

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории физических и химических методов исследования ФГБУН Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН

**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

**Официальные оппоненты**

– Бубнова Римма Сергеевна, доктор химических наук, Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, главный научный сотрудник

Кошуг Дмитрий Гурьевич, доктор геолого-минералогических наук, МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, кафедра минералогии, заведующий кафедрой

Марченко Екатерина Игоревна, кандидат химических наук, МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, кафедра кристаллографии и кристаллохимии, научный сотрудник

"Защита диссертации состоится «11» марта 2022 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.04.02 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по Ленинские горы, д. 1, Главное здание МГУ, аудитория № 415.

E-mail: [msu.04.02@mail.ru](mailto:msu.04.02@mail.ru)

Диссертация находится на хранении в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). Со сведениями о регистрации участия в защите в удаленном интерактивном режиме и с диссертацией в электронном виде также можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/426805379/>

Автореферат разослан «8» февраля 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.04.02,

доктор химических наук



Е.Л. Белоконева

## Актуальность темы исследования

Исследованию колебательных свойств минералов с тетраэдрическими атомными  $\text{TO}_4$ -группами в последние годы была посвящена большая серия публикаций [Smith, Dent 2019; Chukanov, Vigasina 2020; Korsakov et al., 2020; Shchipalkina et al., 2021; и др.]. Моды внутренних колебаний этих групп, обусловленные их деформацией, чувствительны к вариациям факторов, «внешних» по отношению к молекулярной группе – химического состава минерала или температуры (давления), при которых находится минерал. Это свойство внутренних колебаний  $\text{TO}_4$ -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 основаны и на использовании современных квантово-химических и атомистических расчетов для моделирования их атомного, электронного строения и физико-химических свойств материалов [Das et al., 2021; Liu et al., 2021; Stangarone et al., 2019]. Несмотря на выполненные в отмеченных направлениях исследования, 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 собственно 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.

Актуальность настоящей 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 и синтетических материалов с тетраэдрическими  $\text{TO}_4$ -группами (титанита, гипса, кварца, апатита, кубанита, шеелита, шеелитоподобных фаз 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, особенностей кристаллохимии и строения веществ на динамику их кристаллической решетки, (3) на *ab initio* расчеты и моделирование свойств этих веществ, что позволяет по-новому рассмотреть и интерпретировать экспериментальные спектроскопические данные.

**Цель работы** - развитие физики минералов и синтетических соединений с тетраэдрическими  $\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{WO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^-$ ,  $\text{FeS}_4^-$  и  $\text{CuS}_4^-$ -атомными группами, установление характера 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  $\text{TO}_4^-$ -тетраэдров, на примере 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  $\text{PO}_4^-$ -тетраэдров в апатите,  $\text{FeS}_4^-$  и  $\text{CuS}_4^-$ -тетраэдров в кубаните,  $\text{SiO}_4^-$ -тетраэдров в кварце и титаните,  $\text{SO}_4^-$ -тетраэдров в гипсе и продуктах его дегидратации,  $\text{WO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^-$ -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 валентных состояний 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 фоновных спектров; изучение динамики решетки, описание колебательных свойств и ангармонизма колебаний  $\text{MoO}_4^-$ -тетраэдров по данным терморамановской *in situ* спектроскопии.

### **Научная новизна**

1. Предложен новый алгоритм параметризации спектров, апробированный на модельных примерах и экспериментальных результатах по рамановскому рассеянию света для кварца, циркона, титанита и гипса, в основу которого положен ряд статистических подходов обработки спектральных данных ( $r$ -коэффициент корреляции Пирсона, параметры  $D_{\text{corr}}$ ,  $\lambda'$ , 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 интерпретированы рамановские спектры синтетических материалов состава  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ .

3. Впервые получены и интерпретированы рамановские спектры кубанита.

4. Для апатита впервые экспериментально установлен тот факт, что влияние природы галогена (F, Cl) на величину связанного с фонон-фононным взаимодействием (явного) ангармонизма колебаний  $PO_4$ -тетраэдров пренебрежимо мало.

5. Для шеелита, а также синтетических соединений  $SrMoO_4$  и  $CaMoO_4$  впервые экспериментально показано увеличение ангармонизма колебаний  $MoO_4$ -тетраэдров при уменьшении молекулярной массы, размеров элементарной ячейки, росте электроотрицательности катиона при переходе от солей Sr к солям 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 особенностей и термоиндуцированных процессов; база содержит информацию о динамике решетки и колебательных свойствах и 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  $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$  ( $x=0.2$ ) рекомендовано использовать его как перспективный фотокатализатор; каталитическая активность апробирована при окислении родамина В в водных растворах под действием ультрафиолетового облучения.

6. На основе данных по электропроводящим свойствам установлено, что соединение  $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$  ( $x=0.2$ ) 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:  $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow \gamma-CaSO_4$  – при  $420 \pm 10$  К,  $\gamma \rightarrow \beta$  переход  $CaSO_4$  – при 680 – 710 К с сосуществованием  $\gamma$  и  $\beta$  фаз в монокристалле при  $\sim 680 - 740$  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 давидовским) колебательных мод; вклад фонно-фононного взаимодействия в ангармонизм колебаний максимален для симметричных валентных колебаний  $\nu_1$ , термического расширения решетки – для асимметричных валентных колебаний  $\nu_3$ ; термические деформации связей P-O1 и P-O2 вдоль кристаллографических направлений  $a$  и  $b$  более значительны, чем связи P-O3; замещения в подрешетке галогена  $F \rightarrow Cl$  не оказывают значительного влияния на ангармонизм колебаний  $PO_4$ -тетраэдров.

3. В синтетических шеелитоподобных соединениях  $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$ ,  $Sr_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}Mo_{1-y}V_yO_4$  увеличение концентрации допанта Bi и вакансий ( $\Phi$ ) в катионной и анионной подрешетках приводят к структурным искажениям тетраэдров  $MoO_4$  и  $VO_4$  и изменению конфигурации полиэдров  $SrO_8$ ; с ростом величин  $x$  и  $y$  увеличиваются статистическое разупорядочение твердых растворов и сверхструктурное упорядочение при  $x=0.2$ , соответствующее локализации Bi и  $\Phi$  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 кубanita по данным *ab initio* расчетов выделяются 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 фоновых спектров, температурно-индуцированный фазовый переход кубанита в изокубанит при 275 К связан с переориентацией тетраэдров  $\text{CuS}_4$ .

**Личный вклад автора.** Отработка методик регистрации и анализа температурно-зависимых *in situ* рамановских спектров минералов, определения физических характеристик динамики их решетки выполнены лично автором; автором определены метрологические параметры методик, предложен и апробирован ряд статистических алгоритмов обработки больших массивов экспериментальных данных; самостоятельно выполнены квантово-химические расчеты при моделировании электронного строения и физико-химических свойств материалов в рамках пакета VASP на суперкомпьютере Института физики металлов УрО РАН (Екатеринбург), а также обобщение полученных экспериментальных и расчетных результатов, подготовка и представление их в печать.

**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-Сибирские семинары «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).

**По теме диссертации опубликованы** 3 статьи в реферируемых научных журналах, 1 монография, 3 РИД – 2 программы для ЭВМ и 1 база данных, тезисы 6 докладов.

### **Объём и структура работы**

Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Она содержит 148 страниц текста, 51 рисунок, 15 таблиц и список литературы, состоящий из 288 источников.

### **Благодарности**

Автор благодарит научных руководителей С.Л. Вотякова и Ю.В. Щапову за предложенную тему исследования, руководство и поддержку на всех этапах. Автор признательна коллегам, совместно с которыми выполнялись исследования, в особенности С.В. Стрельцову, З.А. Михайловской, А.В. Ушакову, Е.В. Комлевой, А.С. Кобузову, Н.С. Упоровой.

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).

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

В главе 1 приводятся литературные данные об особенностях структуры и свойств минералов и синтетических соединений, изученных в работе.

## **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.

Измерения рамановского рассеяния и фотолюминесценции (ФЛ) выполнены на конфокальном рамановском спектрометре LabRAM HR800 Evolution с оптическим микроскопом Olympus BX-FM (дифракционные решетки 1800 и 600 штр/мм; охлаждаемый Si CC-детектор; возбуждение линиями 514 (488) и 633 нм от Ar- или He-Ne-лазеров, соответственно). Аналитический сигнал собирался объективом микроскопа 100× (NA = 0.9) (или 50× (NA = 0.7)) в геометрии 180°; пространственное разрешение до 1 мкм. Картирование осуществлялось при перемещении столика с образцом под неподвижным лазерным лучом с использованием режима обмена данных с CCD камерой. Для измерений при T=83–873 К использовался термостоллик Linkam THMS 600, точность установки и поддержания температуры 0.1 К. Калибровка спектрометра LabRam HR800 осуществлялась по эмиссионным линиям калибровочного источника (неоновой лампы Horiba) и по линии релеевского рассеяния излучения лазера. Выполнены оценки спектрального разрешения оптического тракта, правильности и повторяемости значений относительного волнового числа (рамановского сдвига); получены метрологические характеристики измерения значений волновых чисел в зависимости от отношения сигнал/шум; оценены значения дрейфа нуля в течение 7 – 8 часов. Полученные метрологические характеристики измерения параметров спектров удовлетворяют требованиям качественного анализа.

Интерпретация спектров рамановского рассеяния выполнялась на основе данных теоретико-группового анализа. При исследовании люминесцирующих минералов использовался прием разнесения спектров выбором оптимальной длины

волны возбуждения; использовалось вычитание люминесцентного фона при его аппроксимации полиномиальной функцией 3 или 5 порядка.

Исследование динамики решетки минералов, в том числе с использованием терморамановской *in situ* спектроскопии актуально для решения задач геотермо-барометрии, анализа областей фазовой стабильности и фазовых преобразований минералов при различных рТ-обстановках. Однако традиционные методы обработки возникающих при этом больших массивов спектроскопических данных  $I(\nu, \chi)$  (где  $\nu$  - частота,  $\chi$  - температура, внешнее давление, координата на зерне и др.), основанные на алгоритмах определения числа и параметров линий в спектре с использованием процедуры «peak fitting», не всегда дают однозначные результаты; полученные в ее рамках параметры не всегда удается соотнести с физическими характеристиками материала, в частности, это имеет место 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. При создании алгоритмов статистического анализа рамановские спектры  $I(\nu, T)$ , полученные для определенных температурных (спектральных) диапазонов, формально рассматривались как сигналы; при этом цель анализа состояла в получении функциональных зависимостей от  $T$  некоторого параметра спектра  $\xi(T)$ ; в число последних входили  $\gamma$ -коэффициент корреляции Пирсона, характеризующий сходство/различие сигналов, а также параметры распределения спектров – асимметрия (skew, нормализованный третий центральный момент, неравновесная мера распределения данных) и эксцесс (kurt, нормализованный четвертый центральный момент, мера тяжести хвоста распределения) и параметры  $\Delta\text{сог}$  и  $\lambda'$  автокорреляционной функции [Salje et al. 2000; Robben, 2017], позволяющие получать оценку средневзвешенной ширины спектральных линий.  $\gamma$ -коэффициент корреляции Пирсона определялся как

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

, где  $x, y$  могут быть как исходными спектрами  $\alpha(\omega)$  при двух разных значениях фактора  $\chi$  (фронтальное применение алгоритма), так и зависимостями интенсивности  $\alpha(\chi)$  от фактора  $\chi$  для двух разных волновых чисел  $\omega$  (фланговое применение алгоритма);  $\bar{x}, \bar{y}$  – средние значения соответствующих массивов данных. Алгоритм применялся 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) или расчет каждого спектра со следующим ( $i=0 \dots N-1, j=i+1$ ).

Параметры  $\Delta\text{согг}$  и  $\lambda'$  в основу которых положен расчет автокорреляционной функции  $Corr(\alpha, \omega') = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\omega + \omega')\alpha(\omega)d\omega$ , где  $\alpha(\omega)$  – исходный спектр,  $\alpha(\omega + \omega')$  –

смещенная на значение  $\omega'$  копия спектра. Численный расчет  $\text{Согг}(\alpha, \omega')$  выполнялся с помощью быстрого преобразования Фурье. Для придания физического смысла параметру  $\Delta\text{согг}$ , введенному в работе [Salje et.al. 2000], рассчитывался поправочный коэффициент к  $\Delta\text{согг}$  так, чтобы этот параметр совпадал с шириной спектрального пика  $\text{FWHM}(\alpha)$ . Для оценки  $\text{FWHM}(\alpha)$  в случае, когда спектральные пики и центральный пик автокорреляционной функции имеют форму, близкую к гауссиану, нами рассчитывался, следуя работе [Robben, 2017], параметр

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

$$\text{skew} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\alpha_i - \bar{\alpha}}{Sd} \right]^3, \quad \text{kurt} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\alpha_i - \bar{\alpha}}{Sd} \right]^4 - 3, \quad \text{где } N \text{ – число точек спектра, } \alpha_i \text{ –}$$

интенсивности,  $\bar{\alpha}$  – математическое ожидание спектральной интенсивности [Press et al. 1993]. Параметры skew и kurt не соответствуют каким-либо физическим характеристикам и представляют интерес исключительно для выявления скачкообразного изменения формы сложных спектров при структурных преобразованиях.

Описанные статистические алгоритмы ранее для анализа формы терморамановских данных  $I(\nu, T)$  не применялись; они апробированы на серии модельных спектров, состоящих из одного гауссового контура, испытывающего уширение (смещение), а также двух перекрывающихся (неперекрывающихся) контуров при вариациях их относительных интенсивностей. При уширении модельного контура значения  $\gamma$ -коэффициента Пирсона незначительно снижаются; сдвиг линий отражается на значениях коэффициента намного эффективнее. 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 их перекрывания. При уширении модельного контура параметры  $\Delta\text{согг}$  и  $\lambda'$  пропорционально увеличиваются. При сдвиге контура и изменении его интенсивности без перекрывания контуров параметры  $\Delta\text{согг}$  и  $\lambda'$  не меняются. При перекрывании контуров наблюдается резкое увеличение  $\Delta\text{согг}$  и  $\lambda'$ , определяемое алгоритмом расчета ширины центрального пика автокорреляционной функции; этот эффект, не связанный с ростом ширины модельных контуров, можно трактовать как «ложное срабатывание» параметров  $\Delta\text{согг}$  и  $\lambda'$ . 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  $\Delta\text{согг}$  и  $\lambda'$  возможно также при снижении соотношения сигнал/шум; этот эффект был устранен в модифицированном алгоритме их расчета. При уширении модельного контура значения параметров асимметрии и эксцесса уменьшаются, а при сдвиге остаются постоянными. Появление новых пиков резко меняет форму распределения значений интенсивности, что приводит к резкому изменению асимметрии и эксцесса; этот эффект не зависит от перекрывания контуров. Подобные характеристики асимметрии и эксцесса делают их перспективными для анализа изменений спектра под действием внешнего фактора.

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

В главе 3 методом терморамановской *in situ* спектроскопии выполнено исследование в диапазоне температур 80 – 870 К особенностей динамики решетки титанита, кварца, гипса, шеелита, а также синтетического молибдата кальция и стронция.

**Кварц.** Изучен образец синтетического гидротермального кварца Qtz-1. С ростом температуры наблюдается уширение и сдвиг большинства рамановских мод в низкоэнергетическую область спектра, наиболее выраженные для «мягкой» моды  $207\text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к вращательным колебаниям тетраэдров как целого и «участвует» в фазовом переходе смещения [Shapiro et al., 1967; Castex and Madon 1995; Gillet et al., 1990; Dove et al., 1995; Hammonds et al., 1996]. С использованием статистических алгоритмов проанализированы терморамановские данные для двух (I – II) фрагментов спектра, отвечающих изгибным и/или вращательным  $50 – 300\text{ см}^{-1}$  (I) и изгибным колебаниям  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров  $300 – 600\text{ см}^{-1}$  (II) [Castex, Madon, 1995]. Установлено, что  $\gamma$ -коэффициент эффективно выявляет различия температурного поведения мод во фрагментах: для фрагмента I с ростом  $T$  наблюдается быстрое снижение корреляции спектров от  $\gamma=1$  при 80 К до  $\gamma\sim 0$  при 846 К, тогда как для фрагмента II корреляция не снижается ниже  $\gamma\sim 0.5$ . Для фрагмента спектра I, в отличие от II, фиксируется изменение наклона зависимости  $\gamma(T)$  в области  $\sim 650\text{ К}$ , что, по-видимому, связано с изменениями спектров в окрестности фазового перехода. Зависимости от  $T$  параметров  $\Delta\text{согг}$  и  $\lambda'$  для спектрального фрагмента II близки к монотонным температурным зависимостям ширины FWHM жестких колебательных мод, которые отражают процессы взаимодействия фононов. Аналитический вид этих зависимостей близок к таковому в кристаллах без фазового перехода. В противоположность этому, для фрагмента I особенности (перегибы) на кривых  $\text{согг}(T)$  и  $\lambda'(T)$  имеют место при  $\sim 550$  и  $\sim 700\text{ К}$ , что отражает неравномерность изменения средневзвешенной ширины спектральных

линий. Этот эффект связан с различием уширения разных мод фрагмента I и их частичным перекрыванием; он косвенно отражает существенные изменения спектра в окрестности фазового перехода. Зависимости параметров асимметрии и эксцесса от  $T$  для спектральных фрагментов I и II существенно различны: наряду с общей тенденцией их уменьшения с ростом  $T$  за счет температурного «сглаживания» спектра, во фрагменте I наблюдается выраженная особенность при 550 – 850 К, что указывает на значительные изменения формы спектра в области мягких мод и отражает неравномерное перераспределение спектральных интенсивностей мод и их частичное перекрывание при приближении к точке фазового перехода.

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  $\Delta\text{corr}(T)$  и  $\lambda'(T)$  – для установления различий поведения мягких и жестких мод, а параметры  $\text{skew}$  и  $\text{kurt}$  – для выявления изменения формы сложных спектров при приближении к точке фазового перехода.

**Титанит.** Изучены пробы титанита 386, Т-2, Т-из месторождения полевого шпата Курочкин лог (Вишневые горы, Южный Урал), Шабровского месторождения тальк-магнезитового камня и Сарановского месторождения хромита (Средний Урал); по оптическим и BSE-данным кристаллы титанита Т-2, Т-3 достаточно однородны; их кристаллохимические формулы –  $(\text{Ca}_{1.00}\text{Na}_{0.0002})(\text{Ti}_{0.93}\text{Al}_{0.05})[\text{SiO}_5]$  и  $(\text{Ca}_{1.00}\text{Na}_{0.0004})(\text{Ti}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})[\text{SiO}_5]$ ; напротив на BSE-изображении кристалла 386 фиксируется текстура (зональность) – выделяется две зоны состава  $(\text{Ca}_{0.98}\text{Na}_{0.03})(\text{Ti}_{0.93}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.03}\text{Nb}_{0.03})[\text{SiO}_5]$  и  $(\text{Ca}_{0.98}\text{Na}_{0.03})(\text{Ti}_{0.92}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.03}\text{Nb}_{0.02})[\text{SiO}_5]$  (данные ЭЗМА). Следуя [Murakami, et al., 1991], выполнены оценки верхней границы дозы автооблучения  $D_a$ , полученной пробами 386, Т-2, Т-3, которые составили  $0.17, 0.26, 0.34 \cdot 10^{18}$  а-расп/г, соответственно; последнее свидетельствует о том, что авторадикационные повреждения носят для них второстепенный характер.

По результатам анализа рамановских спектров показано, что вклад в разупорядочение кристаллической решетки вносят как авторадикационные повреждения, так и химическое разупорядочение; соотношение этих вкладов варьирует как между образцами, так и по зонам неоднородных зерен минерала. Подобная зональность выявлена на основе рамановского картирования (рис. 1г), в частности, по параметрам моды  $\nu_1(\text{TiO}_6)$ , наиболее чувствительной к вариациям состава. Рамановское картирование перспективно при анализе ориентационных эффектов, обусловленных пространственной анизотропией рамановского рассеяния, свойственной титаниту. Впервые использован оригинальный подход к картированию на основе статистического параметра  $\Delta\text{corr}$ , рассчитанного для фрагмента рамановского спектра, который значительно упрощает обсчет данных для визуализации

текстуры образца (вследствие низкой симметрии минерала его рамановские спектры представляют собой набор большого числа колебательных мод, часть из которых не отождествлена; традиционный подход для выделения и последующего анализа элементарных составляющих спектра с использованием процедуры «peak fitting» является трудной задачей, в некоторых случаях невыполнимой).

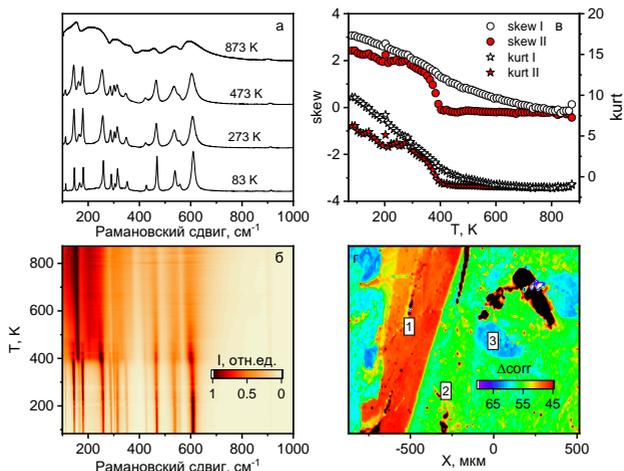


Рис.1. Рамановские спектры титанита Т-3 при разных температурах (а); 2D-карты температурного изменения спектра (б); температурные зависимости параметров асимметрии и эксцесса, рассчитанных для двух спектральных фрагментов 100 – 400 и 400 – 980 см<sup>-1</sup> (I и II) (в); гиперкарта распределения в кристалле титанита Т-386 параметра Δσог, рассчитанного для фрагмента спектра 500 – 800 см<sup>-1</sup>.

Выполнено исследование термических преобразований титанита методом терморамановской *in situ* спектроскопии (рис. 1а,б). Для выделения и анализа области многостадийного термоиндуцированного фазового перехода смещения в минерале при обработке массивов данных использована как процедура «peak fitting», так и ряд статистических алгоритмов. Установлено, что температурные зависимости г-коэффициента Пирсона для линий в разных фрагментах спектра различны; выявлены температурные границы критических значений по температуре; они удовлетворительно соответствуют переходной области α→β-фазы.

Параметры Δσог (λ') выявляют существенный рост средневзвешенной ширины рамановских мод в титаните в диапазоне температур 370 – 550 К, причем наиболее явно этот эффект проявляется в области низкоэнергетических фононных мод; при Т>550 К для параметров Δσог и λ' характерны только незначительные изменения. Установлено, что асимметрия и эксцесс наиболее значимо зависят от Т (в особенности в диапазоне 370 – 400 К) для решеточных мод ввиду исчезновения

ряда колебательных мод при росте температуры; выше 500 К параметры асимметрии и эксцесса практически постоянны (рис. 1в), что свидетельствует о слабом изменении спектра и стабильности фазы С2/с при этих температурах. Начало температурных аномалий изменения спектров имеет место при 235 – 300 К, максимальная скорость изменения достигается при 370 – 390 К, после чего стабилизируется при 480 – 515 К, т.е. наибольшие изменения спектров зафиксированы в области температур ниже фазового перехода, описанного в синтетическом титаните, что может быть связано с влиянием примесей и дефектов в природном образце на температуру перехода. Изменения статистических параметров в диапазонах спектра, связанных как с решеточными, так и с внутренними колебаниями структурных единиц, определенно указывают на наличие фазового перехода в титаните, выявляют температурные пред-переходные области и наиболее изменчивые части спектра. Для титанита показана возможность определения с помощью статистического анализа температур фазового перехода смещения  $\alpha \rightarrow \beta$ -фаза, а также границ предпереходной области по профилю плохоразрешенного спектра.

**Гипс.** Изучена проба монокристаллического гипса Марьино стекло состава  $\text{CaO}=32.2$ ,  $\text{SO}_2=44.5$ ,  $\text{SiO}_2<0.5$  мас.%,  $\text{H}_2\text{O}=23$  % (данные ЭЗМА и термического анализа) из Карьинского месторождения, Южный Урал. Проанализированы температурные зависимости значений рамановского сдвига и ширины колебательных мод, выделенных процедурой «peak fitting» на спектрах в области  $100 - 1200 \text{ см}^{-1}$ ; выявлены особенности (аномальные интервалы) в области температур, при которых происходят значительные изменения спектров гипса: появление (исчезновение) отдельных мод, связанных с его превращением в  $\gamma\text{-CaSO}_4$  при 420 – 440 К и  $\gamma \rightarrow \beta$ -переход  $\text{CaSO}_4$  в области 670 – 750 К (рис. 2а, б, г). Эти диапазоны сопоставлены с эндо- и экзоэффектами и потерями массы на кривых ДТА, ТГ и ДТГ. Изучены 2D-карты температурного изменения колебательных мод в спектрах (рис. 2в). Подтверждена значимая зависимость промежуточных продуктов дегидратации гипса от условий измерения и состояния образца (монокристалл, микрокристаллический агрегат и др.). Выполнены расчеты температурных зависимостей г-коэффициента Пирсона, а также параметров  $\Delta\text{cong}$  и skew для четырех фрагментов рамановских спектров ( $350 - 550$ ,  $550 - 750$ ,  $920 - 1080$  и  $1080 - 1200 \text{ см}^{-1}$ ), содержащих моды, отвечающие деформационным и валентным колебаниям сульфат-ионов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\gamma$ - и  $\beta\text{-CaSO}_4$ . Показано, что на температурных зависимостях статистических параметров выявляются аномальные зоны, соответствующие этапу дегидратации гипса и области  $\gamma \rightarrow \beta$  перехода  $\text{CaSO}_4$ . Температурные зависимости параметра асимметрии (в частности, производной по температуре) позволяют с высокой точностью определить температуры структурных преобразований и выявить температурную последовательность изменения спектров колеба-

ний мод разной природы (рис. 3). Выполненное исследование гипса с использованием терморамановской *in situ* спектроскопии статистических алгоритмов обработки данных – основа для изучения многоэтапных процессов дегидратации и фазовых превращений в «сложных» низкосимметричных кристаллогидратах, для которых характерна значимая зависимость промежуточных продуктов от состояния образца (монокристалл, микрокристаллический агрегат и др.) и условий термического эксперимента (влажности, скорости нагрева и др.), но в которых процедура «peak fitting» спектров практически неприменима.

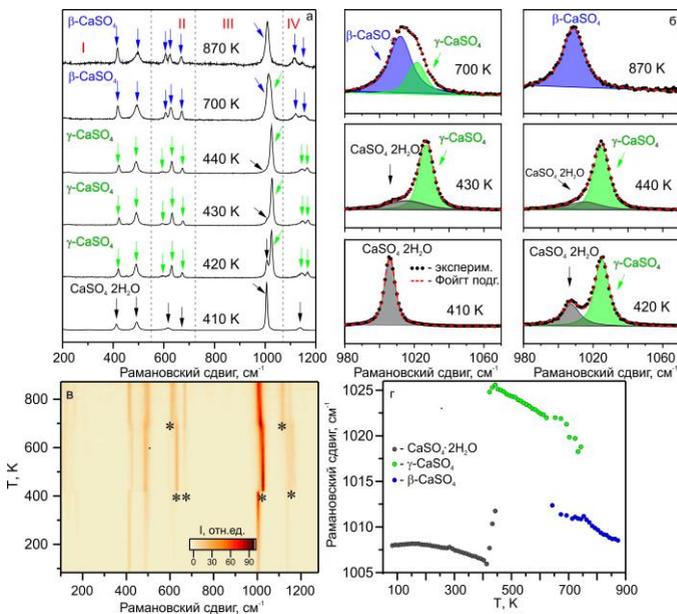


Рис.2. Рамановские спектры гипса Марьино стекло при разных температурах (а); разложение спектра в области 980–1070  $\text{см}^{-1}$  на составляющие (б); 2D-карты температурного изменения спектра (в); температурная зависимость положения моды  $\nu_1(\text{SO}_4)$  (г).

### **Природный и синтетический шеелит, синтетические $\text{CaMoO}_4$ и $\text{SrMoO}_4$ .**

Изучена проба шеелита Shc-1 состава  $\text{CaO}=18.95$ ,  $\text{WO}_3=79.13$  мас.% (данные ЭЗМА) из сульфидно-кварцевой жилы (Березовское месторождение золота, Урал) и синтетических соединений  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  со структурой шеелита, полученных по стандартной керамической (твердофазной) технологии из исходных оксидов или карбонатов металлов. Проанализированы особенности температурного поведения колебательных мод шеелитоподобных соединений  $\text{MTO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{T} = \text{W}, \text{Mo}$ ) как в рамках процедуры «peak fitting», так и на основе использования статистических алгоритмов обработки данных (рис. 4). Установлено влияние типа ионов  $\text{M}$  и  $\text{T}$  на температурное поведение рамановских спектров  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{SrMoO}_4$ .

Различие температурных зависимостей положения низкоэнергетических решеточных мод в соединениях Ca (малые изменения, немонотонный характер) и Sr (более сильные и монотонные изменения) (рис.4а), приводящие к различиям температурных зависимостей  $\gamma$ -коэффициента (рис.4б), указывают на более высокую степень ангармонизма колебаний в первом случае.

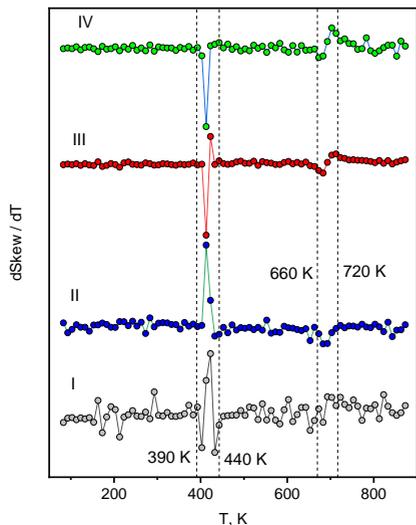


Рис.3. Температурные зависимости  $d\text{skew}(T)/dT$  для спектральных фрагментов I – IV гипса. Пунктиры – области наибольшего изменения спектров.

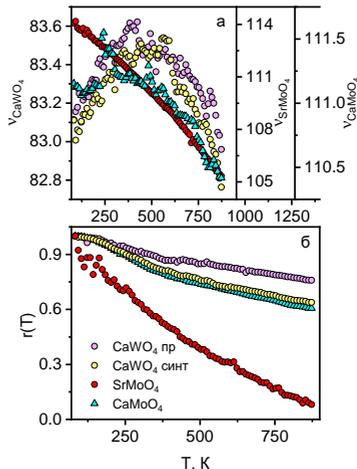


Рис.4. Температурные зависимости положения низкоэнергетической решеточной моды в рамановских спектрах синтетического и природного шеллита, синтетических  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{SrMoO}_4$  (а),  $\gamma$ -коэффициента корреляции Пирсона, рассчитанного для спектрального фрагмента 50–220  $\text{cm}^{-1}$  (б),

Это согласуется с уменьшением массы, размеров элементарной ячейки, ростом электроотрицательности катиона при переходе от Sr к Ca – факторов, обуславливающих рост силовой постоянной взаимодействия катионов с тетраэдрическими группировками. Предположено, что скорость изменения объема элементарной ячейки с температурой для Ca-содержащих проб, в отличие от Sr-содержащих, не совпадает со скоростью увеличения объема полиэдра  $\text{WO}_4$  ( $\text{MoO}_4$ ). Это эффект связан с тепловым расширением, контролируемым преимущественно расширением полиэдров  $\text{CaO}_8$  ( $\text{SrO}_8$ ); он может иметь следствием деформацию и вынужденный поворот тетраэдров  $\text{WO}_4$  ( $\text{MoO}_4$ ) в соединениях Ca. Предположение о повороте тетраэдров при термическом расширении согласуется с перераспределением относительных интенсивностей их внутренних мод, наглядно выявляемых на температурных зависимостях параметра асимметрии. Для более точных выводов

о термоиндуцированных структурных деформаций требуется проведение поляризованных измерений ориентированных кристаллов.

#### **Глава 4. Колебания PO<sub>4</sub>-тетраэдров в апатите по данным поляризованной рамановской спектроскопии: температурное поведение и ангармонизм**

Апатит – распространенный акцессорный минерал; благодаря своей высокой стабильности и образованию на начальных стадиях магматических, метаморфических и гидротермальных процессов, может сохранять информацию о различных стадиях этих геологических процессов [Mariano 1988; Waychunas 2000]. Изменения геологических условий в процессе эволюции минерала влияют как на его примесный состав, так и на свойства самой апатитовой матрицы, что, среди прочего, отражается на его оптических и колебательных характеристиках. Динамика решетки, в частности, ангармонизм колебаний, играет важную роль в уравнениях состояния фторапатита для расчета его термодинамических функций в условиях мантии Земли.

На основе поляризованной рамановской спектроскопии ориентированного монокристалла фторапатита Дюранго (Durango, карьер Cerro de Mercado, г. Дюранго, Мексика [Yang et al., 2014], проведен анализ температурного поведения мод различной симметрии в диапазоне температур 80 – 870 К. Использование поляризованного излучения позволило охарактеризовать поведение всех колебаний A<sub>g</sub>, E<sub>1g</sub> и E<sub>2g</sub> (рис. 5), исключив суперпозицию колебательных мод при повышенных температурах. Эффекты утечки поляризации учитывали в соответствии с алгоритмом [Kung et al., 2017]. Для геометрии эксперимента y(zz)y зарегистрированы следующие моды (A<sub>g</sub> симметрия): решеточные ~210, внутренние ν<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>) ~ 451, ν<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>) ~590, 607, ν<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>) ~964 и ν<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>) ~ 1052, 1080 см<sup>-1</sup>; для геометрии y(zx)y (E<sub>1g</sub> симметрия) – решеточные ~ 134, 181, 230, 287, внутренние ν<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>) ~ 430, ν<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>) ~ 590, ν<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>) ~ 1042 см<sup>-1</sup>; для геометрии z(xy)z (E<sub>2g</sub> симметрия) – решеточные ~ 139, 312, внутренние ν<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>) ~ 446, ν<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>) ~581, 616, ν<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>) ~ 965, ν<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>) ~ 1033, 1060 см<sup>-1</sup>. ν<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>) колебание со смешанной симметрией A<sub>g</sub>+E<sub>2g</sub> наблюдалось в геометрии y(zx)y из-за утечки поляризации. Отметим, что дополнительное расщепление внутренних мод одинаковой симметрии является следствием «динамического» (давидовского) взаимодействия между шестью колеблющимися группами PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в элементарной ячейке апатита; оно связано как с диполь-дипольным взаимодействием между группами, так и с недипольными эффектами [Dawson, 1975]. Полученные спектры соответствуют гексагональной структуре апатита P6<sub>3</sub>/m, Z = 2 [Hughes, Rakovan, 2002]. При увеличении температуры от 83 до 873 К для всех мод наблюдается монотонный сдвиг в область низких энергий и уширение; величина давидовского расщепления линейно уменьшается со скоростью, одинаковой для мод одинаковой симметрии (для ν<sub>3</sub> (A<sub>g</sub>) и ν<sub>4</sub> (A<sub>g</sub>) и для ν<sub>3</sub> (E<sub>2g</sub>) и ν<sub>4</sub> (E<sub>2g</sub>)). Анализ

ангармонизма колебаний в апатите проведен на основе подхода, описанного в [Samara, Peercy, 1973; Cerdeira et al., 1983]. При вариациях  $T$  ( $P=\text{const}$ ) изменение положения моды  $\nu_i(T)_P$  может быть записано в виде суммы двух вкладов  $\left(\frac{\partial \nu_i}{\partial T}\right)_P = -\frac{\beta}{\chi} \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial T}\right)_V$ , 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,  $\beta$  – объемный коэффициент термического расширения (КТР),  $\chi$  – изотермическая сжимаемость.

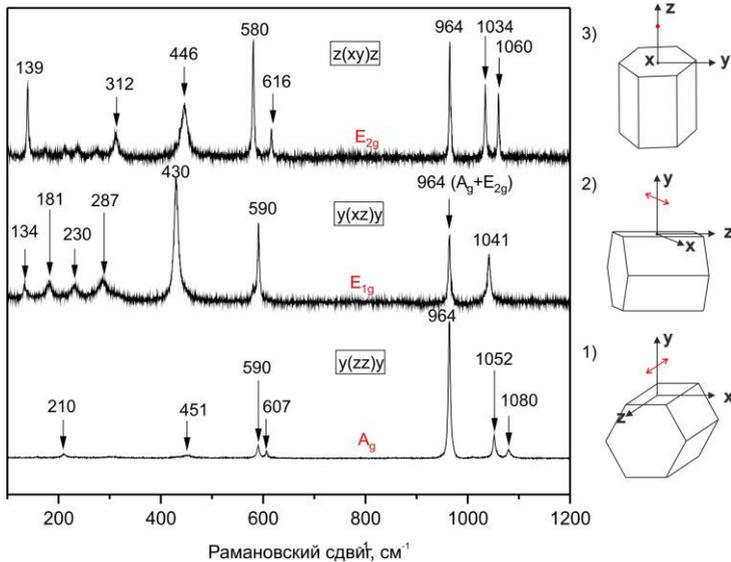


Рис.5. Поляризованные рамановские спектры монокристалла фторапатита Durango при  $T=300$  К, полученные при различной геометрии эксперимента (1 – 3).

Соотношение первого и второго вкладов представлено на 16а; значения первого слагаемого  $\frac{\beta}{\chi} \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial P}\right)_T$  рассчитаны с учетом данных Р-зависимой рамановской спектроскопии [Comodi et al., 2001], второго слагаемого – найдены на основе измеренных значений  $\left(\frac{\partial \nu_i}{\partial T}\right)_P$  при 300 К. Колебания различного типа  $\nu_1 \div \nu_4$  существенно различаются по величине неявного вклада в ангармонизм (т.е. расширения объема) в их термическое поведение (рис. 6). Наибольший решеточный ангармонизм демонстрируют симметричные валентные колебания  $\nu_1$  симметрии  $A_g$  ( $964.3 \text{ см}^{-1}$ ) и  $E_{2g}$  ( $964.8 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 6); в связи с этим можно полагать, что они в

наибольшей степени ответственны за реакцию структуры апатита на внешние воздействия, и соответствующие атомные движения вызывают структурные перестройки при ударных, радиационных нагрузках, метаморфизме, фазовых переходах при высоких температурах и давлениях.

Анализ поляризованных спектров показывает, что относительная интенсивность внутренних мод  $E_{1g}$  и  $E_{2g}$ , связанных с колебаниями направленных вдоль осей  $a$  и  $b$  связей P-O1 и P-O2, значительно меняется при повышении температуры; в то же время относительная интенсивность внутренних мод  $A_g$ , связанных с колебаниями направленных вдоль оси  $c$  связей P-O3, остается практически неизменной. Учитывая, что поляризованные спектры поддерживают постоянную связь между интенсивностью какой-либо моды и ориентацией соответствующей химической связи в кристалле, можно предположить, что при повышении температуры происходит поворот тетраэдров  $PO_4$  вокруг оси  $c$ .

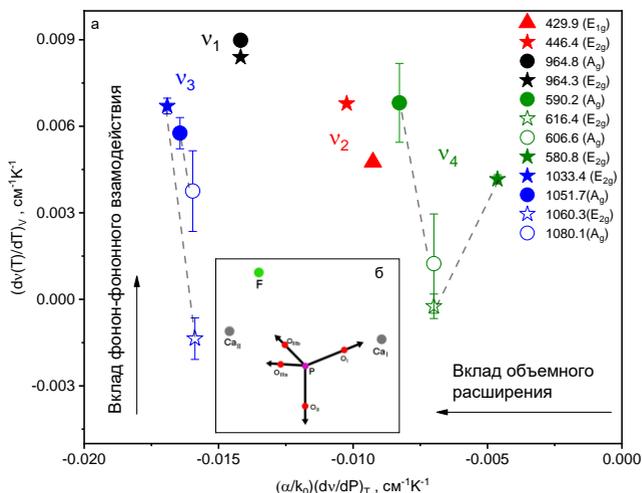


Рис.6. Соотношение явного и неявного вкладов в общий ангармонизм колебаний  $PO_4$ -групп при 300 K (а); атомные движения, соответствующие симметричному валентному колебанию  $\nu_1(PO_4)$  (б)

## 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

В главе 5 выполнено исследование особенностей колебательных и оптических свойств шеелитоподобных соединений с общей формулой  $ABO_4$ , обладающих широким спектром физико-химических свойств и структурных особенностей, перспективных как материалы сцинтилляторов и лазеров [Jelinkova et al., 2005], люминесцентных систем [Chen et al., 2007]. С целью интерпретации экспериментальных данных проведены *ab initio* расчеты электронного строения и фононных спектров. Молибдат стронция  $SrMoO_4$  кристаллизуется в структурном типе шеелита (пр. гр.

/4<sub>1</sub>/a); замещение позиций Sr атомами Bi ограничивается исследованиями кислородно-избыточных фаз типа Sr<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>MoO<sub>4+x/2</sub> (для малых концентраций Bi, x<0.1 [Wang, 2017]), и сообщением о возможности формирования катион-дефицитных фаз Sr<sub>1-3x</sub>Bi<sub>2x</sub>MoO<sub>4</sub>, (x=0.04) [Sleight et al., 1975] При этом катион-дефицитные фазы комплексно не аттестованы, хотя замещение высокополяризуемым ионом Bi зачастую приводит к улучшению каталитических и проводящих характеристик, снижению ширины запрещенной зоны, улучшению спекаемости образцов.

В работе исследованы соединения состава Sr<sub>1-3x</sub>Bi<sub>2x</sub>MoO<sub>4</sub> (0.025 ≤ x ≤ 0.275), Sr<sub>1-1.5x-y</sub>Bi<sub>x+y</sub>Mo<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub>O<sub>4</sub>, (область гомогенности x≤0.45 при y=0, y<0.05 при x=0) синтезированные твердофазным методом. В диапазоне составов 0 ≤ x ≤ 0.125 для Sr<sub>1-3x</sub>Bi<sub>2x</sub>MoO<sub>4</sub> дифракционные картины (дифрактометр Bruker Advance D8; уточнение кристаллической структуры – метод Ритвельда, программа DiffraPlus TOPAS Bruker) могут быть описаны в тетрагональной модели шеелита; дополнительные рефлексы фиксируются только при 0.15 ≤ x ≤ 0.225; нейтроннографическая картина состава x=0.20 включает слабые пики, которые обусловлены сверхструктурным упорядочением тетрагонального шеелита. Первоначально предполагалось, что Bi, Sr и катионные вакансии случайным образом распределены по двум А-позициям, 4b и 16f. Подробный анализ показал, что позиция 4b полностью занята Bi, а 16f частично занята как Sr<sup>2+</sup>, так и Bi<sup>3+</sup>. Упорядочение Bi в позиции 4b приводит к тому, что параметр c становится практически постоянным, что, по-видимому, вызвано отталкиванием одиночных парных электронов 6s<sup>2</sup> Bi и тетраэдров [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> и исключает дальнейшее сжатие элементарной ячейки в направлении оси c. Для серий Sr<sub>1-1.5x-y</sub>Bi<sub>x+y</sub>Mo<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub>O<sub>4</sub>, с высокими значениями x также обнаружена область сверхструктурного упорядочения.

Для расчета фононных спектров использовалась элементарная ячейка SrMoO<sub>4</sub>, содержащая две формульные единицы [Pang et al., 2011]; в позиции катионов 4b и 16f помещались либо ионы Bi<sup>3+</sup>, либо вакансии Ф. Для расчета фононных спектров были получены виртуальные кристаллы Bi<sup>2+</sup>[MoO<sub>4</sub>] и Ф<sup>2+</sup>[MoO<sub>4</sub>], при этом число электронов соответствовало SrMoO<sub>4</sub>. По результатам DFT расчетов установлено, что для x=0 нижняя часть валентной зоны сформирована состояниями O 2p и Mo 4d (что согласуется с литературными данными [Vali 2011]), а для x=0.125 и 0.2 примешиваются состояния Bi 6p. Для всех составов верхняя часть валентной зоны обусловлена только состояниями O 2p (рис. 7). Для состава x=0 зона проводимости обусловлена состояниями Mo 4d с некоторым примешиванием состояний O 2p; для x=0.125 и 0.2 она определяется состояниями Mo 4d и Bi 6p, причем для x=0.125 вклады Mo 4d и Bi 6p близки, а для x=0.2 – вклад Mo 4d более значителен. Ширина зоны проводимости для x=0, 0.125 и 0.2 составляет 4.6 – 6, 3.5 – 5.6 и 2.9 – 5.1 эВ, соответственно (рис. 7).

Расчетное значение ширины запрещенной зоны для  $x=0$  составляет 4.20 эВ, что согласуется с экспериментальным значением 4.25 эВ; для  $x= 0.125$  и  $0.2 - 3.5$  и 2.8 эВ, что иллюстрирует тенденцию к снижению, наблюдающуюся также и на экспериментальных данных (3.2 и 3.02 эВ соответственно). Подобный эффект важен 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].

Основное колебательное представление для  $\text{SrMoO}_4$  ( $\text{CaMoO}_4$ )  $\Gamma=3A_g + 5B_g + 5E_g + 5A_u + 3B_u + 5E_u$  [Vali et al., 2011]; допирование Bi и формирование катионных вакансий в твердом растворе  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$  приводит к уширению и появлению дополнительных мод в рамановском спектре при 80 – 87, 406 – 412, 770 – 790 и 925 – 932  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 8). При расчете фононных спектров двух виртуальных кристаллов  $\text{Bi}^{2+}\text{MoO}_4$  и  $\text{F}^{2-}\text{MoO}_4$  обнаружено, что все колебания, присущие семейству  $(\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x)\text{MoO}_4$ , соответствуют колебаниям изолированного тетраэдра  $\text{MoO}_4$ , и дополнительные моды связаны с искажением Mo-O тетраэдров. Последнее согласуется с [Guo et al., 2015]. Мода при 83  $\text{cm}^{-1}$  ассоциируется с решеточным колебанием ( $E_g$ ). Колебание  $\sim 428 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ ) является симметричным деформационным колебанием тетраэдра  $\text{MoO}_4$ . Колебание при 757  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) является смешанным вращательным движением атомов O вокруг Mo и смещением атома Bi. Таким образом преимущественно все колебания связаны с движением изолированного тетраэдра  $\text{MoO}_4$ , а не с колебанием Bi-O, как предполагали предыдущие исследователи [Guo et al., 2015].

Оценки степени упорядоченности материала выполнены по величине статистического параметра  $\Delta\text{soff}$ , рассчитанного для фрагментов рамановского спектра, включающих решеточные колебания ( $\nu_2 + \nu_4$ ) и ( $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$ ) в области 50 – 250, 250 – 600 и 600 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ , соответственно. Установлено, что параметр  $\Delta\text{soff}$  увеличивается с ростом  $x$  вплоть до  $x = 0.15$ ; при этом состав  $x = 0.15$  представляет собой "критическую" точку, выше которой  $\Delta\text{soff}$  либо уменьшается, либо изменяется незначительно. Результаты согласуются с наблюдаемым изменением структуры выше  $x = 0.15$ , которое затрагивает не только подрешетку катиона позиции A, но и тетраэдры  $\text{MoO}_4$ .

*Ab initio* 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  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Sr}_8\text{Mo}_7\text{VO}_{32}$ ,  $\text{Sr}_6\text{BiMo}_7\text{VO}_{32}$ ,  $\text{Sr}_6\text{BiMo}_8\text{O}_{32}$ . Показано, что вхождение V в подрешетку Mo приводит к незначительному, относительно  $\text{SrMoO}_4$ , уменьшению запрещенной зоны. Более значимое сужение зоны происходит в основном за счет состояний Bi (ширина запрещенной зоны  $\text{Sr}_6\text{BiMo}_8\text{O}_{32}$  и  $\text{Sr}_6\text{BiMo}_7\text{VO}_{32}$  практически равны).

Согласно [Guo et al., 2014], локальная структура  $\text{MoO}_4$  по данным XAFS-спектроскопии для родственного семейства  $(\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x)\text{MoO}_4$  при вариации  $x$  от 0.005

до 0.15, становится искаженной, а статический беспорядок увеличивается с увеличением концентрации допанта. При этом многогранник  $\text{SrO}_8$  может изменять свою конфигурацию, адаптируясь к вакансии и большому катиону Bi, что является ключевым фактором изменения физических свойств системы при увеличении  $x$  [Guo et al., 2014]. Вероятно, в  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  и  $\text{Sr}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  наблюдаются аналогичные искажения, вызывающие изменения электронной структуры и рамановских спектров.

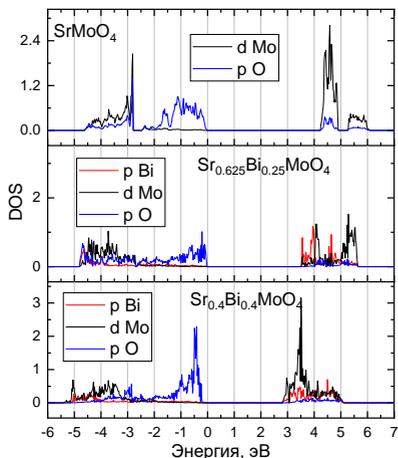


Рис. 7. Электронные спектры трех виртуальных кристаллов  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{Sr}_{0.625}\text{Bi}_{0.25}\text{MoO}_4$ ,  $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$

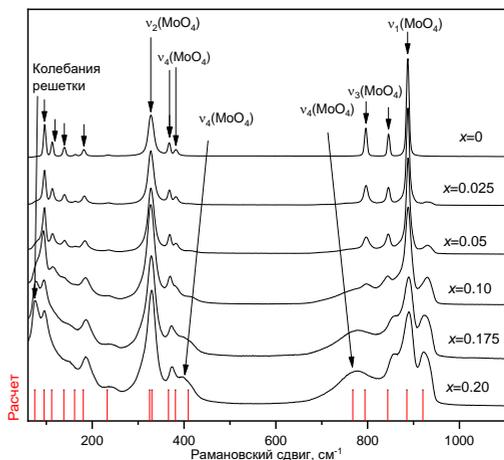


Рис. 8. Рамановские спектры ряда составов семейства  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  и результаты расчета фононного спектра по данным DFT.

## Глава 6. Электронная структура, фононные спектры и рамановское рассеяние минерала кубанита $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ по данным расчетов DFT и эксперимента

Кубанит  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  (ромбическая сингония, пр.гр.  $Pnma$ ) – минерал класса сульфидов. Особенностью сульфидов переходных металлов, в отличие от непереходных, является вариативность их электрических и магнитных свойств (от металлической до полупроводниковой проводимости, от диа- до пара- и ферро/антиферромагнетизма) в зависимости от электронной структуры, в частности, от конфигурации d-орбиталей металлов, а также сильные температурные зависимости физических свойств [Pearce et al., 2006]. Тетраэдрическое окружение катионов металла в кубаните предполагает валентные состояния меди и железа  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , как в халькопирите  $\text{CuFeS}_2$  и борните  $\text{Cu}_2\text{FeS}_4$ , однако вопросы их электронного строения не изучены детально; в частности, не исключается возможность двухвалентного состояния меди  $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}_2\text{S}_3$  [Sato et al., 2009]. Кубанит характеризуется

фазовым переходом в кубический изокубанит при  $\sim 300$  К; природа последнего не ясна. Представленные в работе результаты расчета зонной структуры кубанита методом DFT с использованием обобщённого градиентного приближения GGA без учета кулоновских корреляций (рис. 9а, б) свидетельствуют, что все d-состояния Cu заполнены, и нет состояний Cu выше уровня Ферми ( $E_F$ ); это позволяет сделать вывод о валентном состоянии меди  $Cu^+$ . При этом в зонной структуре выделяются четыре изолированных состояния Fe (рис. 9а), которые можно характеризовать как молекулярные орбитали, связанные с сильным перекрытием  $t_{2g}$  орбиталей в «димерах» Fe-Fe (рис. 9в). Данные расчетов свидетельствуют о том, что в кубаните существует два типа d-состояний: первые образуют молекулярные орбитали ( $\chi^2-y^2$ ), вторые локализованы на атомных позициях Fe. Этот факт определяет  $CuFe_2S_3$  как систему с орбитально-селективным поведением; в подобных системах часть электронов участвует в формировании молекулярных орбиталей и является неактивной в магнитном отношении, тогда как другие электроны становятся независимыми от них и могут иметь локальный магнитный момент [Streltsov et al., 2014].

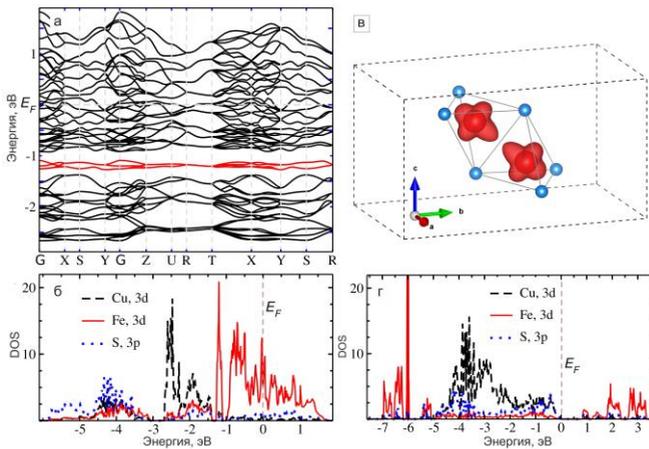


Рис.9. Зонная структура (а) и частичные плотности состояний (б) кубанита по данным GGA расчета; частичная зарядовая плотность в интервале [-1.1,-1.6] эВ в зонной структуре (в); электронные спектры (г) кубанита по данным GGA+U расчета.

В использованном GGA приближении расчет предсказывает перекрытие валентной зоны и зоны проводимости (рис. 9б), т.е. металлические свойства кубанита, что не подтверждается экспериментальными данными и указывает на необходимость учета динамических (локальных) кулоновских (и, следовательно, спиновых) корреляций. Результаты расчета электронной структуры кубанита в GGA+U приближении с учетом кулоновских корреляций (рис.9г) описывает физические свойства кубанита как полупроводника. Подробный анализ матриц заселенности показывает, что диспропорционирования заряда (разделения Fe на  $Fe^{2+}$

и  $\text{Fe}^{3+}$ ) не происходит. Орбитально-селективное поведение электронов железа объясняет противоречивые данные мессбауэровской спектроскопии [Imbert et al., 1967; Greenwood et al., 1968], где отсутствие разделения ионов железа на  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  объяснялось в рамках «быстрого обмена электронами». Полученные новые данные об электронной структуре кубанита определили модель для расчета фонов спектра в центре зоны Бриллюэна и последующую интерпретацию рамановского спектра.

Спектроскопические исследования выполнены *in situ* в диапазоне температур 80 – 870 К для пробы кубанита FN 574 состава Fe – 40.96 – 41.34; Cu – 23.26 – 23.83; S – 35.4 – 35.6 мас.% (данные ЭЗМА) из Талнахского месторождения. Как спектры, так и их температурные зависимости получены для данного минерала впервые (рис. 10). Рассчитанный фоновый спектр кубанита с учетом данных о его структуре позволяет определить основное колебательное представление как  $\Gamma = 10A_g + 8A_u + 8B_{1g} + 10B_{1u} + 10B_{2g} + 8B_{2u} + 8B_{3u}$ . Интерпретация типа атомных колебаний экспериментального спектра приведена в табл. 1. Идентифицированы колебания, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям тетраэдров  $\text{CuS}_4$  ( $A_g \sim 270, 283, 293, 337, 365 \text{ см}^{-1}$ ;  $B_{1g} \sim 267, 286 \text{ см}^{-1}$ ;  $B_{2g} \sim 270, 288, 309, 339, 370 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{FeS}_4$  ( $B_{1g} \sim 372 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 10).

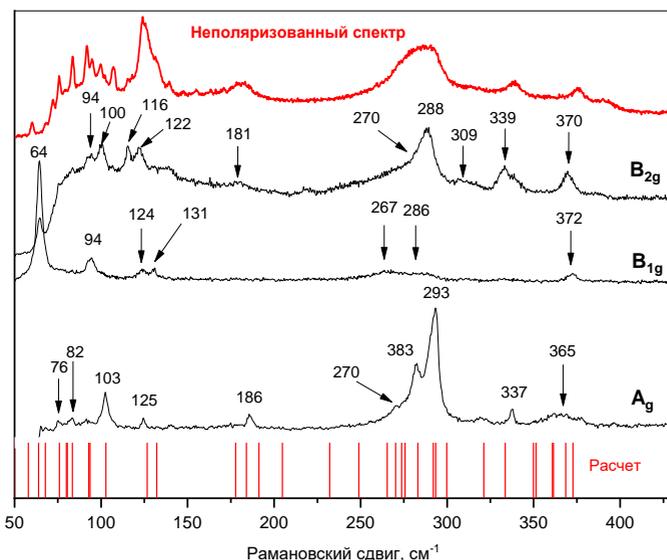


Рис. 10. Поляризованные рамановские спектры кубанита, полученные в трех геометриях эксперимента  $y(xx)y$ ,  $z(xy)z$ ,  $y(xz)y$  (черные кривые), неполяризованный спектр и результаты расчета фонов спектра по данным DFT (красным)

При температуре  $\sim 275$  К наблюдается превращение ромбического в кубический изокубанит (рис. 11); учитывая стабильность имеющих общие ребра димеров Fe-Fe, можно сделать предположение о связи фазового перехода с переориентацией тетраэдров  $\text{CuS}_4$ .

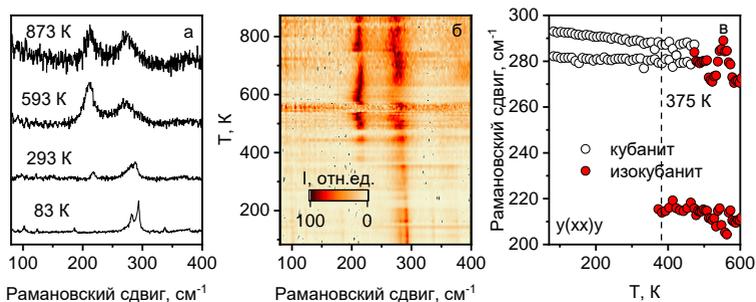


Рис. 11. Рамановские спектры кубанита и изокубанита при 83, 293 и 593, 873 К, соответственно (а); 2D-карты температурного изменения спектра (б); температурные зависимости положения колебательных мод  $A_g \sim 293, 281 \text{ см}^{-1}$  (в)

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

Pankrushina E. A., Kobuzov 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  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  // *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  $\text{PO}_4$ -tetrahedral vibrations in natural fluorapatite by polarized Raman spectroscopy // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2022, V. 1.

<https://doi.org/10.1002/jrs.6304>

**Монография**

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

### **Избранные тезисы докладов**

Pankrushina E. A., Kobuzov A. S., Shchapova Y. V., Votyakov S. L. 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.

Панкрушина Е. А., Вотяков С. Л., Шапова 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.

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., Шапова 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. – 2021. – С. 285-286.

### **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., Шапова 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., Шапова Ю.В., Вотяков С.Л.; - № 2021667154; заявл. 29.10.21; опубли. 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., Шапова Ю.В., Вотяков С.Л.; № 2021667174; заявл. 30.10.21; опубли. 02.11.2021

Табл. 1. Интерпретация рамановского рассеяния минерала кубанита  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  по данным расчетов и эксперимента.

$A_g$	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 $\text{Cu-S}_2$	181	184			232	Симметричное маятниковое $\text{Cu-S}_2$	
270	248	Веерное $\text{Cu-S}_2$	286	270	Симметричное маятниковое $\text{Cu-S}_2$	270	275	Симметричное маятниковое $\text{Cu-S}_2$			273	Деформационное $\text{Fe-S}_2$
283	283	Деформационное $\text{CuS}_4$	-	349	Веерное $\text{Cu-S}_1$	288	293	Валентное $\text{CuS}_4$			321	Ножничное $\text{S}_2\text{-Cu-S}_2$
293	291	Симметричное маятниковое $\text{Cu-S}_1$	372	368	Деформационное $\text{Fe-S}_2$	309	299	Маятниковое несимметричное $\text{Cu-S}_1$			360	Несимметричное веерное $\text{Cu-S}_1$
337	333	деформационное $\text{CuS}_4$	-			339	351	Симметричное маятниковое $\text{Cu-S}_1$		-		
365	361	Ножничное $\text{S}_2\text{-Cu-S}_2$				370	372	Ножничное $\text{S}_2\text{-Cu-S}_2$				