sim 964 \text{ см}^{-1}$ – симметричным колебаниям, группа мод $\nu_4(\text{PO}_4) \sim 1031, 1043, 1050, 1059, 1079 \text{ см}^{-1}$ – к асимметричным.

В работе (O'Donnell et al., 2010) для серии твердых растворов $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1-x}\text{Cl}_x$ данные неполяризованной рамановской спектроскопии при 300 К показали, что все рамановские моды значительно уширяются с увеличением концентрации хлора, что указывает на разупорядочение кристаллической решетки. Также наблюдалась общая тенденция к линейному смещению колебательных мод в низкочастотную область при увеличении значения x . При $x = 0$ колебание $\nu_1(\text{PO}_4)$ регистрировалось около 966 см^{-1} в то время как при $x=1$ оно смещалось до 961 см^{-1} (O'Donnell et al., 2010). При этом FWHM $\nu_1(\text{PO}_4)$ увеличилась от 5 до 10 см^{-1} .

Данные по рТ-зависимой рамановской *in situ* спектроскопии хлорапатита в литературе не встречались.

1.1.4. Кубанит⁴

Определение структуры и термодинамических свойств сульфидных минералов важный аспект для понимания парагенезиса образования сульфидов на Земле и в солнечной системе. Сульфидные минералы – наиболее важная группа рудных минералов, обеспечивающая большую часть цветных металлов (Vaughan, 2006). С другой стороны, в последние годы растет интерес к исследованию свойств основного состояния соединений переходных металлов, в которых орбитальные степени свободы играют доминирующую роль (Jackeli and Khaliullin 2009; Liu and Khaliullin 2018; Feiguin et al., 2019; Streltsov and Khomskii 2020; Li et al., 2021). Особенно интересен направленный характер орбиталей, который может приводить к образованию различных электронных и магнитных основных состояний, (см., например, (Khomskii and Streltsov 2020)). Недавно сообщалось о ярко выраженных эффектах для многих кластерных соединений $4d$ и $5d$ металлов, показывающих, что разные орбитали могут вести себя по-разному, т.е. свидетельствующих об орбитально-селективном поведении: а именно, часть электронов может участвовать в формировании молекулярных орбиталей, следовательно, последние неактивны в магнитном отношении, другие электроны становятся независимыми от них и могут иметь локальный магнитный момент. Это может привести к подавлению эффективного магнитного момента и сильно повлиять на механизм обменного взаимодействия. Таким образом, свойства основного состояния таких кластерных соединений определяются их орбитальной структурой и связанным с ней орбитально-селективным поведением.

⁴ Раздел подготовлен по материалам статьи Pankrushina E. A., Ushakov A. V., Abd-Elmeguid M. M., Streltsov S. V. Orbital-selective behavior in cubanite CuFe_2S_3 // Physical Review B. – 2022. – V. 105. – №. 2. – P. 024406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.024406>

Такая ситуация характерна для $4d-5d$ систем, поскольку прямое перекрытие между более протяженными в пространстве $4d-5d$ орбиталями более вероятно, чем для $3d$ орбитали. В этом отношении кубанит CuFe_2S_3 является интересным представителем для подобного рода исследований, поскольку его электронные и магнитные свойства основного состояния до сих пор неясны. Кубанит кристаллизуется в ромбической сингонии и, как было ранее показано, включает в себя железо одинаковой валентности (Szymański 1974; Fleet 1970; Goh et al., 2010; Buerger 1945; Buerger 1947). В ряде работ показано, что железо в кубаните проявляет дробную степень окисления +2.5 из-за так называемого эффекта «быстрого обмена электронами» между Fe^{2+} и Fe^{3+} в димерах Fe-Fe (Imbert and Wintenberger 1967, Greenwood and Whiteld 1968). Пары ионов Fe^{2+} - Fe^{3+} тетраэдрически координированы атомами S. Соответственно два тетраэдра FeS_4 , имеют общие ребра, образуя кластер парных тетраэдров FeS_4 (Pankrushina et al., 2022б).

Монокристаллы природного ромбического кубанита изучены ранее дифракцией рентгеновских лучей, мессбауэровской спектроскопией, ДТА и рамановской спектроскопией (Rosenberg et al., 1997; Dutrizac, 1976; White, 2009). Мёссбауэровские данные объясняют полученную дробную степень окисления +2.5 «быстрым электронным обменом» между Fe^{2+} ($3d^6$) и Fe^{2+} ($3d^5$). Такая быстрая электронная флуктуация характеризует кубанит как минерал с металлическими свойствами. Напротив, исследование удельного сопротивления природного монокристалла CuFe_2S_3 свидетельствует о нем как полупроводнике n -типа (Sleight and Gillson 1973). Магнитные измерения низкотемпературной фазы CuFe_2S_3 показывают, что кубанит является антиферромагнетиком. Ближайшие соседи железа внутри димера Fe-Fe связаны не антиферромагнитно, как можно было бы предположить согласно традиционной теории сверхобмена (Khomskii and Streltsov 2020; Goodenough 1963), а ферромагнитно. А димеры Fe-Fe связаны друг с другом антиферромагнитно (Wintenberger 1974; Townsend et al., 1973). Обнаружено, что локальный магнитный момент составляет $\sim 3.2 \mu_B$, то есть несколько меньше, чем можно было бы ожидать Fe^{2+} (Wintenberger 1974).

Качественные рамановские спектры ромбического кубанита в литературе найти сложно. Имея структурные данные (пространственная группа $Pnma$ (No. 062)) можно получить набор фононных мод в центре зоны Бриллюэна: $\Gamma = 10A_g + 8A_u + 8B_{1g} + 9B_{1u} + 10B_{2g} + 7B_{2u} + 8B_{3g} + 9B_{3u}$ (<https://www.cryst.ehu.es/rep/sam.html>, Kroumova et. al. 2003). Однако расшифровка и интерпретация колебательных мод также остается под вопросом. Отмечены, единичные работы, в которых представлен лишь спектр кубанита без дальнейшего его анализа и интерпретации (Chandra et al., 2011; White 2009). Также спектр размещен в базе RRUFF.INFO.

Для кубанита характерен температурно-индуцированный фазовый переход при $\sim 480 \text{ K}$ в его кубическую модификацию изокубанит (Chandra et al., 2011). Природа последнего неизвестна

на сегодняшний день. Так же ничем не обоснованы металлические свойства высокobarической фазы кубанита (фазовый переход диэлектрик-металл происходит в диапазоне 3,4–5.8 ГПа.), где Fe октаэдрически окружено серой, образуя димеры с общей гранью (Rozenberg et al., 1997).

1.1.5 Шеелит, повеллит и их структурные синтетические аналоги

Шеелитоподобные соединения, с общей формулой $МТО_4$ ($М = Ca, Sr, Ba; X = W, Mo$) широко используются в качестве матриц, легированных оптически активными ионами редкоземельных элементов. Спектр промышленного применения таких материалов достаточно широк, в частности, они используются в качестве катализаторов, фотокатализаторов и пигментов, сцинтилляторов, активных веществ твердотельных лазеров, в фотолюминесцентных устройствах, микроволновых приборах *и т.д.* (Frank et al., 2019; Künzel al., 2020; Yu et al., 2020; Elakkiya and Sumathi 2019; Mikhailik et al., 2015; Danevich 2017; Guo et al., 2019; Yu-Ling et al., 2010; Xie et al., 2010; Zhu et al., 2017). Для подобных приложений важной является информация об их структурной устойчивости в условиях различных, в том числе повышенных температур и давлений.

В кристаллах со структурой шеелита $МТО_4$ ($М = Ca, Sr, Ba; X = W, Mo$) (Wyckoff 1965; Porto 1967; Christofilos et al., 1995) атом Т находятся в тетраэдрическом окружении кислорода, образуя прочно связанные молекулярные анионы $ТО_4^{2-}$, которые образуют связь с катионами металла $М^{2+}$ посредством относительно слабых дальнедействующих ионных сил.

Расстояния X-O и M-O значимо варьируют, так в $CaWO_4$ длина связи W-O в тетраэдре WO_4 составляет 1.82892(0) Å, Ca-O – 2.46855(0) и 2.50578(0) Å (Hazen et al., 1985); в $CaMoO_4$ – Mo-O=1.80642(0), Ca-O = 2.48006(0) и 2.50519(0) Å (Hazen et al., 1985); в $SrMoO_4$ – Mo-O=1.80400(0) Å, Sr-O=2.61490(0) и 2.66348(0) Å (Wyckoff, 1931).

Для всех шеелитоподобных структур $МТО_4$ ($М = Ca, Sr, Ba; X = W, Mo$) основное колебательное представление одинаково $\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u$ (Nicol et al., 1971). При этом спектральные параметры мод варьируют в зависимости от состава. Колебания решетки в рамановских спектрах для $МТО_4$ приходятся на низкочастотную область от 80 до 220 $см^{-1}$. Колебания решетки значимо меняются при вариациях состава, а именно $CaWO_4$ характеризуется набором из трех колебательных мод ~80, 115 и 210 $см^{-1}$ (Porto, 1967). Для $CaMoO_4$ характерно наличие четырех мод ~111, 140, 190, 205 $см^{-1}$ (Porto, 1967), а для $SrMoO_4$ их количество увеличивается до пяти ~96, 111, 139, 162, 180 $см^{-1}$ (Porto, 1967). Область симметричных деформационных колебаний ν_2 включает в себя моды 333 (A_g+B_g), 325 (B_g), 332 (B_g) $см^{-1}$ для $CaWO_4$, $CaMoO_4$, $SrMoO_4$ соответственно (Porto, 1967). Для $CaWO_4$ и $CaMoO_4$ моды, соответствующие несимметричным деформационным колебаниям ν_4 , представляют из себя неразрешенный при 300 К дублет, суперпозиционное положение которого порядка 400 (B_g) и 390

(B_g) см^{-1} . Для SrMoO_4 этот дублет частично разрешается на 367 и 381 см^{-1} . Несимметричные валентные колебания ν_3 представлены в рамановских спектрах двумя модами со схожими для CaWO_4 , CaMoO_4 , SrMoO_4 положениями: 796 (E_g) и 838 (B_g), 793 (E_g) и 847 (B_g), 795 (E_g) и 844 (B_g). Различие положений мод связано с различием констант силы связи, тем не менее, симметричные деформационные колебания ν_2 выражены дублетом около 320 – 330 см^{-1} . Их положение не значительно варьирует в зависимости от состава. Согласно (Porto, 1967) в первом приближении, эти моды не зависят от массы центрального атома и, следовательно, одинаковы для всех рассматриваемых структур, то есть следует считать силовые постоянные равными для этих мод.

По данным рентгеновской дифракции при изменении давления CaWO_4 и CaMoO_4 сжимаются анизотропно, причем направление вдоль оси c менее жёсткое, чем вдоль a . Как в CaWO_4 , так и в CaMoO_4 тетраэдры WO_4 и MoO_4 ведут себя как жесткие структурные элементы без наблюдаемого сжатия катион-кислород. Сжатие полиэдра CaO_8 сравнимо с объемным сжатием соединения (сжатие связи $\text{Ca-O} = 0005 \pm 001 \text{ ГПа}^{-1}$). Были обнаружены необратимые фазовые переходы в структуру моноклинного фергусонита до $\sim 5.8 \text{ ГПа}$ (Hazen et al., 1985). Согласно (Jayaraman et al., 1995) SrMoO_4 при давлении около 13 ГПа переходит в моноклинную модификацию. При повышенном давлении более структурно сложные молибдатные системы аморфизуются (Jayaraman et al., 1995).

В работе (Achary et al., 2006) представлены данные высокотемпературной рентгеновской дифракции в интервале температур 300 – 1300 К для CaMoO_4 ; установлено, что температурное расширение решетки характеризуется анизотропией: КТР вдоль оси c ($22.8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$) почти вдвое больше, чем вдоль оси a ($13.5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$). Тепловое расширение контролируется преимущественно тепловым расширением полиэдров CaO_8 ; тетраэдры MoO_4 практически не расширяются. Данные для CaWO_4 в том же диапазоне температур во многом подобны: значения КТР вдоль оси a и c составляют $12.7 \cdot 10^{-6}$ и $21.4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно (Achary et al., 2006).

В работе (Sarantopoulou et al., 2002) спектры рамановского рассеяния CaMoO_4 были проанализированы в интервале температур 12–1300 К; было показано, что при высоких температурах положение и ширина всех раман-активных мод изменяются почти линейно с температурой. Это факт указывает на то, что процессы трехфононного распада преобладают над четырехфононными. Во всем диапазоне температур все рамановские моды характеризуются нормальным отрицательным (dv/dT) наклоном; исключение составляет низкочастотная мода B_g при 111.5 см^{-1} , которая практически не зависит от температуры в области 12–400 К, но при $T > 400 \text{ К}$ для соответствующего фонона характерно незначительное (нормальное) «размягчение» с температурой. Структура CaMoO_4 стабильна во всем температурном диапазоне. Объединение T -

и Р-зависимых рамановских данных (Sarantopoulou et al., 2002) и (Christofilos et al., 1995), позволило разделить и количественно оценить вклады расширения объема и фонон-фононного взаимодействия в общий сдвиг фононов с температурой. Последнее, по-видимому, свидетельствует о преимущественно ионном характере большинства связей в CaMoO_4 . Аналогичное исследование было выполнено и для CaWO_4 (Desgreniers et al., 1984); было показано, что CaWO_4 не ведет себя как молекулярный кристалл, что очевидно, поскольку ангармонизм сложного оксида сравнивался с типичными молекулярными кристаллами S_8 , S_4N_4 , As_4S_3 . Более подробное исследование выполнено в (Suda et al., 1998). Для SrMoO_4 подобных исследований выполнено не было.

1.1.5.1 Шеелитоподобные синтетические материалы состава $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ ⁵

Как было упомянуто в предыдущем разделе в последние годы использование функциональных материалов со структурой шеелита ABO_4 на основе CaMoO_4 и SrMoO_4 перспективно во многих технологических областях благодаря их потенциальному промышленному применению в качестве катализаторов, фотокатализаторов и пигментов, а также в сцинтилляционных детекторах, твердотельных лазерах, фотолюминесцентных устройствах, микроволновых приборах *и т.д.* (Frank et al., 2019; Künzel et al., 2020; Yu et al., 2020; Elakkiya and Sumathi 2019; Mikhailik et al., 2015; Danevich 2017; Guo et al., 2019; Yu-Ling et al., 2010; Xie et al., 2010; Zhu et al., 2017). Свойства этих сложных оксидов сильно зависят от природы и концентрации допантов, а также от методологии синтеза (Yu et al., 2020, Guo et al., 2019; Yu-Ling et al., 2010; Xie et al., 2010; Zhu et al., 2017; Vidya et al., 2012; Choi et al., 2006; Guo et al., 2015). Например, легирование А или В участков, варьирование внешних факторов, таких как температура, время облучения, рН, скорость перемешивания *и т.д.*, могут вызвать искажение молибдатных полиэдров, что в свою очередь влияет на каталитическую активность (Yao et al., 2018), оптические и люминесцентные свойства (Künzel et al., 2020; Yu et al., 2020, Yu-Ling et al., 2010; Xie et al., 2010), проводимость (Maji et al., 2015; Esaka 2000) и диэлектрические свойства (Vidya et al., 2012; Choi et al., 2006; Guo et al., 2015).

Одним из наиболее популярных способов модификации свойств систем Ca/SrMoO_4 является допирование позиции А трехвалентными катионами Me^{3+} (Yu et al., 2020; Elakkiya and Sumathi 2019, Guo et al., 2019; Yu-Ling et al., 2010; Guo et al., 2015). В этом случае возможны три

⁵ Раздел подготовлен по материалам статьи Mikhaylovskaya Z.A., Pankrushina E.A., Komleva E.V., Ushakov A.V., Streltsov S.V., Abrahams I., Petrova S.A. Effect of Bi substitution on the cationic vacancy ordering in SrMoO_4 -based complex oxides: structure and properties // Materials Science & Engineering B. 2022. В печати

основных механизма компенсации заряда: (1) образование атомов внедрения ($A_{1-x}M_xBO_{4+x/2}$) (Esaka 2000; Cheng et al., 2011); (2) совместное замещение в позициях А или В субвалентными катионами ($A_{1-2x}Me^{3+}_xMe^{+}_xO_4$ или $A_{1-x}Me^{3+}_xB_{1-x}Me^{5+}_xO_4$) (Yang et al., 2014; Xie et al., 2005); (3) образование катионных вакансий ($A_{1-3x}M_{2x}\Phi_xBO_4$) (Guo et al., 2015).

Редкоземельные молибдаты типа $Ln_2Mo_3O_{12}$ ($Ln_{2/3}MoO_4$) характеризуются дефектной шеелитовой структурой и могут рассматриваться как полностью замещенные концевые члены по механизму (3), *т.е.* $x = 1/3$ (Pang et al., 2011). Небольшое количество систем $A_{1-3x}M_{2x}\Phi_xMoO_4$, где $0 < x < 1/3$, было исследовано ранее (Guo et al., 2015; Yao et al., 2018; Maji et al., 2015; Esaka 2000; Cheng et al., 2011; Yang et al., 2014; Xie et al., 2005; Jiang et al., 2015; Sleight and Aykan 1975; Wang et al., 2017). Катионные вакансии (Φ) и их упорядочение могут иметь важные последствия не только для структуры, но и для физических и химических свойств. Структура фаз $A_{1-3x}M_{2x}\Phi_xMoO_4$ (где А и М – атомы двухвалентного и трехвалентного металла, соответственно) описывается тетрагональной симметрией (пространственная группа $I41/a$), но слабые дополнительные рефлексы, присутствующие в дифракционных картинах порошковых проб, обычно игнорируются или приписываются второй фазе, оставляя происхождение этих дополнительных рефлексов неизвестным.

В (Sleight and Aykan 1975) показано, что составы $x = 0.04$ в системах $(Ca/Sr)_{1-3x}Bi_{2x}\Phi_xMoO_4$ имеют тетрагональную структуру шеелита. Хотя в (Sleight and Aykan 1975) не было представлено полного ряда твердых растворов. В работе (Guo et al., 2015) синтезировали систему $Ca_{1-3x}Bi_{2x}\Phi_xMoO_4$ ($0.005 \leq x \leq 0.20$), используя керамический метод, исследовали микроструктуру и микроволновые диэлектрические свойства. Составы $0 \leq x \leq 0.15$ были однофазными и имели тетрагональную структуру шеелита с катионными вакансиями (использовалась структурная модель $Sr_{0.88}Bi_{0.08}MoO_4$ (Sleight and Aykan 1975)). Рентгеновская дифракционная картина состава $x = 0.2$ показала дополнительные рефлексы, приписываемые второй неидентифицированной фазе.

Результаты рамановской спектроскопии показали большие искажения полиэдров MoO_4 и BiO_8 (Guo et al., 2014), что сопровождалось корреляцией между замещением в позиции А и СВЧ диэлектрическими свойствами. Недавно было выполнено подробное исследование системы $Ca_{1-3x}Bi_{2x}\Phi_xMoO_4$. Хотя составы с низким значением x демонстрируют тетрагональную дефектную шеелитовую структуру, дополнительные рефлексы на дифрактограммах, выявленные в работе (Mikhaylovskaya et al., 2020) в составах выше $x = 0,15$, могут указывать на тетрагональную всерхячейку с $a_{sup} \approx \sqrt{5}a$, $c_{sup} \approx c$ (где a и c – параметры тетрагональной ячейки шеелита). Эта сверхструктура проявлялась во всем диапазоне составов $0.15 < x \leq 0.225$. Электропроводность и каталитическая активность были выше в образцах с более высоким

содержанием Bi. Предполагается, что стронциевый аналог $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ проявит схожие свойства, но, кроме работы (Sleight and Aykan 1975), по этой системе работ не опубликовано. Данные по синтезу нанокристаллов SrMoO_4 , легированных Bi, гидротермальным методом свидетельствуют об однофазной неискаженной структуре шеелита с ~5% Bi и искаженной структуре шеелита с 7.5 – 10% Bi (Wang et al., 2017). Однако в данной работе не были представлены результаты элементного анализа, следовательно, точный состав гидротермально полученного продукта следует интерпретировать с осторожностью. Было обнаружено, что легированный висмутом SrMoO_4 показал отличную активность в отношении фотодегradации, что было интерпретировано с точки зрения увеличения количества поверхностных активных позиций в результате легирования Bi.

1.2 Методы исследования

1.2.1. Конфокальная рамановская спектроскопия для исследования структуры и свойств минералов ⁶

В качестве основного экспериментального метода исследования в настоящей работе использована терморамановская спектроскопия, характеризующаяся высокой локальностью (до 1 мкм), чувствительностью к структуре и составу материала, возможностью проведения экспериментов *in situ*.

Рамановская спектроскопия в сочетании с конфокальной микроскопией – эффективный метод идентификации минералов и материалов, исследования их структуры и свойств с пространственным разрешением порядка 1 мкм. Рамановская спектроскопия как одна из разновидностей колебательной спектроскопии предоставляет данные о строении, химической связи, параметрах межатомных взаимодействий, динамике решетки. Спектроскопия рамановского рассеяния дает возможность изучать взаимодействия между фононной, электронной и магнитной подсистемами твердого тела, а также поведение минералов под действием внешних факторов (температура, давление, доза и т.д.), выявлять фазовые переходы и другие структурные преобразования (см. например, (Nakamoto, 2009; Колесов, 2009; Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020)). Обеспечение минералогических лабораторий современными спектрометрами, оснащенными оборудованием для *in situ* pT-измерений, multifunctional программным обеспечением, электронными базами спектров рамановского рассеяния,

⁶ Раздел подготовлен по материалам монографии Минералы-концентраторы d- и f- элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Под редакцией Вотякова С.Л. Авторы Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В, Панкрушина Е.А. Издательство СО РАН. Новосибирск. 2020. 427 с.

способствовало интенсивному развитию прикладных работ по использованию метода в минералого-геохимических исследованиях (см. обзоры (Nasdala et al., 2004; Neuville et al., 2014)).

Особую актуальность имеют *in situ* исследования влияния внешнего фактора (р или Т) на структуру минералов, например, определения упругих деформаций (Gillet., 1997; Gillet et al., 1992; Balan et al., 2001), Р, Т-индуцированных фазовых переходов и переходов порядок-беспорядок (Salje, Bismayer 1997; Dove, 1997; Liu et al., 2019; Wang et al., 2019; Wang et al., 2018; Xue et al., 2018), термического восстановления радиационных повреждений (Geisler, 2002; Nasdala et al., 2008; Zhang et al., 2000). Большая серия публикаций посвящена использованию рамановской спектроскопии для решения задач термобарометрии (Murri et al., 2018; Angel et al., 2019) и анализа флюидных включений (Burke 2001, Hurai et al., 2015). Отработаны методики оценки давления (плотности) включений (Frezzotti 2012; Burke 2001), определения состава газа и жидкости, солености растворов; однако работы по созданию стандартов для анализа газов во включениях, по совершенствованию техник и подходов к анализу остаются актуальными (Wang et al., 2019; Caumon et al., 2015; Bourdet et al., 2019).

Спектральные параметры мод – энергия (частота) ν , ширина FWHM, поляризация и интенсивность мод – могут использоваться как чувствительные индикаторы состава, структуры ближнего порядка и свойств минералов (см., например, (Salje, Bismayer, 1993; Nakamoto, 2009; Колесов, 2009)). Поляризация определяется тензором рамановского рассеяния (например, (Колесов, 2009)). Измерения поляризованных спектров ориентированных монокристаллов позволяют отнести наблюдаемые моды к тому или иному типу симметрии. Угловые зависимости относительной интенсивности колебательных мод, определяемые при вращении образца в выбранной кристаллографической плоскости, позволяют определить ориентацию связей (например О-Н) в элементарной ячейке. Важной характеристикой колебательных мод является степень поляризации рассеянного излучения – отношение интенсивностей, измеренных в двух направлениях поляризации рассеянного излучения (Колесов, 2009; Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Регистрации рамановских спектров часто сопутствует ФЛ. ФЛ связана с наличием в составе минерала следовых содержаний ионов РЗЭ (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} и т.д.), других примесей (Mn^{2+} , Mn^{5+} , Cr^{5+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Bi^{3+} , Bi^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ag^{+} , Cu^{+}), анионных комплексов WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , TiO_4^{2-} , молекулярных центров UO_2 , S_2 , собственных структурных дефектов, в частности, радиационных (например, (Краснобаев и др., 1988; Вотяков 1993; Gaft et al., 2015)). Совместный анализ данных рамановского рассеяния и ФЛ также представляет большой интерес (Lenz and Nasdala, 2015; Artesani et al., 2019; Pandit et al., 2019; Almessiere et al., 2018).

1.2.2. Первопринципные (*ab initio*) расчеты электронной структуры и свойств минералов

Наряду с экспериментальными работами исследования минералов с тетраэдрическими атомными группами были основаны и на использовании современных квантово-химических и атомистических расчетов для моделирования их атомного, электронного строения и физико-химических свойств материалов (Mondal et al., 2020; Liu et al., 2021; Mihailova et al., 2019; Benzineb et al., 2021).

Теория функционала плотности (DFT) в большинстве случаев является основой для первопринципных расчетов, результатами которых могут быть такие важные для понимания свойств кристаллов характеристики как зонная и кристаллическая структура, фононные спектры, упругие свойства и т.д. (Benzineb et al., 2021; Guo et al., 2014; Vali, 2011; Khanzadeh et al., 2021). Возможным является моделировать примесные центры и получать информацию о их электронной и кристаллической структуре, исследовать влияние внешних факторов (температуры, давления) на кристаллическую структуру, изучать фазовые переходы (Yaseen et al., 2021; Helal et al., 2022; Khanzadeh et al., 2021). С точки зрения квантово-механического моделирования возможно предсказывать экспериментальные данные при синтезе новых материалов с заранее заданными свойствами, а также интерпретировать уже имеющиеся экспериментальные данные (Чернышев, 2020).

Предмет DFT заключается в следующем: все свойства электронной структуры системы в невырожденном основном состоянии полностью определяются ее электронной плотностью:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_m |\psi_{m(\vec{r})}|^2, \quad (1.2.2.1)$$

где суммирование проводится по всем (N) занятым одноэлектронным состояниям, $\psi_{m(\vec{r})}$ – одноэлектронная волновая функция m-го электрона (Куклин 2017).

Электронная структура реальных систем может быть рассчитана по данным DFT в приближении локальной электронной плотности (LDA). Однако качественно неверные результаты расчета могут быть получены в рамках этого приближения для сильно для сильно-коррелированных материалов, то есть систем с *d*- и *f*- электронами, локальное кулоновское взаимодействие которых сравнимо с шириной зоны (кинетической энергией электронов). Для расчета таких систем на сегодняшний день применяют приближение локальной электронной плотности с поправкой на одноузельное кулоновское взаимодействие (LDA+*U*) и теорию динамического среднего поля (DMFT) (Ушаков, 2018). Одним из удобных подходов предназначенных для описания систем с сильными электронными корреляциями является DFT+*U* (модель Хаббарда). Принцип заключается в описании сильно локализованных *d* и *f*-электронов при помощи модели Хаббарда, а валентные электроны описываются так же, как и в

обычном DFT расчете (Куклин, 2017). Таким образом в подобных расчетах для лучшего описания экспериментальных данных нужно в гамильтониан вводятся поправки U и J – параметры кулоновского и обменного взаимодействия. Поправки U и J как правило подбирают полуэмпирическим путем (Куклин, 2017).

LDA базируется на гипотезе о том, что обменнокорреляционную энергию можно представить как энергию однородного электронного газа:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n \varepsilon_{xc}^{unif}(n) d\vec{r}, \quad (1.2.2.2)$$

где ε_{xc}^{unif} – удельная обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа, рассчитанная с помощью одного из многоэлектронных методов (Ройзен, 2019)

Обобщенные приближения градиента (GGA) выходят за рамки описания LDA и значительно улучшают результаты расчетов (Ziesche et al., 1998). В GGA учитывается градиент электронной плотности $\nabla n(\vec{r})$ (Ройзен 2019):

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n \varepsilon_{xc}^{GGA}(n) d\vec{r}. \quad (1.2.2.3)$$

GGA представляет собой обильное семейство функционалов, наиболее популярными из которых являются PBE для моделирования кристаллов, и B3LYP – для моделирования молекулярных систем (Ройзен, 2019).

Глава 2. Исследование структуры и свойств минералов с тетраэдрическими группами по данным рамановской и терморамановской спектроскопии: методические аспекты

В главе 2 рассмотрены вопросы развития и апробации приемов идентификации и исследования структуры и свойств минералов, основанных на рамановской и терморамановской спектроскопии; развиты и апробированы статистические подходы анализа больших массивов спектроскопических данных минералов, в том числе, терморамановской спектроскопии и рамановского картирования зерен минералов.

2.1 Методика измерения рамановских спектров и оценка их метрологических параметров⁷

Аналитическое оборудование. Измерения рамановского рассеяния и ФЛ выполнены на конфокальном рамановском спектрометре LabRAM HR800 Evolution. Оптический диапазон прибора составляет от 200 до 2200 нм; для отсека линии рэлеевского рассеяния (излучения лазера) используется краевой фильтр, что позволяет регистрировать рамановские спектры, начиная от значения рамановского сдвига в 50 см⁻¹. Спектрометр оснащён оптическим микроскопом Olympus BX-FM, дифракционными решетками 1800 и 600 штрихов/мм и Si CCD-детектором с охлаждением на основе эффекта Пельтье. Спектры рамановского рассеяния и ФЛ возбуждались газовыми Ar- или He-Ne-лазером с линиями излучения $\lambda=514$ (488) и 633 нм, соответственно. Аналитический сигнал собирается объективом микроскопа в геометрии 180° (объективы Olympus 100× (NA = 0.9) и 50× (NA = 0.7)). Пространственное разрешение составляет до 1 мкм. Идентификация минеральных фаз проводилась с использованием базы данных KnowItAll (Bio RAD), интегрированной в программное обеспечение спектрометра и базы данных RRUFF.INFO. Картирование осуществлялось при помощи перемещения моторизованного столика с образцом под неподвижным лазерным лучом с использованием режима обмена данных с CCD камерой. Для измерения при T=80 – 850 К использовался термостатик Linkam THMS 600, точность установки и поддержания температуры 0.1 К (Щапова и др., 2020).

Калибровка спектрометра LabRam HR800 осуществлялась по эмиссионным линиям калибровочного источника неоновой лампы (Horiba) в диапазоне 340 – 1100 нм, а также по линии рэлеевского рассеяния излучения лазера; процедуру калибровки по спектру кремния не

⁷ Раздел подготовлен по материалам монографии Минералы-концентраторы d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Под редакцией Вотякова С.Л. Авторы Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В., Панкрушина Е.А. Издательство СО РАН. Новосибирск. 2020. 427 с.

использовали вследствие возможного смещения колебательных мод из-за дефектов и напряжений поверхности (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Спектральное разрешение (s) оптического тракта является причиной аппаратного искажения формы и ширины линий в спектрах и определяет возможность регистрирования близко расположенных линий; значение s зависит от величины входных/выходных оптических щелей, конфокальной апертуры, дисперсии дифракционной решетки, размеров матрицы CCD-детектора, является функцией длины волны фотонов (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020). Предполагается, что аппаратное искажение спектра вносит гауссов вклад в истинную лоренцеву форму спектральных линии, в результате чего измеряемый контур обычно может быть описан функцией Фойгта:

$$f(x) = \frac{A_\gamma}{2\pi\sqrt{\pi}\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\frac{\gamma^2}{2\sigma^2} + \left(\frac{x-x_c}{\sqrt{2}\sigma} - t\right)^2} dt \quad (2.1.1)$$

где A – интегрированная площадь, γ –FWHM лоренцевой составляющей ($w_L/2$), σ –FWHM гауссовой составляющей ($w_G/2\sqrt{2\ln 2}$), x_c – центральный параметр.

Восстановление истинной формы и ширины лоренцева контура при известной величине s возможно в рамках различных алгоритмов (например, (Tanabe, Hiraishi, 1980; Irmer, 1985) и др. В настоящей работе согласно (Vácz, 2014) использовано приближенное соотношение

$$W_L \approx W_V - \frac{W_G^2}{0.9W_V + 0.1W_G}, \quad (2.1.2)$$

где W_V – измеренная (фойгтовская) ширина на половине высоты максимума (FWHM), W_L – скорректированная (истинная, лоренцева) ширина, W_G – гауссов вклад в уширение, равный спектральному разрешению s (Vácz, 2014). Паспортные значения s спектрометра LabRam HR800 в диапазоне 0 – 3500 см⁻¹ составляют 1.3 – 2.3 и 0.6 – 1.3 см⁻¹ при использовании Ar- и He-Ne-лазеров, соответственно, дифракционной решетки 1800 штр/мм и ширины конфокального отверстия 100 мкм (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Для точной поправки измеряемого контура линий и спектральное разрешение значения величины s определены как функция длины волны рассеянного света во всех режимах работы спектрометра (рисунок 2.1.1) (Щапова и др., 2020). В качестве оценок s взяты значения измеренной ширины FWHM спектральных линий калибровочной неоновой лампы, естественная ширина которых пренебрежимо мала (с учетом доплеровского уширения не превышает 0.05 см⁻¹ (Риле, 2009)).

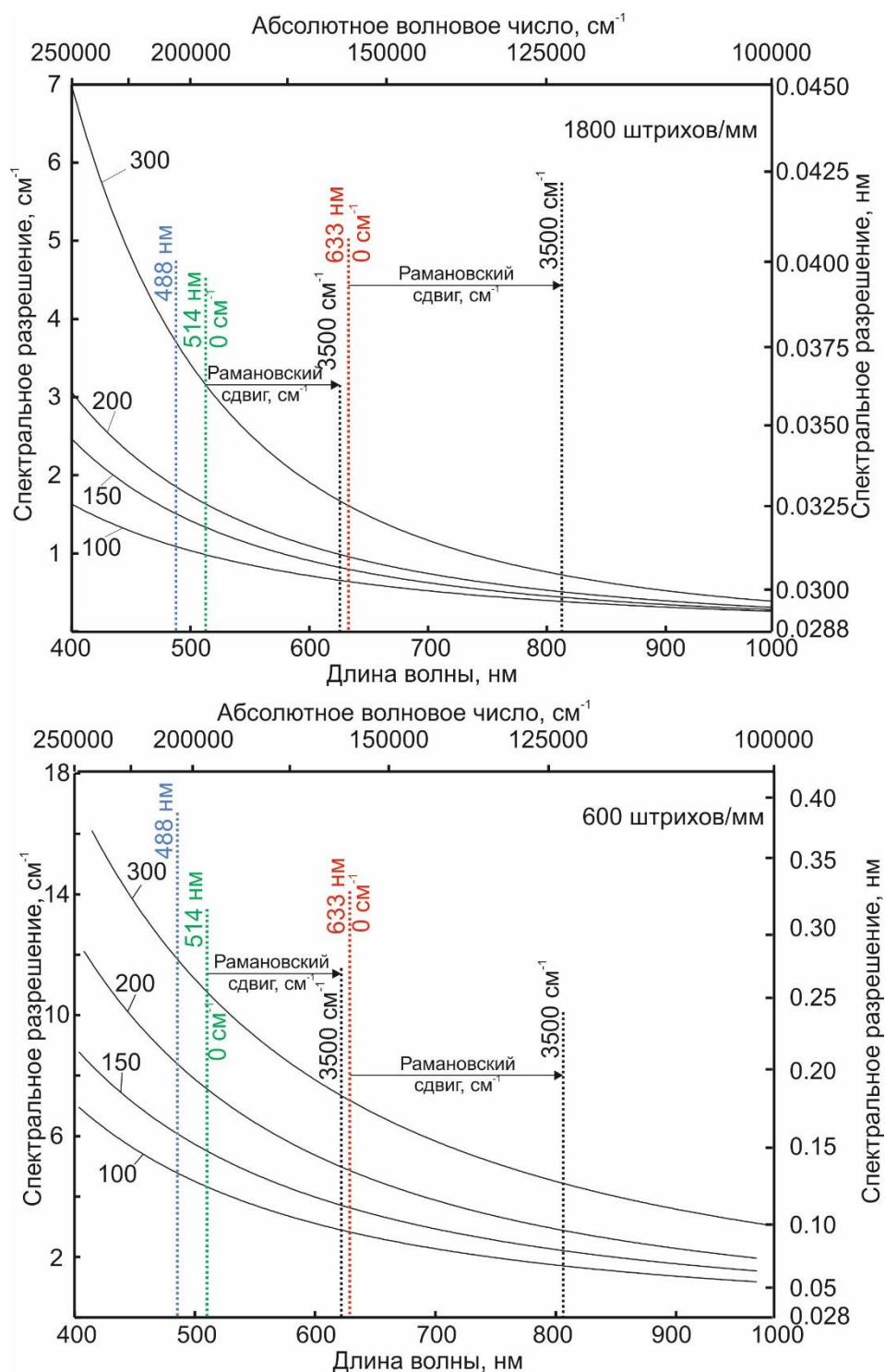


Рисунок 2.1.1. Экспериментальные зависимости спектрального разрешения рамановского спектрометра LabRAM HR800 от длины волны возбуждения для решеток 1800 (а) и 600 (б) штр/мм

Правильность и повторяемость значений относительного волнового числа (рамановского сдвига) были определены на основе измерения эмиссионных линий 640.22, 540.06 и 503.77 нм стандартного калибровочного источника – неоновой лампы (фирмы Horiba). При работе с He-Ne лазером ($\lambda=633 \text{ нм}$) неоновая линия 640.22 нм находится в положении 182.91

см⁻¹ (в единицах измерения рамановского сдвига); при возбуждении Ar-лазером излучением $\lambda=514$ нм неоновая линия 540.06 нм – в положении 917.60 см⁻¹, при возбуждения $\lambda=488$ нм – неоновая линия 503.77 нм – в положении 640.66 см⁻¹. Выполнены три измерения в шестнадцати параллелях во всех типичных режимах регистрации спектра (всего 96 результатов) (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Однородность дисперсии, рассчитанной по результатам измерений (разброс относительно среднего значений), проверялась с помощью G-критерия Кохрена (Дёрффель, 1994), тем самым оценивали повторяемость результатов. При условии $G_{\text{эсп}} \leq G_{(0.95; f; n) \text{табл}}$ дисперсии полагались однородными, где $P=0.95\%$ – вероятность (уровень квантили), f – число степеней свободы, n – число параллельных определений, $G_{(0.95; 15; 2)}=0.3346$ (Дёрффель, 1994). Разброс определяли только случайной ошибкой метода анализа, ее можно охарактеризовать, задавая параметр S в качестве оценки стандартного отклонения (для однородных дисперсий) (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Доверительный интервал рассчитывали как

$$\Delta \bar{X} = \frac{t_{(P; l-1)} S}{\sqrt{n}}, \quad (2.1.3)$$

где $t_{(0.95; 2)}$ – критерий Стьюдента = 4.3 (Дёрффель, 1994). Для оценки правильности общее среднее результатов для определённых условий эксперимента сравнивали с табличными значениями положения линий неоновой лампы ($X_{\text{табл}}$). Отклонение общего среднего от табличного значения рассчитывалось как

$$\theta = \bar{X}_{\text{ср}} - \bar{X}_{\text{табл}} \quad (2.1.4)$$

Отсутствие различий между средними проверяли с использованием статистики Стьюдента на основе расчета отклонения одного результата от другого, отнесенного к суммарному стандартному отклонению каждой из величин:

$$t = \frac{|\theta|}{\sqrt{\frac{S^2}{L} + \frac{\Delta_{\text{табл}}^2}{3}}}, \quad (2.1.5)$$

Где $\left(\frac{\Delta_{\text{табл}}}{\sqrt{3}}\right)^2$ – стандартное отклонение погрешности принимается равным нулю, ввиду того, что положения эмиссионных линий неоновой лампы являются табличными значениями. Если $t_{\text{эсп}} \leq t_{(0.95; 2)}$, то отклонение θ экспериментального значения от табличного можно считать незначимым (Дёрффель, 1994). Метрологические характеристики измерения значений волновых чисел неоновой лампы представлены в таблице 2.1.1 (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Таблица 2.1.1. Метрологические характеристики определения положения эмиссионных линий неоновой лампы в разных диапазонах спектра

№	Эмис. линия Ne ($\bar{X}$), см ⁻¹	Рэлеевская линия (линия излучения лазера), нм	Решетка, шт/мм	G _{эксп}	G*	\Theta	t _{эксп}	t*	$\bar{X} \pm \Delta\bar{X}$, см ⁻¹
1	640.66	488	600	0.101	0.335	0.92	2.54	4.3	640.17±1.41
2			1800	0.159		0.31	3.89		640.35±0.24
3	917.60	514	600	0.095		0.32	1.66		917.28±1.39
4			1800	0.102		0.54	3.21		917.19±0.60
5	182.91	633	600	0.071		0.10	1.36		182.60±1.90
6			1800	0.077		0.04	0.58		182.87±0.20

Примечание. *G, t – табличные значения дисперсии и критерия Стьюдента, согласно (Дёрффель, 1994).

Зависимость повторяемости значений параметров спектральной линии от отношения сигнал/шум (S/N) была определена по серии параллельных определений в минеральных образцах при возбуждении 633 нм с использованием решетки 1800 штр/мм. Получены следующие типичные значения:

- при S/N ~100 – 1000 для положения спектрального пика стандартное отклонение $S(v) < \sim 0.15 \text{ см}^{-1}$, для ширины пика $S(\text{FWHM}) < \sim 0.02 \text{ см}^{-1}$;
- при S/N ~10 – 100 – $S(v) < \sim 0.20 \text{ см}^{-1}$ и $S(\text{FWHM}) < \sim 0.5 \text{ см}^{-1}$.

Типичные значения дрейфа нуля в течение 7 – 8 часов составляют $\sim 0.50 \text{ см}^{-1}$ при возбуждении линией 633 нм и при использовании решетки 1800 штр/мм. В связи с этим представляется целесообразным проводить калибровку спектрометра каждые 2 – 3 часа (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Метрологические характеристики свидетельствуют о том, что получаемые результаты являются правильными согласно *t*-критерию Стьюдента, отсутствие выбросов подтверждено *G*-критерием Кохрена, т.е. показана повторяемость получаемых результатов. Рассчитаны доверительные интервалы для разных условий измерения; они составляют 0.2 – 0.6 см⁻¹ для решетки 1800 штр/мм и 1.4 – 1.9 см⁻¹ для 600 штр/мм (в зависимости от длины волны возбуждения). Полученные метрологические характеристики измерения параметров спектров (дрейф нуля, погрешность определения положения и ширины колебательных мод в минералах) удовлетворяют требованиям качественного анализа (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Экспресс-идентификация минералов. Выполнялась с помощью интерактивной базы данных KnowItAll (Bio-Rad). Спектр минерала может значимо отличаться от эталона. Для чего есть несколько причин: использование разного оборудования с неодинаковым спектральным разрешением, длиной волны возбуждения или его мощностью, отличие в условиях регистрирования (температура наблюдения), а также при отклонениях химического состава,

наличия примесных элементов (в особенности люминофоров), различия структуры из-за дефектов (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020). Может фиксироваться сдвиг и уширение отдельных раман-активных мод, наличие полос и узких линий, обусловленных ФЛ, могут наблюдаться значимые отличия отношения S/N в эталоне и исследуемой пробе. База данных KnowItAll (Bio-Rad), в алгоритме которой реализован ряд математических процедур компенсации различий «*Optimized Corrections, Euclidean Distance, Correlation, First Derivative Euclidean Distance*» (Banik et al., 2016), частично, но не полностью, решает эти проблемы. Идентификация высококристаллических однофазных образцов с химическим составом и структурой, близкими к эталонным, может быть выполнена с вероятностью, близкой к 100%. Например, низкопримесные гомогенные по составу (по данным электронно-зондового микроанализа) пробы кварца, кальцита и магнезита, в спектрах которых (рисунок 2.1.2) не фиксируется ФЛ, однозначно идентифицируются с помощью базы данных KnowItAll (таблица 2.1.2 – 3) (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

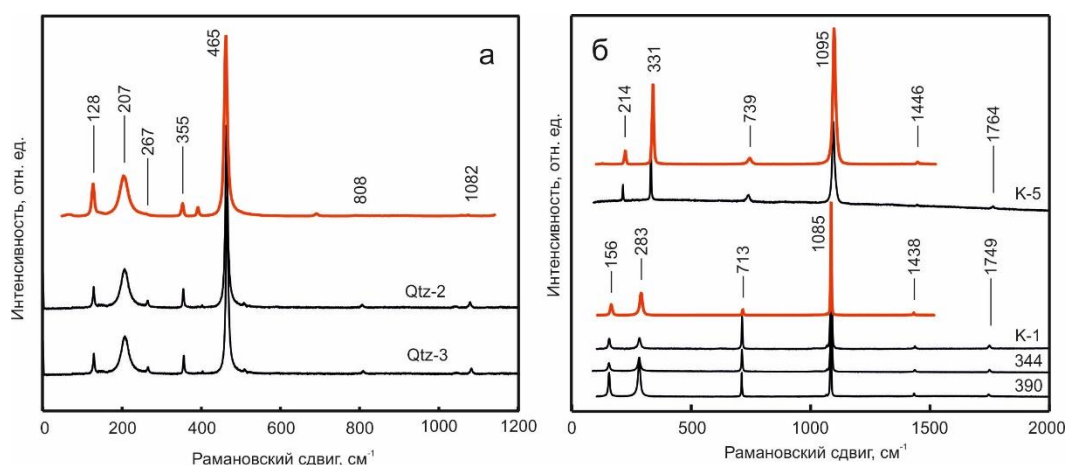


Рисунок 2.1.2. Сопоставление рамановских спектров кварца (Qtz- 2, 3), кальцита (K-1, 344, 390) и магнезита (K-5) с эталонными из базы данных KnowItAll (выделены красным)

Таблица 2.1.2. Положение колебательных мод (см^{-1}) в рамановских спектрах кварца (Qtz-2, 3) и соответствующего эталона по данным KnowItAl

№	Эталон	Интерпретация моды	Qtz-2	Qtz-3
1	128	Колебания решетки	128	128
2	207		207	207
3	267		265	265
4	355		355	355
5	465	$\nu_2 (\text{SiO}_4)$	465	465
6	808	$\nu_2 (\text{SiO}_4)$	808	809
7	1082	$\nu_3 (\text{SiO}_4)$	1082	1082

Методические приемы исследования люминесцирующих минералов. Классический прием разнесения спектров рамановского рассеяния и спектров ФЛ (артефактов) путем оптимального выбора длины волны возбуждения продемонстрирован на рисунке 2.1.3 на примере циркона, титанита, апатита и кальцита. Для циркона люминесцентными артефактами являются узкие линии ФЛ ионов редкоземельных элементов (РЗЭ); избежать или уменьшить их влияние можно при использовании возбуждения лазерными линиями 633 и 488 нм (рисунок 2.1.3 а, д). Для титанита (рисунок 2.1.3 б, е), апатита (рисунок 2.1.3 в, ж) и кальцита (рисунок 2.1.3 г, з) влияние широкой ФЛ полосы существенно снижается при возбуждении 633 и 514 нм (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Таблица 2.1.3. Положение колебательных мод (см^{-1}) в рамановских спектрах проб кальцита, магнезита и соответствующих эталонов по данным KnowItAll

№	Эталон кальцит	Колебание	Природный кальцит			Эталон магнезит	Интерпретация моды	Природный магнезит К-5
			К-1	344	390			
1	156	Колебания решетки	156.4	155.2	156.0	214	Колебания решетки	213.5
2	283		282.9	281.6	282.4	331		330.7
3	713	$\nu_2 (\text{CO}_3)$	713	712.5	712.8	739	$\nu_2 (\text{CO}_3)$	738.6
4	1085	$\nu_1 (\text{CO}_3)$	1084.8	1086.7	1087.0	1095	$\nu_1 (\text{CO}_3)$	1095.2
5	1438	$\nu_3 (\text{CO}_3)$	1437.6	1436.2	1436.5	1446	$\nu_3 (\text{CO}_3)$	1446.2
6	-	$\nu_1 + \nu_4 (\text{CO}_3)$	1748.7	1749.0	1749.6	-	$\nu_1 + \nu_4 (\text{CO}_3)$	1763.7

Пример анализа суперпозиционного спектра рамановского рассеяния в шеелите с наложенными на него узкими линиями ФЛ иона Nd^{3+} (переход $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ и $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (Lenz et al., 2015)) представлен на рисунке 2.1.4. Свечение Nd^{3+} накладывается на спектр рамановского рассеяния как при возбуждении 514 нм, так и при 633 нм. Соотнесение соответствующих спектров позволяет определить природу линий в спектре, а именно сохранение их положения на шкале относительных волновых чисел свидетельствует об их принадлежности к спектру рамановского рассеяния, в то время как сохранение на шкале энергий (длин волн) – к спектру ФЛ.

Надежная интерпретация рамановского спектра может быть выполнена на основании данных теоретико-группового анализа. Для тетрагонального шеелита характерны следующие колебательные моды $\Gamma = 3\text{A}_g + 5\text{A}_u + 5\text{B}_g + 3\text{B}_u + 5\text{E}_g + 5\text{E}_u$ (Cavalcante et al., 2012). В рамановском спектре шеелита (возбуждение 514 нм) наблюдается 13 раман-активных мод (рисунок 2.1.4). Моды 193 и 208 см^{-1} соответствуют трансляционным модам $\text{T}(\text{Ca-O})$ (Crane et al., 2002) (согласно (Hanuza et al., 1997), последняя мода может соответствовать $\text{T}(\text{WO}_4)$). Моды при 330 и 400 см^{-1} интерпретируются как $\nu_2(\text{WO}_4)$; моды 836 и 795 см^{-1} – колебания $\nu_3(\text{WO}_4)$ (Crane et al., 2002). В классической работе (Porto et al., 1967) мода около 912 см^{-1} соответствует $\nu_1(\text{WO}_4)$; мода при 271

см^{-1} является ИК-активной $\nu_4(A_u)$ и может проявляться в спектре из-за деформаций кристаллической решетки (Crane et al., 2002). Моды ниже 200 см^{-1} соответствуют решеточным колебаниям. Полное отождествление колебаний представлено в таблице 2.1.4 (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

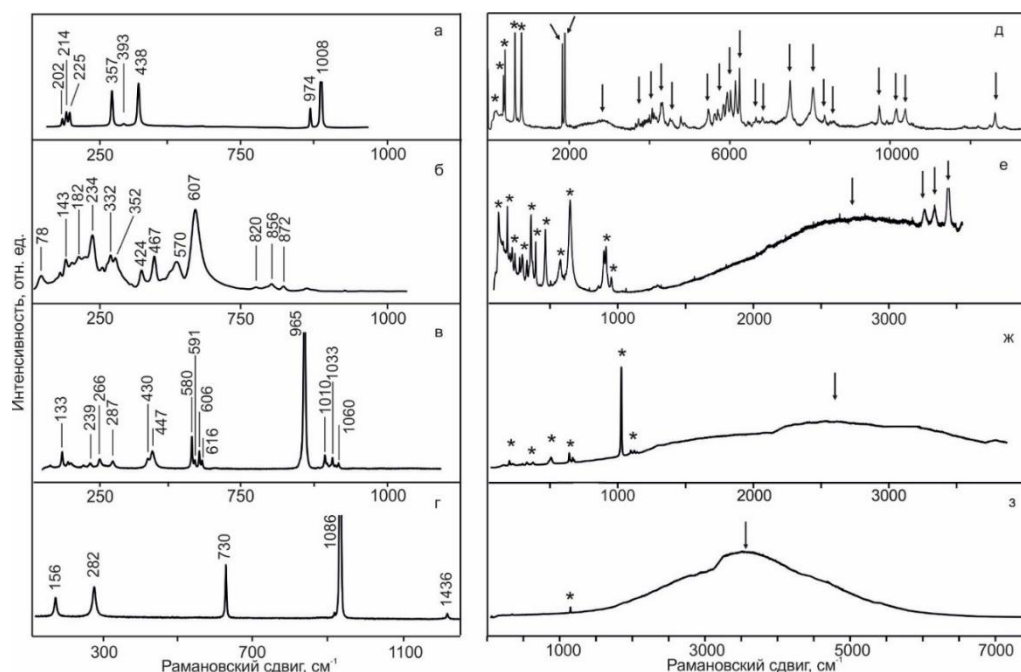


Рисунок 2.1.3. Рамановские спектры (а – г) при возбуждении линией 633 нм и рамановские спектры с наложенной ФЛ при возбуждении линией 514 (е, ж, з) и 488 нм (д) для циркона Mud Tank (а, д), титанита Т-2 (б) и Т-3 (е), апатита Ар-2 (в) и Ар-1 (ж), кальцита К-4 (г) и К-1 (з). Числа (а – г) и звездочки (д – з) – положение линий рамановского рассеяния; стрелки (ж – з) – положение линий ФЛ.

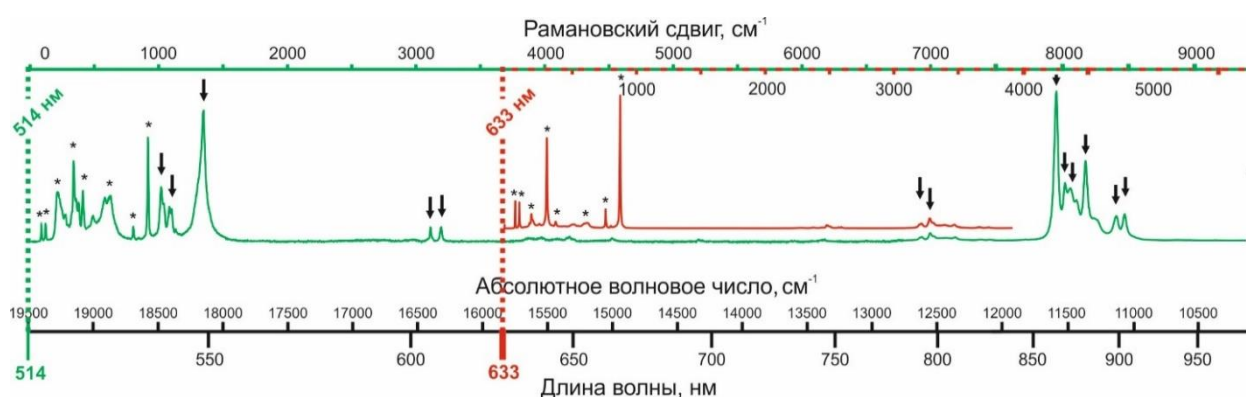


Рисунок 2.1.4. Рамановские спектры шеелита Sch-1с наложенной ФЛ. Зеленым и красным выделены спектры, полученные при возбуждении линиями 514 и 633 нм, соответственно. Звездочки – моды рамановского рассеяния; стрелки – линии ФЛ.

Таблица 2.1.4. Положение линий (см^{-1}) в рамановском спектре шеелита и их отождествление с колебательными модами для минерала.

№	Положение линии	Интерпретация моды
1	83.5	?
2	115.9	
3	196.6	T (Ca-O)
4	210.9	
5	222.6	T (WO_4)
6	273.7	
7	332.6	$\nu_2(\text{WO}_4)$
8	403.8	$\nu_2(\text{WO}_4)$
9	544.9	$\nu_3(\text{WO}_4)$
10	640.8	?
11	796.6	$\nu_3(\text{WO}_4)$
12	838.0	
13	911.0	$\nu_1(\text{WO}_4)$

Особенности измерения и анализа колебательных мод для минералов с яркой широкополосной ФЛ проиллюстрировано на рисунке 2.1.5, где в качестве примера приведена шпинель MgAl_2O_4 , содержащая следовые примеси ионов Cr^{3+} и Mn^{2+} в октаэдрических позициях структуры минерала. При возбуждении 633, 514 и 488 нм спектра рамановского рассеяния на последний накладывается широкополосная ФЛ примесных ионов Cr^{3+} в области 13000 – 16000 см^{-1} (максимум интенсивности ~685.4 нм при 300 К) (Tarashchan, 1978; Mohler, White, 1995) и Mn^{2+} в области ~19470 см^{-1} (максимум ~513 нм при 300 К) (Горобец и Рогожин 2001). Возбуждение 633 нм влечет за собой перекрывание спектра рамановского рассеяния ФЛ ионов Cr^{3+} ; а при возбуждении 514 нм (488 нм) на рамановский спектр накладывается ФЛ ионов Mn^{2+} , причем в первом случае колебательные моды расположены на высокоэнергетическом крыле полосы свечения Mn^{2+} , а во втором – на низкоэнергетическом (рисунок 2.1.5). Имея ввиду все вышесказанное для исследования спектров рамановского рассеяния шпинели оптимальным представляется возбуждение 488 нм с аппроксимацией и вычитанием люминесцентного фона, в частности, в настоящем эксперименте фон аппроксимировался полиномиальной функцией 3 или 5 порядка (Щапова и др., 2020).

В случае интенсивной широкополосной ФЛ более сложной формы, в случае, когда вычитание фона проблематично (например, при свечении органо-минеральных образований), идентификация минерала может быть выполнена по наиболее интенсивным характеристическим модам (таблица 2.1.5). Причиной характеристичности колебания является сохранение основных

черт структуры ближнего порядка в группировке и существенное отличие типа химической связи в ней от такового в основной матрице минерала (например, колебания групп легких атомов, связанных сильными ковалентными взаимодействиями). Характеристические колебательные моды слабо взаимодействуют с другими модами. Отметим, что значения энергии характеристических колебаний могут быть использованы как для идентификации, так и в качестве «зондов» кристаллохимических особенностей минералов (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Таблица 2.1.5. Основные колебательные моды, характерные для фосфатов, карбонатов, силикатов, сульфатов и вольфрамов, согласно (Nakamoto, 2009).

Структурная единица	ν_1 (симметричное валентное колебание)	ν_2 (симметричное деформационное колебание)	ν_3 (несимметричное валентное колебание)	ν_4 (несимметричное деформационное колебание)
PO_4^{3-}	938	420	1017	567
CO_3^{3-}	1087	-	1432	714
SiO_4^{3-}	819	340	956	527
SO_4^{2-}	983	450	1105	661
WO_4^{2-}	931	325	838	325

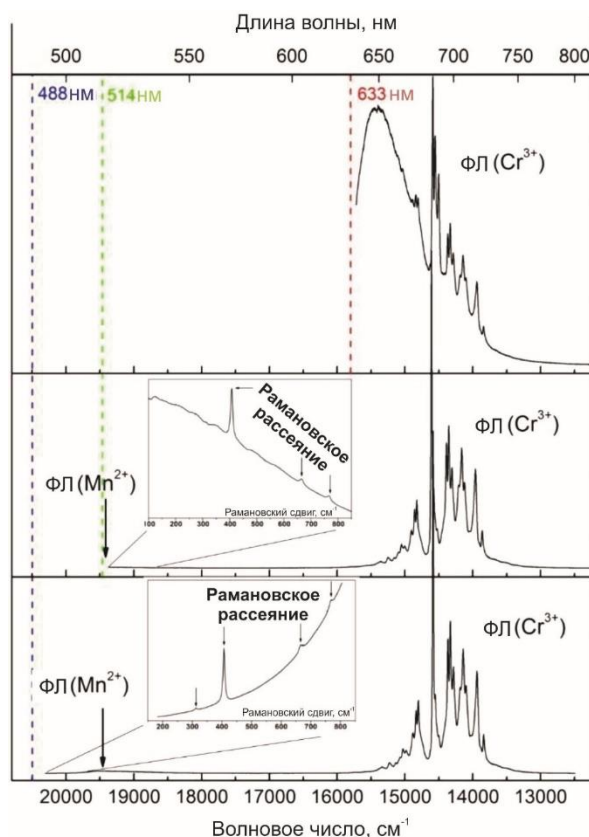


Рисунок 2.1.5. Рамановские спектры шпинели KOS-II с наложенной ФЛ в энергетической шкале при возбуждении линиями 633 (а), 514 (б) и 488 нм (в). Температура наблюдения 300 К; решетка 600 штр/мм.

2.2 Статистические методы обработки и анализа больших массивов спектроскопических данных для минералов⁸

Современное состояние и направления развития. Объемные выборки цифровых данных могут быть получены с помощью современного аналитического оборудования для микроанализа материалов, в том числе *in situ* (оптические рамановские спектрометры, ИК-Фурье микроскопы и т.д.). В минералогии в результате картирования гетерогенных зёрен минералов возникают большие массивы данных, полученных на основе рамановской и ИК-спектроскопии, при анализе спектров, полученных при вариациях внешнего фактора χ (температуры, давления, химического состава и др.). Регистрируемые спектральные изменения несут важную информацию о динамике кристаллической решетки, кинетике процессов, пространственной структурной и химической неоднородности минералов. В основу традиционного подхода подгонки кривыми («peak fitting») положен алгоритм определения числа и параметров отдельных пиков. В последнем случае часто возникает проблема неоднозначности деконволюции отдельных спектральных пиков и как следствие невозможность сопоставления полученных этим способом спектральных параметров с физическими характеристиками материала; в особенности, это типично при анализе плохо разрешенных спектров в кристаллах со структурным и химическим разупорядочением, при высоких температурах наблюдения и т.д. В подобных случаях перспективно привлечение статистических методов анализа массивов данных без разложения спектров на составляющие (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Различные статистические подходы для изучения корреляций многомерных данных рентгеновской дифракции и спектроскопии в зависимости от внешнего параметра обнаружены в литературе. В работах (Rajiv et al., 2009; 2010) представлено несколько подходов к автоматическому определению температуры фазового перехода в 2D рентгеновской порошковой дифракции; рассмотрена эффективность параметрической (коэффициент корреляции Пирсона) и непараметрической (ранговый коэффициент порядка Спирмена и ранговый коэффициент корреляции Кендалла) статистики. В работе (Gilmore et al., 2004) представлен алгоритм сопоставления спектров порошковых образцов с применением линейной комбинации коэффициентов Пирсона, ранговых коэффициентов порядка Спирмена и теста Колмогорова-

⁸ Раздел подготовлен по материалам статьи Pankrushina E. A., Kobuzv A.S., Shchapova Y. V., Votyakov S. L. Analysis of temperature dependent Raman spectra of minerals: Statistical approaches //Journal of Raman Spectroscopy. – 2020. – V. 51. – №. 9. – P. 1549-1562. <https://doi.org/10.1002/jrs.5825> монографии Минералы-концентраторы d- и f- элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Под редакцией Вотякова С.Л. Авторы Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В, Панкрушина Е.А. Издательство СО РАН. Новосибирск. 2020. 427 с.

Смирнова. В работах (Robben, 2013; Rehder et al., 2013) коэффициент Пирсона использован для сравнения экспериментальных спектров с эталонными. Отмечено нечастое использование коэффициента Пирсона для определения влияния внешнего фактора на измеряемые дифрактограммы (спектры); в задачах установления тождества/различия применение этого алгоритма достаточно распространено (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Для анализа массивов ИК спектров при варьировании внешнего фактора применяется алгоритм основанный на автокорреляционной функции (АКФ) ($\text{Corr}(\alpha, \omega')$), состоящий в параметризации спектров (определении ширины автокорреляционной функции Δcorr , характеризующей эффективную ширину отдельных линий или групп линий в спектрах) и используемом в качестве параметра порядка (Salje, Bismayer, 1997; Salje et.al., 2000). Этот алгоритм применялся для изучения упорядочения природных твердых растворов жадеит-авгит в зависимости от состава (Ballaran et al., 1998), в синтетических термообработанных образцах $\text{BaAl}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ в зависимости от температуры отжига (Malcherek et al., 1999), для изучения свойств смещения и локальных структурных напряжений в твердых растворах силикатов (Tarantino et al., 2002, Jenkins et al., 2014), карбонатов (Jenkins et al., 2018), фосфатов (Geisler et al., 2016) различного состава и генезиса. В статье (Fourdrin et al., 2008) описанный алгоритм был использован для изучения радиационных эффектов в ИК-спектрах каолинита в зависимости от дозы облучения; в (Mrosko, 2013) – для обнаружения малых изменений ширины групп полос ИК-спектров в зависимости от давления. В работе (Blanch et al., 2007) определено влияние условий измерения на воспроизводимость результатов автокорреляционного анализа ИК-спектров и отмечено, что метод подходит для сравнительного анализа серий близких по составу и структуре синтетических образцов при условии, что все первичные спектры регистрируются на одном и том же оборудовании. В (Robben 2016) автокорреляционная функция перенесена из ИК-спектроскопии в рентгеновскую дифрактометрию; для эффективной ширины линий предложен усовершенствованный параметр $\lambda'(\omega')$, преимущество которого состоит в аналитической процедуре его расчета (в отличие от экстраполяции для нахождения Δcorr в алгоритме (Salje et.al., 2000)); определено влияние отношения сигнал/шум на результаты анализа (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Применение статистических методов анализа массивов рамановских спектров ограничено автокорреляционным анализом ширины мод согласно алгоритму (Salje et.al., 2000); в качестве внешнего параметра χ рассматривались состав (Salje et al., 2010; Geisler et al., 2016), температура измерения (Ende et al., 2013), температура отжига (Hertweck and Libowitzky 2002) образцов. В работе (Geisler et al., 2016) продемонстрировано, что параметр Δcorr для рамановских спектров в ряду синтетических $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{PO}_4$ твердых растворов позволяет выявить различие уширения

внешних и внутренних мод PO_4 -тетраэдров при изменении состава. В (Ende et al., 2013) на примере температурно зависимого *in situ* эксперимента Pb-лавсонита ($\text{PbAl}_2((\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$) показано, что автокорреляционный анализ подходит для анализа фазовых переходов в случае сложных спектров с несколькими суперпозиционными пиками, что характерно для большинства силикатных минералов. Отмечены и недостатки алгоритма: в спектрах с низким отношением S/N параметр может реагировать на шум, а не на истинные пики; кроме того, неправильное назначение фона при измерениях с низким отношением S/N вносит погрешность в автокорреляционный анализ. Для леонит-подобных минералов (Hertweck and Libowitzky 2002) и $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ смешанных кристаллов (Salje et al., 2010) показано применение параметра Δcorr для обнаружения фазовых переходов порядка-беспорядка (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Известны работы по двумерной корреляционной спектроскопии (2DCoS) (см., например, (Moore et al., 2005; Park et al., 2018; Jin et al., 2016; Paudel, 2015)). Этот подход применялся в рамановской, ИК- спектроскопии, рентгеновской дифракции и т.д. при изменении внешнего параметра. Метод 2DCoS был применен для деконволюции спектра с сильным перекрыванием полос (Shashilov, 2009); как инструмент для определения фазовых переходов в органических соединениях и выявления тонких спектральных особенностей, связанных с специфической формой молекул (Jin et al., 2016; Park et al., 2018).

В настоящем разделе продемонстрированы результаты тестирования возможностей ряда статистических методов, как уже используемых, так и ранее не применявшихся в спектроскопии, для изучения термо-индуцированных процессов в минералах на основе T-зависимой *in situ* рамановской спектроскопии.

Методология статистических методов обработки и массивы спектральных данных для их апробации. Рамановские спектры $I(\nu)$, зависящие от температуры, в отдельных температурных или спектральных диапазонах были формально рассмотрены как сигналы; целью статистического анализа было получение функциональных зависимостей $\xi(T)$ некоторого параметра сигнала ξ . Выбор алгоритмов основан на ряде требований к $\xi(T)$, которые можно свести к следующему (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020):

- $\xi(T)$ должна отражать физически значимые изменения формы спектров при вариациях T, а именно числа, положения, ширины, относительной интенсивности линий в спектре;
- позволять анализировать эти изменения при неполном разрешении спектральных линий по полному профилю спектра или его участка;

- позволять проводить определение критических значений внешнего параметра – величины температуры;
- по возможности, иметь различный вид для разных физических процессов, например, термического расширения и фазовых переходов.

В качестве функций $\xi(T)$ опробованы температурные зависимости ряда известных статистических параметров – коэффициента корреляции Пирсона, характеризующего сходство/различие сигналов, а также характеристик распределения сигналов асимметрии (skewness) и эксцесса (kurtosis) и характеристик в основу которых положен расчет автокорреляционной функции сигнала Δcorr и λ' , позволяющих получать оценку средневзвешенной ширины спектральных линий.

Тестирование алгоритмов выполнено на синтетических спектрах, состоящих из одного или двух гауссовых контуров, испытывающих уширение (рисунок 2.2.1а), смещение (рисунок 2.2.1б), частичное перекрывание со вторым гауссовым контуром (рисунок 2.2.1в) с изменением их относительной интенсивности, изменение относительной интенсивности двух контуров без их перекрывания (рисунок 2.2.1г). Для упрощения расчетов использован Гауссов контур вместо конволюции физического (Лоренциан) и инструментального (Гауссиан) вкладов (профиль Фойгта) (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Расчетные алгоритмы. Коэффициент корреляции Пирсона (r) представлен классической формулой (Press, 1993):

$$r(x, y) = \frac{\sum_{k=1}^N (x_k - \bar{x})(y_k - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{k=1}^N (x_k - \bar{x})^2 \sum_{k=1}^N (y_k - \bar{y})^2}}, \quad (2.2.1)$$

где x, y могут быть как исходными спектрами $\alpha(\omega)$ или автокорреляционной функцией $\text{Corr}(\alpha, \omega')$ при двух разных значениях фактора χ (фронтальное применение алгоритма), так и зависимостями интенсивности $\alpha(\chi)$ от фактора χ для двух разных волновых чисел ω (фланговое применение алгоритма), $\bar{x}, \bar{y}$ – средние значения соответствующих массивов данных. При этом алгоритм может быть применен двумя способами: расчет корреляции первого спектра со всеми остальными ($i=0, j=0 \dots N$, где i и j – индексы переменных x и y соответственно), а также каждого спектра со следующим ($i=0 \dots N-1, j=i+1$). В настоящем разделе используется схема ($i=0, j=0 \dots N$) (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Автокорреляционная функция имеет вид:

$$\text{Corr}(\alpha, \omega') = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\omega + \omega') \alpha(\omega) d\omega, \quad (2.2.2)$$

где $\alpha(\omega)$ – исходный спектр, $\alpha(\omega + \omega')$ – смещенная на значение ω' копия спектра (Salje et.al. 2000).

Численный расчет $\text{Corr}(\alpha, \omega')$ выполняли с помощью быстрого преобразования Фурье (fast Fourier transform (fft)):

$$\varphi(\omega') = \text{Re}(\text{fft}^{-1}[\text{Re}(\text{fft}(\alpha))^2 + \text{Im}(\text{fft}(\alpha))^2]), \quad (2.2.3)$$

$$\text{Corr}(\alpha, \omega') = \frac{\varphi(\omega')}{\varphi(0)}. \quad (2.2.4)$$

Для аппроксимации $\text{Corr}(\alpha, \omega')$ использовали функцию Гаусса в виде:

$$G(\omega, \sigma) = \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\sigma^2}\right) + C, \quad (2.2.5)$$

где C – фон, σ – ширина гауссиана. В отличие от алгоритма (Salje et.al. 2000), такая аппроксимация позволяет избежать искажения формы вершины $\text{Corr}(\alpha, \omega')$ при низком значении отношения S/N , последнее приводит к некорректным оценкам эффективной ширины линии (Robben 2017; Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Также для понимания физического смысла Δcorr был введен рассчитанный теоретически поправочный коэффициент к Δcorr так, чтобы этот параметр в точности совпадал со значением FWHM спектральной линии ($\text{FWHM}(\alpha)$): $\Delta\text{corr} \leftarrow \Delta\text{corr} \cdot 2 \cdot \sqrt{\ln 2}$. При этом исходили из предположения, что спектральные линии имеют форму, близкую к гауссиану. Модельные расчеты показывают, что предложенный алгоритм расчета Δcorr при отсутствии шума воспроизводит FWHM идеального гауссиана с точностью до 12 действительных знаков. При амплитуде шума в 20 % от амплитуды модельной линии отклонение Δcorr от $\text{FWHM}(\alpha)$ составляет +3 % (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Параметр λ' , предложенный для оценки эффективной ширины пиков $\text{FWHM}(\alpha)$ в (Robben 2017), имеет вид:

$$\lambda'(\omega') = \sqrt{\frac{\omega'^2}{-4 \cdot \ln(\text{Corr}(\alpha, \omega'))}}. \quad (2.2.6)$$

Использование данного параметра возможно в случае, когда спектральные пики и, следовательно, центральный пик автокорреляционной функции, имеют форму, близкую к гауссиану. Для данного параметра также был введен поправочный коэффициент, позволяющий получить значение λ близкое к истинной FWHM ($\lambda \leftarrow \lambda' \cdot 2 \cdot \sqrt{\ln 2}$) (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Параметры асимметрии и эксцесса спектров рассчитывался следующим образом:

$$\text{Skew} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\alpha_i - \bar{\alpha}}{Sd} \right]^3, \quad (2.2.7)$$

$$Kurt = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\alpha_i - \bar{\alpha}}{Sd} \right]^4 - 3, \quad (2.2.8)$$

где Skew – асимметрия, нормализованный третий центральный момент, неравновесная мера распределения данных; Kurt – эксцесс, нормализованный четвертый центральный момент, мера тяжести хвоста распределения; N – количество точек спектра, α_i – интенсивности, $\bar{\alpha}$ – математическое ожидание спектральной интенсивности (Press et al., 1993; Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

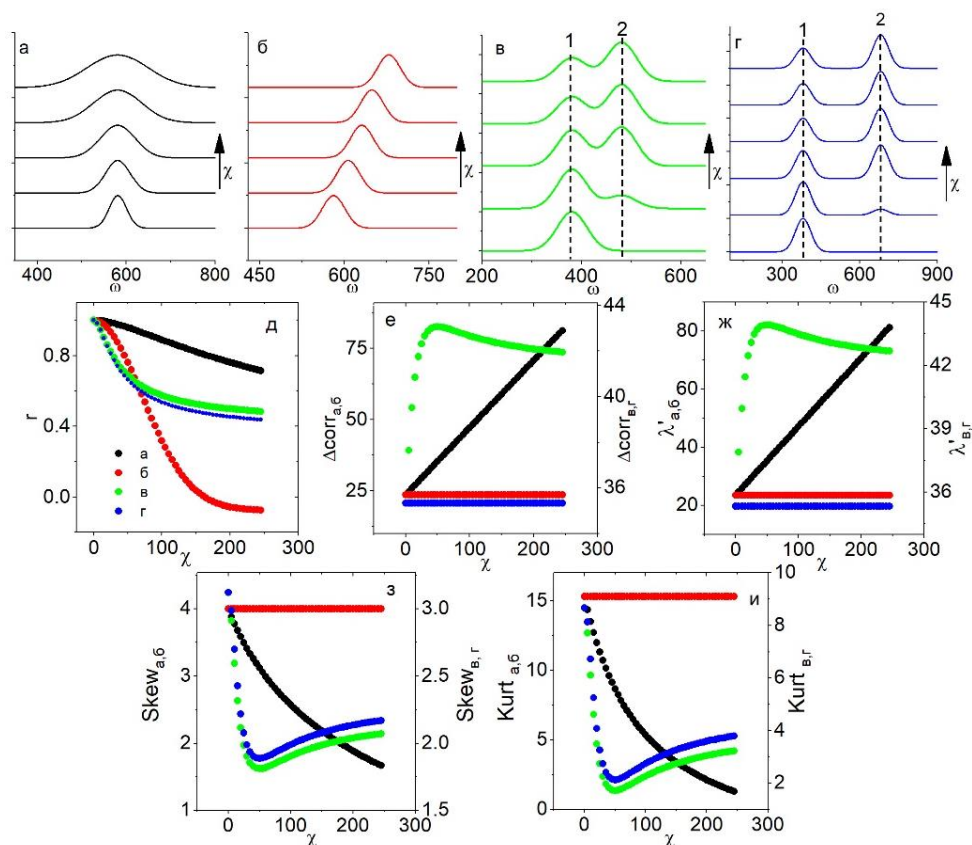


Рисунок 2.2.1. Модельные спектры, включающие одну (а–б) и две (в–г) линии гауссовой формы с фиксированным положением и различной FWHM (а), с фиксированной FWHM и различным положением (б), две частично перекрывающихся (в) и не перекрывающихся (г) линий (1, 2) с изменением их относительной интенсивности (стрелка – направление увеличения некоторого фактора χ – значения FWHM (а), положения линии (б), относительной интенсивности линий (в–г)) и соответствующие модельным спектрам зависимости статистических параметров от значения фактора χ : коэффициента корреляции Пирсона r (д), $\Delta corr$ (е), λ' (ж), асимметрии skew (з) и эксцесса kurt (и). А – исходная FWHM=10, шаг – 0.5; б – исходное положение 590, шаг – 2; в – исходная интенсивность линии 1 – 50, шаг – 5; исходная интенсивность линии 2 – 0, шаг – 10; г – исходная интенсивность линии 1 – 50, шаг – 5; исходная интенсивность линии 2 – 0, шаг – 10. Количество спектров в массиве – 50.

Параметры асимметрии и эксцесса являются интегральными характеристиками формы спектра и отражают распределения значений интенсивности спектра относительно ее среднего значения. На сегодняшний день неизвестны случаи применения этих параметров для анализа формы рамановских спектров, однако, как будет показано ниже, они позволяют в ряде случаев не только зафиксировать фазовый переход, но и определить границы его начала и завершения. Это связано со специфическим перераспределением точек спектра относительно среднего значения (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Анализ массивов модельных спектров. Проанализированы модельные спектры, состоящие из одного или двух гауссовых контуров, испытывающих уширение (рисунок 2.2.1а), смещение (рисунок 1.7.1б), частичное перекрывание со вторым гауссовым контуром (рисунок 2.2.1в) с изменением их относительной интенсивности, изменение относительной интенсивности двух контуров без их перекрывания (рисунок 2.2.1г) (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Рисунок 2.2.1д демонстрирует, что при уширении модельного контура значения коэффициента корреляции Пирсона незначительно снижаются. Сдвиг линий отражается на значениях коэффициента корреляции Пирсона намного эффективнее. Как будет показано ниже, коэффициент корреляции Пирсона является единственным параметром, реагирующим на сдвиг контуров. Скорость снижения корреляции при изменении внешнего фактора определяется соотношением величин сдвига и уширения контуров. Изменение соотношения интенсивности контуров приводит к постепенному снижению их корреляции с исходным независимо от факта их перекрывания.

Рисунок 2.2.1е – ж демонстрирует, что при уширении модельного контура параметры Δcorr и λ' пропорционально увеличиваются, что очевидно из их определения как величин, напрямую связанных с шириной спектральной линии. При сдвиге контура и изменении его интенсивности без перекрывания контуров параметры Δcorr и λ' не меняются (рисунок 2.2.1е – ж). Как было показано, контур, отстоящий от рассматриваемого контура на величину больше ширины $\text{Corr}(\alpha, \omega')$ центрального пика, не дает вклад в форму центрального пика АКФ. Однако при перекрывании модельных контуров наблюдается резкое увеличение Δcorr и λ' , определяемое алгоритмом расчета ширины центрального пика АКФ. Этот эффект, не связанный с ростом ширины модельных контуров, можно трактовать как «ложное срабатывание» статистических параметров Δcorr и λ' . Однако, с точки зрения формального рассмотрения сигнала, перекрывание соседних максимумов отражает существенное изменение его формы и не является «ложным»; эти аспекты надо учитывать при интерпретации результатов статистического анализа. Ложное срабатывание параметров Δcorr и λ' возможно также при снижении соотношения сигнал-шум;

этот эффект был устранен нами в модифицированном алгоритме их расчета (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Из рисунка 2.2.1з – и видно, что при уширении модельного контура значения параметров асимметрии и эксцесса уменьшаются, а при сдвиге остаются постоянными. Эти особенности объясняются тем, что алгоритм расчета асимметрии и эксцесса определяет их исходя из распределения значений интенсивности спектра относительно среднего значения: распределение не меняется при сдвиге контура и «сглаживается» при его уширении. Появление новых пиков резко меняет форму распределения значений интенсивности, что приводит к резкому изменению асимметрии и эксцесса; этот эффект не зависит от перекрывания контуров. Такие характеристики асимметрии и эксцесса делают их перспективными для анализа изменений спектра под действием внешнего фактора (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Выводы

Алгоритмы расчета статистических параметров спектров (r -коэффициента корреляции Пирсона, параметров автокорреляционной функции Δcorr , λ' , параметров асимметрии и эксцесса), развитые и апробированные на модельных примерах, позволяют проводить обработку больших массивов данных, в том числе полученных в экспериментах при изменении *in situ* внешнего фактора (температуры наблюдения, давления, координаты в гетерогенном зерне минерала или синтетического материала), определять критические (аномальные) значения этого фактора (последние соответствуют областям преобразования структуры и состава исследуемых веществ).

Глава 3. Рамановская спектроскопия в исследовании кварца, титанита, гипса, шеелита, молибдата кальция и стронция: температурные эффекты, фазовые переходы, дегидратация

В главе 3 проанализированы эффекты изменения рамановских спектров в интервале температуры наблюдения 80 – 870 К для проб синтетического гидротермального кварца, титанита и гипса; показано, что данные терморамановской *in situ* спектроскопии, обработанные с использованием статистических алгоритмов, как по полному профилю спектра, так и по его фрагменту, позволяют определять критические (аномальные) значения внешнего фактора в областях фазовых переходов минералов, их дегидратации и др., экспрессно диагностировать изменения плохо разрешенных спектров минералов с низкой симметрией, с большой элементарной ячейкой, со структурным и химическим разупорядочением, когда процедура «peak fitting» проблематична. Статистические подходы анализа больших массивов спектроскопических данных минералов перспективны при рамановском картировании зерен.

3.1 Кварц⁹

Изучен образец синтетического гидротермального кварца Qtz-1 (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020). В спектре рамановского рассеяния кварца с повышением температуры от 80 до 873 К (рисунок 3.1.1a – в) замечается уширение и сдвиг большинства колебательных мод в низкоэнергетическую область (максимально для моды A_1 207 cm^{-1}) (рисунок 3.1.1a, в; 3.1.2a), а также изменение их относительной интенсивности, в частности, монотонное уменьшение интенсивности моды A_1 355 cm^{-1} . Согласно (Berge et al., 1986; Dolino, 1990) для кварца типичен фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ -переход смещения при 846 К с изменением пространственной группы от $P3_221$ до $P6_222$. В работах (Shapiro et al., 1967; Castex et al., 1995; Gillet et al., 1990) мода A_1 207 cm^{-1} расценивается как мягкая, связанная с фазовым переходом; она может быть отнесена к вращательным колебаниям SiO_4 -тетраэдров как целого, отвечающих за фазовый переход смещения (Dove et al., 1995; Hammonds et al., 1996). В реализованных в настоящей работе экспериментах температурный диапазон был ограничен 873 К, что незначительно превышает температуру $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода и делает проблематичным надежный количественный анализ данных в этой области. Так или иначе, в температурной области, предшествующей фазовому переходу, нами на качественном уровне были зафиксированы изменения рамановского спектра; последние

⁹ Раздел подготовлен по материалам статьи Pankrushina E. A., Kobuzv A.S., Shchapova Y. V., Votyakov S. L. Analysis of temperature dependent Raman spectra of minerals: Statistical approaches //Journal of Raman Spectroscopy. – 2020. – V. 51. – №. 9. – P. 1549-1562. <https://doi.org/10.1002/jrs.5825> монографии Минералы-концентраторы d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Под редакцией Вотякова С.Л. Авторы Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В., Панкрушина Е.А. Издательство СО РАН. Новосибирск. 2020. 427 с.

можно рассматривать как признаки перехода, что сходится и с полученными ранее данными (Shapiro et al., 1967; Castex et al., 1995; Gillet et al., 1990).

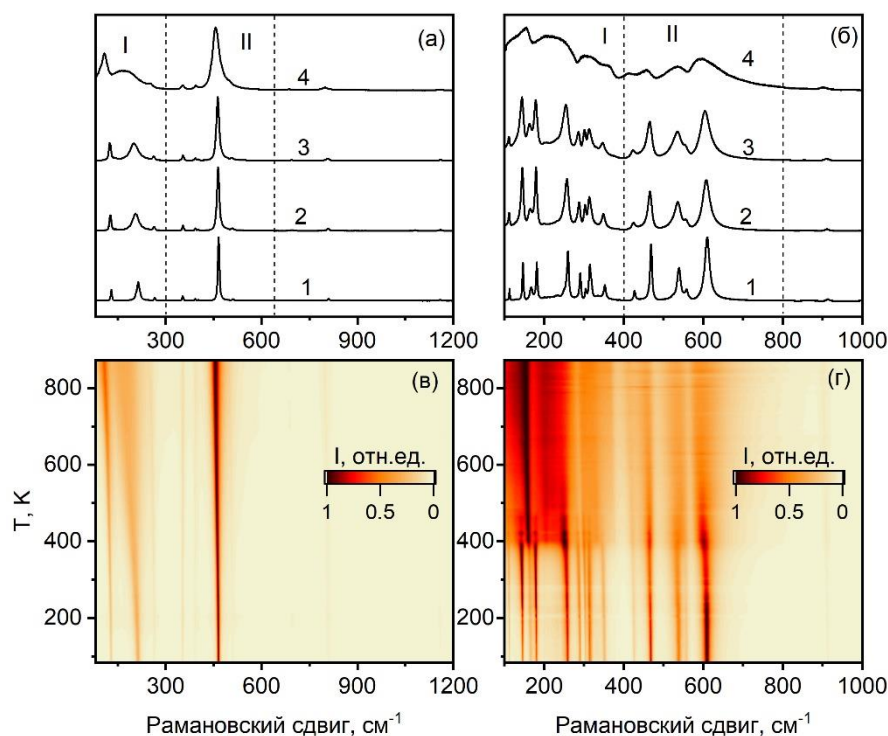


Рисунок 3.1.1. Спектры рамановского рассеяния кварца Qtz-1 (а, в) и титанита Т-3 (б, г) (1–4). 1 – 83; 2 – 298; 3 – 373; 4 – 873 К; 2D-карты температурного изменения колебательных мод (в – г). Цифры I – II – анализируемые фрагменты; пунктиры – их границы.

Использование статистических алгоритмов для анализа спектров рамановского рассеяния кварца имело целью их тестирование как основы для изучения эффектов динамического разупорядочения, сопровождающегося сильным сдвигом и уширением мягкой моды A_1 в окрестности фазового перехода (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Статистические алгоритмы применены к массиву данных $I(v, T)$ в двух (I – II) диапазонах спектра – 50 – 300 (I) и 300 – 600 см^{-1} (II) (см. рисунок 3.1.2б – г), соответствующие изгибным и/или вращательным и изгибным колебаниям SiO_4 -тетраэдров, соответственно (Castex, Madon, 1995). Следовательно, фрагмент I содержит мягкую моду, связанную с фазовым переходом, а фрагмент II – жесткую моду (Salje, Bismayer, 1997), которая испытывает лишь незначительные изменения при изменении температуры (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

r-коэффициент. Как и для минерала циркона, в котором не наблюдается фазового перехода, этот коэффициент достаточно эффективно выявляет различия температурного поведения мод в двух фрагментах спектра (рисунок 3.1.2б). Во фрагменте I с ростом температуры наблюдается быстрое снижение корреляции спектров от $r=1$ при 80 К до $r=0$ при 846 К; в тоже самое время во фрагменте II корреляция практически не снижается ниже $r \sim 0.5$ при росте температуры от 80 до 846 К. Кроме того, только для фрагмента I фиксируется изменение наклона

зависимости $\gamma(T)$ в области ~ 650 К, что может быть связано с изменениями спектров, вызванных предпереходными явлениями. Таким образом, в кристаллах с фазовым переходом смещения γ -коэффициент может быть использован для идентификации спектральной области мягких мод и анализа их термического поведения в окрестности фазового перехода (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

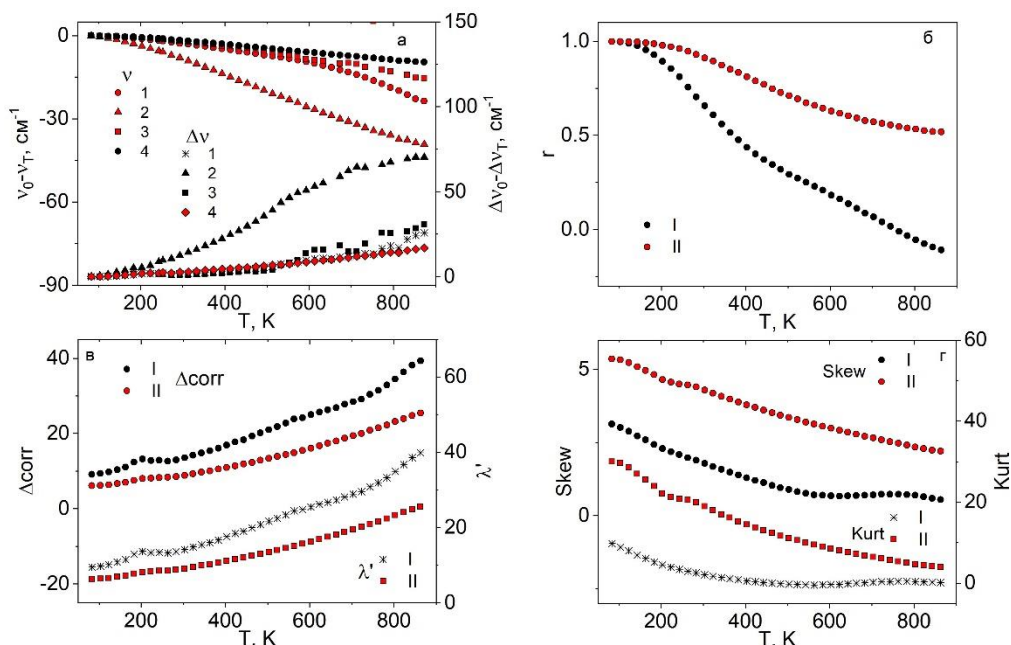


Рисунок 3.1.2. Температурные зависимости положения колебательных мод (ν) и их ширин FWHM ($\Delta\nu$) (а), γ -коэффициента (б), Δcorr и λ' (в), асимметрии и эксцесса (г) для трех спектральных фрагментов (I – III) в кварце Qtz-1. Спектральный фрагмент I ($80\text{--}300\text{ см}^{-1}$) включает колебательные моды (ν) (1 – $T(\text{SiO}_4) \sim 128$, 2 – $T(\text{SiO}_4) \sim 209$, 3 – $T(\text{SiO}_4) \sim 264$; фрагмент II ($300\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) – 4 – $\nu_2(\text{SiO}_4) \sim 465\text{ см}^{-1}$.

Параметры Δcorr и λ' . Температурные зависимости этих параметров для фрагмента спектра II близки к монотонным температурным зависимостям ширины FWHM жестких колебательных мод, отражающих процессы взаимодействия фононов. Аналитический вид зависимостей $\Delta\text{corr}(T)_{\text{II}}$ и $\lambda'(T)_{\text{II}}$ близок к таковому в кристаллах без фазового перехода. В противоположность этому, на кривых $\Delta\text{corr}(T)_{\text{I}}$ и $\lambda'(T)_{\text{I}}$ фиксируются особенности (перегибы) при ~ 550 и ~ 700 К (рисунок 3.1.2в), что отражает неравномерность изменения средневзвешенной ширины спектральных линий (незначительные аномалии при $200\text{--}250$ К на зависимостях $\Delta\text{corr}(T)_{\text{I-II}}$ и $\lambda'(T)_{\text{I-II}}$, рассчитанных для обоих фрагментов спектра (рисунок 3.1.2в), предположительно связаны с аппаратным эффектом неконтролируемого изменения величины отношения сигнал/шум за счет дефокусировки спектрометра, т.е. эти аномалии можно расценивать как некое «ложное срабатывание» алгоритма расчета параметров за счет низкого значения отношения сигнал/шум). Как следует из расчетов модельных спектров (рисунок 3.1.2в),

этот эффект связан с различием уширения разных линий фрагмента I и их частичным перекрыванием; он косвенно отражает существенные изменения спектра в окрестности фазового перехода. Таким образом, в кристаллах с фазовым переходом смещения параметры $\Delta\sigma(T)$ и $\lambda(T)$ могут быть использованы для установления различий температурного поведения мягких и жестких мод в окрестности фазового перехода. В соответствии с работой (Salje, 2000), эти данные могут быть также использованы для анализа параметра порядка (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Асимметрия и эксцесс. Температурные зависимости этих параметров существенно различны для фрагментов спектра I и II (рисунок 3.1.2г), что отражает различия в температурной динамике изменения формы различных участков спектра (разных колебательных мод). Наряду с общей тенденцией уменьшения значений $\text{skew}(T)_{I-II}$ и $\text{kurt}(T)_{I-II}$ с ростом температуры за счет температурного «сглаживания» спектра в обоих фрагментах, для $\text{skew}(T)_I$ и $\text{kurt}(T)_I$ явно наблюдаются аномалии при 550 – 850 К, что указывает на значительные изменения формы спектра в области мягких мод и отражает неравномерное перераспределение интенсивностей мод и их частичное перекрывание при приближении к точке фазового перехода. Таким образом, температурные зависимости параметров асимметрии и эксцесса в кристаллах с фазовым переходом смещения могут быть использованы для выявления изменения формы сложных спектров при приближении к температуре перехода (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

3.2 Титанит¹⁰

В настоящем разделе с целью изучения влияния примесного состава и степени радиационного повреждения на динамику решетки и фазовые переходы титанита выполнены исследования ряда проб природного титанита методом рамановской в том числе термозависимой *in situ* спектроскопии. Наряду с классическим анализом спектров на основе процедуры «peak fitting», применены статистические методы обработки экспериментальных данных (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Образцы. Изучены пробы 386, Т-2, Т-3 титанита из месторождения вермикулита (корунда) Курочкин лог (Вишневые горы, Южный Урал), Шабровского месторождения тальк-магнезитового камня и Сарановского месторождения хромита (Средний Урал); размеры кристаллов до 10 мм (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

¹⁰ Раздел подготовлен по материалам статьи Pankrushina E. A., Kobuzv A.S., Shchapova Y. V., Votyakov S. L. Analysis of temperature dependent Raman spectra of minerals: Statistical approaches //Journal of Raman Spectroscopy. – 2020. – V. 51. – №. 9. – P. 1549-1562. <https://doi.org/10.1002/jrs.5825> монографии Минералы-концентраторы d- и f- элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Под редакцией Вотякова С.Л. Авторы Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В, Панкрушина Е.А. Издательство СО РАН. Новосибирск. 2020. 427 с.

Состав. По оптическим и BSE-данным (рисунок 3.2.1) кристаллы титанита Т-2, Т-3 достаточно однородны; напротив, на BSE-изображении кристалла 386 фиксируется текстура (зональность) – выделяется две зоны (далее А–В). Под действием пучка электронного микронзонда в пробах титанита катодолюминесценция не зарегистрирована.

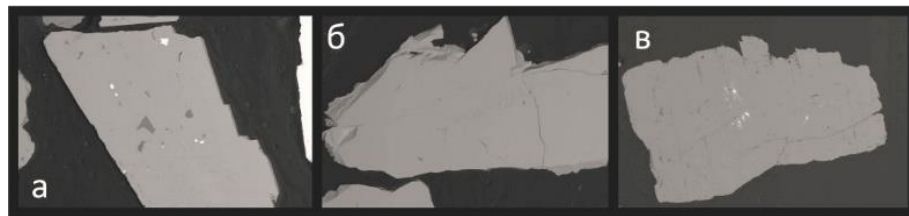


Рисунок 3.2.1. BSE-изображения кристаллов титанита 386 (а), Т-2 (б) и Т-3(в)

В титаните Т-2 фиксируются примеси Al и Fe; в Т-3 и 386 установлены также примеси Na и Nb; концентрация радиоактивных U и Th ниже пределов обнаружения электронно-зондового микроанализатора. Соотношение содержания формульных элементов (Ca+Ti) и элементов примесей (Na+Nb+Fe+Al) имеет практически линейный характер (рисунок 3.2.2). С учетом схем изоморфизма, следуя (Russell, et.al., 1994; Liferovich, Mitchell, 2005), $[Na^{+}+2Nb^{5+}+Fe^{3+}(Al^{3+})] \rightarrow [Ca^{2+}+3Ti^{4+}]$ и $[Nb^{3+}+Fe^{3+}(Al^{3+})] \rightarrow [Ca^{2+}+Ti^{4+}]$, усредненные кристаллохимические формулы и значения $Z_{ср}$ для зон А и В титанита 386 – $(Ca_{0.98}Na_{0.03})(Ti_{0.93}Al_{0.03}Fe_{0.03}Nb_{0.03})[SiO_5]$, $(Ca_{0.98}Na_{0.03})(Ti_{0.92}Al_{0.03}Fe_{0.03}Nb_{0.02})[SiO_5]$ и 15.31, 14.58, соответственно; различие значений $Z_{ср}$, по-видимому, обуславливает различие их BSE-интенсивностей. Кристаллохимические формулы титанита Т-2 и Т-3 – $(Ca_{1.00}Na_{0.0002})(Ti_{0.93}Al_{0.05})[SiO_5]$ и $(Ca_{1.00}Na_{0.0004})(Ti_{0.98}Al_{0.01}Fe_{0.01})[SiO_5]$, $Z_{ср}=14.40$ и 14.72 (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Для количественной оценки влияния примесного состава на структуру и свойства проб титанита использован параметр разупорядочения Δ (Lenz et al., 2013), отражающий степень искажения позиций решетки вследствие изоморфных замещений:

$$\Delta = \sum C_k^{пр} \cdot |r_k - r_k^{пр}| + \sum C_a^{пр} \cdot |r_a - r_a^{пр}|, \quad (3.2.1)$$

где $C_k^{пр}$, $C_a^{пр}$ – концентрации примесей катионов и анионов (ат.% /ф.ед.), $r_{k,a}$ и $r_{k,a}^{пр}$ – радиусы формульных и примесных ионов (нм) (Lenz et al., 2013). Параметр Δ_{Ti} для позиций иона Ti в исследованных титанитах изменяется в интервале $(2 - 12) \cdot 10^{-4}$, увеличиваясь в ряду Т-3→Т-2→386 (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

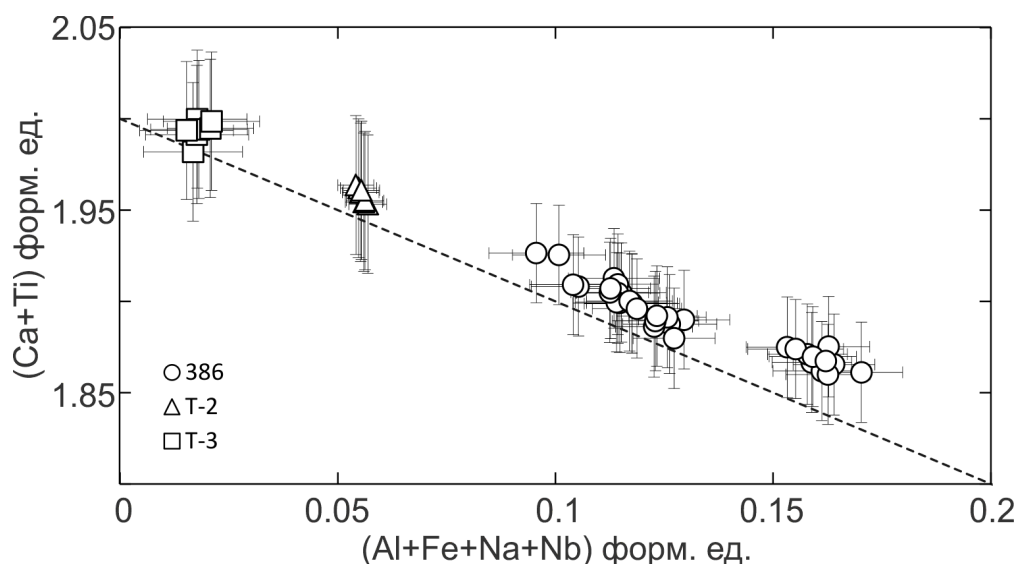


Рисунок 3.2.2. Соотношение содержания формульных, структурно-образующих элементов (Ca+Ti) и основных примесей (Al+Fe+Na+Nb) в образцах титанита 386, Т-2, Т-3.

Для количественной характеристики степени радиационного повреждения выполнены оценки накопленной радиационной дозы D_a . Принимая пределы обнаружения радиоактивных элементов U и Th на ЭЗМА в качестве их максимально возможных значений концентрации в пробах, и с учетом возраста пород (Краснобаев и др. 2013; Прибавкин и др., 2010), оценки верхнего предела накопленной радиационной дозы D_a для образцов Т-3, Т-2, 386 составляют 0.17 , 0.26 и $0.34 \cdot 10^{18}$ α -расп/г, соответственно (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Фотолюминесценция. В титаните Т-2 при возбуждении лазерным излучением 488, 514 и 633 нм люминесценция при 300 К не фиксируется; напротив в образцах 386 и Т-3 при возбуждении линиями 514 и 633 нм наблюдается интенсивное свечение в области 785–960 нм, связанное с примесными ионами Nd^{3+} в позиции Ca (переходы $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$). Заметим, что при возбуждении линией 514 нм ФЛ иона Nd^{3+} выделяется в более явной форме, поскольку она не накладывается на рамановские линии. Относительная интенсивность, положение центра и ширина FWHM линий в спектре ФЛ иона Nd^{3+} несколько варьируют по зонам AI и AII кристалла 386 (рисунок 3.2.3в); это видно и из карт, построенных по значению положения и ширины FWHM линии 922 нм свечения иона Nd^{3+} (рисунок 3.2.4г – д); отметим, что в зоне AII параметры линии на спектрах ФЛ практически не различаются. Изоморфные замещения в позиции Ti, вызывающие изменения значений параметра ΔTi , не вызывают значимых изменений спектра ФЛ иона Nd^{3+} (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Рамановская спектроскопия. В рамановских спектрах проб 386, Т-2, Т-3 из 48 возможных колебательных мод $\Gamma=24A_g+24B_g+23A_u+22B_u$ (Zhang, et.al., 2013) удалось идентифицировать лишь 22, 22 и 25, соответственно (рисунок 3.2.3а). Наиболее интенсивная линия 606 см^{-1}

обусловлена симметричными валентными колебаниями связи Ti-O в октаэдре $(\text{TiO}_6)^{8-}$ (Łodzin'skia et al., 2005); моды 550 и 470 см^{-1} связаны с деформационным колебанием Si-O-Si (ν_4); моды 318 и 253 см^{-1} – с колебаниями решетки (Łodzin'skia et al., 2005; Salje et al., 1993); интенсивная мода ν_1 около 861 см^{-1} связана с полносимметричным валентным колебанием связи Si-O (Łodzin'skia et al., 2005, Heyns et al., 2000); малоинтенсивный триплет ν_3 915, 889, 876 см^{-1} – с антисимметричными валентными колебаниями связи Si-O. Моды ниже 420 см^{-1} связаны с решеточными колебаниями (Łodzin'skia et al., 2005), а выше 920 см^{-1} (1250, 1216, 1183, 1095, 1036 см^{-1}) – с изоморфизмом примесей Al и Fe (Heyns et al., 2000). В спектрах проб 386 и Т-2 моды 341, 447, 453, 972 см^{-1} не зафиксированы (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

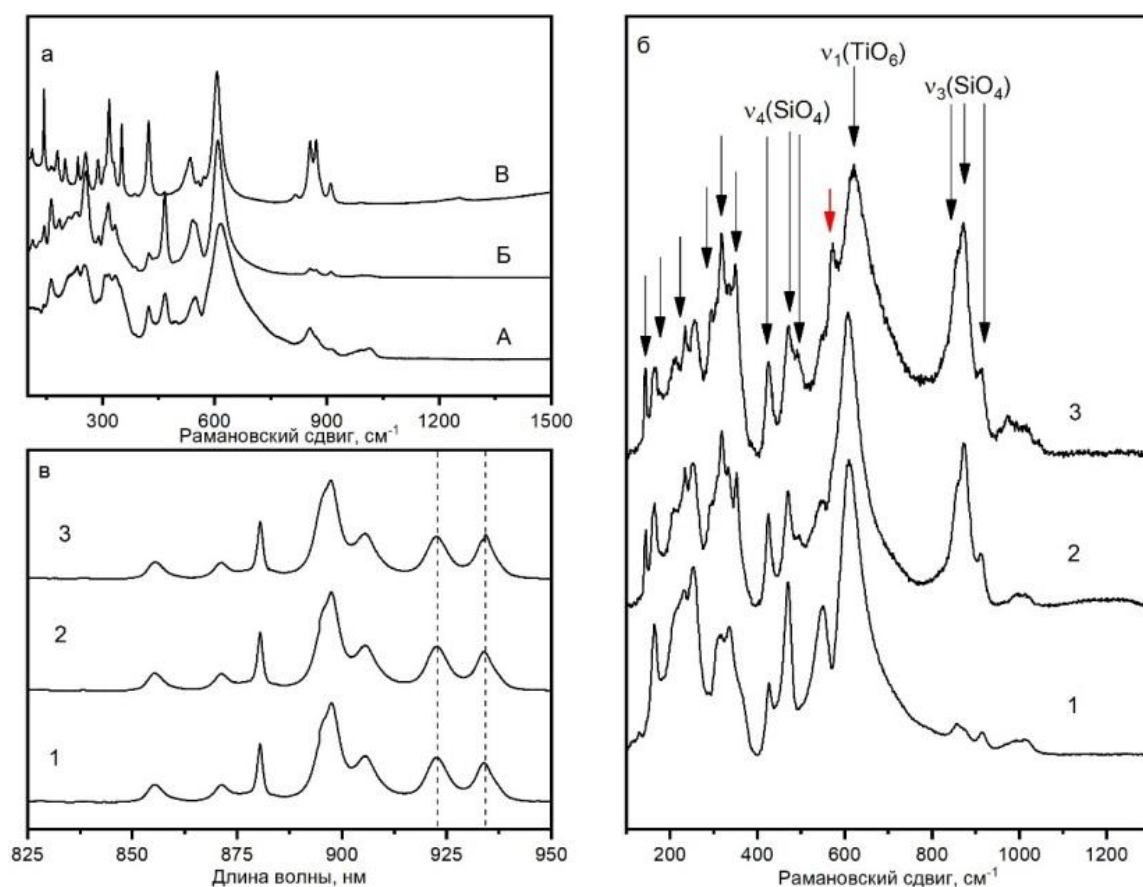


Рисунок 3.2.3. Рамановские спектры (а) проб титанита 386 (А), Т-2 (Б), Т-3 (В); титанита 386 для трех (1 – 3) различных зон кристалла (б) и спектры ФЛ пробы титанита в аналогичных зонах соответственно (в) (1 – AI, 2 – AII-1, 3 – AII-2).

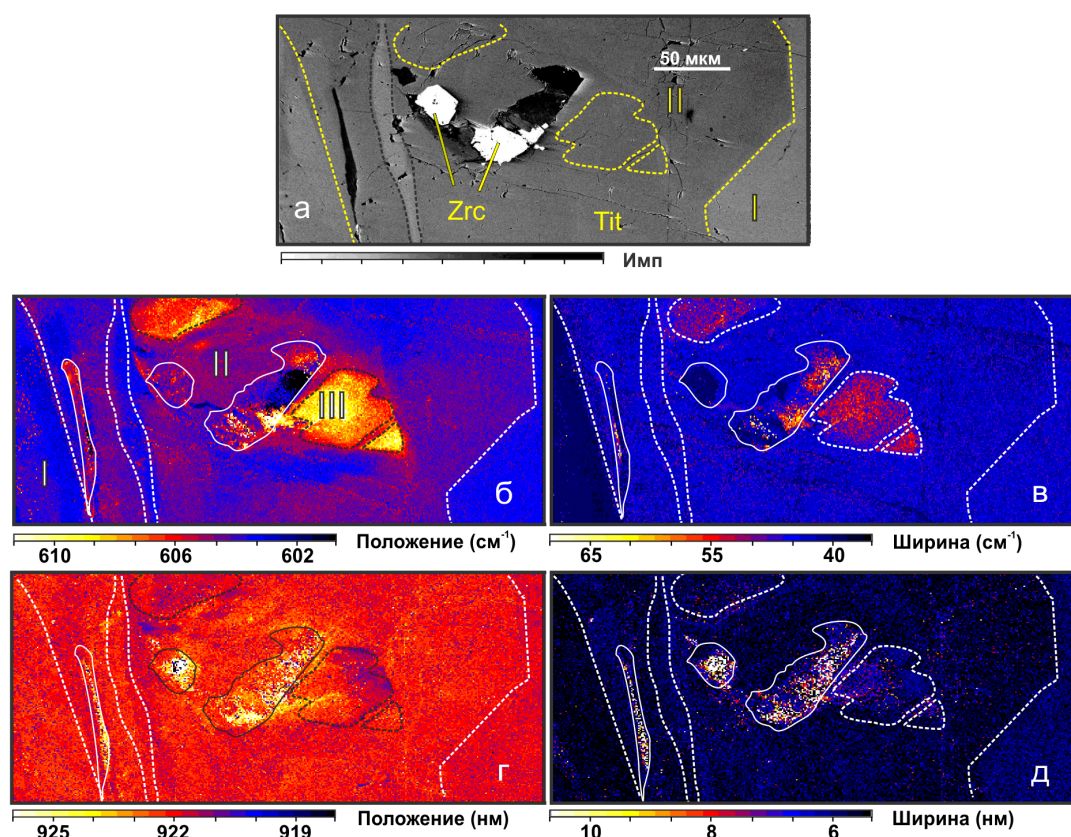


Рисунок 3.2.4. BSE-изображение (а) кристалла титанита 386 (Tit) с включениями минерала циркона (Zrc); карты распределения положения (б, г) и ширины (FWHM) (в, д) колебательной моды ν_1 (A_{1g}) (б, в) в области 606 см^{-1} колебательной моды, характеризующей растяжение связи Ti-O в октаэдре $[\text{TiO}_6]^{8-}$ и люминесцентной линии (г, д) примесного иона Nd^{3+} (переход $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) в области $920\text{--}923\text{ нм}$ (г, д). I – III зоны.

Для пробы Т-2 типичны наиболее узкие и интенсивные моды (рисунок 3.2.3а), причем их положение и ширина не изменяются по кристаллу, что согласуется с малыми вариациями химического состава по кристаллу, общим низким содержанием примесей на уровне погрешности определения $\sim 0.03\text{ мас. \%}$. Напротив, для пробы 386 положение, интенсивность и ширина FWHM рамановской моды в области $570\text{--}690\text{ см}^{-1}$, связанной с растяжением Ti-O в октаэдре $[\text{TiO}_6]^{8-}$, заметно варьируют по кристаллу (рисунок 3.2.3б), что согласуется с разбросом содержания примесных элементов. Отметим, что моды, связанные с колебаниями тетраэдров SiO_4 , не демонстрируют значимых вариаций в зависимости от состава (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Соотношение характеристик моды колебаний растяжения Ti-O и параметра химического разупорядочения позиции Ti представлено на рисунке 3.2.5: с ростом величины ΔTi в интервале $(2\text{--}12) \cdot 10^{-4}$ наблюдается увеличение рамановского сдвига в диапазоне $604\text{--}614\text{ см}^{-1}$ и FWHM в диапазоне $22\text{--}57\text{ см}^{-1}$ как для разных проб, так и для разных зон одной пробы. Тренд роста

рамановского сдвига обусловлен, вероятно, с изменениями эффективной массы, ионного радиуса и характеристик химической связи Ti-O при замещении ближайших катионов. Тренд уширения колебательной моды определенно указывает на сопутствующий рост степени разупорядочения (разброса параметров ближнего порядка). В то же время, в пробах Т-2 и 386 отмечается существенное различие ширины данной моды (см. рисунок 3.2.5а) при близких значениях Δ_{Ti} , что позволяет предположить наличие некоторого дополнительного фактора разупорядочения. Наряду с фактором различия качественного состава основных примесей (Al и Fe в Т-2 и Al, Fe, Na, Nb в 386) (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020), такой эффект может быть вызван радиационной аморфизацией и/или наличием радиационно-индуцированной фазы C2/c, характерной для слабо-поврежденных природных титанитов (Zhang et al., 2017). Проявление радиационных эффектов наиболее вероятно для титанита 386, оценка верхнего предела накопленной радиационной дозы D_a в котором составляет $0.34 \cdot 10^{18}$ α -расп/г, что в силикатных минералах обычно достаточно для спектроскопически регистрируемых изменений структуры ближнего порядка (для сравнения, в цирконе такая доза приводит к уширению моды асимметричных валентных колебаний SiO₄ тетраэдров от ~2 до ~4 – 5 см⁻¹ (Nasdala et al., 2001)). Это предположение согласуется с появлением дополнительной колебательной моды в области 571 см⁻¹ в образце 386 (рисунок 3.2.3б), связанной с радиационным повреждением и стабилизацией высокотемпературной фазы C2/c (Zhang, et al., 2013).

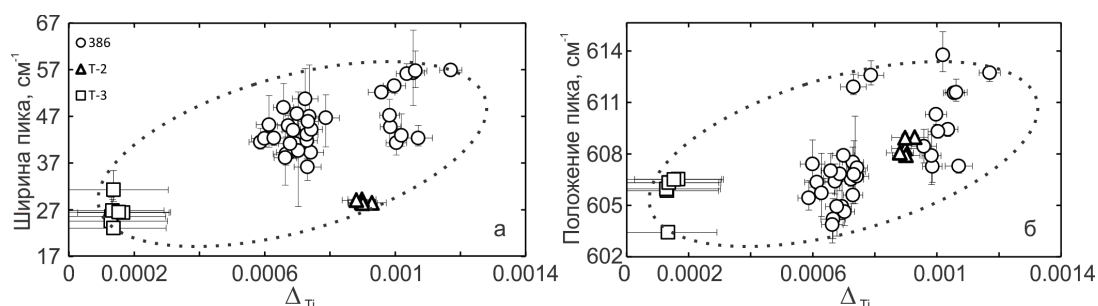


Рисунок 3.2.5. Соотношение значений положения (а) и ширины (б) колебательной моды ν_1 (TiO₆) в области 606 см⁻¹ и величины параметра ΔTi в образцах титанита 386, Т-2, Т-3.

Картирование и анализ текстуры. На рисунке 3.2.6а представлены карты распределения значений положения и ширины моды симметричных растяжений связи Ti-O в октаэдре (TiO₆)⁸⁻ для кристалла титанита 386; на них явно выделяются три зоны AI, AII-1 и AII-2. Ширина FWHM в зоне AI составляет порядка 39 см⁻¹, положение – 604 см⁻¹; в зоне AII-1 – 45 и 607 см⁻¹, и в зоне AII-2 – 55 и 614 см⁻¹, соответственно. Известно (Beirau et al., 2012), что рамановские спектры титанита характеризуется значительной анизотропией относительно направления поляризации возбуждающего излучения. Сопоставление спектров зоны AI с таковыми для зон AII-1, 2 (рисунок 3.2.3б) позволяет предположить различие их кристаллографических ориентаций

относительно падающего излучения, обусловленное двойникованием на границе зон AI и AII. Темные области AII-1 на картах с повышенными значениями ν и FWHM, по-видимому, соответствуют зонам с повышенным содержанием примесей по сравнению с AII-2. Наличие в спектрах области AII-1 дополнительной колебательной моды 571 см^{-1} позволяет заключить, что уширение моды симметричных растяжений связи Ti-O связано не только с химическим, но и с радиационным разупорядочением. Можно предполагать, что концентрация радиоактивных примесей в зоне AII-1 также более высокая по сравнению с таковой в AII-2 (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

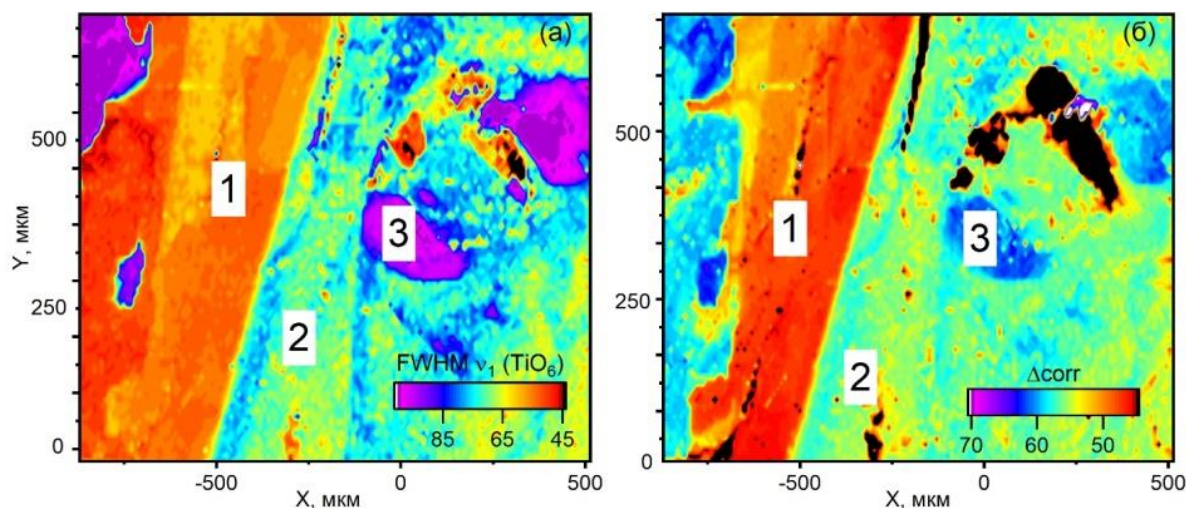


Рисунок 3.2.6. Карты распределения во фрагменте кристалла титанита Т-386 ширины FWHM (а) колебательной моды $\nu_1(A_{1g})$ в области 606 см^{-1} и параметра Δcorr рассчитанного в аналогичном спектральном диапазоне. 1 – ориентация I (зона AI); 2–3 – ориентация II, внутри которой зона 2 (AII-1) наименее, а зона 3 (AII-2) наиболее химически разупорядочена (рамановские спектры зон 1–3 – рисунок 3.2.3).

Представляется, что для анализа зональности зерен минералов по спектроскопическому картированию перспективно привлечение статистических подходов обработки спектров (см. главу 2). С целью иллюстрации их возможностей на рисунке 3.2.6б представлена карта фрагмента титанита, построенная по параметру автокорреляционной функции $\Delta\text{corr}(x, y)$, рассчитанного для спектрального диапазона $500 - 800\text{ см}^{-1}$; она достаточно наглядно выявляет зональность кристалла по ориентационным, концентрационным и фазовым различиям. Карта распределения параметра Δcorr характеризует зональность, связанную как с химическим, так и с радиационным разупорядочением структуры титанита: Δcorr содержит информацию о средневзвешенной ширине групп колебательных мод в сложных суперпозиционных спектрах титанита (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Отметим, что карты положения и ширины моды симметричных растяжений связи Ti-O на рамановских спектрах и карты, основанные на ФЛ-параметра ионов Nd^{3+} в позиции Ca (переходы

$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) существенно различаются. Это позволяет заключить, что подрешетка Са менее чувствительна к структурному разупорядочению, чем подрешетка Тi. Очевидно, что изоμοфизм примесей оказывает меньшее влияние на позиции Са, чем на позиции Тi. Кроме того, можно ожидать, что, как и в цирконе (Shcharova et al., 2020), подрешетка с более ионной химической связью (в данном случае Са-О) является более радиационно-стойкой по сравнению с более ковалентной (в данном случае Тi-О) (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020).

Терморамановская in situ спектроскопия и фазовые превращения. На примере кристаллического титанита Т-3 показано, что с ростом температуры от 80 до 350 К наблюдается сдвиг в низкоэнергетическую область и уширение спектральных линий (рисунок 3.1.1б, г) без явного изменения вида спектра. В диапазоне 350 – 500 К фиксируется изменение вида спектра, в частности, изменение положения и ширины FWHM некоторых колебательных мод при 380 – 450 К (рисунок 3.1.1г; 3.2.7). В диапазоне температур выше 500 К происходит дальнейшее уширение и сдвиг максимумов без заметного изменения спектра (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

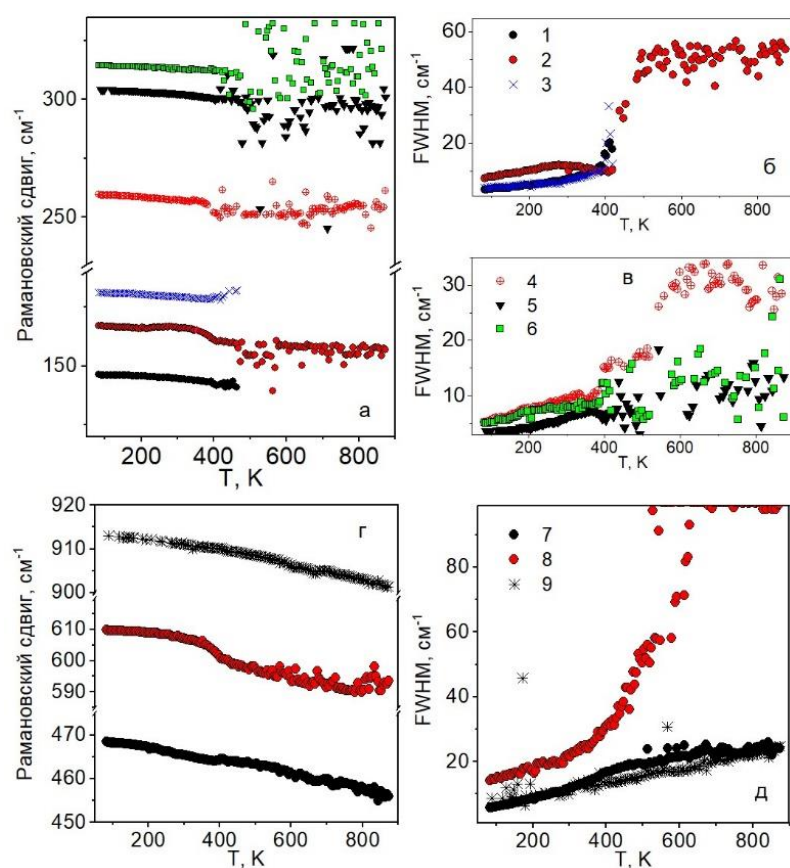


Рисунок 3.2.7. Температурные зависимости положения колебательных мод (а, г) и их ширины FWHM (б, в, д) для титанита Т-3: 1 – колебательная мода ~146; 2 – ~167; 3 – ~181; 4 – ~259; 5 – ~304; 6 – ~314; 7 – $\nu_1(\text{SiO}_2)$ ~464; 8 – $\nu_1(\text{TiO}_2)$ ~538; 9 – $\nu_1(\text{SiO}_2)$ ~902 cm^{-1}

Изменение вида рамановского спектра при нагревании следует связать с фазовым $\alpha \rightarrow \beta$ переходом смещения; его температура согласно (Bismayer 1992; Salje et al, 1993; Malcherek et al, 1999; Zhang et al, 1995) составляет 497 К. Для определения температуры и особенностей фазового перехода в природном титаните с химическим и радиационным разупорядочением представляет интерес анализ термического поведения отдельных колебательных мод. Поскольку надежное определение параметров мод с помощью процедуры peak fitting затруднено их перекрыванием нами были использованы статистические алгоритмы, основанные на расчете g -коэффициента Пирсона, параметров Δcorr и λ' , а также параметров ассиметрии и эксцесса (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Статистические алгоритмы обработки массивов данных $I(\nu, T)$ титанита применены для тестирования возможности выявления многостадийного фазового перехода смещения в низкосимметричном кристалле со сложным спектром. Были проанализированы два (I – II) фрагмента спектра (рисунок 3.1.16): 100 – 400 (I) и 400 – 980 см^{-1} (II), содержащие низкоэнергетические решеточные моды и моды изгибных колебаний SiO_4 -тетраэдров, а также более высокоэнергетические моды внутренних колебаний растяжения SiO_4 -тетраэдров и Ti-O колебаний октаэдров TiO_6 , соответственно (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

g -коэффициент Пирсона. Температурные зависимости коэффициента, рассчитанные для фрагментов спектра I – II существенно различны (рисунок 3.2.8а). Как и для кварца, выявлена более быстрая потеря корреляции спектров во фрагменте I, содержащем низкоэнергетические колебательные моды. Общим для обеих зависимостей $g(T)_{\text{I-II}}$ является существование по меньшей мере трех температурных интервалов с различной корреляцией спектров: в интервале 80 – 400 К фиксируется быстрое снижение корреляции за счет температурного сдвига моды; в интервале 400 – 500 К наблюдается более медленное снижение корреляции вследствие изменения относительной интенсивности и появления-исчезновения отдельных мод; в интервале выше 500 К фиксируются малые изменения корреляции, вызванные постепенным сдвигом и уширением линий. Выявленная температурная граница в целом согласуется с областью $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Параметры Δcorr и λ' . Температурные зависимости этих параметров (рисунок 3.2.8б) свидетельствуют о существенном росте средневзвешенной ширины рамановских мод в интервале 370 – 550 К, причем наиболее ярко этот эффект проявляется для параметров Δcorr и λ' , рассчитанных для фрагмента спектра, содержащего низкоэнергетические фононные моды. При $T > 550$ К параметры Δcorr и λ' изменяются незначительно. Таким образом температурный интервал аномального поведения параметров Δcorr и λ' удовлетворительно согласуется с таковым, характерным для фазового перехода (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

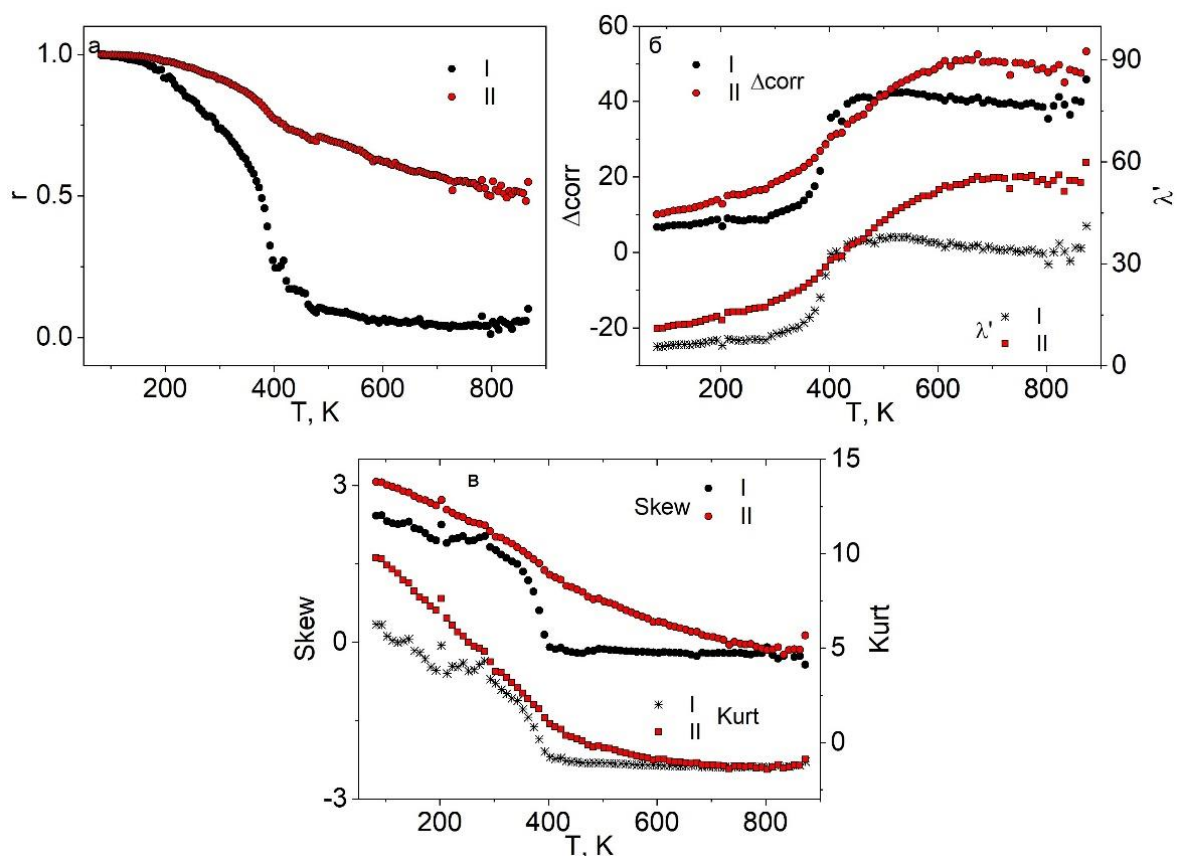


Рисунок 3.2.8. Температурные зависимости γ -коэффициента (а), Δcorr и λ' (б), асимметрии и эксцесса (в) для двух спектральных фрагментов (I – II) в титаните Т-3. Спектральный фрагмент I ($100\text{--}400\text{ см}^{-1}$) включает колебательные моды ~ 146 , ~ 167 , ~ 181 , ~ 259 , ~ 304 и ~ 314 ; фрагмент II ($400\text{--}800\text{ см}^{-1}$) – $\nu_2(\text{SiO}_4) \sim 464$, $\nu_1(\text{TiO}_6) \sim 538$, $\nu_2(\text{SiO}_4) \sim 982\text{ см}^{-1}$.

Асимметрия и эксцесс. Установлено, что наиболее значимо они изменяются в зависимости от температуры для фрагмента спектра I (рисунок 3.2.8в) вследствие исчезновения-появления ряда колебательных мод, причем эти изменения наиболее ярко выражены в интервале $370\text{--}400\text{ К}$. После достижения температуры $\sim 500\text{ К}$ значения параметров асимметрии и эксцесса стабильны, что говорит о слабой эволюции спектра и стабильности фазы C2/c с ростом температуры. Для фрагмента II (рисунок 3.2.8в) характерно более плавное изменение параметров асимметрии и эксцесса (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Достаточно наглядно критические (аномальные) температурные интервалы выделяются на температурных зависимостях производных $dr(T)/dT$, $d\Delta\text{corr}(T)/dT$ и $dkurt(T)/dT$ (рисунок 3.2.9). Начало температурных аномалий изменения спектров имеет место при $235\text{--}300\text{ К}$; максимальная скорость изменения достигается при $370\text{--}390\text{ К}$; после чего стабилизируется при $480\text{--}515\text{ К}$. Аномалия выше 820 К незначительна и лежит вблизи границы измеряемых температур, вследствие чего не обсуждается. Полученные критические интервалы температур, в целом, удовлетворительно согласуются как с результатами процедуры peak fitting, полученными

для ряда колебательных мод (рисунок 3.2.7), так и с литературными данными (Oberti et al., 1991; Meyer et al. 1996).

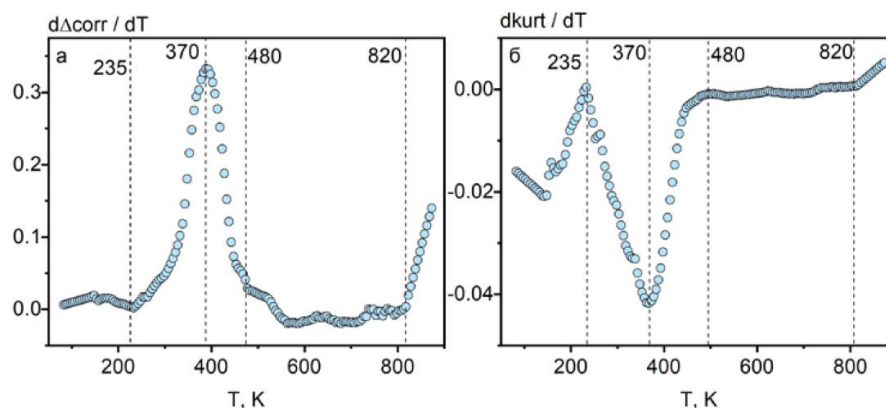


Рисунок 3.2.9. Температурные зависимости производных по температуре от значений параметра Δcorr (а) и эксцесса (б), рассчитанные для диапазона I спектра титанита Т-3. Пунктиры и числа – критические температуры

Анализ двух фрагментов спектра $100 - 400$ и $400 - 980 \text{ см}^{-1}$ (I – II), содержащих как решеточные моды, так и деформационные колебания SiO_4 -тетраэдров и Ti-O колебания октаэдров TiO_6 , показал, что начало температурных аномалий в спектрах имеет место при $235 - 300 \text{ K}$; максимальная скорость изменения достигается при $370 - 390 \text{ K}$, после чего стабилизируется при $480 - 515 \text{ K}$ (рисунок 3.2.9). Последний диапазон удовлетворительно согласуется с температурой $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода. Изменения фиксируются по резким изменениям спектров решеточных колебаний, тогда как спектры деформационных колебаний SiO_4 -тетраэдров и Ti-O колебаний октаэдров TiO_6 слабо изменяются при переходах. Причем изменения происходят при температурах, существенно более низких, чем в чистом синтетическом титаните. Следуя (Beirau et al., 2014, 2016, 2018), можно предположить, что температура фазового перехода в природном титаните снижается за счет возможного химического и радиационного разупорядочения. В то же время нельзя исключать, что причиной спектральных изменений $350 < T < 500$ являются термические деформации структуры в предпереходной области (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

Таким образом изменения решетки природного титанита, которые отражаются на рамановских спектрах, определяются химическим и радиационным факторами. Первый фактор, связанный с замещением формульных элементов Са и Ti гетеровалентными примесями Na^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Nb^{3+} и др., является доминирующим, в отличие от циркона, где основной вклад в разупорядочение кристаллической решетки вносят радиационные повреждения, в титаните оба вклада (химический и авторадационный) могут оказывать равноценное воздействие. Влияние радиационного фактора проявляется уже при небольших дозах (по оценкам менее $\sim 0.3 \cdot 10^{18} \alpha$ -

расп/г) и состоит в уширении колебательных мод и появлении дополнительного максимума, предположительно связанного с присутствием радиационно-индуцированной фазы $C2/c$. Наиболее чувствительной к структурным изменениям модой является мода симметричных валентных колебаний связи Ti-O в октаэдре $[TiO_6]^8$; ее параметры могут быть использованы в качестве структурного зонда в задачах выявления зональности и областей температурной (или радиационной) стабильности титанита. Моды ν_3 , связанные с валентными колебаниями тетраэдра SiO_4 , являются менее чувствительными к влиянию химического и радиационного разупорядочения. В целом, подрешетка Ca с более ионной химической связью Ca-O менее чувствительна (более радиационно стойкая) к структурному разупорядочению, чем подрешетка Ti с более ковалентной связью Ti-O. Температура фазового перехода в титаните зависит от разупорядочения его структуры (Щапова и др., 2017; Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2020).

3.3 Гипс¹¹

Изучена проба монокристаллического гипса Марьино стекло Карьинского месторождения, Южный Урал, имеющего состав $CaO=32.2$, $SO_2=44.5$, $SiO_2<0.5$ вес.%, $H_2O=23$ % (данные термического анализа). На рамановских спектрах прослеживается появление (исчезновение) отдельных мод, связанных с превращением гипса в γ - $CaSO_4$ при 420 – 440 К и $\gamma \rightarrow \beta$ -переход $CaSO_4$ в области 670–750 К (рисунок 3.3.1) (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2021).

80 – 400 К (фаза $CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Рамановские спектры содержат группу колебательных мод в области ниже 400 см^{-1} , связанных с решеточными колебаниями, а также две моды ν_2 420 и 494 см^{-1} , обусловленные симметричными деформационными колебаниями сульфат-иона; диапазон 580 – 630 см^{-1} включает две малоинтенсивные колебательные моды ν_4 , связанные с асимметричными деформационными колебаниями SO_4 ; самая интенсивная мода ν_1 в области 1008 см^{-1} связана с симметричным валентным колебанием SO_4 , а слабая мода ν_3 около 1141 см^{-1} характеризует его асимметричное валентное колебание (интерпретация согласно (Berenblut et al., 1973; Chang et al., 1999; Prasad et al., 2001; Gomez-Nubla et al., 2017; Sarma et al., 1998; Yang et al., 2018)). С ростом температуры от 80 до 400 К все моды испытывают уширение и сдвиг в низкоэнергетическую область (рисунок 3.3.1в), более выраженный для высокоэнергетических мод ν_3 1007 и 1141 см^{-1} , за счет взаимодействия фононов и термического расширения решетки с

¹¹ Раздел подготовлен по материалам статьи Pankrushina E. A., Votyakov S. L., Shchapova Y. V. Statistical approaches in the analysis of in situ thermoRaman spectroscopic data for gypsum as a basis for studying dehydration and phase transformations in crystalline hydrates //Journal of Raman Spectroscopy. – 2021. – V. 52. – №. 4. – P. 877-889. <https://doi.org/10.1002/jrs.6069> и монографии Минералы-концентраторы d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Под редакцией Вотякова С.Л. Авторы Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В, Панкрушина Е.А. Издательство СО РАН. Новосибирск. 2020. 427 с.

положительным КТР (Ballirano et al., 2009). Различие температурных зависимостей параметров разных колебательных мод обусловлено их разной природой и симметрией, анизотропией КТР (Xue et al., 2018), различием степени ангармонизма колебаний. По данным термического анализа в интервале 300 – 400 К образец поликристаллического гипса стабилен (рисунок 3.3.1а, в) (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2021).

420 – 440 К ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-CaSO}_4$). Традиционно данные термического анализа гипса в данном интервале описываются как фазовый переход, связанный с его частичной дегидратацией и образованием бассанита $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. В работе (Chang et al., 1999) показано, что при 400 К рамановский спектр в области колебаний $\nu_1(\text{SO}_4)$ описывается суперпозицией мод с максимумами при 1010, 1017 и 1024 см^{-1} , отвечающих фазам гипса, бассанита и γ -ангидрита, соответственно.

Вариации значений рамановского сдвига колебательной моды ν_1 связаны с вариациями в структурах минералов размерных и угловых параметров ковалентно-связанной ионной сульфат-группы и ее ближайшего окружения – молекул воды с формированием водородной связи с кислородом сульфат-ионов (Liu et al., 2009). Согласно последним исследованиям рамановских спектров гипса (Schmid et al., 2020) наличие расщепленного пика при 1006 и 1016 см^{-1} при 300 К является индикатором фазы бассанита. В работе (Yang et al., 2018) расщепление моды $\nu_1(\text{SO}_4)$ также связывается с образованием бассанита: сульфатные тетраэдры в кристаллической структуре гипса претерпевают искажение при фазовом переходе в бассанит при повышении давления до ~ 5.8 ГПа, что сопровождается появлением двух новых пиков при 1016 и 1023 см^{-1} (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2021).

В интервале 420 – 440 К на рамановском спектре исследованного гипса происходит ряд скачкообразных изменений всех мод по значению их рамановского сдвига, интенсивности и ширины FWHM (рисунок 3.3.1а – в). В частности, резко увеличиваются интенсивности мод ν_4 631 и 673 см^{-1} ; моды ν_2 скачком смещаются от 414 и 493 до 421 и 491 см^{-1} , соответственно; при этом значение FWHM первой из них с максимумом 414 $\rightarrow$ 421 см^{-1} скачкообразно уменьшается от 10 до 8 см^{-1} . Мода ν_3 скачком смещается из положения 1138 см^{-1} в область более высоких значений рамановского сдвига с расщеплением на две с максимумами 1144 и 1167 см^{-1} (рисунок 3.3.1а – в) (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2021).

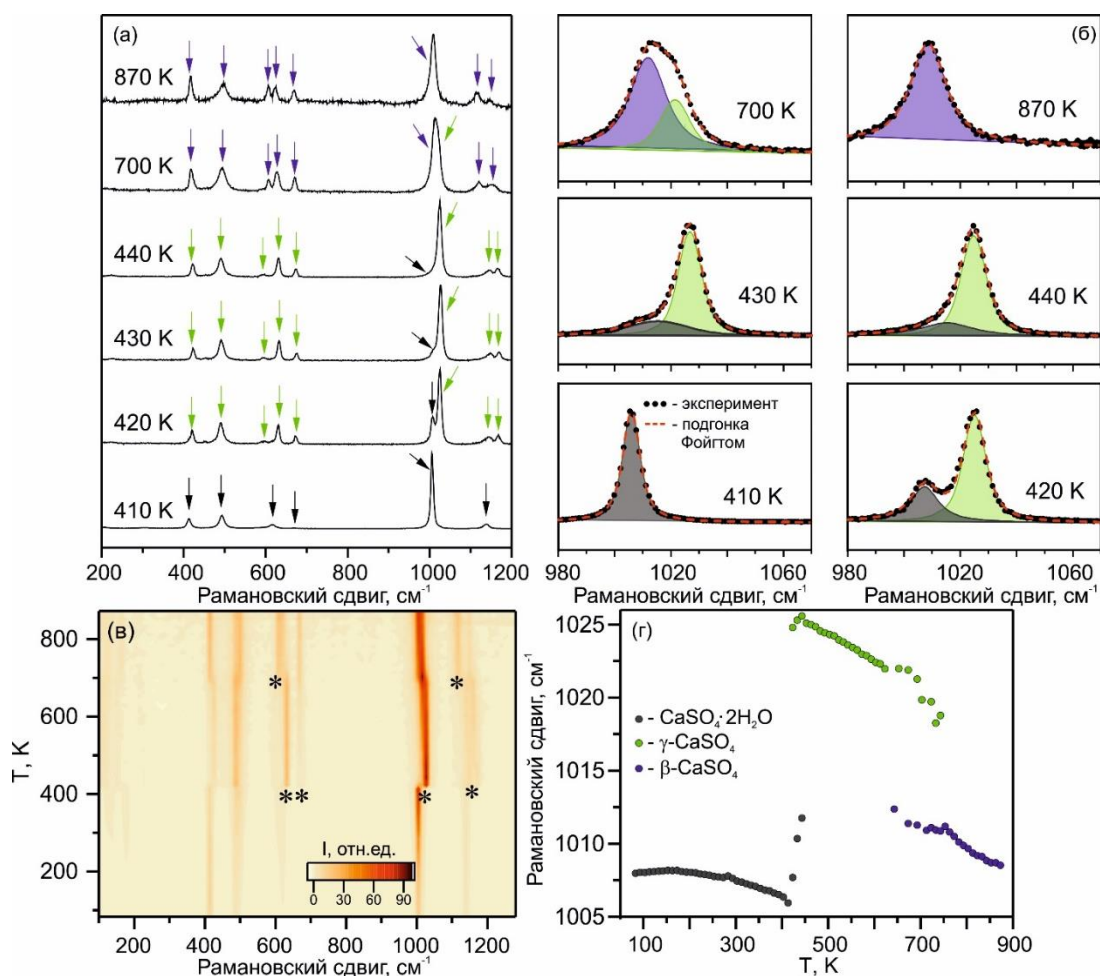


Рисунок 3.3.1. Рамановские спектры гипса Карынского месторождения при 410, 420, 430, 440, 700, 870 K (б) (а); спектральная деконволюция в соответствии с Фойгтом в спектральной области 980–1070 см⁻¹ (б); 2D-карты изменения температуры колебательных мод в спектрах рамановского рассеяния света (в); ν₁(SO₄) зависимость положения колебательной моды от температуры (г). Спектры получены с шагом 10 K и скоростью нагрева 25 K / с; звездочки (в) – появление новых спектральных мод. Черные точки – экспериментальный контур, красная пунктирная линия – подгонка Фойгтом (б); чёрные стрелки (а), черная подгонка Фойгтом (б), черная точка (г) соответствуют фазе CaSO₄·2H₂O, зеленая стрелка (а), зеленая подгонка Фойгтом (б), зеленая точка (г) соответствуют фазе γ-CaSO₄ соответствуют фазе; синяя стрелка (а), синяя подгонка Фойгтом (б), синяя точка (г) – соответствуют фазе β-CaSO₄.

В интервале 420±10 K мода ν₁ при 1008 см⁻¹ становится неэлементарной (рисунок 3.3.1б, г) и может быть представлена в виде суперпозиции двух компонент: малоинтенсивной при 1005 и интенсивной при 1025 см⁻¹. В узком температурном интервале (420 – 440 K) первая компонента значительно смещается в сторону более высоких рамановских сдвигов и уменьшается по интенсивности, после чего исчезает; при этом положение второй компоненты изменяется незначительно (рисунок 3.3.1б, г). Таким образом, в настоящем эксперименте явно фиксируется

расщепление моды $\nu_1(\text{SO}_4)$ на две компоненты, однако их положение (1005 и 1025 cm^{-1} при 420 K) не совпадает с таковым (1016 – 1017 cm^{-1}) в бассаните (Chang et al., 1999; Yang et al., 2018; Schmid et al., 2020). Подобной моды, связанной с бассанитом, не наблюдается в настоящем эксперименте; фиксируемое расщепление моды $\nu_1(\text{SO}_4)$, по-видимому, связано с одновременным сосуществованием фаз гипса и γ -ангидрита. Отмечено, что при нагревании наблюдается стремительное исчезновение моды, относящейся к гипсу вследствие прямого преобразования $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-CaSO}_4$, что является допустимым (похожие наблюдения приводятся в (Schmid et al., 2020)): при нагревании поверхности монокристаллического гипса выделяющийся водяной пар быстро покидает поверхность кристалла, что приводит к образованию непосредственно γ -ангидрита (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2021).

450 – 670 K ($\gamma\text{-CaSO}_4$). В спектре фиксируются моды – $\nu_1 \sim 1024$, $\nu_2 \sim 421$ и 490 cm^{-1} , $\nu_4 \sim 673$, 631 cm^{-1} , $\nu_3 \sim 1143$, 1167 cm^{-1} (рисунок 3.3.1в); с ростом температуры фиксируется уменьшение интенсивностей мод, и, как следствие, уменьшение отношения сигнал/шум. Все моды испытывают при этом уширение и сдвиг в низкоэнергетическую область, причем более значимый по абсолютной величине и «скорости» смещения, чем в интервале 80 – 400 K, в особенности, для мод ν_1 и ν_3 с максимумами 1024 и 1167 cm^{-1} . Это может быть связано как с температурной зависимостью коэффициента термического расширения (Schofield et al., 1996), так и с различием силовых постоянных межатомных связей в сульфат-ионах в гипсе и $\gamma\text{-CaSO}_4$ (Xue et al., 2018). На температурных зависимостях FWHM для мод ν_3 с максимумами 1143 и 1167 cm^{-1} фиксируется значительный разброс значений, что обусловлено как их значительным перекрыванием, так и снижением отношения сигнал/шум при температурах наблюдения 430 – 670 K (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2021).

680 – 710 K ($\gamma \rightarrow \beta$ переход CaSO_4). В указанной области температур наблюдается достаточно плавное (без разрыва) изменение положения и интенсивности всех колебательных мод (рисунок 3.3.1в). Мода ν_1 сдвигается от 1020 до 1009 cm^{-1} (рисунок 3.3.1б, г); при этом, в данном спектральном диапазоне фиксируется суперпозиция двух $\nu_1(\text{SO}_4)$ мод, соответствующих фазам γ и β ангидрита (группа мод ν_4 , ~ 629 и 663 cm^{-1} , дополняется еще одной около 607 cm^{-1}); фиксируется смещение моды ν_3 от 1142 до 1119 и 1161 до 1151 cm^{-1} . Данные о рамановских спектрах β -ангидрита были отождествлены как $\nu_4 \sim 610$, 624; $\nu_1 \sim 1018$ и $\nu_3 \sim 1128$, 1161 cm^{-1} . В работе (Christensen et al., 2008) показано, что γ - и β -формы ангидрита могут сосуществовать, причем образование нерастворимого β -ангидрита из γ - фазы начинается уже при 500 K. По данным (Abriel et al., 1990) этот фазовый переход является переходом первого рода. Кристаллическая решетка β -ангидрита близка к таковой у гипса. Диапазон температур 680 – 710 K, как было указано выше, характеризуется суперпозицией двух мод $\nu_1(\text{SO}_4)$, соответствующих

фазам γ - и β -ангидрита. В диапазоне 630 – 700 К наблюдается уширение суммарного контура этих мод и смещение его максимума от 1020 см^{-1} в низкочастотную область из-за стремительного образования β -ангидрита. Напротив, в диапазоне 700 – 740 К наблюдается уменьшение ширины суммарного контура и сдвига мода $\nu_1(\text{SO}_4)$ до 1009 см^{-1} вследствие полного перехода $\gamma \rightarrow \beta$ -ангидрит (рисунок 3.3.1б, г). Сосуществование двух фаз β - γ -ангидрита может быть обусловлено тем, что фронт реакции в монокристаллическом гипсе движется от внутренних областей к поверхности (Schmid et al., 2020). Подобные суперпозиционные контуры характерны и для всех остальных мод ν_2 , ν_3 , ν_4 ; однако выделить в них отдельные составляющие, соответствующие фазам β и γ ангидрита, не удастся; фиксируется уширение контуров до 700 К и последующее сужение при увеличении температуры (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2021).

Статистический анализ выполнен для четырех (I – IV) фрагментов спектра гипса: фрагмент I (350 – 550 см^{-1}) содержит моды, отвечающие решеточным и деформационным колебаниям сульфат-иона гипса, бассанита, γ - и β -ангидрита; фрагмент II (550 – 750 см^{-1}) – моды деформационных колебаний сульфат-иона бассанита, γ - и β -ангидрита; фрагменты III и IV (920 – 1080, 1080 – 1200 см^{-1}) – моды симметричных и несимметричных валентных колебаний сульфат-иона всех четырех фаз.

На температурных зависимостях r -коэффициента корреляции (рисунок 3.3.2а, г, ж, к) отличия спектров от референсного эффективно выявляются по скачкообразному изменению в области дегидратации гипса и в области $\gamma \rightarrow \beta$ перехода CaSO_4 . Для фрагмента II с ростом температуры наблюдается более быстрое снижение корреляции спектров от $r=1$ при 80 К до $r=0.69$ при 400 К, тогда как для фрагмента IV корреляция в этом температурном интервале не снижается ниже 0.9, что согласуется с данными температурной зависимости положения максимумов линий (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2021).

Параметр $\Delta\text{согт}$ (рисунок 3.3.2б, д, з, л) монотонно возрастает в температурных областях 80 – 400 и 430 – 670 К, соответствующих разному фазовому составу пробы гипса. Вид зависимости близок к таковому для ширины FWHM колебательных мод; уширение с увеличением температуры является проявлением ангармонизма колебаний (Balkanski et al., 1983). В интервале 750 – 880 К зависимости $\Delta\text{согт}(T)$ более сложные (рисунок 3.3.2б, д, з, л), по-видимому, вследствие снижения качества спектров (уменьшения отношения сигнал/шум); этот эффект является примером «ложного срабатывания» алгоритма $\Delta\text{согт}$ при низком отношении сигнал/шум, о возможности которого сообщалось в работе (Robben, 2017). На зависимости $\Delta\text{согт}(T)$ для фрагментов I, III – IV (рисунок 3.3.2б, з, л) фиксируются аномалии в области температур, при которых происходит дегидратация и фазовые превращения гипса. Можно констатировать, что использование параметра $\Delta\text{согт}$ формализует и значительно упрощает

оценки ширин мод, исключает неопределенности процедуры peak fitting (Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2021).

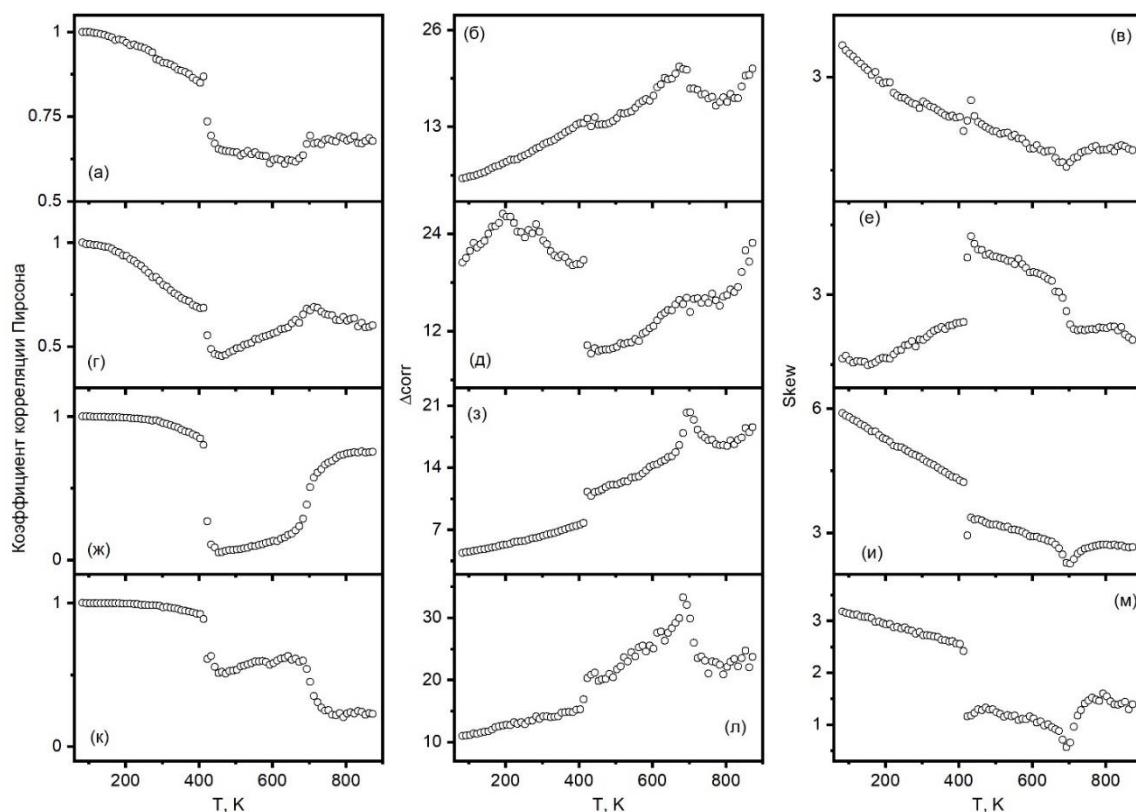


Рисунок 3.3.2. Температурные зависимости параметров r (а, г, ж, к), Δcorr (б, д, з, л) и асимметрии (в, е, и, м), рассчитанных для четырех спектральных фрагментов (I–IV): а–в – I; г–е – II; ж–и – III; к–м – IV.

Температурные зависимости параметра асимметрии (рисунок 3.3.2в, е, и, м) в интервалах стабильности пробы (88 – 400, 430 – 670 и 799 – 850 K) достаточно однотипны: для них характерна тенденция монотонного уменьшения значения асимметрии с ростом температуры за счет температурного «сглаживания» спектра. Однако в температурных областях дегидратации и фазовых переходов для всех четырех фрагментов спектра наблюдаются резко выраженные аномалии $\text{skew}(T)$. Дифференцирование зависимостей $\text{skew}(T)$ (рисунок 3.3.3) позволяет с высокой точностью определить температурные границы структурных преобразований. На зависимостях $d\text{skew}(T)/dT$ для областей решеточных и характеристических мод фиксируются некоторые различия по температурам начала дегидратации и фазового перехода гипса (рисунок 3.3.3): наиболее ранние по температуре изменения наблюдаются в области спектра асимметричных деформационных колебательных мод ν_4 . Это связано с исчезновением влияния водородной связи на сульфат-ионы при потере воды (Liu et al., 2009; Щапова и др., 2020; Pankrushina et al., 2021).

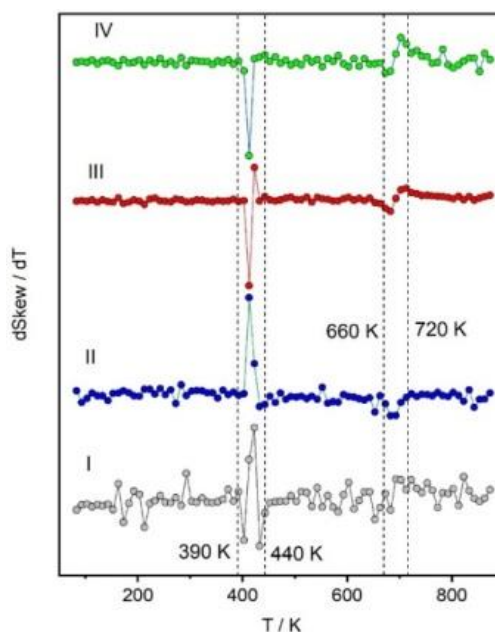


Рисунок 3.3.3. Зависимости производной $dskew(T)/dT$ для спектральных фрагментов I-IV. Пунктиры – температурные области, в которых происходят наибольшие изменения спектров.

3.4 Шеелит, молибдаты кальция и стронция

Выполнено исследование природного шеелита Shc-1 (сульфидно-кварцевые жилы, Березовское месторождение золота, Урал) и трех синтетических аналогов состава CaWO_4 , CaMoO_4 , SrMoO_4 со структурой шеелита (пространственная группа $I4_1/a$). Согласно данным ЭЗМА, содержание примесных элементов в шеелите Shc-1 находится на пределе обнаружения. Соединения состава CaWO_4 , CaMoO_4 , SrMoO_4 синтезированы по стандартной керамической (твердофазной) технологии из исходных оксидов или карбонатов металлов: SrCO_3 , CaCO_3 (99.0%, Reakhim), (99.9%, Merck) и MoO_3 , WO_3 (99.5%, Reakhim). Стехиометрические количества высушенных исходных соединений измельчались в агатовой ступке с использованием этанола в качестве диспергатора. После сушки порошки гранулировались и нагревались поэтапно при 770, 820, 870, 920 и 970 К в течение 8 ч на каждом этапе, с повторным измельчением и повторным гранулированием. Все пробы аттестованы по данным рентгеновской порошковой дифракции (дифрактометр Bruker Advance D8 с детектором VANTEC1, Ni фильтрованное $\text{Cu-K}\alpha$ излучение).

В рамановских спектрах природного шеелита, его синтетического аналога CaWO_4 и молибдатов Ca и Sr с ростом температуры от 80 до 873 К (рисунок 3.3.4) наблюдается уширение и сдвиг большинства колебательных мод в низкоэнергетическую область (рисунок 3.3.4б – д), а также изменение их относительных интенсивностей.

Различий между синтетическим и природным шеелитом не фиксируется, но при этом наблюдаются значимые различия шеелита и молибдатных соединений в температурном поведении колебательных мод: фиксируются различия по относительным интенсивностям в

спектре, в частности, для самого низкочастотного решеточного колебания в области 100 см^{-1} и симметричного валентного колебания $\nu_1(\text{TO}_4)$.

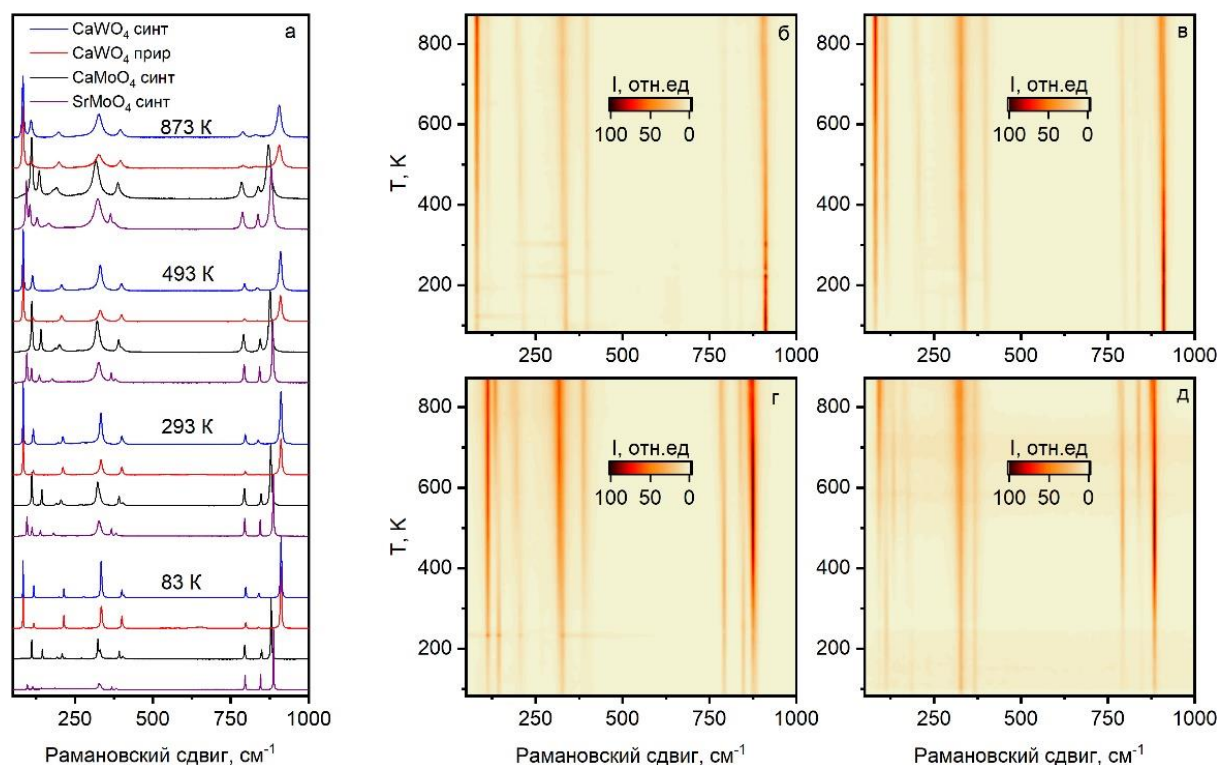


Рисунок 3.3.4. Спектры рамановского рассеяния при 80, 293, 493, 873 К (а) и 2D-карты температурного изменения колебательных мод в спектрах синтетического (б) и природного шеелита (в), синтетических CaMoO_4 и SrMoO_4 (г–д).

При повышении температуры для природного и синтетического шеелита относительная интенсивность моды $\sim 83\text{ см}^{-1}$ остается практически постоянной, при этом относительная интенсивность $\sim 911(\text{A}_g)\text{ см}^{-1}$ значительно изменяется от 1 до 0.4 от.ед. (все спектры в интервале 80 – 870 К нормированы на максимум). Противоположная ситуация реализуется для молибдатов Ca и Sr: относительная интенсивность самой низкочастотной моды $\sim 111(\text{A}_g) - 112(\text{B}_g)\text{ см}^{-1}$ увеличивается от ~ 0.3 до 1.0 от.ед. Интересной представляется и температурная зависимость относительной интенсивности моды деформационных колебаний $\sim 333(\text{A}_g, \text{B}_g)\text{ см}^{-1}$: в шеелитах ее интенсивность практически не изменяется ($\sim 0.2 - 0.3$ отн. ед.), а в молибдатах она растет в среднем от 0.1 до 0.6 отн. ед. (рисунок 3.3.4а). Ввиду того, что большинство проб представлено поликристаллическими агрегатами, однозначной интерпретации с использованием поляризационного рамановского эксперимента реализовать не удастся, тем не менее некоторые предположения относительно природы этого явления можно выдвинуть.

Максимальный температурный сдвиг в шеелитах имеет решеточная мода $\sim 214\text{ см}^{-1}$, а максимальным уширение – $\nu_2(\text{WO}_4) \sim 334\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.3.5а, 3.3.6а). Для молибдатов Ca и Sr самыми температурно-нестабильными модами являются $\sim 204(\text{A}_g)$ и $\sim 181(\text{A}_g)$, соответственно

(рисунок 3.3.7а и 3.3.8а). Такие различия в температурном поведении, по-видимому, обусловлены различиями длин связей и электроотрицательности атомов в изученных соединениях.

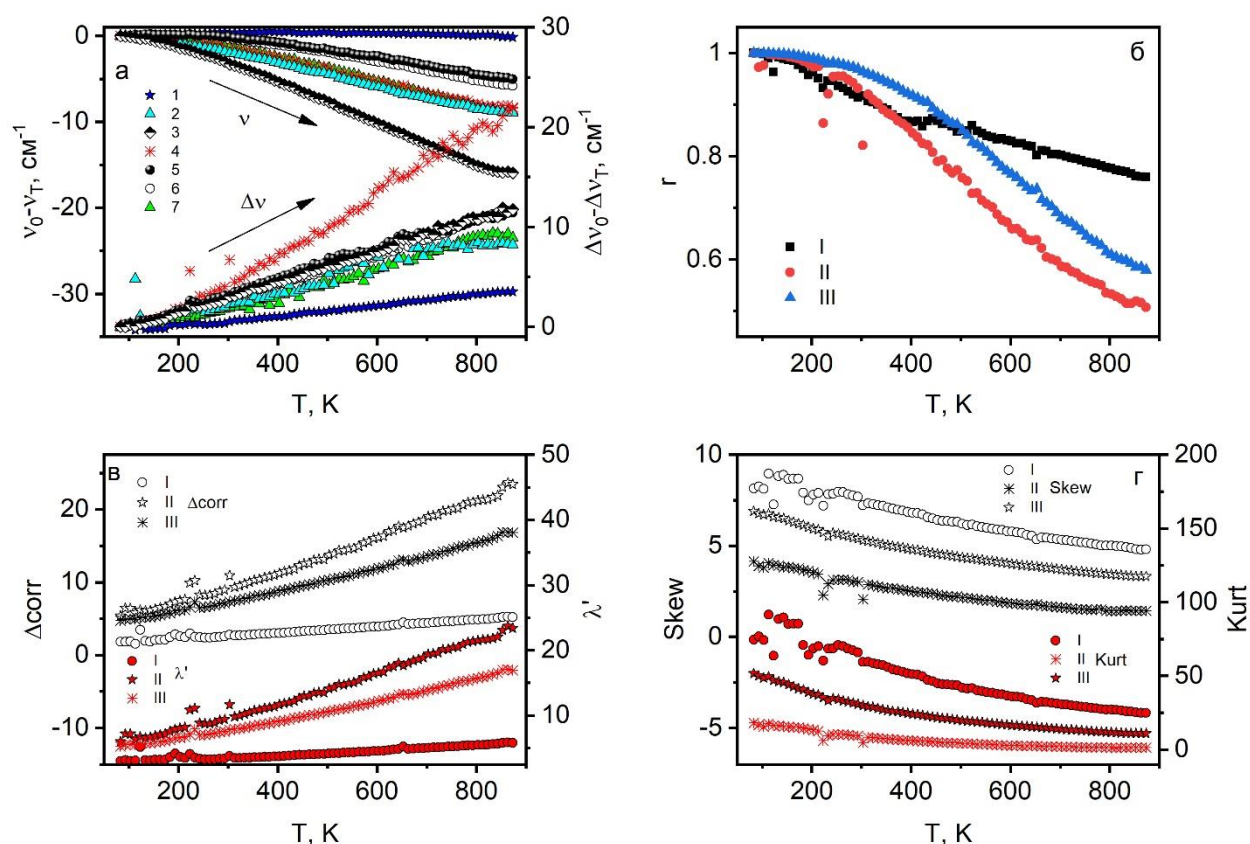


Рисунок 3.3.5. Температурные зависимости положения колебательных мод (ν) и их ширины FWHM (а), γ -коэффициента (б), Δcorr и λ' (в), асимметрии и эксцесса (г) для трех спектральных фрагментов (I – III) в природном шеелите Shc-1. Спектральный фрагмент I (50 – 220 см⁻¹) включает колебания решетки (ν) (1 ~83, 2 ~117, 3 ~214 см⁻¹); фрагмент II (220 – 600 см⁻¹) включает $\nu_2 + \nu_4$ (WO₄) (4 ~334, 5 ~400 см⁻¹); фрагмент III (600 – 1000 см⁻¹) включает $\nu_1 + \nu_3$ (WO₄) (6 ~911, 7 ~789 см⁻¹).

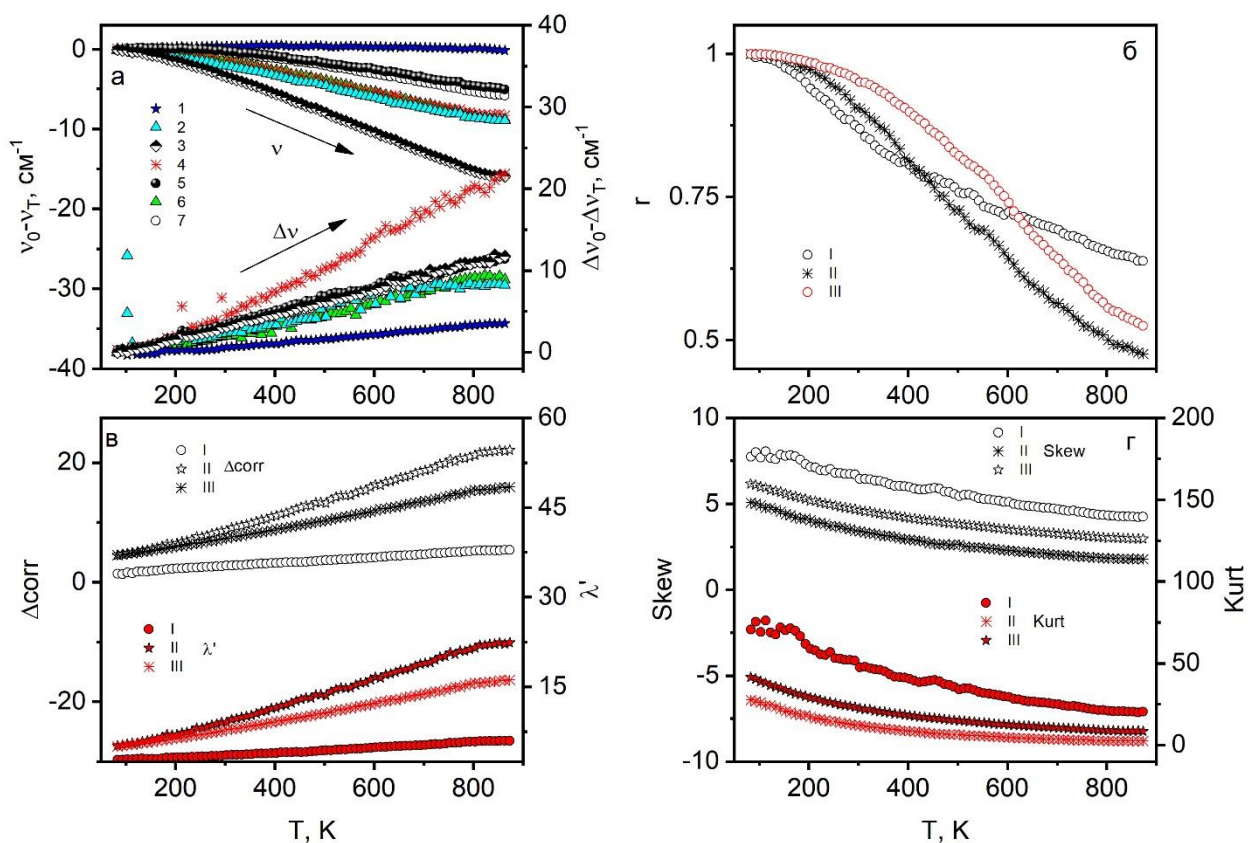


Рисунок 3.3.6. Температурные зависимости положения колебательных мод и их ширин FWHM (а), γ -коэффициента (б), Δcorr и λ' (в), асимметрии и эксцесса (г) для трех спектральных фрагментов (I – III) в синтетическом CaWO_4 . Спектральный фрагмент I ($50 - 220 \text{ cm}^{-1}$) включает колебания решетки (ν) (1 ~ 83 , 2 ~ 117 , 3 $\sim 214 \text{ cm}^{-1}$); фрагмент II ($220 - 600 \text{ cm}^{-1}$) включает $\nu_2 + \nu_4$ (WO_4) (4 ~ 334 , 5 $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$); фрагмент III ($600 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) включает $\nu_1 + \nu_3$ (WO_4) (6 ~ 789 , 7 $\sim 911 \text{ cm}^{-1}$).

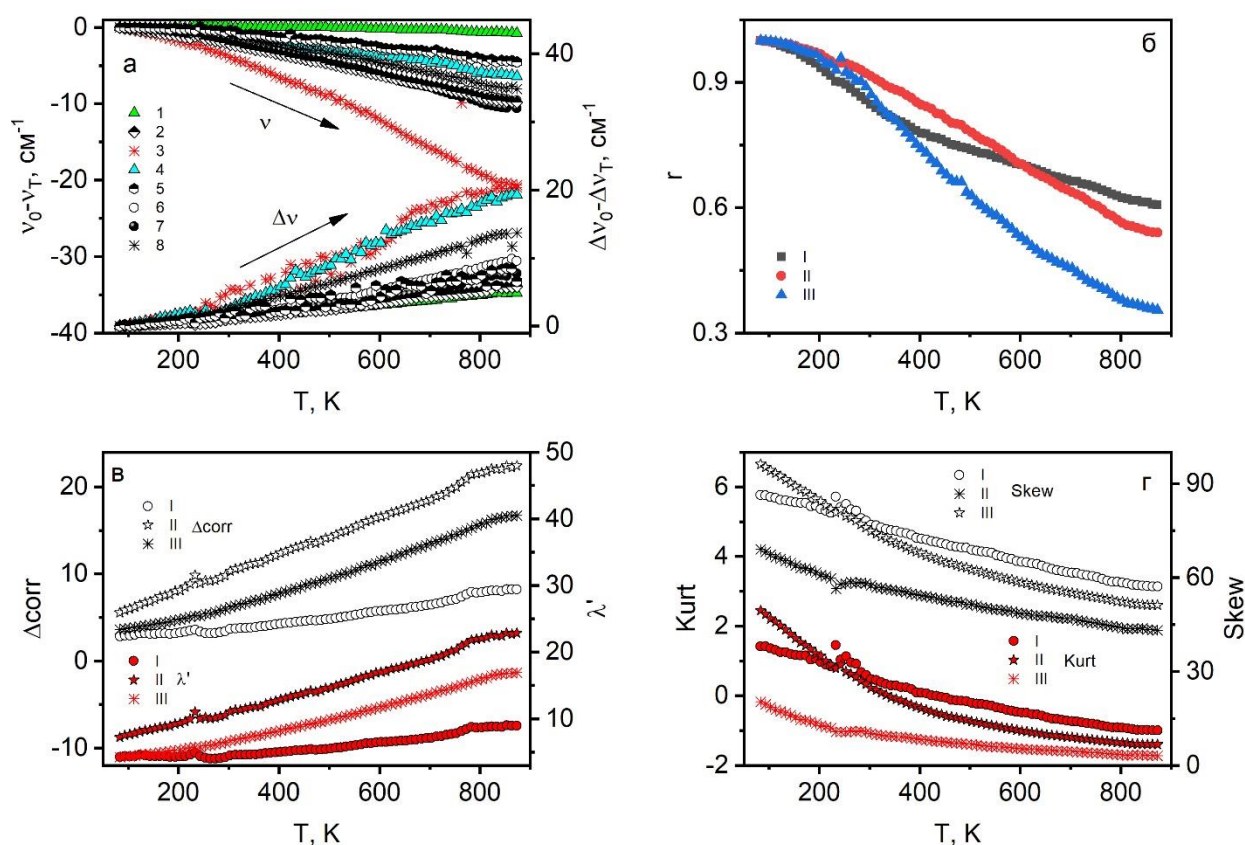


Рисунок 3.3.7. Температурные зависимости положения колебательных мод и их ширины FWHM (а), g -коэффициента (б), Δcorr и λ' (в), асимметрии и эксцесса (г) для трех спектральных фрагментов (I – III) в синтетическом CaMoO_4 . Спектральный фрагмент I ($50 - 220 \text{ cm}^{-1}$) включает колебания решетки (v) (1 ~ 111 , 2 ~ 145 , 3 $\sim 208 \text{ cm}^{-1}$); фрагмент II ($220 - 600 \text{ cm}^{-1}$) включает $v_2 + v_4$ (WO_4) (4 ~ 323 , 5 $\sim 391 \text{ cm}^{-1}$); фрагмент III ($600 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) включает $v_1 + v_3$ (WO_4) (6 ~ 794 , 7 ~ 878 , 8 $\sim 879 \text{ cm}^{-1}$).

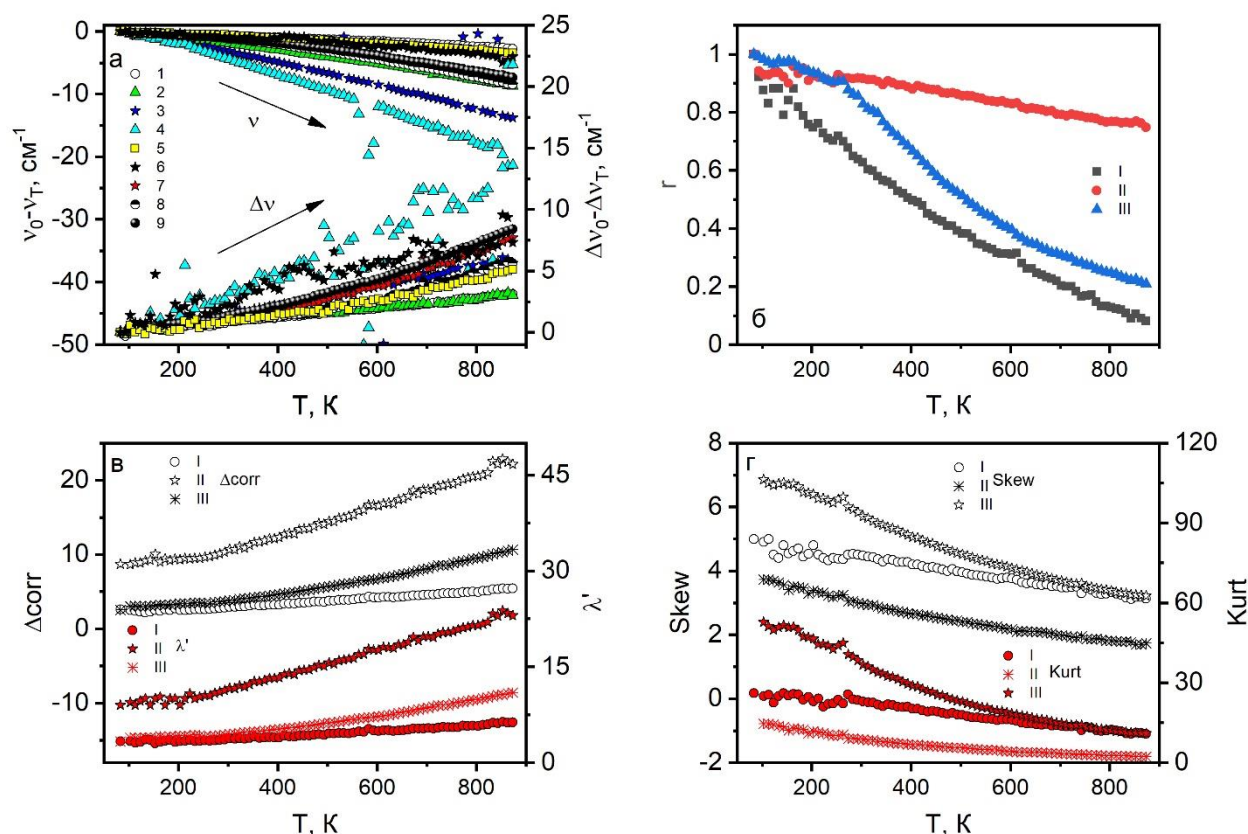


Рисунок 3.3.8. Температурные зависимости положения колебательных мод и их ширины FWHM (а), γ -коэффициента (б), Δcorr и λ' (в), асимметрии и эксцесса (г) для трех спектральных фрагментов (I – III) в синтетическом SrMoO_4 . Спектральный фрагмент I ($50 - 220 \text{ cm}^{-1}$) включает колебания решетки (ν) (1 ~ 96 , 2 ~ 114 , 3 ~ 141 , 4 $\sim 185 \text{ cm}^{-1}$); фрагмент II ($220 - 600 \text{ cm}^{-1}$) включает $\nu_2 + \nu_4$ (WO_4) (5 ~ 367 , 6 $\sim 382 \text{ cm}^{-1}$); фрагмент III ($600 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) включает $\nu_1 + \nu_3$ (WO_4) (7 ~ 796 , 8 ~ 845 , 9 $\sim 887 \text{ cm}^{-1}$).

Заметим, что ранее (Sarantopoulou et al., 2002) спектры рамановского рассеяния CaMoO_4 были проанализированы в интервале температур 12–1300 K; было показано, что при высоких температурах положение и ширина всех мод изменяются почти линейно с температурой. Это факт указывает на то, что процессы трехфононного распада преобладают над четырехфононными. Во всем диапазоне температур все рамановские моды характеризуются нормальным отрицательным (dv/dT) наклоном; исключение составляет низкочастотная мода B_g при 111.5 cm^{-1} , которая практически не зависит от температуры в области 12–400 K, но при $T > 400 \text{ K}$ для соответствующего фонона характерно незначительное (нормальное) «размягчение» с температурой (рисунок 3.3.9). Объединение pT-зависимых рамановских данных (Sarantopoulou et al., 2002) позволило разделить и количественно оценить вклады расширения объема и фонон-фононного взаимодействия в общий сдвиг фононов с температурой.

Статистический анализ данных спектроскопии рамановского рассеяния. Для выполнения статистического анализа рамановские спектры условно разбиты на три (I–III) фрагмента: I – 50–220; II – 220–600; III – 600–1000 см^{-1} , отвечающих решеточным, изгибным и растягивающим колебаниям TO_4 -тетраэдров, соответственно. Для выделенных фрагментов рамановского спектра были рассчитаны температурные зависимости γ -коэффициента Пирсона, а также параметров Δcorr и skew.

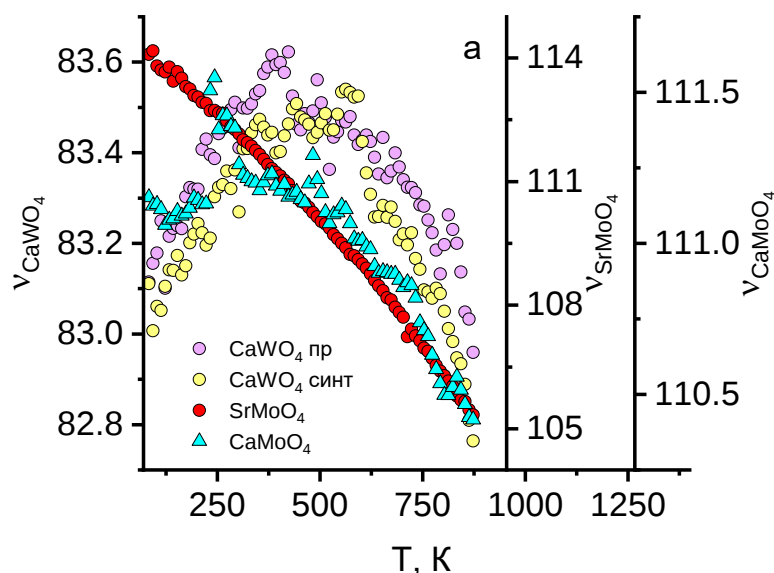


Рисунок 3.3.9. Температурные зависимости положения низкоэнергетичной решеточной моды в рамановских спектрах синтетического и природного шеелита, синтетических CaMoO_4 и SrMoO_4 .

γ -коэффициент Пирсона, отражающий скорость сдвига колебательных мод при повышении температуры (Pankrushina et al., 2020), свидетельствует о том, что моды фрагментов II–III для всех представленных образцов монотонно сдвигаются с постепенным ускорением, что типично для минералов, в которых не фиксируется температурно-индуцированных фазовых переходов. В кальций-содержащих проба для диапазона I наблюдается нетипичная ситуация в области температур около 410 К: на зависимости $\gamma(T)$ наблюдается незначительный излом (рисунок 3.3.5б, 3.3.6б, 3.3.7б). Можно предположить, что до 410 К размеры элементарной ячейки увеличиваются, что сопровождается монотонным сдвигом решеточных мод, при этом, несмотря на то, что относительная интенсивность моды 81 см^{-1} остается постоянной, а ширина почти линейно растет, ее положение меняется немонотонно (рисунок 3.3.9), а проходит через максимум при 400 К (аналогично и для моды 111 см^{-1} в CaMoO_4 , для которой характерно незначительное «размягчение» с ростом температуры), что вероятно связано с переориентацией тетраэдра WO_4 (MoO_4) в пространстве – его поворотом. Вероятно, скорость изменения объема элементарной ячейки не совпадает со скоростью увеличения объема полиэдра. Последний, по-видимому, растет быстрее за счет роста температуры, что влечет за собой деформацию WO_4

(MoO₄)-тетраэдра и его вынужденный поворот. Можно предполагать, что поворот тетраэдра также влияет на перераспределение относительных интенсивностей всех мод в спектре.

Для SrMoO₄ подобного эффекта не наблюдается: напротив для него характерно «стремительное» смещение всех колебательных мод (в частности, моды 95 см⁻¹) с ростом температуры (рисунок 3.3.4, 3.3.9). Вероятно, именно вид катиона значимо сказывается на скорости переориентации тетраэдра в пространстве.

Параметр Δcorr . Температурные зависимости $\Delta\text{corr}(T)$ свидетельствуют о существенном росте средневзвешенной ширины мод в интервале 80–870 К, в особенности, для деформационных колебаний $\nu_2(\text{TO}_4)$ как в шеелитах, так и в молибдатах Ca и Sr (рисунок 3.3.5в, 3.3.6в, 3.3.7в, 3.3.8в). Отсутствие различий для этого типа колебаний связано с тем, что согласно (Porto, Scott, 1967) в первом приближении, эти моды не зависят от массы центрального атома X в тетраэдре и, следовательно, одинаковы для молибдатов и шеелита. Последнее позволяет предположить, что и силовые постоянные равны для этих мод. Значения Δcorr для CaMoO₄ значительно превышает таковые чем для остальных проб, что объясняется максимальным (до 20 см⁻¹) среди всех уширением моды около 208 см⁻¹.

Параметр skew. Аномалий на температурных зависимостях skew(T) в диапазоне 80 – 870 К не фиксируется; они достаточно однотипны для всех соединений: характерна тенденция монотонного уменьшения значений skew с ростом температуры за счет температурного «сглаживания» спектра (рисунок 3.3.5г, 3.3.6г, 3.3.7г, 3.3.8г). Установлено, что молибдаты и вольфраматы различаются температурным поведением skew(T), рассчитанным для фрагмента III, связанного с валентными колебаниями: CaMoO₄ и SrMoO₄ характеризуются большей скоростью изменения спектра до ~500 К по сравнению с фрагментами I и II. Для CaWO₄ изменения параметра skew(T), рассчитанного для всех трех фрагментов спектров, проходит примерно с одинаковой скоростью. Такая разница в поведении может быть обусловлена неодинаковой температурной трансформацией тетраэдров в пространстве, о чем свидетельствуют различия относительных интенсивностей в спектрах молибдатов Ca и Sr и шеелита: при повышении температуры очевидны повороты тетраэдров, но WO₄ и MoO₄ поворачиваются вокруг разных осей

Выводы

Данные терморамановской *in situ* спектроскопии в диапазоне температур 80 – 870 К для кварца, титанита и гипса, обработанные рядом статистических алгоритмов как по полному профилю спектра, так и по его фрагменту, использованы для определения критических значений температуры в областях фазовых переходов минералов, их дегидратации и др., для экспрессной диагностики изменения плохо разрешенных спектров минералов с низкой симметрией, с

большой элементарной ячейкой, со структурным и химическим разупорядочением, когда процедура peak fitting проблематична.

Для шеелита, а также синтетических соединений SrMoO_4 и CaMoO_4 впервые экспериментально показано увеличение ангармонизма колебаний MoO_4 -тетраэдров при уменьшении массы, размеров элементарной ячейки, росте электроотрицательности катиона при переходе от Sr к Ca, что может иметь следствием деформацию и вынужденный поворот тетраэдров WO_4 (MoO_4) в соединениях Ca.

Глава 4. Колебания PO₄-тетраэдров в апатите по данным поляризованной рамановской спектроскопии: температурное поведение и ангармонизм

В главе 4¹² проанализированы особенности колебаний PO₄-тетраэдров в апатите по данным поляризованной рамановской спектроскопии, рассмотрено их температурное поведение и ангармонизм.

Анализ литературных данных по рамановской спектроскопии апатита показывает, что они являются неполными. Данные T-зависимой *in situ* рамановской спектроскопии фторапатита ограничены неполяризованными спектрами, что сделало невозможным детальный анализ температурного поведения всех мод и определение ангармонизма колебаний различной симметрии. Данные T- и P-зависимой рамановской спектроскопии хлорапатита, важны с точки зрения выявления влияния галогена на ангармонизм колебаний PO₄ групп, в литературе отсутствуют. Специфика реакции статического (позиционного) и динамического (давыдовского) расщепления собственных колебаний PO₄ групп на термическое воздействие не исследована. Не ясна роль фонон-фононного взаимодействия в ангармонизме колебаний PO₄ групп и формировании термических характеристик решетки апатита. Настоящая глава направлена на восполнение этих пробелов. На основе поляризованной рамановской спектроскопии ориентированного монокристалла природного апатита Дюранго проведен детальный анализ температурного поведения мод различной симметрии в диапазоне температур 80–870 К. Использование поляризованного излучения для анализа монокристаллов позволило охарактеризовать поведение всех колебаний, исключив суперпозицию колебательных мод при повышенных температурах. Исследованы температурные зависимости статического и динамического расщепления собственных колебаний. Проанализировано измерение поляризации колебаний с ростом температуры. Выполнен анализ ангармонизма колебаний PO₄-тетраэдра. В сопоставительных целях определены те же параметры для хлорапатита, однако, вследствие отсутствия крупных чистых природных кристаллов для изготовления ориентированных образцов, измерения выполнены без анализа поляризации. Сопоставление результатов для фтор- и хлорапатита позволило оценить влияние галогена на состояние PO₄-тетраэдров (Pankrushina et al., 2022a).

¹² Раздел подготовлен по материалам статьи Pankrushina E. A., Shchapova Y. V., Votyakov S. L. Thermal behavior and anharmonicities of PO₄-tetrahedral vibrations in natural fluorapatite by polarized Raman spectroscopy // Journal of Raman Spectroscopy. – 2022, V. 1. <https://doi.org/10.1002/jrs.6304> и монографии Минералы-концентраторы d- и f- элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Под редакцией Вотякова С.Л. Авторы Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В., Панкрушина Е.А. Издательство СО РАН. Новосибирск. 2020. 427 с.

4.1. Образцы и методы

In situ высокотемпературная рамановская спектроскопия колебаний PO₄-тетраэдра была проведена для монокристалла международного стандарта фторапатита Дуранго (Серро-де-Меркадо, Дуранго, Мексика), используемого в геохимических исследованиях (Yang et al., 2014). Состав образцов по данным энергодисперсионного анализа (растровый электронный микроскоп JSM-6390LV с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80) представлен в таблице 4.2.1. Вариации состава не превышают погрешности измерения внутри кристалла с огранкой 5x2x2 мм³. Для сравнения исследован образец хлорапатита Ар-Cl (Лебяжинский рудник, Южный Урал), представленный фрагментом (сколом) кристалла размером 1x1x1 мм³, без огранки; его состав приведен в таблице 4.2.1.

Таблица 4.2.1. Химический состав фторапатита Durango по данным ЭЗМА и СЭМ

Оксид (элемент), мас %	P ₂ O ₅	CaO	MnO	Na ₂ O	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Th ₂ O ₃	F	Cl	Сумма
Durango*	41.4	54.3	0.4	0.2	-	0.5	1.8	3.3	-	101.7
Ар-Cl	40.7	51.8	-	-	0.61	-	-	2.9	1.42	95.0

Примечание: *по данным (Yang et al., 2014).

Рамановские спектры в области 100–1200 см⁻¹ были получены в геометрии обратного рассеяния с использованием Horiba LabRam HR800 Evolution с гелий-неоновым лазером (длина волны излучения 633 нм, мощность лазера 2 мВт); фотolumинесценции при таком возбуждении не наблюдалось. Время регистрации составляло 20–30 с, по 4 накопления на спектральный сегмент. Для регистрации спектров использовались дифракционная решетка 1800 штр/мм (Pankrushina et al., 2022a).

Поляризованные спектры фторапатита (пространственная группа R₆₃/m) с двумя эквивалентными осями а и b (рисунок 4.2.1б) были получены в трех направлениях поляризации у (zz) у, у (zx) у и z (xy) z, что достаточно для выделения всех типов рамановской симметрии во фторапатите. – A_g, E_{1g} and E_{2g} (<https://www.cryst.ehu.es/>; Kroumova et. al. 2003), соответственно. Раман-тензоры определяются как:

$$\begin{aligned}
 A_g: & \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; \\
 {}^1E_{1g}: & \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & d \\ c & c & 0 \end{pmatrix}; \quad {}^1E_{1g}: \begin{pmatrix} 0 & 0 & -d \\ 0 & 0 & c \\ -d & c & 0 \end{pmatrix}; \\
 {}^1E_{2g}: & \begin{pmatrix} e & f & 0 \\ f & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad {}^2E_{2g}: \begin{pmatrix} f & -e & 0 \\ -e & f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

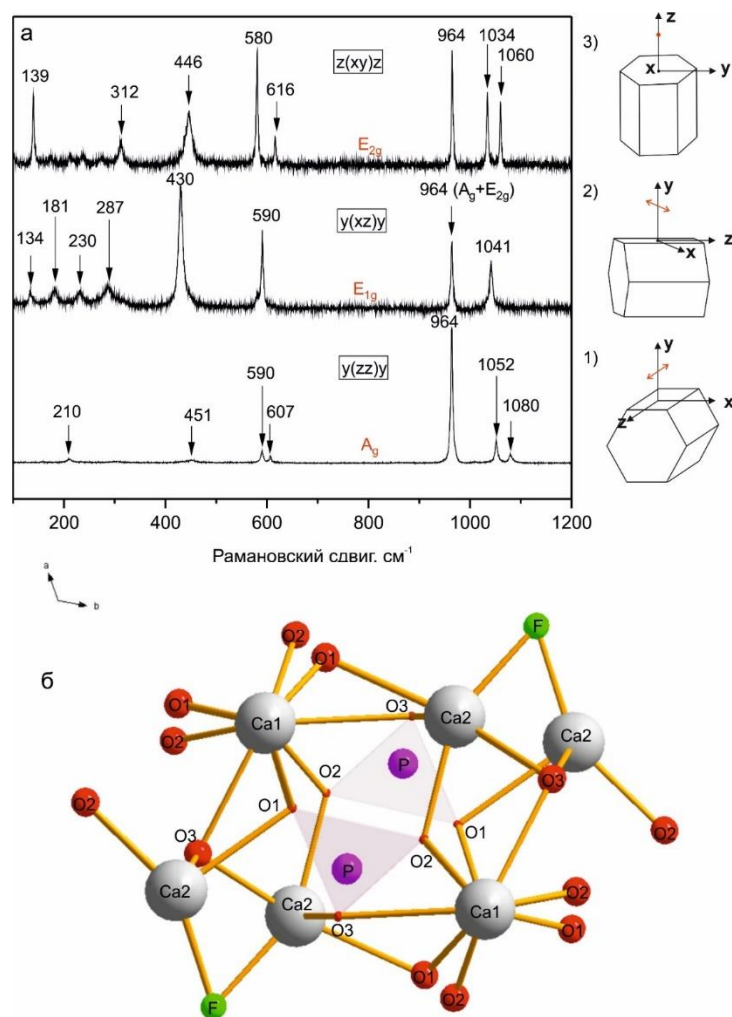


Рисунок 4.2.1. Поляризованные рамановские спектры монокристалла фторапатита Durango (при T=300 K), полученные при различной геометрии эксперимента (1 – 3) (а) и фрагмент кристаллической структуры фторапатита по данным (Comodi et al., 2001a) (б). В рамках – направления поляризации, соответствующие геометрии эксперимента; обозначения красным – симметрия, характерная для каждого направления поляризации; числа – положения колебательных мод; красная стрелка – направление вектора поляризации лазерного пучка.

Чтобы исключить эффект утечки поляризации из оптических элементов (рисунок 4.2.2) был применен алгоритм описанный в (Kung et al., 2017), используя следующие формулы для ортогональной поляризационной геометрии: $I''_{xy}(v) = I'_{xy}(v) - \xi \cdot I'_{zz}(v)$ и аналогично $I''_{xz}(v) = I'_{xz}(v) - \xi \cdot I'_{zz}(v)$, где $I'_{xy}(v)$, $I'_{xz}(v)$ и $I'_{zz}(v)$ исходные экспериментальные интенсивности спектров полученных при соответствующих геометриях эксперимента при 300 K и $I''_{xy}(v)$, $I''_{xz}(v)$ скорректированные интенсивности на утечку поляризации. ξ – коэффициент утечки из-за ограничений поляризационной оптики, его значение определено экспериментально и равно 0.02.

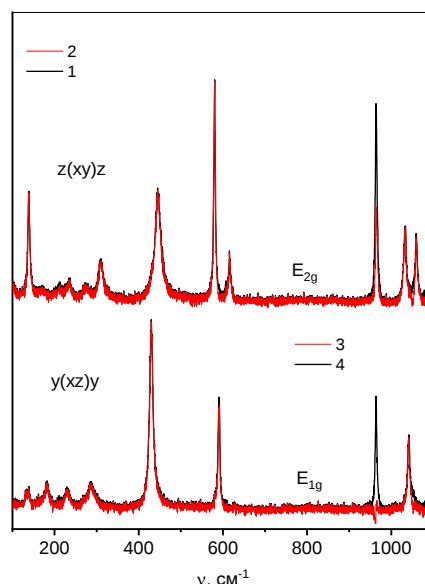


Рисунок 4.2.2. Поляризованные рамановские спектры фторапатита Durango, полученные в геометрии эксперимента $z(xy)z$ и $y(xz)y$. Черным выделены исходные спектры (1, 4) красным – скорректированные на утечку поляризации (2, 3).

Неполяризованные рамановские спектры образцов фторапатита Durango и хлорапатита Ар-С1 были получены при ориентации оси с кристалла почти параллельно вектору поляризации лазера, то есть с ориентацией, близкой к геометрии эксперимента $y(xx)y$ (Pankrushina et al., 2022a).

4.2. Поляризованные рамановские спектры фторапатита

Температура наблюдения 300 К. На рисунке 4.2.1а представлены поляризованные рамановские спектры фторапатита при температуре 300 К. Для $y(zz)y$ геометрии эксперимента были зарегистрированы моды с симметрией A_g , характеризующие: колебания решетки ~ 210 , $\nu_2(PO_4) \sim 429, 451$, $\nu_4(PO_4) \sim 590, 607$, $\nu_1(PO_4) \sim 964$ и $\nu_3(PO_4) \sim 1052, 1080 \text{ см}^{-1}$; для $y(zx)y$ геометрии (E_{1g}) зарегистрированы моды соответствующие: колебаниям решетки $\sim 134, 181, 230, 287$, $\nu_2(PO_4) \sim 430$, $\nu_4(PO_4) \sim 590$, $\nu_3(PO_4) \sim 1041 \text{ см}^{-1}$; для $z(xy)z$ геометрии (E_{2g}) – колебаниям решетки $\sim 139, 312$, $\nu_2(PO_4) \sim 446$, $\nu_4(PO_4) \sim 580, 616$, $\nu_1(PO_4) \sim 964$, $\nu_3(PO_4) \sim 1034, 1060 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 4.2.1, Таблица 4.2.2). $\nu_1(PO_4)$ колебание со смешанной симметрией $A_g + E_{2g}$ также наблюдалось в $y(zx)y$ геометрии из-за утечки поляризации. Всего 23 моды зарегистрировано в поляризованных спектрах, положение которых согласуется с данными (Klee, 1970; Adams, Gardner, 1974; Comodi et al., 20016). В области ν_3 колебаний в поляризационных спектрах все пять мод надежно различимы: $A_g \sim 1052, 1080 \text{ см}^{-1}$, $E_{1g} \sim 1041 \text{ см}^{-1}$, $E_{2g} \sim 1060, \sim 1034 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 4.2.1а). Для всех колебаний четко проявлено статическое (позиционное) расщепление; для колебаний ν_3 и ν_4 , выявляются компоненты как позиционного, так и давидовского расщепления. Для ν_3

давыдовское расщепление компонент E_{2g} составляет 27.0 см^{-1} , компонент A_g – 28.4 см^{-1} ; для ν_4 давыдовское расщепление компонент E_{2g} составляет 35.8 см^{-1} , компонент A_g – 16.4 см^{-1} . Таким образом, результаты поляризационного эксперимента ориентированного кристалла фторапатита позволили выделить все раман-активные моды PO_4 тетраэдров с симметрией A_g , E_{1g} и E_{2g} , разрешив суперпозиционные максимумы для колебаний ν_3 и ν_4 . Полученные спектры полностью соответствуют гексагональной структуре апатита $P6_3/m$, $Z = 2$ (Hughes et al., 2002).

Температура наблюдения 80 – 880 К. На рисунке 4.2.3 представлены поляризованные рамановские спектры фторапатита в диапазоне температур 80 – 870 К, а также 2D карты температурной эволюции колебательных мод в спектрах. Для всех мод наблюдается монотонный сдвиг линий в область низких энергий и их уширение (рисунок 4.2.3а – в, и рисунок 4.2.4); каких-либо скачкообразных изменений спектров при этом не фиксируется. Температурные зависимости положения и ширины всех мод в целом нелинейны; в то же время в интервале температур выше $\sim 500 \text{ К}$ регистрируются практически линейные участки. Зависимости положения и уширения мод разной симметрии и природы различаются, в частности для ν_1 и ν_3 характерны более высокие значения изменения сдвига мод ($\Delta\nu = 7 - 15 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с ν_2 и ν_4 ($\Delta\nu = 3 - 5 \text{ см}^{-1}$); для ν_2 – более высокие значения уширения ($\Delta\text{FWHM} = 12 - 22 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с ν_1 , ν_3 и ν_4 ($\Delta\text{FWHM} = 6 - 9 \text{ см}^{-1}$) при повышении температуры от 80 до 870 К (Pankrushina et al., 2022a).

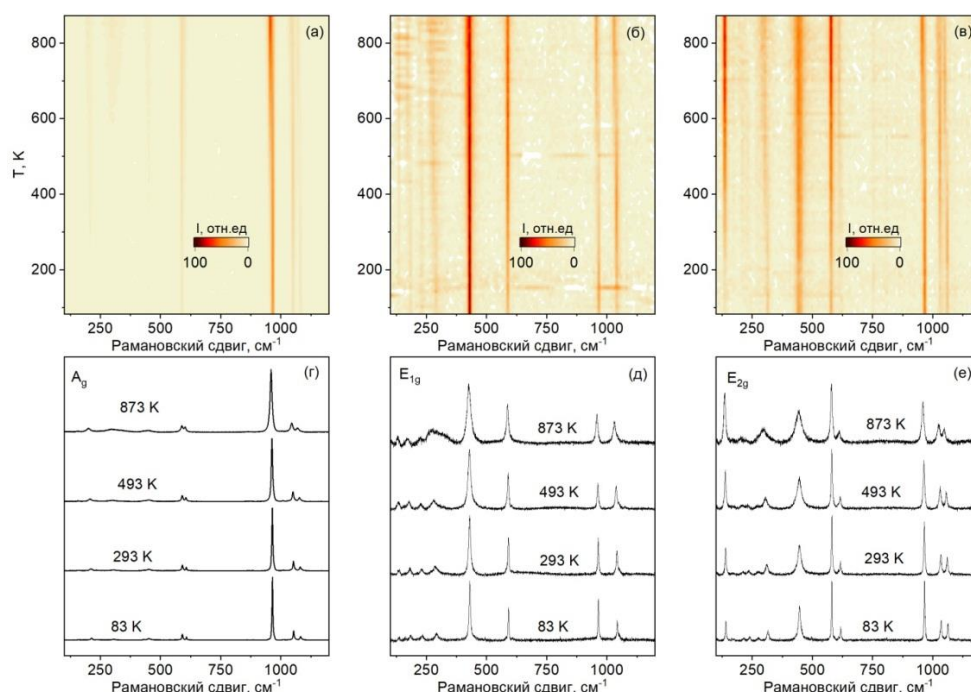


Рисунок 4.2.3. 2D-карты температурного изменения колебательных мод (а – в), поляризованные рамановские спектры монокристалла фторапатита Дюранго (г, д, е). а – в – при геометрии эксперимента $y(zz)y$, $y(xz)y$ и $z(xy)z$ (A_g , E_{1g} и E_{2g} виды симметрии).

Температурные зависимости спектральных параметров ряда мод, в частности 964, 590 cm^{-1} (рисунок 4.2.3а – в), имеют ряд отличий от таковых в неполяризованных спектрах (рисунок 4.2.5а). Максимум $\nu_4(A_g+E_{1g}) \sim 590 \text{ cm}^{-1}$ в неполяризованных спектрах является суперпозицией двух близко стоящих мод с симметрией A_g+E_{1g} , отдельный анализ температурного поведения которых не представляется возможным. По данным поляризационных спектров, положение $\nu_4(A_g)$ менее чувствительно к температуре, чем E_{1g} . Аналогично, моды $\nu_1(A_g+E_{2g})$ не разрешаются без анализа поляризации. По данным поляризационных спектров температурное уширение моды $\nu_1(E_{1g})$ превосходит таковое для моды $\nu_1(A_g)$.

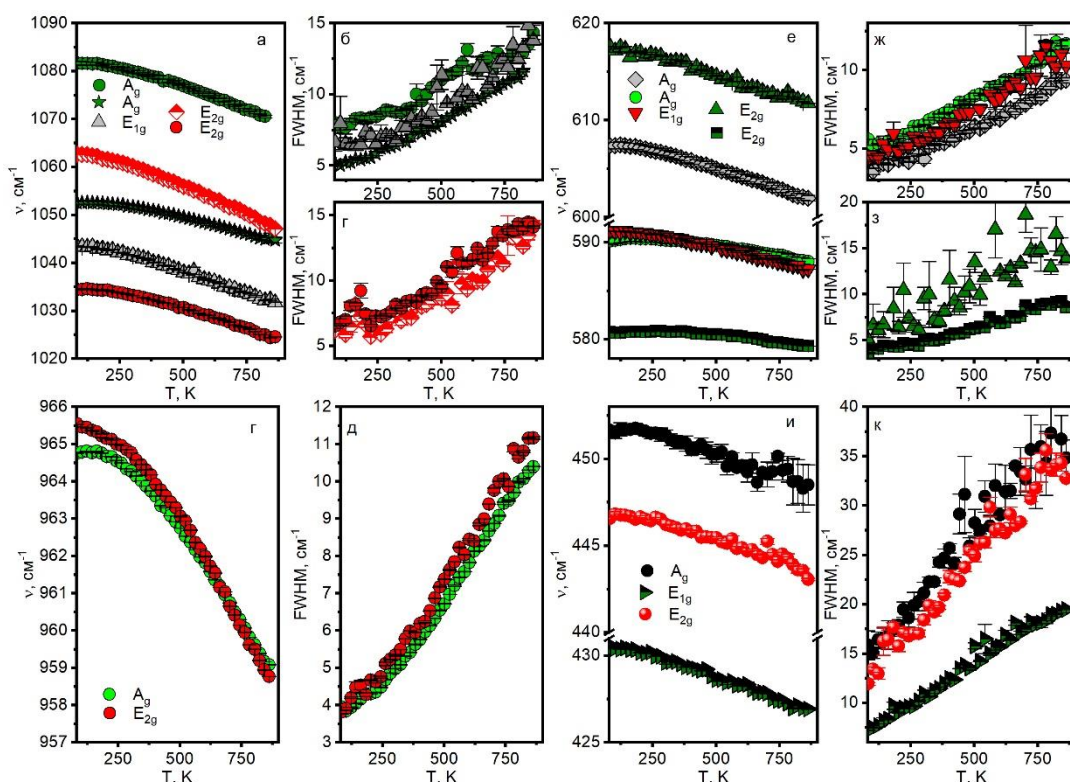


Рисунок 4.2.4. Температурные зависимости положения колебательных мод (ν) (а, г, е, и) и их ширины (FWHM) (б, г, д, ж, з, к) в поляризованных спектрах монокристалла фторапатита: а – г – моды $\nu_3(\text{PO}_4)$; г – д – моды $\nu_1(\text{PO}_4)$; е – з – моды $\nu_2(\text{PO}_4)$, и – к – моды $\nu_2(\text{PO}_4)$. Геометрия эксперимента $y(\text{zz})y$, $y(\text{xz})y$ и $z(\text{xy})z$ (A_g , E_{1g} и E_{2g} симметрии мод).

Полученные данные показывают изменения как статического, так и динамического (давыдовского) расщепления колебательных мод PO_4 тетраэдров в апатите при изменении температуры. Наиболее заметным является сближение и частичное слияние (рисунок 4.2.3а, в) с ростом температуры высокочастотных мод ν_3 и низкочастотных ν_4 как с симметрией A_g так и E_{2g} . Значения давыдовского расщепления ν_3 и ν_4 как функция температуры для мод разной симметрии приведены на рисунке 4.2.6а. Максимальной скоростью уменьшения расщепления

характеризуются моды $\nu_3(E_{2g})$, а минимальной $\nu_4(A_g)$. При этом для каждой группы колебаний скорость уменьшения расщепления выше для E_{2g} , чем для A_g (Pankrushina et al., 2022a).

4.3. Неполаризованные рамановские спектры хлорапатита

На рисунке 4.2.5 показаны неполаризованные рамановские спектры хлорапатита Ap-Cl с ориентацией оси c кристалла, почти параллельно вектору поляризации лазера, близкой к геометрии эксперимента $y(xx)y$. Спектры получены аналогично при температурах 80 – 870 К.

Положение колебательных мод в спектре согласуется с данными (O'Donnell et al., 2008) и соответствуют колебаниям: ν_1 – мода 962.2; ν_2 – мода 429; ν_3 – моды 1047, 1080.; ν_4 – моды 589, 608 cm^{-1} . Спектры полностью соответствуют гексагональной структуре хлорапатита, что согласуется с высоким содержанием фтора 2.9 мас.% в образце. Моды Ap-Cl закономерно сдвинуты в область низких энергий относительно мод фторапатита Durango в среднем примерно на 3 cm^{-1} при $T=300$ К, что согласуется с (O'shea et al., 1974; O'Donnell et al., 2008). Наблюдаемые отличия в колебаниях решетки в рамановских спектрах фтор- и хлорапатита, что согласуются с различием атомных масс ионов F и Cl (19 и 35.5 а.е.м соответственно).

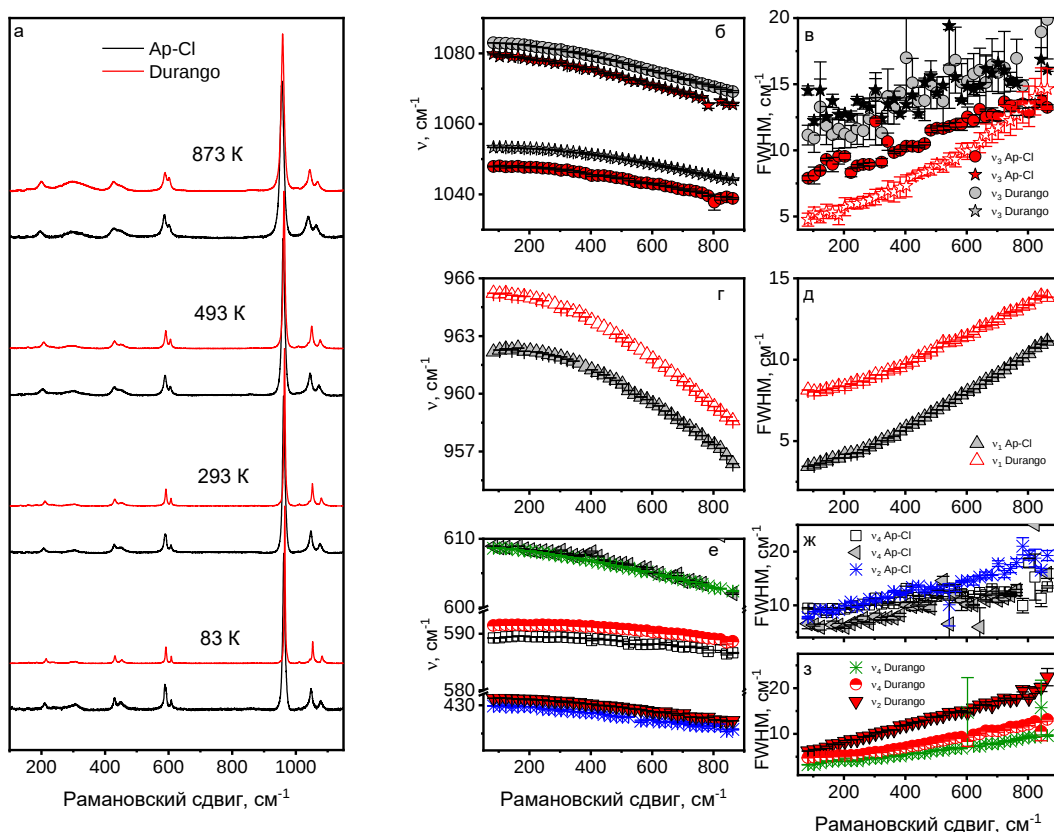


Рисунок 4.2.5. Рамановские спектры хлорапатита Ap-Cl и фторапатита Durango при 83, 293, 493 и 873 К (а); температурные зависимости положения колебательных мод (ν) (б, г, е) и их ширины (FWHM) (в, д, ж, з). Приблизительный угол между направлением оси c и поляризацией лазера 0°

Ввиду того, что предварительно рамановские спектры образца Ар-Cl регистрировались как функция угла поворота между предполагаемой осью c и вектором направления поляризации лазера, удалось изолировать почти все моды с симметрией A_g (ось c почти параллельно вектору поляризации лазера). В этой связи для колебаний ν_3 и ν_4 проявляется давидовское расщепление (O'shea et al., 1974), которое составляет для $\nu_3 \sim 30$ и для $\nu_4 \sim 19$ см^{-1} , что несколько превышает аналогичные значения для фторапатита Durango $\nu_3(A_g)$ 28 и $\nu_4(A_g)$ 16 см^{-1} .

На рисунке 4.2.5б – з показаны температурные зависимости рамановского сдвига и ширины для различных колебательных мод. Для большинства мод наблюдается монотонный сдвиг в область низких энергий и уширение мод, аналогичные таковым во фторапатите. Для ν_1 и ν_3 характерны более высокие значения сдвига мод ($\Delta\nu=6-14$ см^{-1}) по сравнению с ν_2 и ν_4 ($\Delta\nu=3-5$ см^{-1}); для ν_2 и ν_4 – более высокие значения уширения ($\Delta\text{FWHM} \sim 11$ см^{-1}) по сравнению с ν_1 и ν_3 ($\Delta\text{FWHM}=5-8$ см^{-1}) при повышении температуры от 80 до 870 К.

Полученные данные показывают изменения как статического, так и динамического (давидовского) расщепления колебательных мод PO_4 тетраэдров в хлорапатите при изменении температуры. Наиболее заметным является сближение и частичное слияние (рисунок 4.2.5а) высокочастотных мод ν_3 и низкочастотных ν_4 с ростом температуры. Значения давидовского расщепления ν_3 и ν_4 как функция температуры для мод симметрии A_g приведены на рисунке 4.2.6а. Скорости уменьшения давидовского расщепления при повышении температуры для компонент ν_3 и ν_4 колебаний практически не отличаются (Pankrushina et al., 2022a).

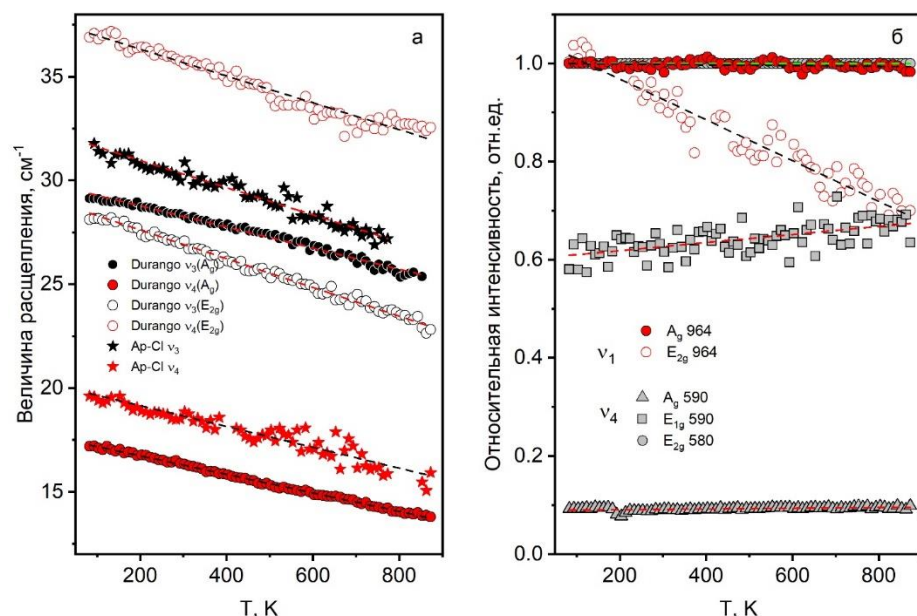


Рисунок 4.2.6. Значения давидовского расщепления в диапазоне температур 80 – 870 К (а) для колебаний ν_3 и ν_4 проб фторапатита Durango и хлорапатита Ар-Cl; изменения относительной интенсивности колебательных мод фторапатита Durango (б). Пунктир – линейная аппроксимация.

4.4. Анализ ангармонизма колебаний PO₄-тетраэдров

Анализ ангармонизма колебаний в апатитах проведен на основе подхода, описанного в (Samara, Peercy, 1973; Cerdeira et al., 1983; Weinstein, Zallen, 1984). Проявлением ангармонизма колебаний, то есть нарушения гармонического приближения для потенциальной энергии колеблющихся ионов, в рамановских спектрах является изменение частоты (рамановского сдвига) ν_i , поляризации, интенсивности колебательных мод при вариациях P и T , конечная ширина мод $FWHM_i$ и зависимость последней от P и T . Сдвиг мод под действием P и T характеризуют модовыми параметрами Грюнайзена – изотермическим γ_{iT} и изобарическим γ_{iP} (при T и $P=\text{const}$, соответственно), имеющими смысл коэффициентов пропорциональности между изменением частоты и изменением объема. При вариациях T ($P=\text{const}$) изменение положения моды $\nu_i(T)_P$ может быть записано в виде суммы двух вкладов:

$$\left(\frac{\partial \nu_i}{\partial T}\right)_P = -\frac{\beta}{\chi} \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial T}\right)_V, \quad (4.4.1)$$

где первое слагаемое – неявный (объемный) ангармонический вклад, обусловленный изменением объема, а второе – явный (решеточный) вклад, показывающий как изменялась бы частота за счет взаимодействия фононов при изменении заселенности колебательных состояний при неизменном объеме кристалла, β – объемный коэффициент термического расширения (КТР), χ – изотермическая сжимаемость. При вариациях P ($T=\text{const}$) изменение положения рамановской моды $\nu_i(P)$ может быть записано в виде:

$$\left(\frac{\partial \nu_i}{\partial P}\right)_T = \chi \gamma_{iT} \nu_i. \quad (4.4.2)$$

В случае $\gamma_{iT}=\gamma_{iP}$ справедливо квазигармоническое приближение, в котором колебания атомов можно считать гармоническими, однако равновесные расстояния между ними изменяются с температурой. При $\gamma_{iT} \neq \gamma_{iP}$ значение $\eta=\gamma_{iT}/\gamma_{iP}$ может быть использовано для характеристики доли неявного (объемного) вклада в ангармонизм колебаний; η в кристаллах варьирует в зависимости от типа структуры, химической связи, температуры, и пр. (Pankrushina et al., 2022a).

Рассчитанные на основе зависимостей $\nu_i(T)_P$ (рисунок 4.2.7) значения $\left(\frac{\partial \nu_i}{\partial T}\right)_P$ и γ_{iP} для колебаний PO₄-тетраэдров при $T=300$ К приведены в таблице 4.2.2. Значения γ_{iP} различны для колебаний разного типа и симметрии как во фтор-, так и в хлорапатите. Значения γ_{iP} наиболее высоки для валентных асимметричных $\nu_3(\text{PO}_4)$ и существенно ниже для валентных симметричных колебаний $\nu_1(\text{PO}_4)$; диапазон γ_{iP} занимает промежуточное положение для деформационных симметричных $\nu_2(\text{PO}_4)$ и демонстрируют сильный разброс для деформационных асимметричных колебаний $\nu_4(\text{PO}_4)$. При этом значения γ_{iP} для ν_1 – ν_4 колебаний близки для фтор- и хлорапатита.

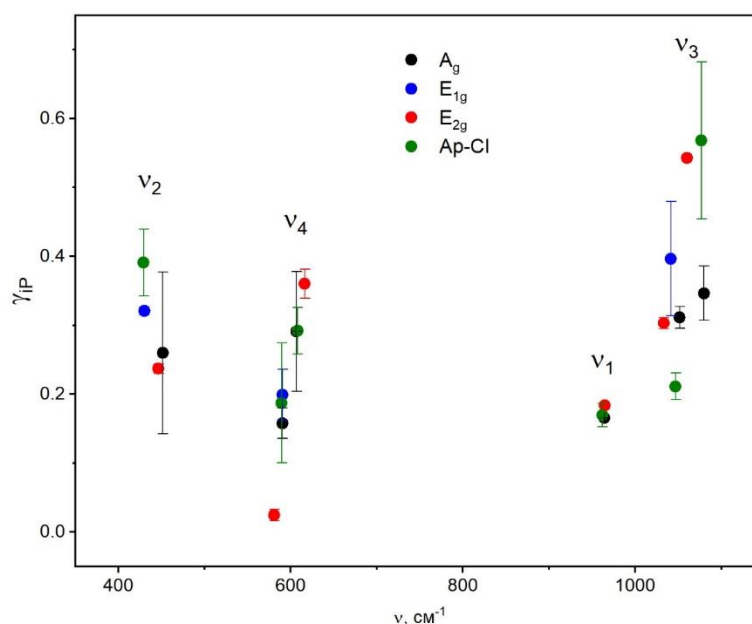


Рисунок 4.2.7. Значения γ_{IP} изобарического модового параметра Грюнайзена для колебаний PO_4 тетраэдров по данным температурно зависимых поляризованных спектров фторapatита.

Соотношение вкладов первого и второго слагаемых выражения (1) приведено в таблице 4.2.2 и показано на рисунке 4.2.8. Значения первого слагаемого $\frac{\beta}{\chi} \left(\frac{\partial v_i}{\partial P} \right)_T$ рассчитаны с учетом данных Р-зависимой рамановской спектроскопии, взятых из (Comodi 2001б), значения второго слагаемого найдены на основе измеренных значений $\left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_P$ при 300 К по соотношению (4.4.1). Видно, что колебания различного типа $v_1 - v_4$ существенно различаются по величине неявного вклада в ангармонизм (т.е. расширения объема) в их термическое поведение. Вклад расширения объема в наблюдаемый сдвиг мод увеличивается в ряду $v_4 \rightarrow v_2 \rightarrow v_1 \rightarrow v_3$ как во фтор-, так и в хлорapatите; данный тренд показан горизонтальной стрелкой на рисунке 4.2.8. Влияние объема максимально на моды асимметричных валентных колебаний PO_4 -тетраэдров. Однако при этом моды разной симметрии характеризуются близкими значениями явного вклада в ангармонизм. В то же время, сильное влияние как типа колебания, так и его симметрии наблюдается на величину вклада $\left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_V$ фонон-фононного взаимодействия (явного вклада) в ангармонизм; тренд роста показан вертикальной стрелкой на рисунке 4.2.8. Симметричные валентные колебания v_1 симметрии A_g и E_{2g} характеризуются близкими между собой и максимальными среди всех мод значениями явного вклада. Сходство их характеристик фонон-фононного взаимодействия согласуется с одинаковым характером температурного уширения (на $\Delta(FWHM) \sim 6.5 - 7.5 \text{ cm}^{-1}$ в исследуемом диапазоне температур) и близкими между собой значениями ширины этих мод ($FWHM \sim 4.5 - 5.0 \text{ cm}^{-1}$ при 300 К) (см. рисунок 4.2.4).

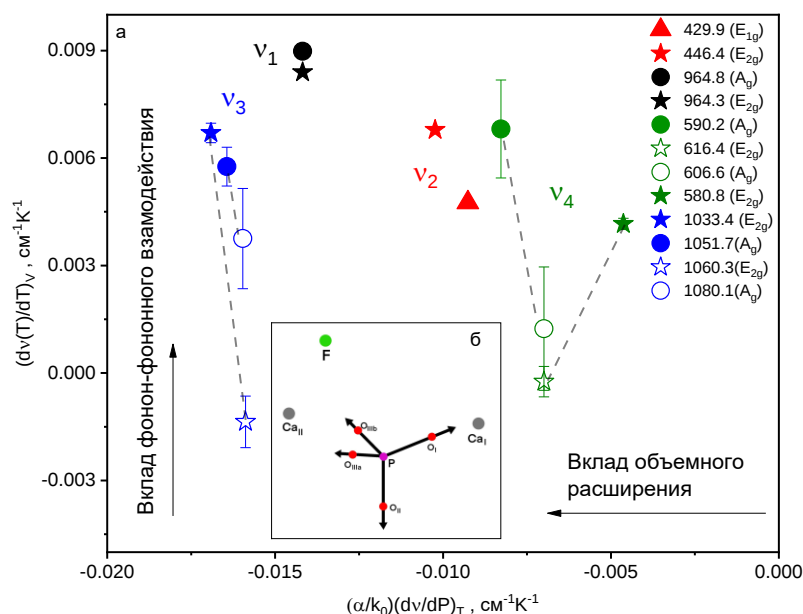


Рисунок 4.2.8. Соотношение явного и неявного вкладов в общий ангармонизм колебаний PO₄-групп при 300 К (а). На врезке (б) показаны атомные движения, соответствующие симметричному валентному колебанию $v_1(\text{PO}_4)$.

Последние, как известно, определяются временем жизни фонона и (в бездефектных кристаллах) характеризует рассеяние данного фонона на других фононах. Симметричные деформационные колебания v_2 симметрии E_{1g} и E_{2g} несколько различны по величине явного вклада в ангармонизм; более высокое значение наблюдается для моды E_{2g}, что согласуется с более высокими значениями ее FWHM и уширения (FWHM~18 см⁻¹ при 300 К; $\Delta(\text{FWHM})\sim 19 \text{ см}^{-1}$ в исследуемом температурном диапазоне) по сравнению с E_{1g} (FWHM~10 см⁻¹ при 300 К; $\Delta(\text{FWHM})\sim 12 \text{ см}^{-1}$ в исследуемом температурном диапазоне). Асимметричные валентные v_3 и асимметричные деформационные v_4 колебания симметрии A_g и E_{2g} характеризуются широкими вариациями величин явного вклада для отдельных компонент давидовского расщепления (см. рисунок 4.2.8). Вклад фонон-фононного взаимодействия минимален для высокоэнергетических компонент; этот эффект наблюдается как для мод A_g, так и мод E_{2g} симметрии. В последнем случае фонон-фононное взаимодействие практически равно нулю для мод 1060 и 616 см⁻¹ при 300 К (см. рисунок 4.2.8); этот факт согласуется с малой шириной указанных мод при 300 К (FWHM~8 и 7 см⁻¹ для мод 616 и 1060 см⁻¹ в исследуемом температурном диапазоне, соответственно; $\Delta(\text{FWHM})\sim 9$ и 7 см⁻¹ для мод 616 и 1060 см⁻¹, соответственно). Следовательно, наблюдаемый термоиндуцированный сдвиг высокоэнергетических колебаний v_3 и v_4 симметрии E_{2g} полностью связан с термическим расширением объема. Отметим, что для мод v_3 и v_4 относительный вклад расширения объема в ангармонизм (параметр η) попарно примерно одинаков для низкоэнергетических и для высокоэнергетических компонент давидовского

расщепления независимо от их симметрии: $\eta(1A_g) \approx \eta(1E_{2g})$, $\eta(2A_g) \approx \eta(2E_{2g})$ (Pankrushina et al., 2022a).

Поскольку наиболее сильно взаимодействующие ангармоничные моды, как правило, ответственны за реакцию структуры на внешние воздействия, и соответствующие атомные движения вызывают структурные перестройки при ударных, радиационных нагрузках, метаморфизме, фазовые переходы при высоких температурах и давлениях, то можно полагать, что во фторапатите к таковым относятся, в первую очередь, симметричные валентные колебания ν_1 симметрии A_g (964.3 см^{-1}) и E_{2g} (964.8 см^{-1}). Кроме того, вероятно, что в структурных преобразованиях принимают участие моды асимметричных валентных ν_3 колебаний симметрии A_g (1051.7 см^{-1}) и E_{2g} (1033.4 см^{-1}), симметричных деформационных ν_2 колебаний симметрии E_{2g} (446.4 см^{-1}) и низкоэнергетической компоненты асимметричных деформационных ν_4 колебаний симметрии A_g (590.2 см^{-1}).

С учетом геометрической интерпретации (Devarajan et al., 1981) этих колебаний можно заключить, что симметричные растягивающие атомные движения связей P-O1,O2,O3,O3 в направлениях осей a , b , c приводят к структурным перестройкам. Предполагается, что движения в этом направлении возвращают атомы кислорода в тетраэдре PO_4 в более симметричные позиции. Особенности химических связей P-O1,2,3 и неэквивалентность окружения кислородных атомов O1,2,3, в частности, отличие заселенности перекрывания P-O3, по-видимому являются причинами этого (Щапова и др, 2020).

Ввиду отсутствия литературных данных о зависимости рамановского спектра хлорапатита от давления полный анализ ангармонизма колебаний PO_4 -тетраэдра провести не представляется возможным. Однако, учитывая геометрию эксперимента, можно сделать ряд выводов о температурном поведении мод A_g симметрии хлорапатита. В частности, значения χ_{ir} для $\nu_1 - \nu_4$ колебаний близки для фтор- и хлорапатита, что свидетельствует об близких состояниях PO_4 тетраэдров. Это вызвано тем, что сорт галогена в апатите не оказывает значительного влияния на объемную сжимаемость, а коэффициенты объемного теплового расширения кальциевых апатитов практически не зависят от соотношения F/Cl (Brunet et al., 1999; Trombe 1973). Соответственно, для семейства апатита с общей формулой $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$ где $X=F$, Cl природа иона X не оказывает значимого влияния на общий ангармонизм системы (Pankrushina et al., 2022a).

4.5. Локальная структура PO_4 -тетраэдров по данным терморамановских исследований

Изменение давидовского расщепления. С ростом температуры величина давидовского расщепления мод ν_3 и ν_4 линейно уменьшается (рисунок 4.2.6а). Скорость уменьшения

расщепления одинакова для мод одинаковой симметрии – для $\nu_3(A_g)$ и $\nu_4(A_g)$ и для $\nu_3(E_{2g})$ и $\nu_4(E_{2g})$. Скорость уменьшения расщепления мод E_{2g} превышает таковую для мод A_g .

Согласно (Kravitz, 1968), давыдовское расщепление определяется как диполь-дипольными взаимодействиями PO_4 -групп, так и недипольными эффектами изменения структуры их ближайшего окружения. Как показано в (Devarajan, Klee, 1981), величина расщепления во внутренних колебаниях зависит больше всего от электронной поляризуемости кислородных атомов. В (Williams, Knittle, 1996) обнаружено уменьшение давыдовского расщепления с ростом давления, которое не удастся описать только исходя из диполь-дипольного взаимодействия. Авторы предположили, что доминирующую роль в расщеплении играют недипольные эффекты, в частности, увеличение симметрии позиции фосфат-иона с ростом давления модулирует взаимодействие PO_4 -групп и приводит к наблюдаемому аномальному снижению расщепления с ростом давления. По литературным данным (Comodi et al., 20016) на основе сопоставления Р-зависимых данных рамановской спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей показано, что расщепление изменяется именно за счет конфигурации окружения, а не за счет уменьшения искажения PO_4 -тетраэдра, поскольку сжимаемость Ca полиэдров превосходит таковую для PO_4 -тетраэдров более чем в три раза (Pankrushina et al., 2022a).

Наблюдаемое уменьшение расщеплений с температурой очевидно можно связать с такими эффектами, как рост внутритетраэдрических межатомных расстояний и направлений Р-О связей, изменение поляризуемости кислородных атомов при изменении электронного строения тетраэдров, рост симметрии позиции тетраэдра. Линейный характер уменьшения расщеплений и равенство скоростей для мод одинаковой симметрии определенно указывает на связь этих процессов с термическим расширением, примерно постоянным при данных температурах и обладающим анизотропией (Comodi et al., 20016).

Согласно общим представлениям повышение температуры кристаллов, заключающееся в возрастании теплового движения атомов и молекул (колебания, вращения), вызывает цепочку преобразований, тенденцией которых является повышение симметрии: повышении вибрационной симметрии атомов и молекул $\rightarrow$ деформация–перестройка структуры в направлении повышения ее симметрии $\rightarrow$ превращение в более симметричную высокотемпературную модификацию (Бубнова, 2008). Можно сделать вывод, что при повышении температуры PO_4 -тетраэдр стремится перестроить структуру в направлении повышения симметрии до Cd , последнее приводит к уменьшению количества колебаний (Pankrushina et al., 2022a).

Изменение поляризации с температурой. Согласно общим представлениям, поляризованные спектры поддерживают постоянную связь между интенсивностью какой-либо моды и ориентацией соответствующей химической связи в кристалле (Колесов 2009). Соответствующие модам с симметрией E_{1g} и E_{2g} , химические связи P-O1 и P-O2, направлены вдоль эквивалентных для кристалла фторапатита осей a и b , соответственно моды с симметрией A_g характеризуют колебания связи P-O3, направленной вдоль оси c . Относительная интенсивность колебаний PO_4 -тетраэдров изменяется с ростом температуры в поляризованных спектрах, полученных в геометрии эксперимента $y(xz)y$ и $z(xy)z$ (что соответствует симметрии E_{1g} и E_{2g} соответственно) и остаётся неизменной в спектрах, полученных в геометрии $y(zz)y$ (A_g) (рисунок 4.2.6б).

В частности, поляризация значительно изменяется для моды $\nu_1(E_{2g})$ в области $\sim 961 \text{ см}^{-1}$, в то время как поляризация мод A_g остается в целом неизменной (рисунок 4.2.6б). Таким образом полученные высокотемпературные данные для мод симметрии E_{1g} , E_{2g} и A_g свидетельствуют о том, что химические связи P-O3 в PO_4 -тетраэдрах, соответствующие модам с симметрией A_g , менее подвижны и подвергаются меньшим деформациям в силу большей жесткости вдоль направления c . Этот вывод, в целом согласуется с монокристалльной рентгеновской дифракцией для фторапатита (Comodi, 20016), где показано, что при повышении давления от 0.0001 ГПа до 6.89 ГПа параметр a меняется на 2.26 % (от 9.375(2) до 9.163(4) Å), в то время как c – только на 1.59 % (от 6.887(1) до 6.777(3) Å), т.е. направление c характеризуется, как менее подвижное. Ввиду уменьшения поляризации моды $\nu_1(E_{2g})$ в области $\sim 964 \text{ см}^{-1}$ при повышении температуры можно предположить, PO_4 -тетраэдр слегка поворачивается вокруг оси c при повышении температуры образца (Pankrushina et al., 2022a).

Выводы

Использовалась *in situ* высокотемпературная поляризованная рамановская спектроскопия для анализа колебаний тетраэдра PO_4 в диапазоне температур 80 – 870 К в монокристалле природного фторапатита Durango. Полученные новые данные дополняют такие работы как (Хуе et al., 2018; Comodi et al., 2001a, б).

Наряду с известной в апатите зависимостью реакции мод на изменение объема от их типа (валентные-деформационные, симметричные-асимметричные), используя поляризованное излучение установлена зависимость реакции мод $\nu_1 - \nu_4$ на изменение температуры от их симметрии и давидовского расщепления. Спектры корректировались на утечку поляризации.

Для мод ν_1 симметричных валентных колебаний тетраэдров найден максимальный вклад фононного взаимодействия в ангармонизм колебаний с относительной долей вклада термического расширения $\eta \approx 2.7$ (A_g) и $\eta \approx 2.5$ (E_{2g}); при этом наибольший решеточный

ангармонизм демонстрируют моды A_g . В этой связи следует предположить, что именно эти моды ответственны за реакцию структуры на внешние воздействия, и соответствующие атомные движения вызывают структурные перестройки при ударных, радиационных нагрузках, метаморфизме, фазовые переходы при высоких температурах и давлениях. Особенности химических связей P-O_{1,2,3} и неэквивалентность окружения кислородных атомов O_{1,2,3}, в частности, отличие заселенности перекрывания P-O₃, по-видимому являются причинами этого. Предполагается, что движения в этом направлении приводят к перестройке структуры тетраэдра PO₄ в направлении повышения симметрии до Cd при повышении температуры. Последнее приводит к уменьшению количества колебаний, что подтверждается постепенным вырождением компонент ν_3 и ν_4 давыдовского расщепления.

Сравнивая результаты хлор- и фторапатита, следует отметить, что в целом значения их γ_{ir} изобарического параметра Грюнайзена близки для всех типов колебаний и следует предположить, что для семейства апатита с общей формулой Ca₁₀(PO₄)₆X₂ (где X=F, Cl) природа иона X не оказывает значимого влияния на общий ангармонизм системы.

Результаты исследования представляют интерес для характеристики структурно-химических параметров PO₄ тетраэдров в апатитах (структурные искажения, ионность и ковалентность химической связи) при воздействии внешних факторов, таких как температура, давление, химический состав. Полученные результаты будут полезны для применения апатита в качестве петрогенетического индикатора геологических процессов (Pankrushina et al., 2022a).

Таблица 4.2.2. Значения максимумов мод (наши данные) и производных зависимостей $\nu(P,T)$ по давлению $\left(\frac{\partial \nu_i}{\partial P}\right)_T$ (данные (Comodi et al., 2001б)) и температуре $\left(\frac{\partial \nu_i(T)}{\partial T}\right)_P$ (наши данные); спектры возбуждались в трех направлениях поляризации $y(zz)y$, $y(xz)y$ и $z(xy)z$; изотермический модовый параметр Грюнайзена γ_{iT} (данные (Comodi et al., 2001б)) и вклады термического расширения $\frac{\beta}{\chi} \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial P}\right)_T$ и взаимодействия фононов $\left(\frac{\partial \nu_i(T)}{\partial T}\right)_V$ в ангармонизм колебаний PO_4 -тетраэдров при $T=293$ К. η – доля вклада термического расширения.

Колебание	Porto notation	ν , см ⁻¹ и симметрия***	γ_{iT}^*	γ_{iP}^{***}	γ_{iV}^{****}	$\left(\frac{\partial \nu_i(T)}{\partial T}\right)_P$ см ⁻¹ К ⁻¹	$-\frac{\beta}{\chi}\left(\frac{\partial \nu_i}{\partial P}\right)_T^{**}$ см ⁻¹ К ⁻¹	$\left(\frac{\partial \nu_i(T)}{\partial T}\right)_V^*$ см ⁻¹ К ⁻¹	$\eta^\#$
Durango, Ca ₅ (PO ₄) ₃ F									
$\nu_1(PO_4)$	y(zz)y	964.3(0) (A _g)	0.428	0.17(0)	-0.28(0)	-0.0052(0)	-0.0142	0.0090(0)	2.73(0)
	y(xz)y	963.9 (A _g +E _{2g})		-	-	-	-	-	-
	z(xy)z	964.8(1) (E _{2g})		0.18(0)	-0.27(0)	-0.0058(0)	-0.0142	0.0084(0)	2.45(0)
$\nu_2(PO_4)$	y(zz)y	451.3(3) (A _g)	-	0.3(1)	-	-0.004(2)	-	-	-
	y(xz)y	429.9(1) (E _{1g})	0.521	0.32(1)	-0.34(1)	-0.0045(1)	-0.0093	0.0048(1)	2.06(4)
	z(xy)z	446.4(1) (E _{2g})	0.800	0.24(1)	-0.46(1)	-0.0034(1)	-0.0102	0.0068(1)	2.97(8)
$\nu_3(PO_4)$	y(zz)y	1051.7(3) (A _g)	0.456	0.31(2)	-0.17(2)	-0.0107(5)	-0.0164	0.0058(5)	1.5(1)
		1080.1(3) (A _g)	0.437	0.35(4)	-0.11(4)	-0.012(1)	-0.0160	0.004(1)	1.3(2)
	y(xz)y	1041.7(1) (E _{1g})	-	0.40(8)		-0.013(1)	-	-	-
	z(xy)z	1033.4(1) (E _{2g})	0.474	0.30(1)	-0.20(1)	-0.0102(3)	-0.0169	0.0067(3)	1.66(4)
		1060.3(1) (E _{2g})	0.437	0.50(2)	0.07(2)	-0.0172(7)	-0.0159	-0.0014(7)	0.92(4)
$\nu_4(PO_4)$	y(zz)y	590.2(3) (A _g)	0.409	0.08(2)	-0.35(2)	-0.001(1)	-0.008	0.007(1)	6(2)
	y(zz)y	606.6(3) (A _g)	0.335	0.29(9)	-0.06(9)	-0.006(2)	-0.0070	0.001(2)	1.4(3)
	y(xz)y	590.6(1) (E _{1g})	-	0.20(4)	-	-0.00358(3)	-	-	-
	z(xy)z	580.8(1) (E _{2g})	0.232	0.02(1)	-0.22(1)	-0.0005(2)	-0.004	0.0042(2)	10(4)
	z(xy)z	616.4(1) (E _{2g})	0.372	0.36(2)	+0.01(2)	-0.0072(4)	-0.0070	-0.0002(4)	0.97(6)
Ap-Cl, Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl									
$\nu_1(PO_4)$	Случай- ная	961.9(0) (A _g +E _{2g})	-	0.17(2)	-	-0.0053(5)			
$\nu_2(PO_4)$		429.2(1) (E _{1g})		0.39 (4)	-	-0.0055(7)			
$\nu_3(PO_4)$		1047.1(2) (A _g)		0.21(2)	-	-0.0072(7)			
		1077.0(1) (A _g)		0.6(1)	-	-0.020(4)			
$\nu_4(PO_4)$		589.4(1) (A _g) 607.9(1) (A _g)		0.19(8) 0.29(3)	-	-0.004(2) -0.0058(7)			

Примечания.

*по (Comodi et al., 2001б); **для расчета использованы значения $\chi=1/K_0=1.02 \cdot 10^{-2}$ ГПа⁻¹, $K_0=97.9$ ГПа (Binvignat et al., 2018); $\beta=2.83 \cdot 10^{-5}+1.47 \cdot 10^{-8}T$ К⁻¹(Becker et al., 2016). *** по данным (O'shea et al., 1974; Williams, Knittle, 1996; Leroy et al., 2000);

**** по данным (Щапова и др., 2020); прочерк - данные не определены.

***Расчет по формуле $\chi_{iP} = -1/(\beta \nu) \cdot (d\nu/dT)_P$ по данным T-зависимых поляризованных спектров фторапатита; для КТР при 300 К принято значение $\beta=3.271K^{-1}$ в соответствии с (Becker et al., 2016)

****Расчет по формуле $\chi_{iV} = -1/(\beta \nu) \cdot (d\nu/dT)_V$ по данным T-зависимых поляризованных спектров фторапатита; для КТР при 300К принято значение $\beta=3.271K^{-1}$ в соответствии с (Becker et al., 2016)

$$\eta^\# = \frac{\frac{\beta}{\chi} \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial \nu_i(T)}{\partial T}\right)_P}$$

Глава 5. Шеелитоподобные сложные оксиды $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$,

$\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$: влияние замещений Bi, V на структуру и свойства

В главе 5¹³ рассмотрены вопросы влияния замещений Bi, V на структуру и свойства шеелитоподобных сложных оксидов $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$, перспективных материалов для очистки воды, для использования в качестве пигментов и ионного проводника.

5.1. Образцы и методики установления их соответствия химическому и фазовому составу

Семейство с общей формулой $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, ($0.025 < x < 0.275$) синтезировано по стандартной керамической (твердофазной) технологии из исходных оксидов или карбонатов металлов: SrCO_3 (99.0%, Reakhim), Bi_2O_3 (99.9%, Merck) и MoO_3 (99.5%, Reakhim). Семейство с общей формулой $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$, (область гомогенности $x \leq 0.45$ при $y=0$, $y < 0.05$ при $x=0$) синтезировано традиционным твердофазным методом из SrCO_3 (99.0%, Reakhim), Bi_2O_3 (99.9%, Merck) MoO_3 (99.5%, Reakhim), V_2O_5 (99.5%, Reakhim) .

Стехиометрические количества высушенных исходных соединений были взвешены и измельчены в агатовой ступке с использованием этанола в качестве диспергатора. После сушки порошки гранулировали и нагревали поэтапно при 770, 820, 870, 920 и 970 К в течение 8 ч на каждом этапе, с повторным измельчением и повторным гранулированием. Плотность однородных порошков (ρ_{exp}) определяли с помощью 2 мл пикнометров с дистиллированной водой в качестве вытесняющей жидкости.

Данные рентгеновской порошковой дифракции были получены на дифрактометре Bruker Advance D8 с детектором VANTEC1 (Ni фильтрованное $\text{Cu-K}\alpha$ излучение, θ/θ геометрия). Данные собирались в диапазоне 2θ от 6 до 120° , с шагом 0.02103° с эффективным временем сканирования 200 с на шаг. Данные порошковой нейтронной дифракции для $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$ ($x = 0.20$) были получены при комнатной температуре на дифрактометре POLARIS в Лаборатории Резерфорда-Эпплтона, Великобритания. Измерения проводились на порошковых пробах, которые помещались в цилиндрическую тонкостенную банку из ванадия (диаметром ~ 11 мм). Был получен набор данных, соответствующий общему току протонного пучка 1080 мкА·ч. Уточнение кристаллической структуры проводилось методом Ритвельда в программе Diffra^{Plus} TOPAS Bruker с использованием рентгеновских данных, а уточнение кристаллической структуры $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$ выполнено комбинируя полученные рентгеновские и нейтронные

¹³ Глава подготовлена по материалам статьи Mikhaylovskaya Z.A., Pankrushina E.A., Komleva E.V., Ushakov A.V., Streltsov S.V., Abrahams I., Petrova S.A. Effect of Bi substitution on the cationic vacancy ordering in SrMoO_4 -based complex oxides: structure and properties // Materials Science & Engineering B. 2022. В печати

данные с использованием программного комплекса GSAS (Larson, Von Dreele 2004). Исходная модель для составов в диапазоне $0.025 \leq x \leq 0.15$ была основана на структуре $\text{Sr}_{0.88}\text{Bi}_{0.08}\text{MoO}_4$ (Pang et al., 2011), кристаллизующейся в пространственной группе $I4_1/a$, а для составов $x > 0.15$ – упорядоченная модель, основанная на структуре $\text{Ca}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\Phi_{0.2}\text{MoO}_4$ (Mikhaylovskaya et al., 2020). Bi первоначально был распределен в модели случайным образом по позициям $16f$ и $4b$, а уточнение заселенности позиций показало преимущественную локализацию в позициях $16f$. Что и было зафиксировано в финальном уточнении.

Спектры в видимом и УФ диапазонах были получены в диапазоне 350 – 1100 нм с использованием спектрофотометра Thermo Scientific Evolution 300, оснащенного интегрирующей сферой. Величина запрещенной зоны для прямых межполосных переходов были рассчитаны с помощью линейной аппроксимации функции Кубелки-Мунка (Kubelka 1931).

Первопринципные расчеты электронной структуры системы $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ выполнены с использованием пакета программ VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) (Kresse, Hafner 1993). Для расчетов зонной структуры использовались ячейки SrMoO_4 , $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$, содержащие 10 формульных единиц (ф.е.) и $\text{Sr}_{0.625}\text{Bi}_{0.25}\text{MoO}_4$, содержащие 8 ф.е. Для построения базисных волновых функций использован метод проекторов (PAW) (Kresse, Joubert 1999) с обменнокорреляционным функционалом Пердью-Бурке-Эрзенхофа (PerdewBurke Ernzerhof, PBE) (Perdew et al., 1996) в приближении обобщенного градиента электронной плотности (GGA). Пороговое значение энергии отсечки для этих потенциалов было выбрано равным $E_{\text{cutoff}} = 500$ Ридбергов. Интегрирование в ходе итеративного согласования проводилось по равномерно распределенной сетке из $2 \times 6 \times 6$ k-точек для SrMoO_4 и на сетке $6 \times 6 \times 6$ для всех остальных рассматриваемых структур по всей зоне Бриллюэна. Для корректной оценки запрещенной энергетической щели в чистом SrMoO_4 на узлах Mo были учтены параметр одноузельного кулоновского отталкивания $U = 6.5$ эВ и внутриатомный параметр Хунда $J_H = 0.7$ эВ. Впоследствии данные параметры применялись для остальных производных структур с вакансиями и допированных Bi. Цикл самосогласованных расчетов останавливался, когда разница между двумя электронными степенями становилась меньше 10^{-6} эВ. Все новые рассматриваемые структуры сначала оптимизировались. Релаксация атомной структуры проводилась до тех пор, пока максимальное значение межатомных сил не становилось меньше 10^{-5} эВ. Фононные спектры рассчитаны в центре зоны Бриллюэна (Γ) в приближении обобщенного градиента электронной плотности (GGA), чего достаточно для качественного описания экспериментальных результатов. Использовалась элементарная ячейка SrMoO_4 , содержащая 2 формульные единицы (Pang et al., 2011), а в позиции катионов $4b$ и $16f$ были помещены либо ионы Bi^{3+} , либо вакансии Φ . При этом количество электронов оставалось таким

же, что и в случае Sr. Были получены виртуальные кристаллы $\text{Bi}^{2+}[\text{MoO}_4]$ и $\Phi^{2+}[\text{MoO}_4]$. Атомные позиции обеих новых структур были сначала оптимизированы, а затем рассчитаны их фононные спектры.

Первопринципные расчеты зонной структуры семейства $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ выполнены для четырех виртуальных кристаллов SrMoO_4 , $\text{Sr}_8\text{Mo}_7\text{VO}_{32}$, $\text{Sr}_6\text{BiMo}_7\text{VO}_{32}$, $\text{Sr}_6\text{BiMo}_8\text{O}_{32}$. Для построения базисных волновых функций использован метод проекторов (PAW) (Kresse and Joubert 1999) с обменно-корреляционным функционалом Пердью-Бурке-Эрзенхофа (Perdew-Burke Ernzerhof, PBE) (Perdew et al., 1996) в приближении обобщенного градиента электронной плотности (GGA). Пороговое значение энергии отсечки для этих потенциалов было выбрано равным $E_{\text{cutoff}} = 500$ Ридбергов. Интегрирование в ходе итеративного согласования проводилось по равномерно распределенной сетке из $3 \times 3 \times 3$ k-точек по всей зоне Бриллюэна.

5.2. Особенности структуры

На рисунке 5.2.1 показаны рентгеновские дифракционные картины избранных составов системы $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$. В диапазоне составов $0 < x < 0.125$ дифракционные картины указывают на тетрагональную модель шеелита с пространственной группой $I41/a$, без дополнительных рефлексов. При более высоких уровнях замещения ($0.15 \leq x \leq 0.225$) на рентгеновских дифракционных картинах появляются дополнительные рефлексы. Рефлексы на дифракционных картинах связаны со сверхструктурным упорядочением тетрагонального шеелита, как и в кальциевом аналоге $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ (Mikhaylovskaya et al., 2020), и могут быть успешно описаны с помощью тетрагональной сверхъячейки размеров $a_{\text{sup}} = \sqrt{5}a_{\text{sub}}$, $c_{\text{sup}} = c_{\text{sub}}$ (где sup и sub обозначают сверхъячейку и подъячейку, соответственно) в той же пространственной группе $I41/a$. Кристаллические и уточненные параметры, полученные в результате комбинированного уточнения нейтронных и рентгеновских данных для состава $x = 0.20$, приведены в таблице 5.2.1. Окончательные уточненные структурные параметры и приведены в таблице 5.2.2. Первоначально предполагалось, что висмутовые, стронциевые и катионные вакансии случайным образом распределены по двум A-позициям $4b$ и $16f$. Свободное уточнение вакансий показало, что позиция $4b$ полностью занята висмутом, а позиция $16f$ частично занята как Sr^{2+} , так и Bi^{3+} . Общее упорядочение атомов висмута показано на рисунке 5.2.2a.

Таблица 5.2.1. Кристаллографические, уточненные данные для $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{F}_{0.2}\text{MoO}_4$ ($x = 0.20$) (в скобках – расчетные стандартные отклонения).

Химическая формула	$\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$
Молекулярная масса	278.57 г моль ⁻¹
Сингония	Тетрагональная
Пространственная группа	$I 41/a$
Размеры элементарной ячейки	$a = 11.9361(5) \text{ \AA}$ $c = 11.9355(1) \text{ \AA}$
Объем элементарной ячейки	1700.47(4) $\text{\AA}^3$
Количество формульных единиц (Z)	20
Плотность (диффракционная)	5.441 г·см ⁻³
R-факторы <i>Нейт. (обратное рассеяние):</i> $R_{\text{wp}} = 0.0462$, $R_p = 0.0396$, $R_{\text{ex}} = 0.0070$, $R_B = 0.0815$	
<i>Нейт. 90°:</i> $R_{\text{wp}} = 0.0371$, $R_p = 0.0367$, $R_{\text{ex}} = 0.0450$, $R_B = 0.0632$	
<i>Рентген:</i> $R_{\text{wp}} = 0.0829$, $R_p = 0.1126$, $R_{\text{ex}} = 0.00596$ $R_B = 0.1301$	
Итоговые значения: $R_{\text{wp}} = 0.0412$, $R_p = 0.0774$, $\chi^2 = 25.7$	
Количество переменных	132
Количество используемых точек профиля	3789 (нейт., обратное рассеяние) 2034 (нейт. 90°) 5366 (рентген)
Количество отражений	6954 (нейт., обратное рассеяние) 4776 (нейт. 90°) 1310 (рентген)

Таблица 5.2.2. Структурные параметры для $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{F}_{0.2}\text{MoO}_4$ (после окончательного уточнения) (в скобках – расчетные стандартные отклонения).

Атом	Позиция	x	y	z	Заселенность	Тепловой фактор U_{iso} ($\text{\AA}^2$)
Sr/Bi1	16f	0.4010(3)	-0.0480(3)	0.3736(3)	0.50/0.25	0.0259(4)
Bi2	4b	0	1/4	5/8	1.0	0.0136(6)
Mo1	4a	1/2	1/4	3/8	1.0	0.065(2)
Mo2	16f	0.3012(2)	0.1574(2)	0.6177(2)	1.0	0.0106(3)
O1	16f	0.1883(3)	0.1636(3)	0.6983(3)	1.0	0.0264(6)
O2	16f	0.2908(2)	0.0322(2)	0.5439(2)	1.0	0.0145(4)
O3	16f	0.0948(2)	0.1831(2)	0.4593(2)	1.0	0.0210(6)
O4	16f	0.3232(3)	0.2678(3)	0.5242(3)	1.0	0.0455(10)
O5	16f	0.4863(2)	0.1175(2)	0.4458(2)	1.0	0.0140(4)

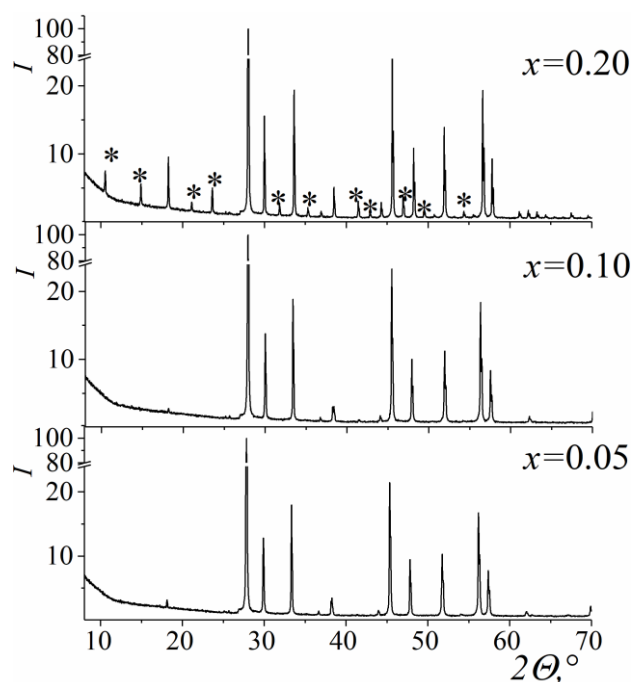


Рисунок 5.2.1. Дифрактограммы избранных составов в ряду твердых растворов $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ ($x=0.05, 0.10$ и 0.20). Звездочки – рефлексы сверхячейки.

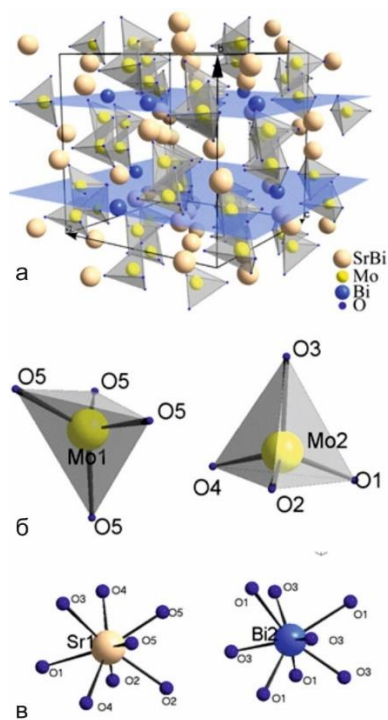


Рисунок 5.2.2. Модель структуры $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\Phi_{0.2}\text{MoO}_4$ с выделенными синим плоскостями, содержащими позиции $4b$, на которых локализован Bi (a); координационные полиэдры Mo, Sr и Bi (б – в). Позиции $16f$ – общие для Sr и Bi.

Как и в случае $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ (Mikhaylovskaya et al., 2020), $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\Phi_{0.2}\text{MoO}_4$ демонстрирует искаженное координационное окружение для катионов в позиции A (рисунок

5.2.2в). Оба тетраэдра MoO_4 искажены (рисунок 5.2.2б). Mo1 имеет четыре связи Mo1-O равной длины 1.800 Å, что несколько меньше, чем наблюдается для SrMoO_4 (1.876 Å (Errandonea et al., 2008)), но при этом угловое искажение более значительно (O-Mo-O от 102.73° до 124.02°). Mo2 имеет три короткие связи Mo2-O (от 1.657 до 1.747 Å) и одну длинную (1.918 Å). Bi2 имеет четыре короткие (2.414 Å) связи Bi2-O и четыре более длинных 2.623 Å, что отражает эффект отталкивания от неподелённой электронной пары $\text{Bi } 6s^2$, оставляя Bi в четырехпирамидальной геометрии, характерной для многих оксидов висмута. На участке Bi/Sr1 наблюдается большой диапазон расстояний между связями: три относительно короткие связи (от 2.385 до 2.557 Å) и пять более длинных (от 2.604 до 2.772 Å), что отражает не только стереохимическую активность неподеленной электронной пары $\text{Bi } 6s^2$, но и наличие катионных вакансий. Смешанная природа позиции Bi/Sr1 отражается в большем среднем расстоянии M-O 2.589 Å по сравнению с расстоянием для позиций Bi2 2.518 Å, что согласуется с большим ионным радиусом Sr^{2+} и большим беспорядком в данной позиции.

При высоких концентрациях висмута ($x > 0.225$) наблюдаются рефлексы, относящиеся к $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, что указывает на то, что предел твердого раствора лежит ниже этого состава. Зависимость параметров элементарной ячейки от состава показана в таблице 5.2.3. Наблюдается общее снижение параметров элементарной ячейки в изученном диапазоне составов, что объясняется замещением Sr^{2+} (ионный радиус 1.26 Å) более малыми катионами Bi^{3+} с ионным радиусом 1.17 Å (Shannon 1976). Наблюдаются два линейных диапазона со «ступенькой» между ними при $x = 0.125$, соответствующие дефектной шеелитовой ($x \leq 0.125$) и сверхструктурной ($x \geq 0.15$) фазам. Следует отметить, что упорядочение висмута в позиции $4f$ приводит к тому, что *с-параметр* становится практически постоянным. Это, вероятно, вызвано отталкиванием неподеленных электронных пар $6s^2$ висмута и тетраэдров $[\text{MoO}_4]^{2-}$, что исключает дальнейшее сжатие элементарной ячейки в направлении *оси с*. Измеренные плотности находятся в хорошем согласии с теоретическими значениями, рассчитанными по рентгеновским данным (в пределах 2%, таблица 5.2.3), и согласуются с образованием катионных вакансий.

Параметры элементарной ячейки сложных оксидов составов $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$, меняются в согласовании с ионными радиусами допантов и матричных ионов: $r\text{Sr}^{2+}_{\text{VIII}} = 1.26\text{Å}$, $r\text{Bi}^{3+}_{\text{VIII}} = 1.17\text{Å}$, $r\text{Mo}^{6+}_{\text{IV}} = 0.41\text{Å}$, $r\text{V}^{5+}_{\text{IV}} = 0.355\text{Å}$, то есть ион висмута меньше иона стронция, а ионы ванадия меньше иона молибдена.

Для серий $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$, с высокими значениями x так же обнаружена область сверхструктурного упорядочения. Природа сверхструктурного упорядочения была установлена с применением полнопрофильного уточнения структур по данным нейтронной и рентгеновской дифракции, оказалась аналогичной для образцов, замещенных молибдатами стронция. В

частности, наблюдается упорядочение катионных вакансий и ионов висмута $4b$ позиции, в то время как $16f$ позиция остаётся смешанной, в результате происходит увеличение параметров элементарной ячейки: $a'=\sqrt{5}a$, $b'=\sqrt{5}b$.

Таблица 5.2.3. Параметры (a , c) и объем элементарной ячейки (V), объем подъячейки (V')^a, расчетные ($\rho_{\text{расч}}$) и экспериментальные ($\rho_{\text{эксп}}$) значения плотности соединений для системы твердых растворов $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ ($x=0-0.225$).

x	a , Å	c , Å	V и V' , Å ³	$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	$\rho_{\text{эксп}} \pm 0.02$, г/см ³
0	5.396	12.026	350.16	4.69	4.66
0.025	5.392	12.004	349.00	4.78	4.72
0.05	5.386	11.976	347.44	4.88	4.78
0.075	5.382	11.956	346.32	4.97	4.89
0.10	5.373	11.928	344.33	5.07	5.00
0.125	5.368	11.916	343.43	5.16	5.09
0.15	11.977	11.915	1710.05/342.00	5.26	5.18
0.175	11.960	11.914	1705.91/341.18	5.35	5.26
0.20	11.938	11.910	1700.50/340.09	5.45	5.36
0.225	11.922	11.903	1691.82/338.36	5.55	5.47

Примечание. ^a $V' = V/5$ для $0.15 < x < 0.225$

Координационная гибкость подрешетки молибдена обеспечивает возможность упорядочения висмута в $4b$ позиции, т.к. асимметричная неподленная электронная пара этого иона приводит к смещению электронных плотностей. Вероятно, наблюдаемые искаженные полиэдры молибдена есть отражение некоторого числа ионов, находящихся в октаэдрической координации. Потому в случае ионов, зачастую проявляющих смешанную 4+6 координацию (ванадий, молибден) наблюдаются широкие области твердых растворов со сверхструктурным упорядочением.

5.3. Рамановская спектроскопия

Рамановские спектры избранных составов в системе $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ показаны на рисунке 5.2.3. Решеточные колебания в соединениях шеелита включают внутренние моды, соответствующие колебаниям связей тетраэдров $[\text{MoO}_4]^{2-}$, и внешние моды, отнесенные к колебаниям решетки. В результате эффектов кристаллического поля и расщепления Давыдова число колебательных мод отличается от числа колебаний $[\text{MoO}_4]^{2-}$, соответствующих T_d -симметрии в свободном пространстве. Последнее происходит из-за снятия вырождения по причине уменьшения симметрии тетраэдра MoO_4 . Теоретико-групповой анализ предсказывает, что в случае тетрагональных соединений со структурой шеелита с пространственной группой $I41/a$ возможны 26 мод (Vali, 2011; Ramarao et al., 2014; Porto et al., 1967): $\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g +$

$5A_u + 3B_u + 5E_u$, из которых колебания A_g , B_g и E_g являются раман-активными, а колебания A_u , B_u и E_u – ИК-активными. В настоящем исследовании для конечного члена $SrMoO_4$ наблюдается 13 колебательных мод, что хорошо согласуется с предыдущими экспериментальными и расчетными результатами для этого состава (Vali, 2011; Ramarao et al., 2014; Porto et al., 1967). Согласно предыдущим исследованиям систем на основе $SrMoO_4$, низкочастотные моды соответствуют внешним колебаниям связей O-Mo-O и O-Sr-O (Ramarao et al., 2014; Porto et al., 1967; Hardcastle, Wachs, 1995). Моды на средних и высоких частотах связаны с внутренними колебаниями. Изгибные колебания Mo-O расположены на средних частотах, а моды соответствующие растяжениям связи Mo-O сконцентрированы на высоких частотах (Ramarao et al., 2014; Porto, Scott 1967; Hardcastle, Wachs, 1995; Guo et al., 2014).

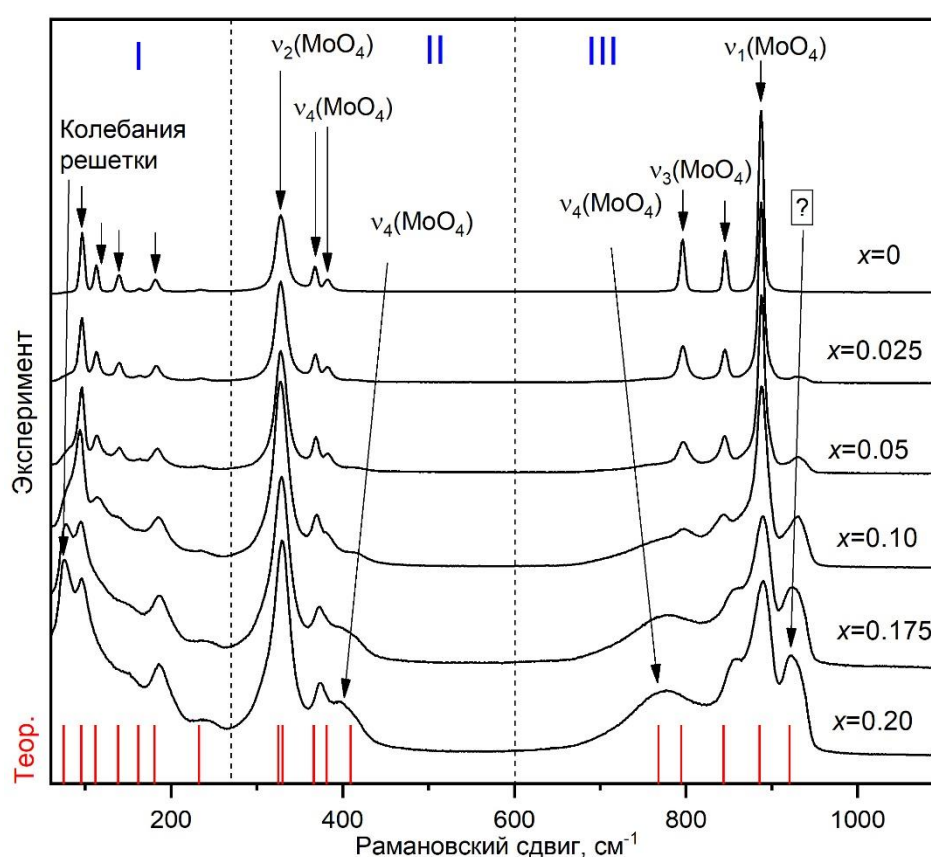


Рисунок 5.2.3. Рамановские спектры избранных составов в ряду твердых растворов $Sr_{1-3x}Bi_{2x}F_xMoO_4$. Пунктиром выделены спектральные диапазоны, для которых рассчитывался параметр $\Delta\sigma_{\text{огг}}$ (I – III)

Включение висмута и катионных вакансий в $SrMoO_4$ в твердый раствор $Sr_{1-3x}Bi_{2x}F_xMoO_4$ приводит к уширению мод в рамановском спектре и появлению дополнительных мод, а именно: при порядка $80\text{--}87\text{ см}^{-1}$, $406\text{--}412\text{ см}^{-1}$, $770\text{--}790\text{ см}^{-1}$ и при $925\text{--}932\text{ см}^{-1}$. В (Guo et al., 2014). предположили, что дополнительные моды (при $\sim 770\text{--}780$, $820\text{--}880$ и $910\text{--}930\text{ см}^{-1}$) в рамановском спектре $Sr_{1-3x}Bi_{2x}F_xMoO_4$ указывают на неэквивалентные расстояния Mo-O в искаженных

тетраэдрах MoO_4 (Guo et al., 2014), а слабый широкий пик при $410\text{--}430\text{ см}^{-1}$ был описан как растяжение связи Bi-O . Аналогично, в настоящей работе дополнительные моды около $770\text{--}790\text{ см}^{-1}$ и $925\text{--}932\text{ см}^{-1}$ могут быть связаны с искаженными тетраэдрами MoO_4 . Однако, согласно расчетам, с использованием виртуальных кристаллах BiMoO_4 и FMoO_4 , мода $\sim 80\text{--}87\text{ см}^{-1}$ может быть описана как решеточная, а $\sim 406\text{--}412\text{ см}^{-1}$ – как ν_4 колебания MoO_4 с симметрией B_g (таблица 5.2.4 и 5.2.5). В этом случае $\sim 406\text{--}412\text{ см}^{-1}$ указывает на колебания длинной связи Mo-O , что согласуется с данными кристаллической структуры для состава $x = 0.2$, которая показывает более длинную связь $1.918(3)\text{ Å}$ для Mo2-O3 . Мода около $925\text{--}932\text{ см}^{-1}$ не была обнаружена в наших расчетах из-за ограничений VASP. Мода $\sim 925\text{--}932\text{ см}^{-1}$ отождествлялось с колебаниями короткой связи, однако расчетные модели для всех виртуальных кристаллов показывали только слегка искаженные или симметричные тетраэдры MoO_4 , которые не обладают короткими связями. Такая мода ранее наблюдалась при $\sim 929\text{ см}^{-1}$ для SrMoO_4 при высоком давлении (12 ГПа) (Jayaraman et al., 1995), причем SrMoO_4 находился в искаженной шеелитовой структуре (фазовый переход в фергусонит происходит при $\sim 13.16\text{ ГПа}$), и связана с ν_1 Mo-O симметричными валентными колебаниями. В настоящей работе химическое сжатие элементарной ячейки приводит к аналогичному искажению полиэдров MoO_4 . В результате, мода $\sim 925\text{--}932\text{ см}^{-1}$ может быть приписана колебанию короткой связи Mo-O , как это было предложено в (Guo et al., 2014) в системе $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$.

Таблица 5.2.4 Экспериментально определенные в настоящей работе положения колебательных мод ($\nu_{\text{эксп}}$, см^{-1}) SrBiMoO_4 ($x = 0$) и их положения по данным эксперимента и расчета ($\nu_{\text{эксп}}/\nu_{\text{расч}}$) согласно (Ramarao et al., 2014).

$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{эксп}}/\nu_{\text{расч}}$ (Ramarao et al., 2014)	Симметрия	Колебание
887	887/894	A_g	$\nu_1(\text{MoO}_4)$
845	842/857	B_g	$\nu_3(\text{MoO}_4)$
796	797/817	E_g	$\nu_3(\text{MoO}_4)$
382	381/376	E_g	$\nu_4(\text{MoO}_4)$
367	367/363	B_g	$\nu_4(\text{MoO}_4)$
326,331	327/325,329	A_g, B_g	$\nu_2(\text{MoO}_4)$
234	231/252	E_g	Колебания решетки
181	181/193	A_g	
162	157/171	B_g	
139	137/150	E_g	
112	111/117	E_g	
96	94/92	B_g	

Связь состава с шириной (FWHM) и положением колебательных мод показаны на рисунке 5.2.4а. В работах (Kanamori et al., 1974) и (Basiev et al., 2000) предположили, что увеличение массы катиона приводит к сдвигу решеточных мод в низкочастотную область в кристаллах ABO_4 .

Аналогичные тенденции наблюдались в $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ ($x \leq 0.2$) (Guo et al., 2014). Расчеты для виртуального кристалла BiMoO_4 согласуются с этой тенденцией (моды в диапазоне 82 – 242 см^{-1} в таблице 5.2.5). Однако эта тенденция лишь частично проявляется в экспериментальных данных (рисунок 5.2.3 и 5.2.4а). До $x = 0.15$ моды ~96, 139, 169, 234 см^{-1} действительно смещаются к более низким значениям волновых чисел с увеличением x . Однако мода ~112 см^{-1} практически не смещается при вариациях состава, в то время как мода ~181 см^{-1} смещается наоборот в высокочастотную область в этом диапазоне составов. Моды, соответствующие изгибным колебаниям ν_2 (моды ~331, 326 см^{-1}) практически не меняются при вариациях состава, что согласуется с результатами Басиева и др. (Wang et al., 2017; Kanamori et al., 1974). Изменение положений изгибных мод ν_4 (~367, 382 см^{-1}) происходит в результате искажения тетраэдров MoO_4 . Аналогично, изменения положения мод, соответствующих растяжению связи Mo-O (~796, 845, 887 см^{-1}) также отражают изменения длины связи Mo-O , как описано выше.

Таблица 5.2.5 Экспериментально определенные положения колебательных мод ($\nu_{\text{эксп}}$, см^{-1}) $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$ ($x = 0.20$) и положения фоновых мод ($\nu_{\text{теор}}$) для трех «виртуальных кристаллов» SrMoO_4 , BiMoO_4 и FMoO_4 по данным *ab initio* расчетов

$\nu_{\text{теор}}$			$\nu_{\text{эксп}}$	Колебание, симметрия
SrMoO_4	BiMoO_4	FMoO_4		
			929	$\nu_1(\text{MoO}_4)$, A_g
840	784	505	888	$\nu_1(\text{MoO}_4)$, A_g
823	782		854	$\nu_3(\text{MoO}_4)$, B_g
780			794	$\nu_3(\text{MoO}_4)$, E_g
	757,703		762	$\nu_4(\text{MoO}_4)$, E_g
		428	407	$\nu_4(\text{MoO}_4)$, B_g
365			383	$\nu_4(\text{MoO}_4)$, E_g
352			369	$\nu_4(\text{MoO}_4)$, B_g
321,323	242	301	327	$\nu_2(\text{MoO}_4)$, A_g , B_g
241	227,212	263	228	E_g , колебания решетки
186		197	185	A_g , колебания решетки
165		191	161	B_g , колебания решетки
145		158	136	E_g , колебания решетки
112	99		113	E_g , колебания решетки
93			94	A_g , колебания решетки
	82		80	E_g , колебания решетки

Общие тенденции к увеличению ширин колебательных мод с ростом значения x (рисунок 5.2.4) указывает на изменение длин связей Mo-O . Однако рамановские спектры $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ ($x \geq 0.10$) довольно сложны из-за перекрытия колебательных мод (рисунок 5.2.3). Последнее вносит существенную погрешность в проведение классической процедуры peak fitting. Именно

по этой причине использовался параметр $\Delta\text{сорт}$, в основу расчета которого положена автокорреляционная функция (Salje et.al. 2000). Параметр $\Delta\text{сорт}$ рассчитывался в трех диапазонах спектра ($50\text{--}250\text{ см}^{-1}$, $250\text{--}600\text{ см}^{-1}$ и $600\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, включающие решеточные колебания, $\nu_2 + \nu_4$ и $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$, соответственно). Для всехдиапазонов $\Delta\text{сорт}$ (т.е. значения FWHM) увеличивается вплоть до $x = 0.15$ (рисунок 5.2.4б, в, г). Состав $x = 0.15$ представляет собой "критическую" точку, выше которой $\Delta\text{сорт}$ либо уменьшается, либо изменяется незначительно. Результаты согласуются с наблюдаемым изменением структуры выше $x = 0.15$, которое затрагивает не только подрешетку катиона позиции А, но и тетраэдры MoO_4 .

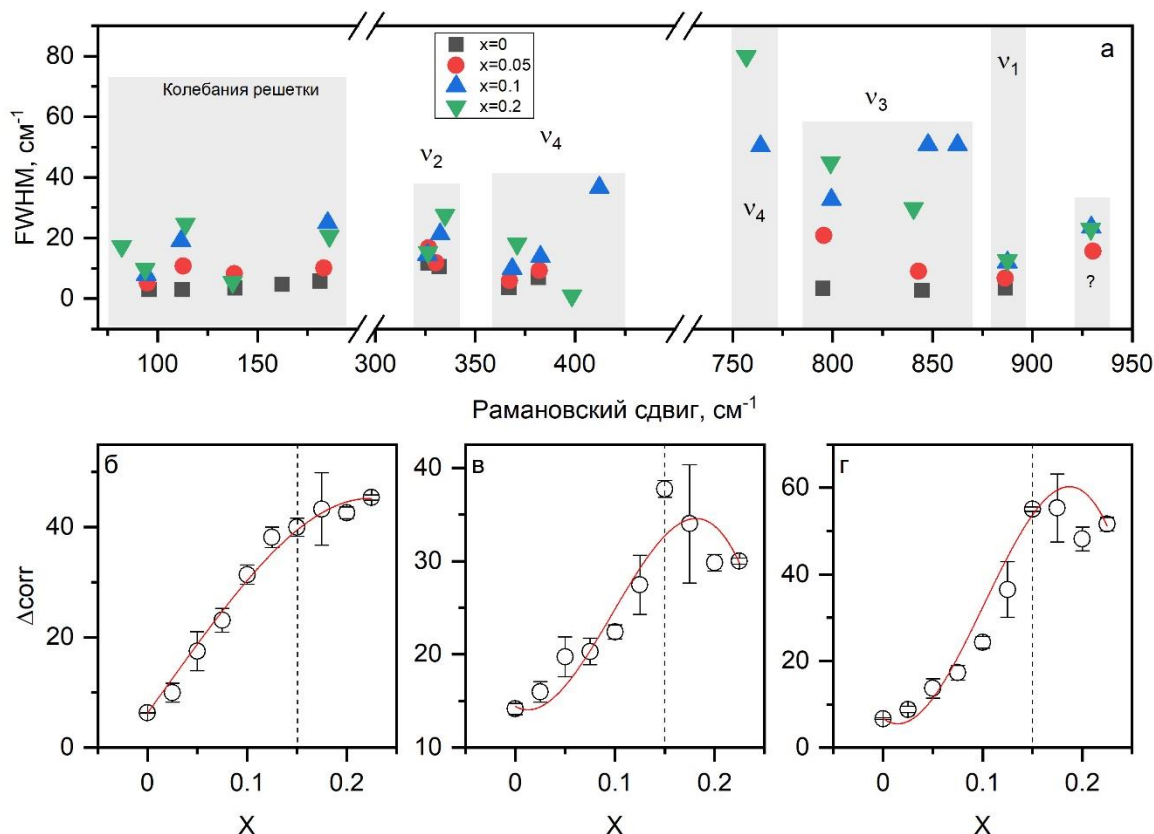


Рисунок 5.2.4. Соотношение ширины FWHM и значения рамановского сдвига колебательных мод (а); зависимость параметра $\Delta\text{сорт}$, рассчитанного для трех спектральных фрагментов спектра (б – $50\text{--}250$; в – $250\text{--}600$; г – $600\text{--}1000\text{ см}^{-1}$), от состава (x) соединений $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{V}_x\text{MoO}_4$. Серые поля – области колебаний одинаковой природы. Аппроксимация полиномом третьей степени показана красным на б – в.

Рамановские спектры системы $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$, представлены на рисунке 5.2.5а. Аналогичным образом одновременное влияние Bi и V в системе $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ на колебания оценивались с помощью параметра $\Delta\text{сорт}$. Параметр рассчитывался в трех спектральных диапазонах: $50\text{--}230$, $230\text{--}600$, $600\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ содержащих колебания решетки, деформационные и валентные колебания соответственно (рисунок 5.2.5б, в, г). Рисунок 5.2.5б,

в, г демонстрирует как ширина мод зависит от концентрации Bi и V. По рисунку 5.2.5б, в, г очевидным является то, что значимый вклад дают ионы Bi в колебания любой природы, однако ионы V не так значимо воздействуют на решетку. Наглядным является сравнение трех составов $\text{Sr}_{0.55}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.70}\text{V}_{0.30}\text{O}_4$, $\text{Sr}_{0.50}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_4$, $\text{Sr}_{0.45}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.90}\text{V}_{0.10}\text{O}_4$, где концентрация Bi постоянна, а V переменна (последние три точки при Bi=0.4 на рисунке 5.2.5б, в, г). Максимально влияния ванадия наблюдается на валентные колебания (рисунок 5.2.5 г). Вероятно, это связано с меньшей жесткостью структуры в данном кристаллографическом направлении.

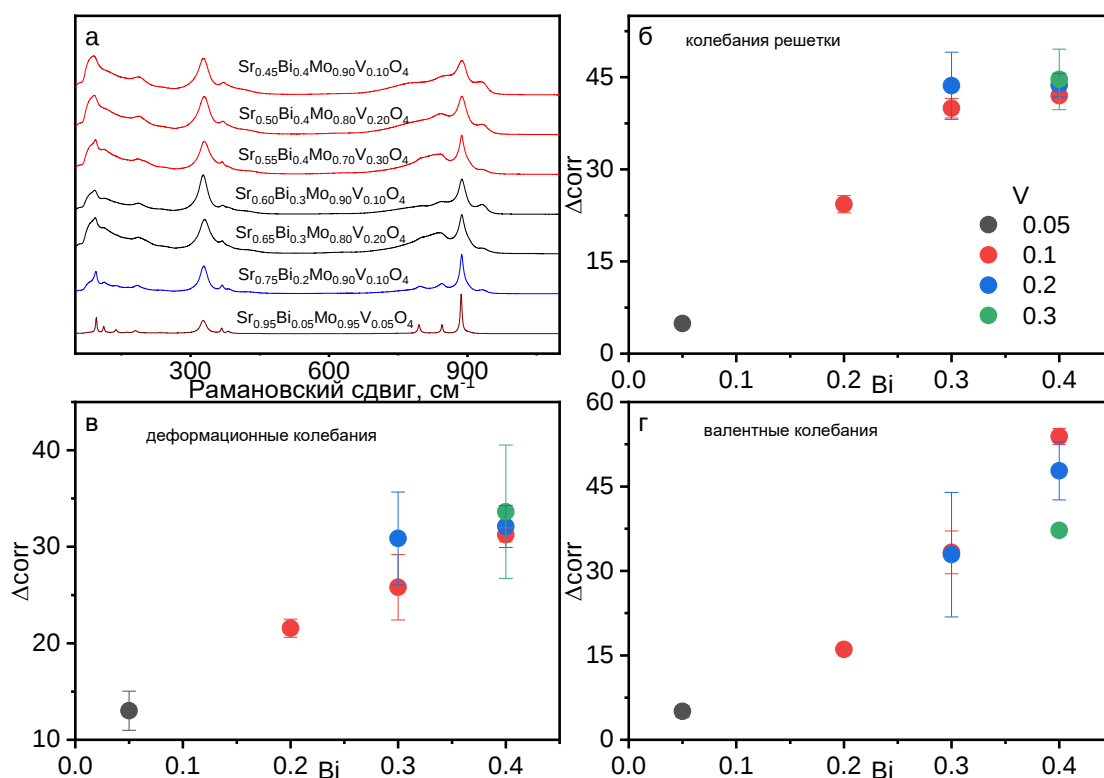


Рисунок 5.2.5. Рамановские спектры избранных составов в системе твердых растворов $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ (а); зависимости параметра Δcorr , рассчитанного для трех фрагментов спектра, включающих колебания решетки (б), деформационные (в) и валентные (г) колебания, от содержания Bi и V в этих соединениях

5.4. Оптические свойства и электронная структура

Оптические спектры диффузного рассеяния избранных составов $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ показаны на рисунке 5.2.6а. Рассеяние в диапазоне ~500 – 1100 нм близко к 100%. Спектр для SrMoO_4 содержит широкую полосу в диапазоне 200–300 нм, которая соответствует электронным переходам внутри тетраэдров MoO_4 (Verma, Sharma 2019). В замещенных образцах эта полоса смещается в длинноволновую область (см. рисунок 5.2.6). Определение ширины запрещенной зоны (E_g) были проведены с использованием теории Кубленка-Мунка и

соотношения Тауца (Kubelka 1931). На рисунке 5.2.6б показаны графики Тауца для избранных составов. Значение E_g может быть получено интерполяцией линейной части графиков. Значения запрещенной зоны уменьшаются с увеличением значения x (рисунок 5.2.7), варьируясь от 4.25 эВ для $x = 0.0$ до 3.33 эВ для $x = 0.20$. Такое уменьшение зазора благоприятно для использования этих материалов в качестве желтых пигментов или фотокатализаторов, как в случае серии $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ (Mikhaylovskaya et al., 2020).

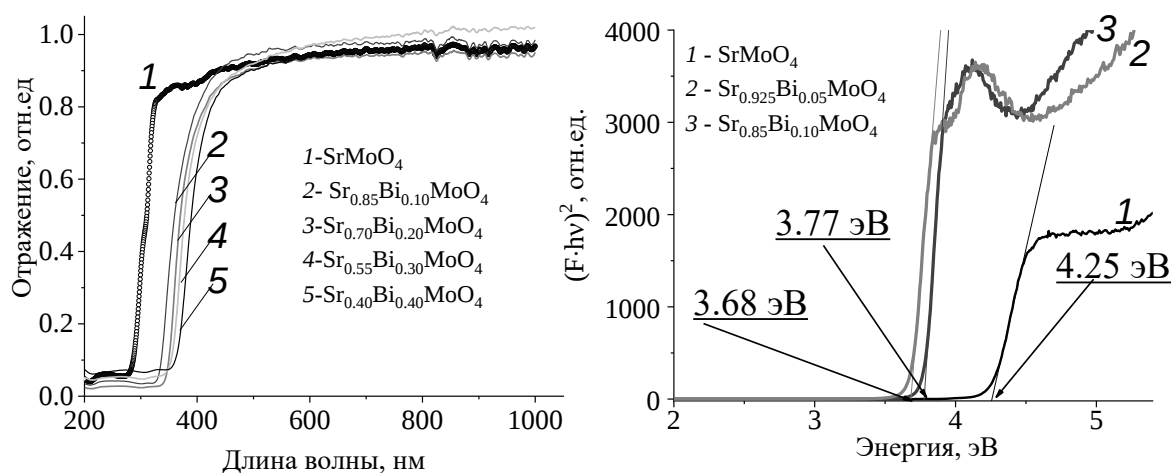


Рисунок 5.2.6. Спектры диффузного отражения (а) и спектры в координатах Тауца для оценки ширины запрещенной зоны (б) для избранных составов в системе твердых растворов $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$

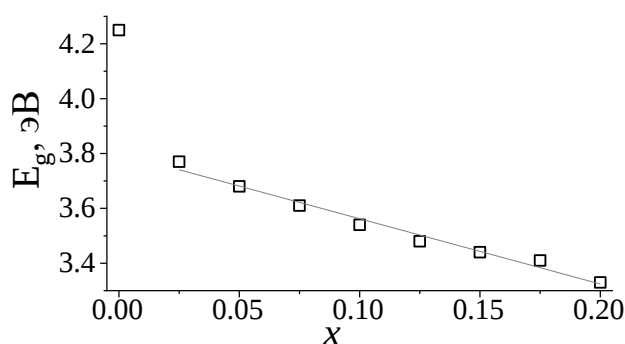


Рисунок 5.2.7. Экспериментальные значения запрещенной зоны (E_g) в зависимости от состава (x) соединений $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$

Рассчитанные полные и парциальные плотности состояний для составов $x = 0.00$, 0.125 и 0.20 представлена на рисунке 5.2.8. Для всех составов нижняя часть валентной зоны (ВЗ) схожа и содержит состояния О 2р и Мо 4d (таблица 5.2.6). Для составов $x = 0.125$ и $x = 0.20$ также наблюдается некоторое дополнительное подмешивание состояний Вi 6р. Верхняя часть ВЗ обусловлена состояниями О 2р для всех составов. Зона проводимости (ЗП) для SrMoO_4 образована состояниями Мо 4d с некоторым примешиванием состояний О 2р, что согласуется с

предыдущей работой (Vali, 2011). Как и в других соединениях шеелита (Zhang et al., 1998), состояния Mo 4d разделяются тетраэдрическим кристаллическим полем на две группы состояний (рисунок 5.2.8б). Зона проводимости состава $x = 0.125$ формируется в равной степени из состояний Mo 4d и Bi 6p, в то время как для ЗП состава $x = 0.20$ вклад состояний Bi 6p меньше. Расщепление ЗП отсутствует при $x = 0.20$ из-за искажения полиэдров MoO_4 .

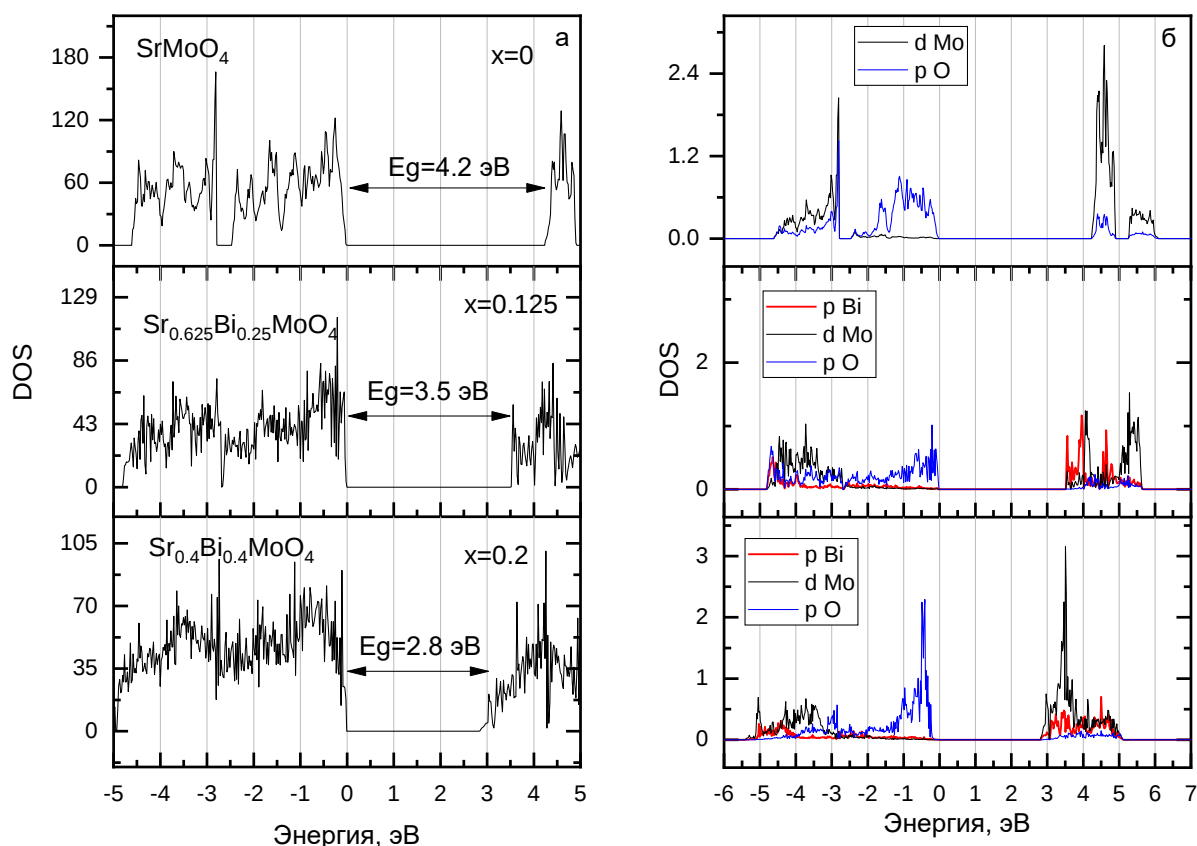


Рисунок 5.2.8. Рассчитанные полные (а) и парциальные (б) плотности состояний (DOS) избранных составов в ряду твердых растворов $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ ($x = 0, 0.125$ и 0.20). Уровень Ферми смещен в 0.

Расчетные значения E_g приведены в таблице 5.2.6 и находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными для SrMoO_4 ($x = 0.00$, $E_g(\text{эксп}) = 4.25$ эВ) и $\text{Sr}_{0.625}\text{Bi}_{0.25}\text{MoO}_4$ ($x = 0.125$, $E_g(\text{эксп}) = 3.48$ эВ), показанными на рисунке 5.2.8. Для $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.40}\text{MoO}_4$ ($x = 0.2$) рассчитанная величина запрещенной зоны составляет 2.8 эВ, что намного меньше экспериментального значения 3.34 эВ. Вероятно, это связано с упрощенной моделью, которая не может имитировать реальное распределение Sr, Bi и катионных вакансий в позиции $16f$, что приводит к чрезмерному искажению элементарной ячейки при оптимизации модели перед расчетом. Тем не менее, общая тенденция уменьшения запрещенной зоны в серии $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Phi_x\text{MoO}_4$ воспроизводится.

Таблица 5.2.6 Состояния, образующие валентную зону и зону проводимости избранных составов в ряду твердых растворов $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ ($x = 0.00, 0.125, 0.20$) и соответствующие им рассчитанные значения запрещенной зоны E_g

x	Валентная зоны	Зона проводимости	E_g , эВ
0	О 2p, Мо 4d (от -4.5 до -2.7 эВ) О 2p (от -2.7 до 0 эВ)	Мо 4d, О 2p (4.2 – 6 эВ)	4.2
0.125	О 2p, Мо 4d, Вi 6p (от -4.9 до -3.5 эВ) О 2p (от -3.5 до 0 эВ)	Мо 4d, Вi 6p (3.5 – 5.6 эВ)	3.5
0.2	О 2p, Мо 4d, Вi 6p (от -5.0 до -2.0 эВ) О 2p (от -2.0 до 0 эВ)	Мо 4d, Вi 6p (от 2.9 до 5.1 эВ)	2.8

Оптические свойства сложных оксидов $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$, аттестованы аналогично методом диффузного рассеяния. Выявлены полосы поглощения в УФ и фиолетовой части спектра, соответствующие поглощению MoO_4/VO_4 кластеров. По кривым отражения были определены значения ширины запрещенной зоны. Показано, что с ростом концентрации висмута ванадия происходит существенное снижение ширины запрещенной зоны до значений $\sim 2.7 - 2.8$ эВ соответственно. Зависимость величины определенной экспериментально запрещенной зоны от состава приведены на рисунке 5.2.9. Соответственно ведение второго допанта также снижает значение запрещенной щели, но не существенно.

По результатам *ab initio* расчетов плотности состояний (рисунок 5.2.10) установлено, что для всех кристаллов верхняя часть валентной зоны обусловлена только состояниями О 2p. Как было показано выше зоны проводимости для виртуального кристалла SrMoO_4 обусловлены состояниями О 2p и Мо 4d, последнее согласуется с литературными данными (Vali, 2011); в то время как для кристалла $\text{Sr}_6\text{BiMo}_8\text{O}_{32}$ примешиваются зоны Вi 6p, для кристалла $\text{Sr}_8\text{Mo}_7\text{VO}_{32}$ примешиваются зоны V 3d, для $\text{Sr}_6\text{BiMo}_7\text{VO}_{32}$ валентная состоит из состояний О 2p, Мо 4d, Вi 6p и V 3d. Причем для $\text{Sr}_8\text{Mo}_7\text{VO}_{32}$ вклад состояний V 3d более значителен, чем вклад Мо 4d, ширина запрещенной зоны равна 3.38 эВ. Для кристалла $\text{Sr}_6\text{BiMo}_8\text{O}_{32}$ вклад Вi 6p доминирует над вкладом Мо 4d, ширина запрещенной зоны равна 2.10 эВ. Интересна ситуация для кристалла $\text{Sr}_6\text{BiMo}_7\text{VO}_{32}$, где вклад Вi 6p является наиболее доминирующим, а ширина запрещенной зоны равна 2.25 эВ.

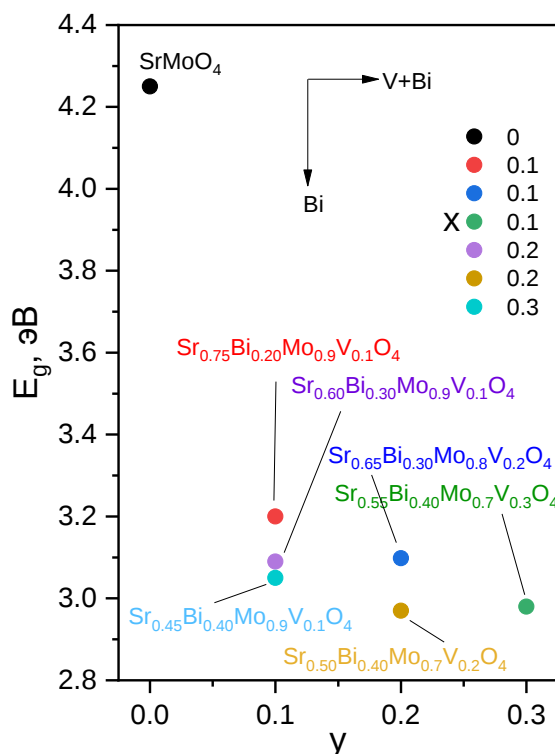


Рисунок 5.2.9. Зависимость экспериментальных значений E_g от состава (x, y) соединений $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$.

Сравнивая все полученные расчетные данные (рисунок 5.2.10) видно, что внедрение V в подрешётку Mo приводит к уменьшению щели, но значительно щель не сужается относительно незамещенного SrMoO_4 , что подтверждает предположение высказанное по результатам диффузного отражения. Однако следует отметить, что значимое сужение щели происходит основном за счет состояний Bi, так как ширина запрещенной зоны для кристаллов $\text{Sr}_6\text{BiMo}_8\text{O}_{32}$ и $\text{Sr}_6\text{BiMo}_7\text{VO}_{32}$ практически равны.

Выводы

В системе $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{V}_x\text{MoO}_4$ в диапазоне составов $0.0 \leq x \leq 0.225$ образуется твердый раствор с катионной вакансией. Фазы в диапазоне $0.025 \leq x \leq 0.15$ демонстрируют тетрагональную шеелитовую структуру, изоструктурную с SrMoO_4 , в то время как в диапазоне $0.15 < x \leq 0.225$ наблюдается тетрагональная сверхструктура. Отмечено сильное искажение полиэдров MoO_4 в $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{V}_x\text{MoO}_4$, что подтверждается и данными рамановского рассеяния. Расчет параметра Δcorr подтвердил, что состав $x = 0.15$ является "критической" точкой. Это указывает на сильное изменение в структуре составов $0.15 < x < 0.225$, вызванное упорядочением висмута и менее искаженными полиэдрами MoO_4 . Моды в рамановских спектрах $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{V}_x\text{MoO}_4$ хорошо согласуются с фоновыми спектрами "виртуальных кристаллов" $\text{Bi}^{2+}[\text{MoO}_4]$ и $\text{V}^{2+}[\text{MoO}_4]$.

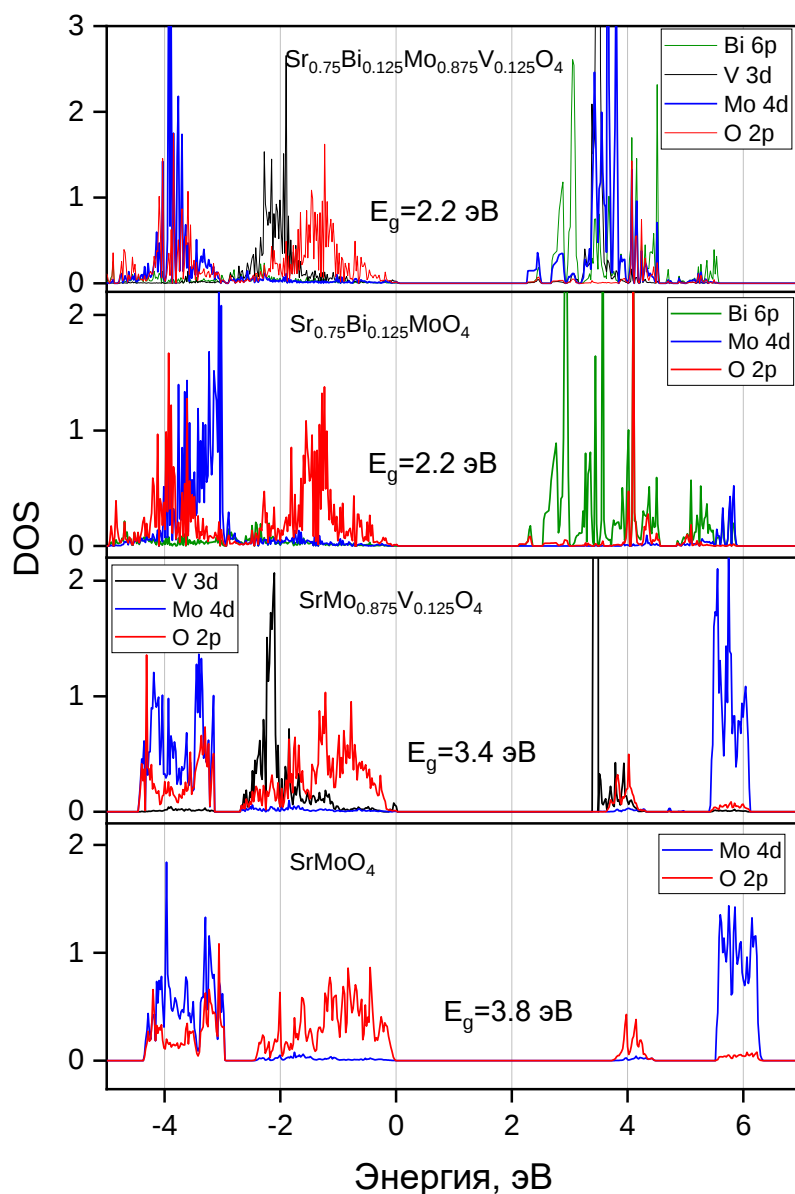


Рисунок 5.2.10. Рассчитанные парциальные плотности состояний (DOS) для четырех виртуальных кристаллов SrMoO_4 , $\text{SrMo}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{O}_4$, $\text{Sr}_{0.75}\text{Bi}_{0.125}\text{MoO}_4$, $\text{Sr}_{0.75}\text{Bi}_{0.125}\text{Mo}_{0.875}\text{V}_{0.125}\text{O}_4$. Уровень Ферми смещен в 0.

Расчеты электронной структуры показывают, что в Bi-содержащих образцах нижняя часть валентной зоны формируется O 2p состояниями, Mo 4d состояниями и некоторым количеством Bi 6p состояний, в то время как верхняя часть формируется O 2p состояниями, как в недопированном SrMoO_4 . Валентная зона SrMoO_4 образована только состояниями Mo 4d с некоторым примешиванием состояний O 2p, в то время как зона проводимости Bi-содержащих образцов состоит из состояний Mo 4d и Bi 6p. Уменьшение расчетной запрещенной зоны с увеличением x согласуется с экспериментальной зависимостью.

Путем расчетов электронных спектров замещенных молибдатов стронция было показано, что в ходе замещения висмутом наблюдается существенное уменьшение ширины запрещенной

зоны за счет 6р электронов висмута и изменении энергий 4d электронов молибдена входе искажения молибден-кислородных полиэдров. Значения энергий запрещенной щели допированных молибдатов стронция соответствуют поглощению в фиолетовом и ближнем УФ диапазоне, а значит данные соединения могут являться перспективными соединениями в области фотохимии в том числе и в видимом диапазоне. Дополнительно фотокаталитическую активность образцов оценивали по степени превращения родамина В под действием УФ излучения в присутствии порошков сложного оксида в качестве катализаторов. Подробное описание последнего не приводится так как не выходит в задачи настоящей работы.

Глава 6. Электронная структура, фононные спектры и рамановское рассеяние минерала кубанита CuFe_2S_3 по данным расчетов DFT и эксперимента

В главе 6 представлены результаты изучения особенностей электронной структуры и колебательных свойств кубанита CuFe_2S_3 по данным *ab initio* расчетов DFT, а также с использованием рамановской и терморамановской спектроскопии.

6.1 Кристаллическая структура кубанита

Кубанит CuFe_2S_3 кристаллизуется в ромбической сингонии (пространственная группа $Pnma$, $a = 6.23 \text{ \AA}$, $b = 11.11 \text{ \AA}$ и $c = 6.46 \text{ \AA}$) (рисунок 6.1.1). Структура основана на гексагональной плотноупакованной решетке атомов S с катионами в упорядоченных тетраэдрических узлах; атомы Cu и треть атомов S занимают позиции $4c$ (зеркальные плоскости), а атомы Fe и оставшиеся две трети атомов S находятся в общих положениях $8d$ (Fleet, 1970). Экспериментальные атомные позиции и параметры решетки взяты из (Buerger, 1947). В ромбическом кубаните атомы Cu и Fe тетраэдрически координированы атомами S, причем два тетраэдра FeS_4 имеют общие ребра. Что свидетельствует о парах ионов Fe с относительно короткими расстояниями между ними (Szymański, 1974; Fleet, 1970; Goh et al., 2010; Buerger, 1945, 1947). Структура кубанита состоит из слоев вюрцита, соединенных центрами инверсии. Однако наблюдаемое расстояние Fe-Fe $2.81 \text{ \AA}$ слишком велико, чтобы представлять собой химическую связь. Оно также больше, чем в KFeS_2 , где тетраэдрически координированные атомы железа образуют цепочки с расстоянием Fe-Fe $2,7 \text{ \AA}$ (Hullige, 1968).

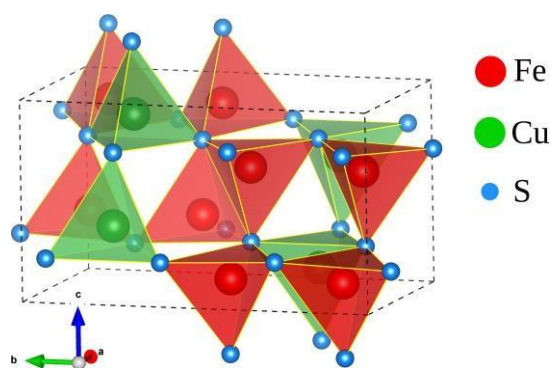


Рисунок 6.1.1. Кристаллическая структура кубанита CuFe_2S_3 : тетраэдры FeS_4 (CuS_4) показаны красным (зеленым) цветом; два соседних тетраэдра FeS_4 имеют общую грань.

6.2. Образцы и методики установления их соответствия химическому и фазовому составу

Исследован образец кубанита FN 574 Талнахского месторождения (Россия), предоставленный минералогическим музеем РАН им. Ферсмана. Элементный состав изучен на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100; результаты анализов представлены в таблице 6.1.1. По данным рамановского гиперкартирования и BSE-изображениям зерен кубанита они достаточно однородны; в зернах обнаружены включения халькопирита; последнее существенно усложняло интерпретацию данных поляризованного рамановского эксперимента.

Таблица 6.1.1. Элементный состав (мас. %) кубанита FN 574 по данным ЭЗМА

Аналитическая точка	Fe	Cu	Cr	Ni	Hg	S	Сумма
1	41.34	23.6	0.04	0	0	35.6	100.7
2	40.96	23.26	0	0	0.01	35.6	100
3	41.23	23.63	0.01	0	0.04	35.4	100.47
4	41.25	23.83	0.02	0.04	0.13	35.4	100.84

6.3 *Ab initio* расчеты структуры CuFe_2S_3

Ab initio расчеты структуры CuFe_2S_3 выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) (Hohenberg, Kohn, 1964), реализованной в пакете VASP (Kresse, Furthmuller, 1996). Для построения базисных волновых функций был использован метод проекторов (PAW) с обменно-корреляционным функционалом Пердью-Бурке-Эрзенхофа (Perdew-Burke Ernzerhof, PBE) (Perdew et al., 1996) в приближении обобщенного градиента электронной плотности (GGA). Пороговое значение энергии отсечки для этих потенциалов было выбрано равным $E_{\text{cutoff}} = 600$ эВ. Интегрирование в ходе итеративного согласования проводилось по равномерно распределенной сетке из $6 \times 3 \times 6$ k-точек по всей зоне Бриллюэна. Корреляционные эффекты учитывались с помощью подхода GGA + U (Liechtenstein et al., 1995). Локальный параметр кулоновского отталкивания был принят равным $U = 8$ эВ и $U = 6$ эВ для Cu и Fe соответственно, параметр связи по правилу Хунда (JH) $JH = 0.95$ эВ для обоих переходных ионов 3d-металла (Ushakov et al., 2017, Pesant, Cote 2011). Кристаллическая структура в расчетах GGA + U была предварительно отрелаксирована до значения межатомных сил ≥ 0.005 эВ/А (Pankrushina et al., 20226).

Фононные спектры рассчитаны в центре зоны Бриллюэна (Γ) в аналогичном приближении GGA+U. Использовалась элементарная ячейка CuFe_2S_3 , содержащая 4 формульные единицы (Fleet, 1970). Результаты простейших немагнитных расчетов (плотности состояний) представлены на рисунке 6.1.2. Диапазон от -2.7 до -1.5 эВ сформирован состоянием Cu-3d,

состояния Fe-3d расположены от -1.5 до 2 эВ. Состояния S-3p находятся ниже -3 эВ (и не показаны на рисунке 6.1.2а). Расчетная элементарная ячейка содержала 4 формульные единицы.

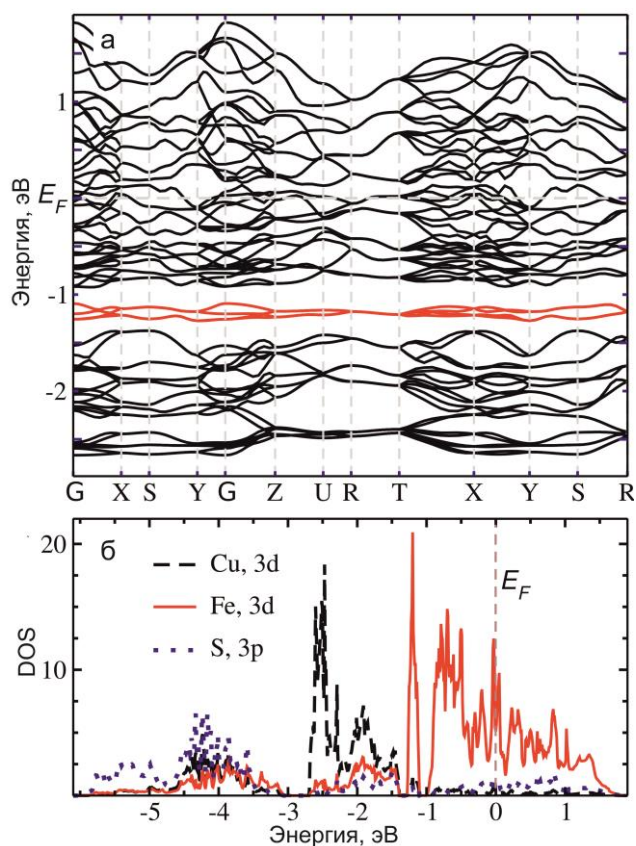


Рисунок 6.1.2. Зонная структура (а) и парциальные плотности состояний (б) CuFe_2S_3 , полученные в немагнитных расчетах GGA. Уровень Ферми находится в нуле. Выделяется 4 изолированных состояния Fe-3d между 1.1 и 1.6 эВ (красным), которые соответствуют двум молекулярным орбиталям.

Все двадцать (дважды вырожденные из-за спина) состояния *Cu-d* находятся ниже уровня Ферми, что свидетельствует о степени окисления меди в кубаните равной $1+ (3d^{10})$. Еще один важный момент, который необходимо учесть это то, что на зонной картине (рисунок 6.1.2) выделяются четыре изолированных состояния Fe-3d в диапазоне энергий от -1.1 до -1.6 эВ. Таким образом, на каждую формульную единицу приходится одна такая полоса. Парциальная зарядовая плотность, соответствующая этим состояниям, определяет их как молекулярные орбитали ($x^2 - y^2$ орбитали в локальной системе координат, где ось указывает на центры ребер тетраэдра) (рисунок 6.1.3). Эти молекулярные орбитали геометрически направлены друг на друга. Последнее объясняет данные Мёссбауэра, которые не отражают диспропорционирование заряда между двумя атомами Fe (разделение на Fe^{2+} и Fe^{3+}), но свидетельствовали о «быстром электронном обмене» (Imbert, Wintenberger 1967; Greenwood, Whiteld 1968) который, очевидно, является следствием образования молекулярных орбиталей (Pankrushina et al., 2022б).

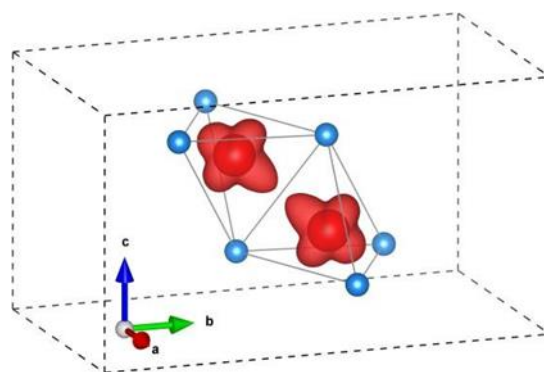


Рисунок 6.1.3. Парциальная зарядовая плотность, представляющая 4 изолированных состояния $Fe-3d$ в интервале энергий $(-1.1, -1.6)$ эВ в зонной структуре (рисунок 6.1.2а)

Более того, можно видеть, что есть два типа электронов в $CuFe_2S_3$: одни образуют молекулярные орбитали ($x^2 - y^2$), другие, вероятно, локализованы на атомных узлах Fe. Таким образом, кубанит может быть примером, демонстрирующим орбитально-селективное поведение (Streltsov, Khomskii, 2014, 2016). Хотя расчеты GGA воспроизводят правильное основное магнитное состояние, но кубанит в приближении GGA описывается как металл (рисунок 6.1.2). Последнее связано с неполным описанием корреляционных эффектов. Их учет может быть выполнен методом GGA+U, результаты которого показаны на рисунке 6.1.4. В этом случае кубанит описывается как изолятор с шириной запрещенной зоны порядка 0.8 эВ. Детальный анализ матриц заселенности показывает, что диспропорционирование заряда также не происходит, даже если из расчета удалить всю информацию о симметрии. Это говорит о том, что молекулярные орбитали не уничтожаются полностью поправкой Хаббарда (которая направлена на локализацию всех электронов на атомные орбитали). Более точное описание такого поведения удастся осуществить с использованием кластерных вычислений DFT+DMFT (Biroli, Kotliar, 2002). Более того, оптимизация решетки также не нарушает зарядово-однородное состояние (Pankrushina et al., 2022б).

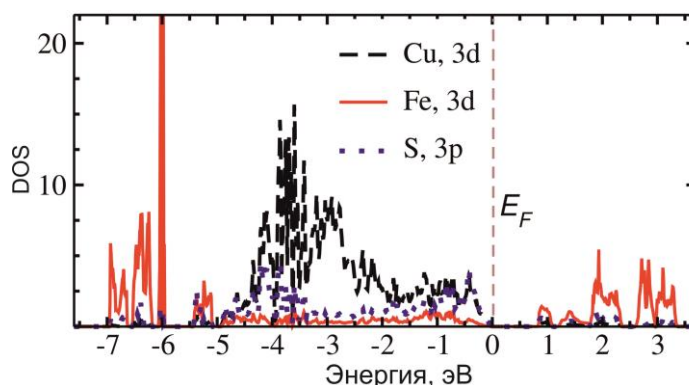


Рисунок 6.1.4. Парциальные плотности состояний (DOS) $CuFe_2S_3$, полученные в приближении GGA + U ($U(Cu) = 8$ эВ, $U(Fe) = 6$ эВ, $J_H(Cu, Fe) = 0.95$ эВ).

Согласно результатам модельных расчетов, получено достаточно корректное представление об электронной структуре кубанита, что использовано нами для интерпретации колебательных свойств и расшифровке рамановского спектра кубанита.

6.4 Рамановская и терморамановская спектроскопия кубанита, фононный спектр минерала

Рассчитанный фононный спектр кубанита с учетом данных об его структуре позволяет определить основное колебательное представление как $\Gamma=10A_g + 8A_u + 8B_{1g} + 10B_{1u} + 10B_{2g} + 8B_{2u} + 8B_{3u}$. На рисунке 6.1.5 представлен неполяризованный спектр рамановского рассеяния кубанита и его сопоставление с результатами расчета фононного спектра; экспериментально в неполяризованном спектре наблюдается 28 мод. Также на рисунке 6.1.5 приведены поляризованные рамановские спектры, полученные в трех геометриях эксперимента ($y(xx)y$, $z(xy)z$, $y(xz)y$) (эксперименты по получению поляризованного рамановского рассеяния в геометрии A_g , B_{1g} и B_{2g} выполнены на ограненных зернах кубанита размером порядка $100 \times 20 \times 20$ мкм).

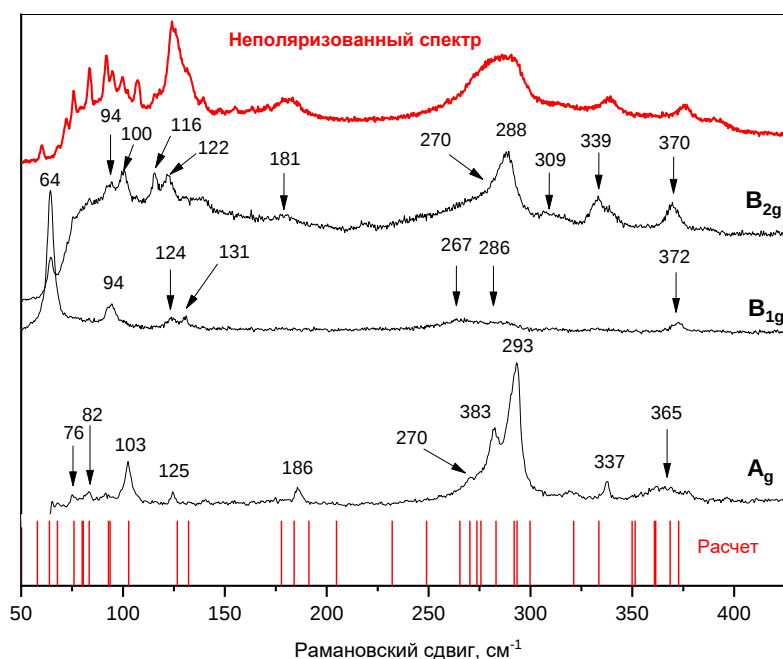


Рисунок 6.1.5. Поляризованные рамановские спектры монокристалла кубанита, полученные в трех геометриях эксперимента $y(xx)y$, $z(xy)z$, $y(xz)y$; неполяризованный спектр и сопоставление с результатами расчета фононного спектра

В геометрии $y(xx)y$ фиксируется 10 мод с симметрией A_g $\sim 76, 82, 103, 125, 186, 270, 283, 293, 337, 365 \text{ см}^{-1}$; в геометрии $z(xy)z$ – 7 мод с симметрией B_{1g} $\sim 75, 94, 124, 131, 267, 286, 372 \text{ см}^{-1}$; и в геометрии $y(xz)y$ – 10 мод с симметрией B_{2g} $\sim 94, 100, 116, 122, 181, 270, 288, 309, 339,$

370 см^{-1} . Моды с симметрией V_{3g} не были зарегистрированы. Интерпретация типа атомных колебаний экспериментального спектра приведена в таблице 6.1.2. Установлено, что спектральному диапазону от 50 до 220 см^{-1} соответствуют решеточные колебания, что характеризуется, в частности, большим вектором смещения атомов Fe и Cu, по сравнению с векторами смещения атомов S. Мода $V_{3g} \sim 232 \text{ см}^{-1}$ характеризуется маятниковым симметричным движением связей Cu-S2 вокруг оси a . Мода $A_g \sim 248 \text{ см}^{-1}$ является веерным колебанием Cu-S2. Согласно расчетным модельным данным моды $\sim 265, 270 \text{ см}^{-1}$ (V_{1g}) интерпретируются как симметричные деформационные колебания Cu-S2 и симметричное маятниковое колебание связей Cu-S2. Мода V_{3g} около 273 см^{-1} интерпретируется как деформационное колебание Fe-S2. Моды ~ 275 (V_{2g}), 283 (A_g) см^{-1} интерпретированы как симметричное маятниковое колебание связей Cu-S2 и деформационное колебание тетраэдра CuS_4 . Мода $A_g \sim 291 \text{ см}^{-1}$ характеризуется маятниковым симметричным движением связей Cu-S1 вокруг оси b . Мода $V_{2g} \sim 293 \text{ см}^{-1}$ характеризуется валентным колебанием связей Cu-S в тетраэдре CuS_4 . Мода $V_{2g} \sim 299 \text{ см}^{-1}$ характеризуется маятниковым несимметричным движением связей Cu-S1 вокруг оси b . Мода $V_{3g} \sim 321 \text{ см}^{-1}$ характеризуется ножничным симметричным движением связей S2-Cu-S2. Мода $A_g \sim 333 \text{ см}^{-1}$ является деформационным колебанием тетраэдра CuS_4 . Мода $V_{1g} \sim 349 \text{ см}^{-1}$ характеризуется веерным колебанием связей Cu-S1 вокруг оси c . Мода $V_{2g} \sim 351 \text{ см}^{-1}$ характеризуется маятниковым симметричным движением связей Cu-S1 вокруг оси b . Мода $V_{1g} \sim 360 \text{ см}^{-1}$ характеризуется веерным несимметричным колебанием связей Cu-S1 вокруг оси c . Моды $A_g \sim 361 \text{ см}^{-1}$, $V_{2g} \sim 372 \text{ см}^{-1}$ и $V_{1g} \sim 368 \text{ см}^{-1}$, $V_{2g} \sim 372 \text{ см}^{-1}$ характеризуется ножничным колебанием связей S2-Cu-S2 и деформационным колебанием Fe-S2 соответственно.

Методом терморамановской *in situ* спектроскопии выполнено исследование в диапазоне температур 80 – 870 К особенностей динамики решетки кубанита. На рисунке 6.1.6 представлены поляризованные рамановские спектры кубанита в геометрии $y(xx)y$ при температурах 83 и 293 К, а также 2D-карты температурного изменения колебательных мод в спектрах: для всех мод наблюдается монотонный сдвиг в область низких энергий и их уширение вплоть до температуры наблюдения 375 К (рисунок 6.1.7). При дальнейшем увеличении температуры наблюдается фазовый переход в кубический изокубанит (Chandra et al., 2011), что наглядно демонстрируется на рисунке 6.1.6 рамановскими спектрами при температурах 593 и 873 К. Отмечено, что температурные зависимости положения и ширины мод разной природы различаются. В силу геометрических особенностей эксперимента и небольшого размера кристаллов минерала удалось выполнить эксперименты по исследованию температурной зависимости рамановского рассеяния только для геометрии $y(xx)y$. Максимальным по сравнению с другими модами значением уширения характеризуются моды деформационного и веерного колебаний (A_g) тетраэдров ~ 283

и 270 см^{-1} ($\Delta\text{FWHM}=12\text{ см}^{-1}$). При этом максимальным значением смещения характеризуется мода маятникового колебания ($A_g \sim 293\text{ см}^{-1}$) $S1\text{-Cu-S1}$ ($\Delta\nu=9\text{ см}^{-1}$). Учитывая стабильность имеющих общие ребра димеров Fe-Fe, можно сделать предположение о связи фазового перехода с переориентацией тетраэдров CuS_4 .

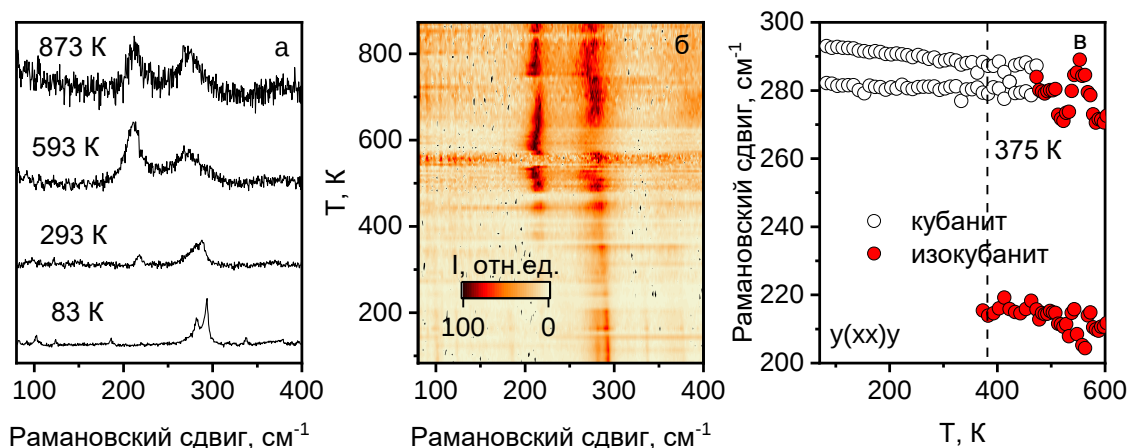


Рисунок 6.1.6. Рамановские спектры кубанита и изокубанита при 83, 293 и 593, 873 К, соответственно (а); 2D-карты температурного изменения спектра (б); температурные зависимости положения колебательных мод $A_g \sim 293, 281\text{ см}^{-1}$ (в)

Выводы

В соединениях переходных металлов, содержащих структурные кластеры металлов, может реализовываться особое состояние, когда одни электроны образуют синглетные ($S = 0$) пары, а другие эффективно развязаны и могут давать, например, дальний магнитный порядок или оставаться парамагнитными (Streltsov, Khomskii, 2014, 2016). Расчет GGA показывает, что действительно для кубанита предсказывается существование двух типов $3d$ -электронов: (1) образуют молекулярные орбитали ($x^2 - y^2$), (2) вероятно, будут локализованы в атомных узлах Fe. Этот факт определяет кубанит как систему с орбитально-селективным поведением. Что также объясняет противоречивые данные Мёссбауэра, где не наблюдалось разделения Fe на Fe^{2+} и Fe^{3+} , но наблюдался «быстрый обмен электронами» (Pankrushina et al., 2022б). Новые данные, полученные в настоящей работе могут быть применены для объяснения металлических свойств высокобарической фазы кубанита, где ионы Fe октаэдрически окружены серой, образуя димеры с общей гранью (Rozenberg et al., 1997). В такой геометрии a_{1g} орбитали могут принимать участие в сильной молекулярной связи, оставляя другие электроны (e_g^π) локализованными на атомных узлах, как это происходит, например, в $\text{Ba}_5\text{AlIr}_2\text{O}_{11}$ (Terzic et al., 2015; Streltsov et al., 2017) или в гексагональном $\text{Ba}_3\text{MeTMO}_9$ (где ТМ – переходный металл, Li, Na, La и т. Д.) (Nguyen, Cava, 2021).

Впервые расшифрован рамановский спектр кубанита; выполнена геометрическая интерпретация колебаний; показано, что жесткая связь в димере Fe-Fe фактически обеспечивает его стабильность и, вероятно, фазовые переходы обусловлены переориентацией тетраэдров CuS_4 .

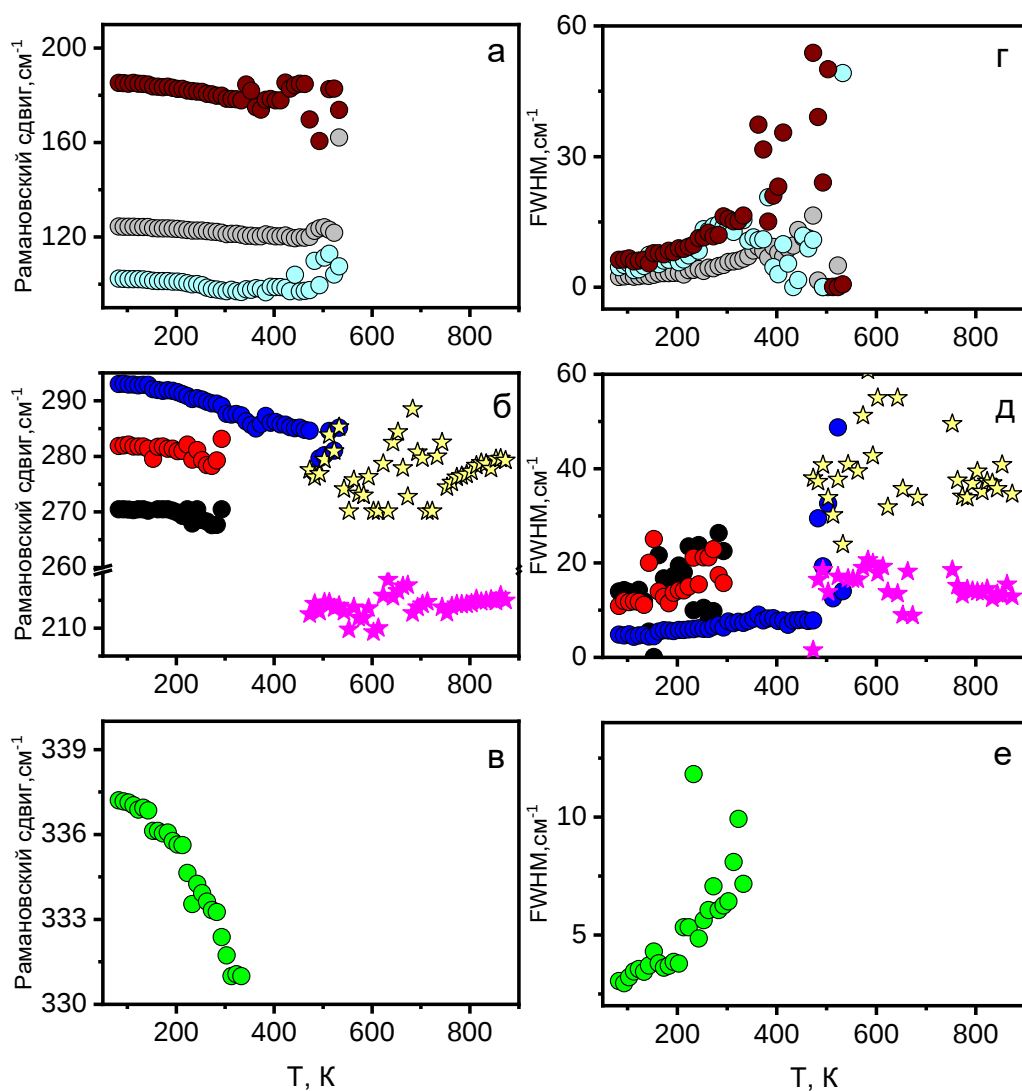


Рисунок 6.1.7. Температурные зависимости положения колебательных мод кубанита (а – в) и их ширины FWHM (г – е). Звезды – данные для мод изокубанита (б, д)

Таблица 6.1.2 Результаты сопоставления модельных расчетов, экспериментальных рамановских спектров и геометрическая интерпретация колебаний.

A _g	Расчет	Тип колебания	B _{1g}	Расчет	Тип колебания	B _{2g}	Расчет	Тип колебания	B _{3g}	Расчет	Тип колебания
76	63	Решеточное	64	75	Решеточное	94	57	Решеточное		67	Решеточное
82	83		94	80		100	83			79	
103	93		124	126		116	92			102	
125	177		131	132		122	125			191	
186	204		267	265	Деформационное Cu-S ₂	181	184			232	Симметричное маятниковое Cu-S ₂
270	248	Всерное Cu-S ₂	286	270	Симметричное маятниковое Cu-S ₂	270	275	Симметричное маятниковое Cu-S ₂		273	Деформационное Fe-S ₂
283	283	Деформационное CuS ₄		349	Всерное Cu-S ₁	288	293	Валентное CuS ₄		321	Ножничное S ₂ -Cu-S ₂
293	291	Симметричное маятниковое Cu-S ₁	372	368	Деформационное Fe-S ₂	309	299	Маятниковое несимметричное Cu-S ₁		360	Несимметричное всерное Cu-S ₁
337	333	деформационное CuS ₄				339	351	Симметричное маятниковое Cu-S ₁			
365	361	Ножничное S ₂ -Cu-S ₂				370	372	Ножничное S ₂ -Cu-S ₂			

Закключение

В настоящей работе представлены новые данные о физических и химических свойствах ряда минералов с тетраэдрическими группами - титанита, гипса, кварца, апатита, кубанита, шеелитоподобных природных и синтетических материалов состава $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$. На основе исследований термически индуцированных структурных преобразований и колебательных свойств кислород- и серосодержащих тетраэдров (XS_4 , где $\text{X}=\text{Fe}$, Cu в кубаните, и TO_4 , где $\text{T}=\text{Si}$, P , S , W , Mo в титаните, гипсе, кварце, апатите, шеелитоподобных материалах) установлены закономерности влияния химического состава и структуры на динамику кристаллической решетки указанных минералов. В качестве основного экспериментального метода использована терморамановская микроспектроскопия, позволяющая проводить эксперименты *in situ*, имеющая высокую локальность и чувствительность к структуре и составу материала; в качестве дополнительного метода использованы первопринципные расчеты электронной структуры и колебательных спектров.

Получен ряд новых методических и научных результатов. Развит и апробирован оригинальный подход к анализу структурных преобразований минералов, основанный на статистическом анализе 2D-массивов спектров при варьировании внешнего параметра (температуры, координаты, химического состава и др.), с использованием ряда алгоритмов – r -коэффициента корреляции Пирсона; параметров автокорреляционной функции Δcorr и λ' ; коэффициентов асимметрии и эксцесса формы спектров (последние применялись автором впервые). Показана перспективность использования статистических алгоритмов для экспрессной диагностики областей фазовой стабильности и фазовых переходов в зависимости от внешнего параметра, что особенно важно при исследовании минералов с плохо разрешенными спектрами. В работе рассмотрены метрологические вопросы использования рамановской спектроскопии и описаны способы корректировки сопутствующей ФЛ.

Выполнены исследования состава, структуры, зональности природного титанита, содержащего примеси Al , Ca , Fe , Na , Nb , и исследован термоиндуцированный $\alpha \rightarrow \beta$ фазовый переход смещения. С использованием разработанного статистического алгоритма уточнены значения критических температур фазового перехода; показано, что начало температурных аномалий в спектрах регистрируется при 235 – 300 К; максимальная скорость изменения – при 370 – 390 К, после чего наблюдается стабилизация при 480–515 К. При этом спектр колебаний тетраэдрических групп SiO_4 , в отличие от полиэдров TiO_6 , мало чувствителен к вариациям температуры, дефектности и примесного состава (микроразнообразности) природного титанита.

Для шеелита, а также синтетических соединений SrMoO_4 и CaMoO_4 впервые экспериментально показано увеличение ангармонизма колебаний MoO_4 -тетраэдров при уменьшении массы, размеров элементарной ячейки, росте электроотрицательности катиона при переходе от Sr к Ca, что может иметь следствием деформацию и вынужденный поворот тетраэдров WO_4 (MoO_4) в соединениях Ca.

Выполнено исследование термических преобразований гипса. На основе анализа колебаний тетраэдрических групп – сульфат ионов SO_4 уточнена последовательность многоэтапных термоиндуцированных дегидратации и фазовых переходов и определены соответствующие температурные интервалы. Подтверждена зависимость промежуточных продуктов дегидратации гипса от условий измерения и степени дисперсности образца. Показана перспективность применения статистических алгоритмов для исследования многоэтапных процессов дегидратации и фазовых превращений в кристаллогидратах.

На примере минерала кварца обоснован вывод, что в кристаллах с фазовым переходом смещения g -коэффициент Пирсона может быть использован для идентификации спектральной области мягких мод и анализа их температурного поведения в окрестности перехода; параметры $\Delta\text{soft}(T)$ и $\lambda'(T)$ – для установления различий поведения мягких и жестких мод, а параметры skew и kurt – для выявления изменения формы сложных спектров при приближении к точке фазового перехода.

В монокристалле фторапатита проведен анализ колебаний PO_4 -тетраэдра; использование поляризованной рамановской термоспектроскопии позволило установить зависимость реакции колебательных мод $\nu_1 - \nu_4$ на изменение температуры от их симметрии и давидовского расщепления. Анализ ангармонизма колебаний показал максимальный вклад фонон-фононного взаимодействия для симметричных валентных колебаний ν_1 , максимальный вклад термического расширения решетки – для асимметричных валентных колебаний ν_3 ; установлено, что термические деформации связей P-O1 и P-O2 вдоль кристаллографических направлений a и b более значительны, чем связей P-O3; замещения в подрешетке галогена $\text{F} \rightarrow \text{Cl}$ не оказывают значительного влияния на ангармонизм колебаний тетраэдров.

Рассмотрены вопросы влияния замещений Bi, V на структуру и свойства шеелитоподобных сложных оксидов $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$, $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$. В системе $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ в диапазоне составов $0.0 \leq x \leq 0.225$ образуется твердый раствор с катионной вакансией. Фазы в диапазоне $0.025 \leq x \leq 0.15$ характеризуются тетрагональной шеелитовой структурой, изоструктурной с SrMoO_4 , в то время как в диапазоне $0.15 < x \leq 0.225$ наблюдается тетрагональная сверхструктура. Впервые получены и расшифрованы рамановские спектры соединений $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$. Сделанные выводы подтверждены расчетами статистического

параметра $\Delta\sigma_{\text{огг}}$, характеризующего разупорядочение структуры. Расчеты электронной структуры показали, что статистический беспорядок является причиной уменьшения запрещенной зоны соединений в связи с появлением вблизи дна зоны проводимости состояний p-Vi и p-V и ключевым фактором изменения их физических свойств; уменьшение расчетной запрещенной зоны с увеличением x согласуется с экспериментальной зависимостью. Сделан вывод о перспективности данных соединений для применения в фотохимии и фотокатализе, в том числе в видимом диапазоне.

Выполнено исследование электронной структуры кубанита расчетным методом DFT. Предсказано существование двух типов $3d$ -электронов, которые либо образуют молекулярные орбитали ($x^2 - y^2$), либо локализованы в атомных узлах. Этот факт определяет кубанит как систему с орбитально-селективным поведением. Новые данные, полученные в настоящей работе могут быть применены для объяснения металлических свойств высокобарической фазы кубанита, где ионы Fe октаэдрически окружены ионами S, образуя димеры с общей гранью. В соответствии с данными терморамановской спектроскопии и расчета фононных спектров, температурно-индуцированный фазовый переход кубанита в изокубанит при 275 К связан с переориентацией тетраэдров CuS_4 .

Список литературы

1. Бетехтин А. Г. (1950) *Минералогия*. М.: Госгеолиздат.
2. Бубнова Р. С., Филатов С. К. (2008). *Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов*. (Ин-т химии силикатов, СПбГУ) Издательство "Наука"
3. Вотяков С. Л. (1993) *Проблемы прикладной спектроскопии минералов*. УИФ Наука.
4. Горобец Б.С., Рогожин А.А. (2001) *Спектры люминесценции минералов: Справочник*. М.: Изд-во ВИМС.
5. Дёрффель К. (1994) *Статистика в аналитической химии*. М.: Мир.
6. Еремин, Николай Николаевич. Атомистическое компьютерное моделирование кристаллической структуры и свойств минералов, их дефектов и твердых растворов. Автореферат дис. докт. хим. наук М.: МГУ (2009).
7. Колесов Б.А. (2009) *Раман – спектроскопия в неорганической химии и минералогии*. Российская акад.наук, Сибирское отд-ние, Ин-т неорганической химии. – Новосибирск: Изд-во Сибирского отд-ния Российской акад.наук.
8. Краснобаев А. А., Пучков, В. Н., Сергеева, Н. Д., Бушарина, С. В. (2013) Цирконы и цирконовая геохронология гранитов Новоусмановского (Артлышского) массива (Южный Урал). *Геологический сборник*. **10**. 24.
9. Краснобаев А.А. Вотяков С.Л. Крохалев В.Я. (1988) *Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения)*. М.: Наука.
10. Куклин А.В. Особенности взаимодействий полуметаллических ферромагнетиков с некоторыми полупроводниковыми нанообъектами. (Текст): дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 17.04.2018: утв. 25.05.12 / Куклин Артем Валентинович. Красноярск., 2017. 111 с. Библиогр.: с.29-40.
11. Прибавкин С.В., Ерохин Ю.В., Хиллер В.В., Пушкарев Е.В. (2010) Возрастные отношения Шабровского гранитного массива и одно-именного месторождения тальк-магнезитового камня: данные U-Pb и K-Ar датирования. *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении*. **13**. 149-154.
12. Риле Ф. (2009) *Стандарты частоты. Принципы и приложения*. М.: Физматлит.
13. Ройзен В.В. Применение современных методов компьютерного моделирования материалов для изучения сульфидов железа и хлоридов натрия при высоких давлениях и теллуридов золота при нормальных условиях. (Текст): дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 17.04.2018: утв. 25.05.12 / Ройзен Валерий Валерьевич. - Долгопрудный., 2019. - 130 с. - Библиогр.: с.18-19.
14. Таращан А.Н. (1978) *Люминесценция минералов*. Киев: Наукова Думка.

15. Урусов В. С., Еремин Н. Н. (2015) Локальная структура твердых растворов по результатам компьютерного моделирования и экспериментальным данным. *Журн. структ. химии*. **56(4)**. 786.
16. Ушаков А.В. Магнитные структуры сульфидов и оксидов 3d металлов со сложной кристаллической решеткой, исследованные в рамках теорий DFT. (Текст): дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 17.04.2018: утв. 25.05.12 / Ушаков Алексей Вячеславович. - Екатеринбург., 2018. - 149 с. - Библиогр.: с.16.
17. Чернышев, В. А. (2020) Ab initio расчеты кристаллических структур. *XXIX зимняя Школа по химии твердого тела*. — Екатеринбург. 2020. 37-43.
18. Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В, Панкрушина Е.А. (2020) *Минералы-концентраторы d- и f- элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения*. Под редакцией Вотякова С.Л. СО РАН. Новосибирск. 2020.
19. Щапова Ю. В., Вотяков С. Л., Панкрушина Е. А., Замятин Д. А. (2017). К методике идентификации и исследования локальных особенностей структуры минералов-концентраторов редкоземельных и радиоактивных элементов по данным рамановской спектроскопии. *Тр. ИГГ УрО РАН*, **164**, 315-328.
20. Abriel W., Reisdorf K., Pannetier J. (1990). Dehydration reactions of gypsum: A neutron and X-ray diffraction study. *J. Solid State Chem.* **85(1)**. 23-30.
21. Achary S. N., Patwe S. J., Mathews M. D., Tyagi A. K. (2006). High temperature crystal chemistry and thermal expansion of synthetic powellite (CaMoO₄): A high temperature X-ray diffraction (HT-XRD) study. *J. Phys. Chem. Solids* **67(4)**. 774-781.
22. Adams D. M., Gardner I. R. (1974). Single-crystal vibrational spectra of apatite, vanadinite, and mimetite. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **14**. 1505-1509.
23. Allan DR, Angel RJ, Miletich R, Reichmann H, Brunet F (1996) High-pressure powder-diffraction studies of apatite (Ca₅PO₄)₃(OH, F, Cl). *ESRF Report*, Experimental number: HC439.
24. Almessiere M. A. (2018). Study of Temperature Dependence of Photoluminescence and Raman Scattering of (Zn, Al) Substituted Magnesium Spinel Ferrite. *Curr. Nanosci.* **14(6)**. 528-537.
25. Angel R. J., Murri M., Mihailova B., Alvaro M. (2019). Stress, strain and Raman shifts. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **234(2)**. 129-140.
26. Artesani A., Ghirardello M., Mosca S., Nevin A., Valentini G., Comelli, D. (2019). Combined photoluminescence and Raman microscopy for the identification of modern pigments: explanatory examples on cross-sections from Russian avant-garde paintings. *Herit.* **7(1)**. 1-13.

27. Balan E., Trocellier P., Jupille J., Fritsch, E., Muller J. P., Calas G. (2001). Surface chemistry of weathered zircons. *Chem. Geol.* **181(1-4)**. 13-22.
28. Balkanski M., Wallis R. F., Haro E. (1983). Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. *Phys. Rev. B Condens. Matter.* **28(4)**. 1928.
29. Ball M. C., Norwood L. S. (1969). Studies in the system calcium sulphate–water. Part I. Kinetics of dehydration of calcium sulphate dihydrate. *J. Chem. Soc. A.* 1633-1637.
30. Ballaran T. B., Carpenter M. A., Domeneghetti M. C., Tazzoli V. (1998). Structural mechanisms of solid solution and cation ordering in augite-jadeite pyroxenes: I. A macroscopic perspective. *Am. Mineral.* **83(5-6)**. 419-433.
31. Ballirano P., Melis E. (2009). Thermal behaviour and kinetics of dehydration of gypsum in air from in situ real-time laboratory parallel-beam X-ray powder diffraction. *Phys. Chem. Miner.* **36(7)**. 391-402.
32. Basiev T. T., Sobol A. A., Voronko Y. K., Zverev P. G. (2000). Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. *Optical Materials.* **15(3)**. 205-216.
33. Bauer M., Klee W. E. (1993). The monoclinic-hexagonal phase transition in chlorapatite. *Eur. J. Mineral.* **5(2)**. 307-316.
34. Becker P., Libowitzky E., Kleinschrodt R., Bohatý L. (2016). Linear optical properties and Raman spectroscopy of natural fluorapatite. *CRYST RES TECHNOL.* **51(4)**. 282-289.
35. Beirau T., Bismayer U., Mihailova B., Paulmann C., Groat L. (2010). Structural phenomena of metamict titanite: a synchrotron, X-ray diffraction and vibrational spectroscopic study. *Ph. Transit.* **83(9)**. 694-702.
36. Beirau T., Mihailova B., Malcherek T., Paulmann C., Bismayer U., Groat L. A. (2014). Temperature-induced P 21/c to C 2/c phase transition in partially amorphous (metamict) titanite revealed by Raman spectroscopy. *Canad Mineral.* **52(1)**. 91-100.
37. Beirau T., Mihailova B., Matveeva G., Kolb U., Malcherek T., Groat L. A., Bismayer U. (2012). Structural anisotropy and annealing-induced nanoscale atomic rearrangements in metamict titanite. *Am. Mineral.* **97(8-9)**. 1354-1365.
38. Beirau T., Murawski D., Behrens H., Salje E. K. H., Groat L. A., Kaden R., Pöllmann, H., Bismayer U. (2017). Locally preserved $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition in natural radiation-damaged titanite (CaTiSiO₅): evidence from laser-induced photoluminescence and dielectric measurements. *J. Phys. Condens. Matter.* **30(3)**. 035403.
39. Beirau T., Nix W. D., Ewing R. C., Schneider G. A., Groat L. A., Bismayer U. (2016). Mechanical properties of natural radiation-damaged titanite and temperature-induced structural reorganization: A nanoindentation and Raman spectroscopic study. *Am. Mineral.* **101(2)**. 399-406.

40. Benzineb M., Chiker F., Khachai H., Meradji H., Uğur Ş., Naqib S. H., Khenata R. (2021). A comparative study of structural, thermal, and optoelectronic properties between zircon and scheelite type structures in SrMoO₄ compound: An ab-initio study. *Optik*. **238**. 166714.
41. Berenblut B. J., Dawson P., Wilkinson G. R. (1973). A comparison of the Raman spectra of anhydrite (CaSO₄) and gypsum (CaSO₄ · 2H₂O). *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **29(1)**. 29-36.
42. Berge B., Bachheimer J. P., Dolino G., Vallade M., Zeyen C. M. E. (1986). Inelastic neutron scattering study of quartz near the incommensurate phase transition. *Ferroelectrics*. **66(1)**. 73-84.
43. Bernard S., Beyssac O., Benzerara, K. (2008). Raman mapping using advanced line-scanning systems: geological applications. *Appl. Spectrosc.* **62(11)**. 1180-1188.
44. Biroli G., Kotliar G. (2002). Cluster methods for strongly correlated electron systems. *Phys. Rev. B*. **65(15)**. 155112.
45. Bismayer U., Schmahl W., Schmidt C., Groat L. A. (1992). Linear birefringence and X-ray diffraction studies of the structural phase transition in titanite, CaTiSiO₅. *Phys. Chem. Miner.* **19(4)**. 260-266.
46. Blanch A. J., Quinton J. S., Lenehan C. E., Pring, A. (2007). Autocorrelation infrared analysis of mineralogical samples: The influence of user controllable experimental parameters. *Anal. Chim. Acta*. **590(2)**. 145-150.
47. Bourdet J., Heath C. H., Kempton R. (2019) *Adaptation of fluid inclusion techniques for investigating gas charge - Examples from the Caswell Sub-basin, Browse Basin, Australia*. Geological Society, London, Special Publications.
48. Boyer L. L., Fleury P. A. (1974). Determination of interatomic interactions in Ca₁₀(PO₄)₆F₂ (fluorapatite) from structural and lattice-dynamical data. *Phys. Rev. B*. **9(6)**. 2693.
49. Brooks K. Sphepe (titanite) (2019). *Geol. Today*. **35(5)**. 196-200.
50. Brunet F., Allan D. R., Redfern S. A., Angel R. J., Miletich R., Reichmann H. J., Hanfland M. (1999). Compressibility and thermal expansivity of synthetic apatites, Ca₅(PO₄)₃X with X= OH, F and Cl. *Eur. J. Mineral.* **11(6)**. 1023-1035.
51. Buerger M. J. (1945). The structure of cubanite, CuEe₂S₃ and the coördination of ferromagnetic iron. *J Am Chem Soc.* **67(11)**. 2056-2056.
52. Buerger M. J. (1947). The crystal structure of cubanite. *Am. Mineral.* **32(7-8)**. 415-425.
53. Burke E. A. (2001). Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*. **55(1-4)**. 139-158.
54. Castex J., Madon, M. (1995). Test of the vibrational modelling for the λ-type transitions: application to the α-β quartz transition. *Phys. Chem. Miner.* **22(1)**. 1-10.

55. Caumon M. C., Tarantola A., Mosser-Ruck R. (2015). Raman spectra of water in fluid inclusions: I. Effect of host mineral birefringence on salinity measurement. *J. Raman Spectrosc.* **46(10)**. 969-976.
56. Cavalcante L. S., Longo V. M., Sczancoski J. C., Almeida M. A. P., Batista A. A., Varela J. A., Li, M. S. (2012). Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO₄ crystals. *CrystEngComm.* **14(3)**. 853-868.
57. Cerdeira F., Melo F. E. A., Lemos V. (1983). Raman study of anharmonic effects in α -LiI O₃. *Phys. Rev. B.* **27(12)**. 7716.
58. Chandra U., Sharma, P., Parthasarathy G. (2011). High-pressure electrical resistivity, Mossbauer, thermal analysis, and micro-Raman spectroscopic investigations on microwave synthesized orthorhombic cubanite (CuFe₂S₃). *Chem. Geol.* **284(3-4)**. 211-216.
59. Chang H., Huang P. J., Hou S. C. (1999). Application of thermo-Raman spectroscopy to study dehydration of CaSO₄· 2H₂O and CaSO₄· 0.5 H₂O. *Materials Chemistry and Physics.* **58(1)**. 12-19.
60. Chaplin T. D., Ross N. L., Reynard B. (2000). A high-temperature and high-pressure Raman spectroscopic study of CaGeO₃ garnet. *Phys. Chem. Miner.* **27(3)**. 213-219.
61. Cheng J., Liu C., Cao W., Qi M., Shao G. (2011). Synthesis and electrical properties of scheelite Ca_{1-x}Sm_xMoO₄+ δ solid electrolyte ceramics. *Materials Research Bulletin.* **46(2)**, 185-189.
62. Chio C. H., Sharma S. K., Muenow D. W. (2004). Micro-Raman studies of gypsum in the temperature range between 9 K and 373 K. *American Mineralogist*, **89(2-3)**, 390-395.
63. Choi G. K., Cho S. Y., An J. S., Hong K. S. (2006). Microwave dielectric properties and sintering behaviors of scheelite compound CaMoO₄. *Journal of the European Ceramic Society*, **26(10-11)**, 2011-2015.
64. Christensen A. N., Olesen M., Cerenius Y., Jensen T. R. (2008). Formation and transformation of five different phases in the CaSO₄- H₂O system: crystal structure of the subhydrate β -CaSO₄· 0.5 H₂O and soluble anhydrite CaSO₄. *Chemistry of Materials.* **20(6)**. 2124-2132.
65. Christofilos D., Kourouklis G. A., Ves S. (1995). A high pressure Raman study of calcium molybdate. *J. Phys. Chem. Solids.* **56(8)**. 1125-1129.
66. Chukanov N. V., Vigasina M. F. (2020). *Vibrational (Infrared and Raman) spectra of minerals and related compounds*. Cham: Springer.
67. Cole W. F., Lancucki C. J. (1974). A refinement of the crystal structure of gypsum CaSO₄· 2H₂O. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry.* **30(4)**. 921-929.

68. Comodi P., Liu Y., Zanazzi P. F., Montagnoli M. (2001a). Structural and vibrational behaviour of fluorapatite with pressure. Part I: in situ single-crystal X-ray diffraction investigation. *Phys. Chem. Miner.* **28(4)**. 219-224.
69. Comodi P., Liu, Y., Frezzotti M. L. (2001b). Structural and vibrational behaviour of fluorapatite with pressure. Part II: in situ micro-Raman spectroscopic investigation. *Phys. Chem. Miner.* **28(4)**. 225-231.
70. Crane M., Frost R. L., Williams P. A., Theo Klopogge J. (2002). Raman spectroscopy of the molybdate minerals chillagite (tungsteinian wulfenite-I4), stolzite, scheelite, wolframite and wulfenite. *J. Raman Spectrosc.* **33(1)**. 62-66.
71. Danevich F. A. (2017). Radiopure tungstate and molybdate crystal scintillators for double beta decay experiments. *Int. J. Mod. Phys. A.* **32(30)**. 1743008.
72. Dawson P. (1975). Dipole dipole interactions and Davydov splitting in crystals. *J. Phys. Chem. Solids.* **36(12)**. 1401-1403.
73. Desgreniers S., Jandl S., Carlone C. (1984). Temperature dependence of the Raman active phonons in CaWO₄, SrWO₄ and BaWO₄. *J. Phys. Chem. Solids.* **45(11-12)**. 1105-1109.
74. Deutsch Y., Nathan Y., Sarig S. (1994). Thermogravimetric evaluation of the kinetics of the gypsum-hemihydrate-soluble anhydrite transitions. *J. Therm. Anal. Calorim.* **42(1)**. 159-174.
75. Devarajan V., Klee W. E. (1981). A potential model for fluorapatite. *Phys. Chem. Miner.* **7(1)**. 35-42.
76. DIFFRAC^{plus}: EVA. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbrückenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008.
77. Dolino G. (1990). The α -inc- β transitions of quartz: a century of research on displacive phase transitions. *Phase Transit.* **21(1)**. 59-72.
78. Dove M. T. (1997). Theory of displacive phase transitions in minerals. *Am. Mineral.* **82(3-4)**. 213-244.
79. Dutrizac J. E. (1976). Reactions in cubanite and chalcopyrite. *Canad. Mineral.* **14(2)**. 172-181.
80. El Hazzat M., Sifou A., Arsalane S., El Hamidi A. (2019). Novel approach to thermal degradation kinetics of gypsum: application of peak deconvolution and Model-Free isoconversional method. *J. Therm. Anal. Calorim.* 1-15.
81. Elakkiya V., Sumathi S. (2020). Low-temperature synthesis of environment-friendly cool yellow pigment: Ce substituted SrMoO₄. *Mater. Lett.* **263**. 127246.
82. Ende M., Libowitzky E. (2013) Comparison of peak fitting and autocorrelation analysis on temperature-dependent Raman spectra. *Conference on Raman and Luminescence Spectroscopy in the Earth Sciences*. 538–539.

83. Errandonea D., Kumar R. S., Ma X., Tu C. (2008). High-pressure X-ray diffraction study of SrMoO₄ and pressure-induced structural changes. *J. Solid State Chem.* **181**(2). 355-364.
84. Esaka T. (2000). Ionic conduction in substituted scheelite-type oxides. *Solid State Ion.* **136**. 1-9.
85. Farnsworth M. (1925). Effects of temperature and pressure on gypsum and anhydrite. *J. Frankl. Inst.* **199**(1). 117.
86. Feiguin A. E., Tsvelik A. M., Yin W., Bozin E. S. (2019). Quantum liquid with strong orbital fluctuations: the case of a pyroxene family. *PRL.* **123**(23). 237204.
87. Fleet M. E., Liu X., Pan Y. (2000). Rare-earth elements in chlorapatite (Ca₁₀ (PO₄)₆Cl₂): Uptake, site preference, and degradation of monoclinic structure. *Am. Mineral.* **85**(10). 1437-1446.
88. Fleet M. E. (1970). Refinement of the crystal structure of cubanite and polymorphism of CuFe₂S₃. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **132**(1-6). 276-287.
89. Florke O. W. (1952). Kristallographische und röntgenometrische Untersuchungen im System CaSO₄-CaSO₄·2H₂O. *Neues Jb Mineral Abh.* **4**. 189-240.
90. Fourdrin C., Balan E., Allard T., Boukari C., Calas G. (2009). Induced modifications of kaolinite under ionizing radiation: an infrared spectroscopic study. *Phys. Chem. Miner.* **36**(5). 291-299.
91. Frank M., Smetanin, S. N., Jelínek, M., Vyhlídal, D., Kopalkin, A. A., Shukshin, V. E. Kubeček, V. (2019). Synchronously-pumped all-solid-state SrMoO₄ Raman laser generating at combined vibrational Raman modes with 26-fold pulse shortening down to 1.4 ps at 1220 nm. *Opt. Laser Technol.* **111**. 129-133.
92. Frezzotti M. L., Tecce F., Casagli A. (2012). Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *J. Geochem. Explor.* **112**. 1-20.
93. Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. (2015) *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Springer.
94. Geisler T. (2002). Isothermal annealing of partially metamict zircon: evidence for a three-stage recovery process. *Phys. Chem. Miner.* **29**(6). 420-429.
95. Geisler T., Popa K., Konings R. J. (2016). Evidence for lattice strain and non-ideal behavior in the (La_{1-x}Eu_x) PO₄ solid solution from X-ray Diffraction and vibrational spectroscopy. *Front. Earth Sci.* **4**. 64.
96. Gillet P., Daniel I., Guyot F. (1997). Anharmonic properties of Mg₂SiO₄-forsterite measured from the volume dependence of the Raman spectrum. *Eur. J. Mineral.* 255-262.

97. Gillet P., Fiquet G., Malezieux J. M., Geiger C. A. (1992). High-pressure and high-temperature Raman spectroscopy of end-member garnets; pyrope, grossular and andradite. *Eur. J. Mineral.* **4(4)**. 651-664.
98. Gillet P., Le Cl  ac'h A., Madon M. (1990). High-temperature raman spectroscopy of SiO₂ and GeO₂ Polymorphs: Anharmonicity and thermodynamic properties at high-temperatures. *J. Geophys. Res. Solid Earth.* **95(B13)**. 21635-21655.
99. Gilmore C. J., Barr G., Paisley J. (2004). High-throughput powder diffraction. I. A new approach to qualitative and quantitative powder diffraction pattern analysis using full pattern profiles. *J. Appl. Crystallogr.* **37(2)**. 231-242.
100. Goh S. W., Buckley A. N., Skinner W. M., Fan L. J. (2010). An X-ray photoelectron and absorption spectroscopic investigation of the electronic structure of cubanite, CuFe₂S₃. *Phys. Chem. Miner.* **37(6)**. 389-405.
101. Gomez-Nubla L., Aramendia J., de Vallejuelo S. F. O., Alonso-Olazabal A., Castro K., Zuluaga M. C., Madariaga J. M. (2017). Multispectroscopic methodology to study Libyan desert glass and its formation conditions. *Anal. Bioanal. Chem.* **409(14)**. 3597-3610.
102. Goodenough J. B. (1963) *Magnetism and the Chemical Bond* (Interscience publishers. New York-London.
103. Greenwood N. N., Whitfield H. J. (1968). Mössbauer effect studies on cubanite (CuFe₂S₃) and related iron sulphides. *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* 1697-1699.
104. Guo H. H., Zhou D., Pang L. X., Qi Z. M. (2019). Microwave dielectric properties of low firing temperature stable scheelite structured (Ca, Bi)(Mo, V) O₄ solid solution ceramics for LTCC applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* **39(7)**. 2365-2373.
105. Guo J., Randall C. A., Zhang G., Zhou D., Chen, Y., Wang H. (2014). Synthesis, structure, and characterization of new low-firing microwave dielectric ceramics:(Ca_{1-3x}Bi_{2x}Φ_x) MoO₄. *J. Mater. Chem. C.* **2(35)**. 7364-7372.
106. Guo J., Randall C. A., Zhou D., Zhang G., Zhang C., Jin B., Wang H. (2015). Correlation between vibrational modes and dielectric properties in (Ca_{1-3x}Bi_{2x}Φ_x) MoO₄ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **35(16)**. 4459-4464.
107. Hammonds K. D., Dove M. T., Giddy A. P., Heine V., Winkler B. (1996). Rigid-unit phonon modes and structural phase transitions in framework silicates. *Am. Mineral.* **81(9-10)**. 1057-1079.
108. Hanuza J., Haznar A., Maczka M., Pietraszko A., Lemiec A., Van der Maas J. H., Lutz E. T. G. (1997). Structure and vibrational properties of tetragonal scheelite NaBi (MoO₄)₂. *J. Raman Spectrosc.* **28(12)**. 953-963.

109. Hardcastle F. D., Wachs I. E. (1991). Molecular structure of molybdenum oxide in bismuth molybdates by Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **95(26)**. 10763-10772.
110. Hawthorne F.C., Groat L.A., Raudsepp M., Ball N.A., Kimata M., Spike F.D., Gregor R.B., McCammon C. (1991). Alpha-decay damage in titanite. *Am. Mineral.* **76(3-4)**. 370-396.
111. Hayward S. A., Cerro J. D., Salje E. K. (2000). Antiferroelectric phase transition in titanite: Excess entropy and short range order. *Am. Mineral.* **85(3-4)**. 557-562.
112. Hazen R. M., Finger L. W., Mariathasan J. W. (1985). High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates. *J. Phys. Chem. Solids.* **46(2)**. 253-263.
113. Helal M. A., Islam A. F. U., Liton M. N. H., Kamruzzaman M. (2022). Hydrostatic pressure dependent structural, elastic, vibrational, electronic, and optoelectronic properties of superconducting BaCuO₃: A DFT insight. *J. Phys. Chem. Solids.* **161**. 110452.
114. Heller B. M., Lünsdorf N. K., Dunkl I., Molnár F., von Eynatten H. (2019). Estimation of radiation damage in titanites using Raman spectroscopy. *Am. Mineral.* **104(6)**. 857-868.
115. Hertweck B., Libowitzky E. (2002). Vibrational spectroscopy of phase transitions in leonite-type minerals. *Eur. J. Mineral.* **14(6)**. 1009-1017.
116. Heyns A. M., Harden P. M. (2013). The temperature dependence of the Raman spectra of chromium-doped titanite (CaTiOSiO₄). *J. Raman Spectrosc.* **44(11)**. 1615-1624.
117. Heyns A. M., Harden P. M., Prinsloo L. C. (2000). Resonance Raman study of the high-pressure phase transition in chromium-doped titanite, CaTiOSiO₄. *J. Raman Spectrosc.* **31(8-9)**. 837-841.
118. Hill A. E. (1937). The transition temperature of gypsum to anhydrite. *J. Am. Chem. Soc.* **59(11)**. 2242-2244.
119. Hohenberg P., Kohn W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review.* **136(3B)**. B864.
120. Hovis G., Abraham T., Hudacek W., Wildermuth S., Scott B., Altomare C., Harlov D. (2015). Thermal expansion of F-Cl apatite crystalline solutions. *Am. Mineral.* **100(5-6)**. 1040-1046.
121. Hughes J. M., Cameron M., Crowley K. D. (1989). Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites. *Am. Mineral.* **74(7-8)**. 870-876.
122. Hulliger F. (1968) *Structure and Bonding* (edit. by Jergensen, C. K.), **4**. 83. Springer-Verlag.
123. Hurai V., Huraiová M., Slobodník M., Thomas R. (2015). *Geofluids: developments in microthermometry, spectroscopy, thermodynamics, and stable isotopes*. Elsevier.
124. Imbert P., Wintenberger M. (1967). Étude des propriétés magnétiques et des spectres d'absorption par effet Mössbauer de la cubanite et de la sternbergite. *Bulletin de Minéralogie.* **90(3)**. 299-303.

125. Irmer G. (1985). Zum Einfluß der Apparatefunktion auf die Bestimmung von Streuquerschnitten und Lebensdauern aus optischen Phononenspektren. *Experimentelle Technik der Physik*. **33(6)**. 501-506.
126. Jackeli G., Khaliullin G. (2009). Mott insulators in the strong spin-orbit coupling limit: from Heisenberg to a quantum compass and Kitaev models. *PRL*. **102(1)**. 017205.
127. Jayaraman A., Wang S. Y., Shieh S. R., Sharma S. K., Ming L. C. (1995). High-pressure Raman study of SrMoO₄ up to 37 GPa and pressure-induced phase transitions. *J. Raman Spectrosc.* **26(6)**. 451-455.
128. Jenkins D. M., Carpenter M. A., Zhang M. (2014). Experimental and infrared characterization of the miscibility gap along the tremolite-glaucophane join. *Am. Mineral.* **99(4)**. 730-741.
129. Jenkins D. M., Holmes Z. F., Ishida K., Manuel P. D. (2018). Autocorrelation analysis of the infrared spectra of synthetic and biogenic carbonates along the calcite–dolomite join. *Phys. Chem. Miner.* **45(6)**. 563-574.
130. Jiang P., Gao W., Cong R., Yang, T. (2015). Structural investigation of the A-site vacancy in scheelites and the luminescence behavior of two continuous solid solutions A_{1–1.5} x Eu x □ 0.5 x WO₄ and A_{0.64–0.5} y Eu 0.24 Li y □ 0.12–0.5 y WO₄ (A= Ca, Sr; □= vacancy). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **44(13)**. 6175-6183.
131. Jin Y., Kotula A. P., Hight Walker A. R., Migler K. B., Lee Y. J. (2016). Phase-specific Raman analysis of n-alkane melting by moving-window two-dimensional correlation spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **47(11)**. 1375-1384.
132. Kanamori H., Hayashi S., Ikeda Y. (1974). External lattice vibration modes in scheelites. *J. Phys. Soc. Japan*. **36(2)**. 511-516.
133. Kato H., Matsudo N., Kudo A. (2004). Photophysical and photocatalytic properties of molybdates and tungstates with a scheelite structure. *Chem. Lett.* **33(9)**. 1216-1217.
134. Kempe U., Götze J. (2002). Cathodoluminescence (CL) behaviour and crystal chemistry of apatite from rare-metal deposits. *Mineral. Mag.* **66(1)**. 151-172.
135. Khanzadeh M., Alahyarizadeh G. (2021). A DFT study on pressure dependency of TiC and ZrC properties: Interconnecting elastic constants, thermodynamic, and mechanical properties. *Ceram.* **47(7)**. 9990-10005.
136. Khomskii D. I., Streltsov, S. V. (2020). Orbital effects in solids: Basics, recent progress, and opportunities. *Chem. Rev.* **121(5)**. 2992-3030.
137. Kilic A.M., Kilic Ö. (2007) The phase transition in natural gypsum. *Chem. Asian J.* **19(4)**. 3157-3168.

138. Klee W. E. (1987). The topology of crystal structures: Invariants. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **179(1-4)**. 67-76.
139. Kogarko L. (2018). Chemical composition and petrogenetic implications of apatite in the Khibiny apatite-nepheline deposits (Kola Peninsula). *Minerals*. **8(11)**. 532.
140. Konzett J., Frost D. J. (2009). The high P–T stability of hydroxyl-apatite in natural and simplified MORB—an experimental study to 15 GPa with implications for transport and storage of phosphorus and halogens in subduction zones. *J. Petrol.* **50(11)**. 2043-2062.
141. Konzett J., Rhede D., Frost D. J. (2012). The high PT stability of apatite and Cl partitioning between apatite and hydrous potassic phases in peridotite: an experimental study to 19 GPa with implications for the transport of P, Cl and K in the upper mantle. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **163(2)**. 277-296.
142. Korotin D., Kozhevnikov A. V., Skorniyakov S. L., Leonov I., Binggeli N., Anisimov V. I., Trimarchi G. (2008). Construction and solution of a Wannier-functions based Hamiltonian in the pseudopotential plane-wave framework for strongly correlated materials. *Eur. Phys. J. B.* **65(1)**. 91-98.
143. Korsakov A. V., Kohn M. J., Perraki M. (2020). Applications of Raman spectroscopy in metamorphic petrology and tectonics. *Element*. **16(2)**. 105-110.
144. Kravitz L. C., Kingsley J. D., Elkin E. L. (1968). Raman and infrared studies of coupled PO₄–3 vibrations. *J. Chem. Phys.* **49(10)**. 4600-4610.
145. Kresse G., Furthmüller J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **6(1)**. 15-50.
146. Kresse G., Furthmüller J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* **54(16)**. 11169.
147. Kresse G., Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* **47(1)**. 558.
148. Kresse G., Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59(3)**. 1758.
149. Kroumova E., Aroyo M. I., Perez-Mato J. M., Kirov A., Capillas C., Ivantchev S., Wondratschek H. J. P. T. A. M. J. (2003). Bilbao crystallographic server: useful databases and tools for phase-transition studies. *Phase Transit.* **76(1-2)**. 155-170.
150. Kubelka P. (1931) Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche (Contribution to the optic of paint). *Z. Phys.* **12**. 593-601.
151. Kung H. H., Salehi M., Boulares I., Kemper A. F., Koirala N., Brahlek M., Blumberg G. (2017). Surface vibrational modes of the topological insulator Bi₂Se₃ observed by Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B.* **95(24)**. 245406.

152. Künzel R., Umisedo N. K., Okuno E., Yoshimura E. M., de Azevedo Marques A. P. (2020). Effects of microwave-assisted hydrothermal treatment and beta particles irradiation on the thermoluminescence and optically stimulated luminescence of SrMoO₄ powders. *Ceram.* **46(10)**. 15018-15026.
153. Larson A. C., Von Dreele R. B. (2004) *Generalized structure analysis system (GSAS)*. Alamos National Laboratory Report LAUR. **96**.
154. Lenz C., Nasdala L. (2015). A photoluminescence study of REE³⁺ emissions in radiation-damaged zircon. *Am. Mineral.* **100(5-6)**. 1123-1133.
155. Lenz C., Talla D., Ruschel K., Škoda R., Götze J., Nasdala L. (2013). Factors affecting the Nd 3+(REE 3+) luminescence of minerals. *Mineral. Petrol.* **107(3)**. 415-428.
156. Lewis I. R., Edwards H. (2001) *Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line*. CRC press.
157. Li J., Xu L., Garcia-Fernandez M., Nag A., Robarts H. C., Walters A. C., Zhou K. J. (2021). Unraveling the Orbital Physics in a Canonical Orbital System KCuF₃. *PRL.* **126(10)**. 106401.
158. Li Y. H., Schoonmaker, J. E. (2005). *Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments*. In *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks*, Elsevier, **7**, 1 – 35.
159. Liechtenstein A. I., Anisimov V. I., Zaanen J. (1995). Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B.* **52(8)**. R5467.
160. Liferovich R. P., Mitchell R. H. (2005). Composition and paragenesis of Na-, Nb- and Zr-bearing titanite from Khibina, Russia, and crystal-structure data for synthetic analogues. *Canad. Mineral.* **43(2)**. 795-812.
161. Liu H., Cui X., Lu X., Liu X., Zhang L., Chan T. S. (2021). Mechanism of Mn incorporation into hydroxyapatite: Insights from SR-XRD, Raman, XAS, and DFT calculation. *Chem. Geol.* 120354.
162. Liu H., Khaliullin G. (2018). Pseudospin exchange interactions in d⁷ cobalt compounds: Possible realization of the Kitaev model. *Phys. Rev. B.* **97(1)**. 014407.
163. Liu W., Yang Y., Xia Q., Ye Y., Wang Z., Zhang P., Li G. (2018). Water decreases displacive phase transition temperature in alkali feldspar. *Eur. J. Mineral.* **30(6)**. 1071-1081.
164. Liu Y., Wang A., Freeman J. J. (2009) Raman, MIR, and NIR spectroscopic study of calcium sulfates: gypsum, bassanite, and anhydrite. *40th lunar and planetary science conference*. 2128.
165. Łodziński M., Wrzalik R., Sitarz M. (2005). Micro-Raman spectroscopy studies of some accessory minerals from pegmatites of the Sowie Mts and Strzegom-Sobótka massif, Lower Silesia, Poland. *J. Mol. Struct.* **744**. 1017-1026.
166. López F. A., Tayibi H., García-Díaz I., Alguacil F. J. (2015) Thermal dehydration kinetics of phosphogypsum. *Mater. de Construcción.* **65(319)**. 061.

167. Lu J., Chen W., Ying Y., Jiang S., Zhao K. (2021). Apatite texture and trace element chemistry of carbonatite-related REE deposits in China: Implications for petrogenesis. *Lithos*. 106276.
168. Maji B. K., Jena H., Asuvathraman R., Kutty K. G. (2015). Electrical conductivity and thermal expansion behavior of MMoO₄ (M= Ca, Sr and Ba). *J. Alloys Compd.* **640**. 475-479.
169. Malcherek T., Domeneghetti C. M., Tazzoli V., Salje E. K. H., Bismayer U. (1999). A high temperature diffraction study of synthetic titanite CaTiOSiO₄. *Ph. Transit.* **69(1)**. 119-131.
170. Manzello S. L., Gann R. G., Kukuck S. R., Prasad K., Jones W. W. (2007). Performance of a non-load-bearing steel stud gypsum board wall assembly: experiments and modelling. *Fire and Materials: An International Journal*. **31(5)**. 297-310.
171. Matsukage K. N., Ono S., Kawamoto T., Kikegawa T. (2004). The compressibility of a natural apatite. *Phys. Chem. Miner.* **31(9)**. 580-584.
172. Mažeikienė R., Niaura G., Malinauskas A. (2013). Chemical oxidation of aniline and N-methylaniline: a kinetic study by Raman spectroscopy. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **106**. 34-40.
173. McCammon C. High-pressure in situ investigation of cubanite (CuFe₂S₃): Structural phase transition (1994) *AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics*. **309(1)** 355-358.
174. Meyer H.W., Zhang M., Bismayer U., Salje E.K.H., Schmidt C., Kek, S., Bleser T. (1996). Phase transformation of natural titanite: An infrared, Raman spectroscopic, optical birefringence and X-ray diffraction study. *Ph. Transit.* **59(1-3)**. 39-60.
175. Mihailova B., Waesermann N., Stangarone C., Angel R. J., Prencipe M., Alvaro M. (2019). The pressure-induced phase transition (s) of ZrSiO_4 : revised. *Phys. Chem. Miner.* **46(8)**. 807-814.
176. Mikhailik V. B., Elyashevskiy Y., Kraus H., Kim H. J., Kapustianyk V., Panasyuk M. (2015). Temperature dependence of scintillation properties of SrMoO₄. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. **792**. 1-5.
177. Mikhaylovskaya Z. A., Abrahams I., Petrova S. A., Buyanova E., Tarakina N. V., Piankova D. V., Morozova M. V. (2020). Structural, photocatalytic and electroconductive properties of bismuth-substituted CaMoO₄. *J. Solid State Chem.* **291**. 121627.
178. Mohler R. L., White W. B. (1995). Influence of Structural Order on the Luminescence of Oxide Spinels: Cr³⁺-Activated Spinels. *J. Electrochem. Soc.* **142(11)**. 3923..
179. Mondal S. K., Das P. K., Mandal N., Arya A. (2020). A novel approach to the structural distortions of U/Th snub-disphenoids and their control on zircon→ reidite type phase transitions of U_{1-x}Th_xSiO₄. *J. Phys. Condens. Matter* **32(14)**. 145401.

180. Moore A. A., Jacobson M. L., Belabas N., Rowlen K. L., Jonas D. M. (2005). 2D correlation analysis of the continuum in single molecule surface enhanced Raman spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **127(20)**. 7292-7293.
181. Mrosko M. Water incorporation in wadsleyite and ringwoodite. (Text): PhD project / Mrosko Maria. – Berlin, 2013.
182. Murayama J. K., Nakai S., Kato M., Kumazawa M. (1986). A dense polymorph of Ca₃ (PO₄)₂: a high pressure phase of apatite decomposition and its geochemical significance. *Phys. Earth Planet. Inter.* **44(4)**. 293-303.
183. Murri M., Mazzucchelli M.L., Campomenosi N., Korsakov A.V., Prencipe M., Mihailova B.D., Alvaro M. (2018). Raman elastic geobarometry for anisotropic mineral inclusions. *Am. Min.* **103(11)**. 1869-1872.
184. Nakamoto K. (2009) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc.
185. Nasdala L. U. T. Z., Smith D. C., Kaindl R. E. I. N. H. A. R. D., Ziemann M. A., Beran A., Libowitzky E. (2004). Raman spectroscopy: analytical perspectives in mineralogical research. *Spectroscopic methods in mineralogy*. **6**. 281-343.
186. Nasdala L., Brenker F. E., Glinnemann J., Hofmeister W., Gasparik T., Harris J. W., Reese I. (2003). Spectroscopic 2D-tomography: Residual pressure and strain around mineral inclusions in diamonds. *Eur. J. Mineral.* **15(6)**. 931-935.
187. Nasdala L., Miletich R., Ruschel K., Váczi T. (2008). Raman study of radiation-damaged zircon under hydrostatic compression. *Phys. Chem. Miner.* **35(10)**. 597-602.
188. Nasdala L., Stoyanova Lyubenova T., Gaft M., Wildner M., Diegor W., Petautschnig C., Talla D., Lenz C. (2014). Photoluminescence of synthetic titanite-group pigments: A rare quenching effect. *Geochemistry*. **74(3)**. 419-424.
189. Neuville D. R., De Ligny D., Henderson G. S. (2014). Advances in Raman spectroscopy applied to earth and material sciences. *Rev. Mineral. Geochem.* **78(1)**. 509-541.
190. Nguyen L. T., Cava R. J. (2020) Hexagonal Perovskites as Quantum Materials. *Chem. Rev.* **121(5)**. 2935-2965.
191. Nicol M., Durana, J. F. (1971). Vibrational Raman spectra of CaMoO₄ and CaWO₄ at high pressures. *J. Chem. Phys.* **54(4)**. 1436-1440.
192. Noda I. (2017). Vibrational two-dimensional correlation spectroscopy (2DCOS) study of proteins. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **187**. 119-129.
193. Nurieva E. M., Eskin A. A., Galeev A. A., Bakhtin A. I., Korolev E. A. (2018). Structural transformations in the system of gypsum-anhydrite during sequential annealing up to 1000° c. *In*

194. O'donnell M. D., Candarlioglu P. L., Miller C. A., Gentleman E., Stevens M. M. (2010). Materials characterisation and cytotoxic assessment of strontium-substituted bioactive glasses for bone regeneration. *J. Mater. Chem.* **20(40)**. 8934-8941.
195. O'donnell M. D., Candarlioglu P. L., Miller C. A., Gentleman E., Stevens M. M. (2010). Materials characterisation and cytotoxic assessment of strontium-substituted bioactive glasses for bone regeneration. *J. Mater. Chem.* **20(40)**. 8934-8941.
196. Oberti R., Smith D. C., Rossi G., Caucia F. (1991) The crystal-chemistry of high-aluminum titanites. *Eur. J. Mineral.* **3(5)**. 777- 792.
197. Oganov A. R., Ono S. (2004). Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO_3 in Earth's D "layer. *Nature*. **430(6998)**. 445-448.
198. O'shea D. C., Bartlett M. L., Young R. A. (1974) Compositional analysis of apatites with laser-Raman spectroscopy:(OH, F, Cl) apatites. *Arch. Oral Biol.* **19(11)**. 995-1006.
199. Pan Y., Fleet M. E. (2002). Compositions of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors. *Rev. Mineral. Geochem.* **48(1)**. 13-49.
200. Pandit P., Kumar S., Mohapatra M., Bangotra P., Mehra R., Singh A. K. (2019). Structural, photoluminescence and dielectric investigations of phosphatic shale. *Luminescence*. **34(2)**. 212-221.
201. Pang L. X., Sun G. B., Zhou D. (2011). $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (Ln= La, Nd): A novel group of low loss microwave dielectric ceramics with low sintering temperature. *Mater. Lett.* **65(2)**. 164-166.
202. Pankrushina E. A., Kobuzov A. S., Shchapova Y. V., Votyakov S. L. (2020). Analysis of temperature-dependent Raman spectra of minerals: Statistical approaches. *J. Raman Spectrosc.* **51(9)**. 1549-1562.
203. Pankrushina E. A., Shchapova Y. V., Votyakov S. L. (2022a) Thermal behavior and anharmonicity of PO_4 -tetrahedral vibrations in natural fluorapatite by polarized Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **1**.
204. Pankrushina E. A., Ushakov A. V., Abd-Elmeguid M. M., Streltsov S. V. (2022b). Orbital-selective behavior in cubanite CuFe_2S_3 . *Phys. Rev. B*. **105(2)**. 024406.
205. Pankrushina E. A., Votyakov S. L., Shchapova Y. V. (2021). Statistical approaches in the analysis of in situ thermo-Raman spectroscopic data for gypsum as a basis for studying dehydration and phase transformations in crystalline hydrates. *J. Raman Spectrosc.* **52(4)**. 877-889.
206. Pantić J., Urbanovich V., Poharc-Logar V., Jokić B., Stojmenović M., Kremenović A., Matović B. (2014). Synthesis and characterization of high-pressure and high-temperature sphene (CaTiSiO_5). *Phys. Chem. Miner.* **41(10)**. 775-782.

207. Park Y., Jin S., Noda I., Jung Y. M. (2018). Recent progresses in two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS). *J. Mol. Struct.* **1168**. 1-21.
208. Paudel A., Rajjada D., Rantanen J. (2015). Raman spectroscopy in pharmaceutical product design. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **89**. 3-20.
209. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *PRL*. **77(18)**. 3865.
210. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. (1998). Perdew, burke, and ernzerhof reply. *PRL*. **80(4)**. 891.
211. Perdew, J. P., Burke K., Ernzerhof M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *PRL*. **77(18)**. 3865.
212. Pesant S., Côté M. (2011). DFT+ U study of magnetic order in doped La₂CuO₄ crystals. *Phys. Rev. B*. **84(8)**. 085104.
213. Poitrasson F., Hanchar, J. M., Schaltegger, U. (2002). The current state and future of accessory mineral research. *Chem. Geol.* **191(1-3)**. 3-24.
214. Porto S. P. S., Scott J. F. (1967). Raman Spectra of CaWO₄, SrWO₄, CaMoO₄, and SrMoO₄. *Physical Review*. **157(3)**. 716.
215. Prasad P. S. R. (1999). Raman intensities near gypsum–bassanite transition in natural gypsum. *J. Raman Spectrosc.* **30(8)**. 693-696.
216. Prasad P. S. R., Pradhan A., Gowd T. N. (2001). In situ micro-Raman investigation of dehydration mechanism in natural gypsum. *Curr. Sci.* **80(9)**. 1203-1207.
217. Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Flannery B. P., Lloyd C., Rees, P. (1993). *Book Review: Numerical recipes in Fortran: the art of scientific computing/Cambridge U Press. The Observatory.* **113(1115)**. 214.
218. Putnis A., Winkler B., Fernandez-Diaz L. (1990). In situ IR spectroscopic and thermogravimetric study of the dehydration of gypsum. *Mineral. Mag.* **54(374)**. 123-128.
219. Rajiv P., Dinnebier R. E., Jansen M. (2009). Automatic determination of phase transition points in in situ X-ray powder diffraction experiments. *Powder Diffr.* **24(1)**. 8-16.
220. Rajiv P., Dinnebier R. E., Jansen M. (2010). “Powder 3D Parametric”-A program for automated sequential and parametric rietveld refinement using Topas. *Mater. Sci. Forum.* **651**. 97-104.
221. Ramarao S. D., Kiran S. R., Murthy V. R. K. (2014). Structural, lattice vibrational, optical and microwave dielectric studies on Ca_{1-x}Sr_xMoO₄ ceramics with scheelite structure. *Mater. Res. Bull.* **56**. 71-79.

222. Rehder S., Wu J. X., Laackmann J., Moritz H. U., Rantanen J., Rades, T., Leopold C. S. (2013) A case study of real-time monitoring of solidstate phase transformations in acoustically levitated particles using near infrared and Raman spectroscopy. *Eur. J. Pharm. Sci.* **48(1-2)**. 97-103.
223. Robben L. (2017). On the autocorrelation method of external parameter depending data-sets. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **232(4)**. 267-277.
224. Rozenberg G. K., Pasternak M. P., Hearne G. R., McCammon C. A. (1997). High-pressure metallization and electronic-magnetic properties of hexagonal cubanite (CuFe_2S_3). *Phys. Chem. Miner.* **24(8)**. 569-573.
225. S. Vidya, A. John, S. Solomon, J.K. Thomas (2012) Optical and dielectric properties of SrMoO_4 powders, *Adv. Mater. Res.* **1**. 191–204.
226. Salje E. K. H., Beirau T., Mihailova B., Malcherek T., Bismayer U. (2010). Chemical mixing and hard mode spectroscopy in ferroelastic lead phosphate arsenate: local symmetry splitting and multiscaling behaviour. *J. Phys. Condens. Matter* **22(4)**. 045403.
227. Salje E. K. H., Bismayer U. (1997). Hard mode spectroscopy: the concept and applications. *Ph. Transit.* **63(1-4)**. 1-75.
228. Salje E. K., Carpenter M. A., Malcherek T., Ballaran T. B. (2000). Autocorrelation analysis of infrared spectra from minerals. *Eur. J. Mineral.* **12(3)**. 503-519.
229. Salje E., Schmidt C., Bismayer U. (1993). Structural phase transition in titanite, CaTiSiO_5 : A Raman spectroscopic study. *Phys. Chem. Miner.* **19(7)**. 502-506.
230. Salje E.K.H. (ed.). (2012) *Physical properties and thermodynamic behavior of minerals*. Springer Science & Business Media.
231. Samara G. A., Peercy P. S. (1973). Pressure and Temperature Dependence of the Static Dielectric Constants and Raman Spectra of TiO_2 (Rutile). *Phys. Rev. B.* **7(3)**. 1131.
232. Sarantopoulou E., Raptis C., Ves S., Christofilos D., Kourouklis G. A. (2002). Temperature and pressure dependence of Raman-active phonons of CaMoO_4 : an anharmonicity study. *J. Phys. Condens. Matter* **14(39)**. 8925.
233. Sarma L. P., Prasad P. S. R., Ravikumar N. (1998). Raman spectroscopic study of phase transitions in natural gypsum. *J. Raman Spectrosc.* **29(9)**. 851-856..
234. Schmid T., Jungnickel R., Dariz P. (2020). Insights into the $\text{CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system: A Raman-spectroscopic study. *Minerals*. **10(2)**. 115.
235. Schofield P. F., Knight K. S., Stretton I. C. (1996). Thermal expansion of gypsum investigated by neutron powder diffraction. *Am. Mineral.* **81(7-8)**. 847-851.
236. Sebbahi S., Chameikh M. L. O., Sahban F., Aride J., Benarafa L., Belkbir L. (1997). Thermal behaviour of Moroccan phosphogypsum. *Thermochim. Acta.* **302(1-2)**. 69-75.

237. Shannon R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*. **32(5)**. 751-767.
238. Shapiro S. M., O'Shea D. C., Cummins H. Z. (1967). Raman scattering study of the alpha-beta phase transition in quartz. *PRL*. **19(7)**. 361.
239. Shashilov V. A., Lednev I. K. (2009). Two-dimensional correlation Raman spectroscopy for characterizing protein structure and dynamics. *J. Raman Spectrosc.* **40(12)**. 1749-1758.
240. Shchipalkina N. V., Zubkova N. N., Kotelnikov A. R., Koshlyakova N. N., Pekov I. V., Ksenofontov D. A., Britvin S. N. (2021). Crystal chemistry and Raman spectroscopy of two synthetic sodalite-type aluminosilicates with (MoO₄)²⁻ and (WO₄)²⁻ groups. *Phys. Chem. Miner.* **48(5)**. 1-11.
241. Sleight A. W., Aykan K., Rogers D. B. (1975). New nonstoichiometric molybdate, tungstate, and vanadate catalysts with the scheelite-type structure. *J. Solid State Chem.* **13(3)**. 231-236.
242. Sleight A. W., Gillson J. L. (1973). Electrical resistivity of cubanite: CuFe₂S₃. *J. Solid State Chem.* **8(1)**. 29-30.
243. Smith E., Dent G. (2019). *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons.
244. Stangarone C., Angel R. J., Prencipe M., Mihailova B., Alvaro M. (2019). New insights into the zircon-reidite phase transition. *Am. Min.* **104(6)**. 830-837.
245. Streltsov S. V., Cao G., Khomskii D. I. (2017). Suppression of magnetism in Ba₅AlIr₂O₁₁: Interplay of Hund's coupling, molecular orbitals, and spin-orbit interaction. *Phys. Rev. B*. **96(1)**. 014434.
246. Streltsov S. V., Khomskii D. I. (2014). Orbital-dependent singlet dimers and orbital-selective Peierls transitions in transition-metal compounds. *Phys. Rev. B*. **89(16)**. 161112.
247. Streltsov S. V., Khomskii D. I. (2016). Covalent bonds against magnetism in transition metal compounds. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113(38)**. 10491-10496.
248. Streltsov S. V., Khomskii D. I. (2020). Jahn-Teller Effect and Spin-Orbit Coupling: Friends or Foes?. *Physical Review X*. **10(3)**. 031043.
249. Suda J., Chiba H., Sato T. (1998). Temperature Dependence of the Ag+ Bg-Mode of Raman Shift for CaWO₄ Crystal. *J. Phys. Soc. Japan*. **67(1)**. 20-22.
250. Szymański T. (1974). A refinement of the structure of cubanite, CuFe₂S₃. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **140(3-4)**. 218-239.
251. Tarantino S. C., Ballaran T. B., Carpenter M. A., Domeneghetti M. C., Tazzoli V. (2002). Mixing properties of the enstatite-ferrosilite solid solution: II. A microscopic perspective. *Eur. J. Mineral.* **14(3)**. 537-547.

252. Taylor M., Brown G. E. (1976). High-temperature structural study of the $P2_1/a \leftrightarrow A2/a$ phase transition in synthetic titanite, CaTiSiO_5 . *Am. Mineral.* **61**(5-6). 435-447.
253. Terzic J., Wang J. C., Ye F., Song W. H., Yuan S. J., Aswartham S., Cao, G. (2015). Coexisting charge and magnetic orders in the dimer-chain iridate $\text{Ba}_5\text{AlIr}_2\text{O}_{11}$. *Phys. Rev. B.* **91**(23). 235147.
254. Thomas D. B., McGoverin C. M., Fordyce R. E., Frew R. D., Gordon K. C. (2011). Raman spectroscopy of fossil bioapatite—a proxy for diagenetic alteration of the oxygen isotope composition. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **310**(1-2). 62-70.
255. Townsend M. G., Horwood J. L., Gosselin J. R. (1973). On the weak ferromagnetism of orthorhombic CuFe_2S_3 . *Can. J. Phys.* **51**(20). 2162-2165.
256. Trombe JC (1973) Contribution a` l`e`tude de la de`composition et de la re`activite` de certaines apatites hydroxyle`es et carbonate`es. *Ann Chim Paris.* **8**. 251–269.
257. Ushakov A. V., Shorikov A. O., Anisimov V. I., Baranov N. V., Streltsov S. V. (2017). Suppression of magnetism under pressure in FeS : A DFT+ DMFT study. *Phys. Rev. B.* **95**(20). 205116.
258. Vácz T. (2014). A new, simple approximation for the deconvolution of instrumental broadening in spectroscopic band profiles. *Appl. Spectrosc.* **68**(11). 1274-1278.
259. Vali R. (2011). Electronic properties and phonon spectra of SrMoO_4 . *Comput. Mater. Sci.* **50**(9). 2683-2687.
260. Vaughan D. J. (2006). Sulfide mineralogy and geochemistry: introduction and overview. *Rev. Mineral. Geochem.* **61**(1). 1-5.
261. Verma A., Sharma S. K. (2019). Rare-earth doped/codoped CaMoO_4 phosphors: A candidate for solar spectrum conversion. *Solid State Sci.* **96**. 105945.
262. Wang J., You J., Wang M., Lu L., Sobol A. A., Wan S. (2018). In-situ high-temperature Raman spectroscopic studies of the vibrational characteristics and microstructure evolution of sodium tungstate dihydrate crystal during heating and melting. *J. Raman Spectrosc.* **49**(10). 1693-1705.
263. Wang W., Caumon M. C., Tarantola A., Pironon J., Lu W., Huang Y. (2019). Raman spectroscopic densimeter for pure CO_2 and $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ fluid systems over a wide PT range up to 360°C and 50 MPa. *Chem. Geol.* **528**. 119281.
264. Wang X., Ye Y., Wu X., Smyth J. R., Yang Y., Zhang Z., Wang Z. (2019). High-temperature Raman and FTIR study of aragonite-group carbonates. *Phys. Chem. Miner.* **46**(1). 51-62.
265. Wang Y., Xu H., Shao C., Cao J. (2017). Doping induced grain size reduction and photocatalytic performance enhancement of SrMoO_4 : Bi^{3+} . *Appl. Surf. Sci.* **392**. 649-657.

266. Weinstein B. A., Zallen R. (1984). Pressure-Raman effects in covalent and molecular solids. *Light Scattering in Solids IV*, 463-527.
267. White S. N. (2009). Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chem. Geol.* **259(3-4)**. 240-252.
268. Williams Q., Knittle E. (1996). Infrared and Raman spectra of Ca₅ (PO₄)₃F₂-fluorapatite at high pressures: compression-induced changes in phosphate site and Davydov splittings. *J. Phys. Chem. Solids.* **57(4)**. 417-422.
269. Wintenberger M., Lambert-Andron B., Roudaut E. (1974) Determination of the magnetic structure of cubanite by neutron diffraction with a single crystal. *Phys. Status Solidi A.* **26(1)**. 147-154.
270. Wyckoff R W G (1965) *Crystal Structures*. New York, London, Sydney (Interscience Publishers).
271. Wyckoff R. W. G. (1931). *The Second Edition of Structure of Crystals by Wyckoff Published by The Chemical Catalog Company*; INC: New York, NY, USA.
272. Xie A., Yuan X., Wang F., Shi Y., Li J., Liu L., Mu Z. (2010). Synthesis and luminescent properties of Eu³⁺-activated molybdate-based novel red-emitting phosphors for white LEDs. *J. Alloys Compd.* **501(1)**. 124-129.
273. Xie J., Yang P., Yuan H., Liao J., Shen B., Yin Z., Gu M. (2005). Influence of Sb and Y co-doping on properties of PbWO₄ crystal. *J. Cryst. Growth.* **275(3-4)**. 474-480.
274. Xue W., Zhai K., Lin C. C., Zhai S. (2018). Effect of temperature on the Raman spectra of Ca₅ (PO₄)₃F fluorapatite. *Eur. J. Mineral.* **30(5)**. 951-956.
275. Yang L., Dai L., Li H., Hu H., Zhuang Y., Liu K., Pu Ch., Hong M. (2018). Pressure-induced structural phase transition and dehydration for gypsum investigated by Raman spectroscopy and electrical conductivity. *Chem. Phys. Lett.* **706**. 151-157.
276. Yang X., Wang Y., Wang N., Wang S., Gao G. (2014). Effects of co-doped Li⁺ ions on luminescence of CaWO₄: Sm³⁺ nanoparticles. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **25(9)**. 3996-4000.
277. Yang Y. H., Wu F. Y., Yang J. H., Chew D. M., Xie L. W., Chu Z. Y., Huang C. (2014). Sr and Nd isotopic compositions of apatite reference materials used in U–Th–Pb geochronology. *Chem. Geol.* **385**. 35-55.
278. Yao Z. F., Zheng G. H., Dai Z. X., Zhang L. Y. (2018). Synthesis of the Dy: SrMoO₄ with high photocatalytic activity under visible light irradiation. *Appl. Organomet. Chem.* **32(8)**. e4412.
279. Yaseen M., Butt M. K., Ashfaq A., Iqbal J., Almoneef M. M., Iqbal M., Laref A. (2021). Phase transition and thermoelectric properties of cubic KNbO₃ under pressure: DFT approach. *J. Mater. Res. Technol.* **11**. 2106-2113.

280. Yu H., Shi X., Huang L., Kang X., Pan D. (2020). Solution-deposited and low temperature-annealed Eu³⁺/Tb³⁺-doped CaMoO₄/SrMoO₄ luminescent thin films. *J. Lumin.* **225**. 117371.
281. Yu-Ling Y., Xue-Ming L., Wen-Lin F., Wu-Lin L., Chuan-Yi T. (2010). Co-precipitation synthesis and photoluminescence properties of (Ca_{1-x-y}, Ln_y) MoO₄: xEu³⁺ (Ln= Y, Gd) red phosphors. *J. Alloys Compd.* **505(1)**. 239-242.
282. Zhang M. (2017) Raman Study of the Crystalline-to-Amorphous State in Alpha-Decay-Damaged Materials. In *Raman Spectroscopy and Applications* (edit. by Khan Maaz). In Tech.
283. Zhang M., Salje E. K. H., Bismayer U., Unruh H. G., Wruck B., Schmidt C. (1995). Phase transition (s) in titanite CaTiSiO₅: An infrared spectroscopic, dielectric response and heat capacity study. *Phys. Chem. Miner.* **22(1)**. 41-49.
284. Zhang M., Salje E. K., Capitani G. C., Leroux H., Clark A. M., Schlüter J., Ewing R. C. (2000). Annealing of-decay damage in zircon: a Raman spectroscopic study. *J. Phys. Condens. Matter* **12(13)**. 3131.
285. Zhang M., Salje E. K., Redfern S. A., Bismayer U., Groat L. A. (2013). Intermediate structures in radiation damaged titanite (CaTiSiO₅): a Raman spectroscopic study. *J. Phys. Condens. Matter* **25(11)**. 115402.
286. Zhang Y., Holzwarth N. A. W., Williams R. T. (1998). Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO₄, CaWO₄, PbMoO₄, and PbWO₄. *Phys. Rev. B.* **57(20)**. 12738.
287. Zhu Y., Zheng G., Dai Z., Zhang L., Ma Y. (2017). Photocatalytic and luminescent properties of SrMoO₄ phosphors prepared via hydrothermal method with different stirring speeds. *J. Mater. Sci. Technol.* **33(1)**. 23-29.
288. Ziesche P., Kurth S., Perdew J. P. (1998). Density functionals from LDA to GGA. *Comput. Mater. Sci.* **11(2)**. 122-127.