

2. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Строение идеальных кристаллов позволяет объяснить многие свойства кристаллических веществ – плотность, диэлектрическую проницаемость, удельную теплоемкость, упругие свойства. Такие свойства являются структурно нечувствительными (или слабо чувствительными). Однако все реальные кристаллические тела неидеальны, в них всегда присутствуют нарушения строгого расположения атомов кристаллической структуры, называемые несовершенствами или дефектами. Дефекты структуры оказывают сильное влияние на такие свойства кристаллов как прочность, окраска, электропроводность и др. Свойства, которые сильно зависят от степени совершенства кристалла, называются структурно чувствительными.

К структурным несовершенствам относятся точечные дефекты, размер которых сравним с размером атома, а также более крупные дефекты структуры – линейные, поверхностные и объемные. Можно выделить пять основных групп дефектов кристаллической структуры:

1. Тепловые колебания атомов.
2. Точечные (нульмерные) дефекты:
 - вакансии;
 - собственные атомы внедрения (междоузельные);
 - примесные атомы внедрения и замещения.
3. Линейные (одномерные) дефекты:
 - дислокации.
4. Поверхностные (двумерные) дефекты:
 - наружные поверхности твердых тел;
 - внутренние поверхности – границы зерен и другие внутренние границы.
5. Объемные (трехмерные) дефекты:
 - зерна, блоки;
 - включения других минералов;
 - газово-жидкие включения.

Тепловые колебания формально относятся к дефектам кристаллической структуры, так как в процессе колебаний атомы отклоняются от своего идеального положения в структуре. Однако теория колебаний атомов базируется именно на модели идеальной кристаллической структуры. Характер тепловых колебаний атомов определяет величину теплоемкости вещества, позволяет объяснить зависимость теплоемкости от температуры, механизм теплового расширения твердых тел, ограниченность величины теплопроводности, акустические свойства кристаллов.

Точечные дефекты разделяются на собственные, связанные с минералообразующими элементами, и примесные, связанные с присутствием в кристаллах чужеродных атомов. Как собственные, так и примесные точечные дефекты сильно влияют на окраску минералов, поскольку примесными атомами очень часто являются ионы-хромофоры. Электропроводность и окраска многих существенно ковалентных соединений (например, сульфидов) зависит от наличия примесных дефектов и, особенно, от соотношения формальной валентности примесного и замещаемого ионов.

Линейные дефекты играют огромную роль в процессах роста кристаллов, определяют их прочность и пластичность, влияют на окраску, акустические и пьезоэлектрические свойства минералов.

Кристаллов без поверхностных дефектов не существует. Геометрия поверхностных дефектов определяет текстурные особенности строения кристаллов и их сростков, форму и прочность поликристаллических индивидов.

Объемные дефекты в виде включений других кристаллических фаз являются причиной аллохроматической окраски минералов. Газово-жидкие включения влияют на прозрачность кристаллов. Объемные дефекты, как твердые, так и газово-жидкие, несут огромную информацию о составе и в ряде случаев о температуре и давлении минералообразующей среды.

2.1. Тепловые колебания. Гармоническое приближение

Практически все физические свойства кристаллов, процессы, протекающие в твердом теле, зависят от тепловых колебаний атомов. Степень влияния тепловых колебаний может быть разной – от малозначимой до определяющей. В частности, характер колебаний атомов в кристалле являются основой методов колебательной спектроскопии (инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света).

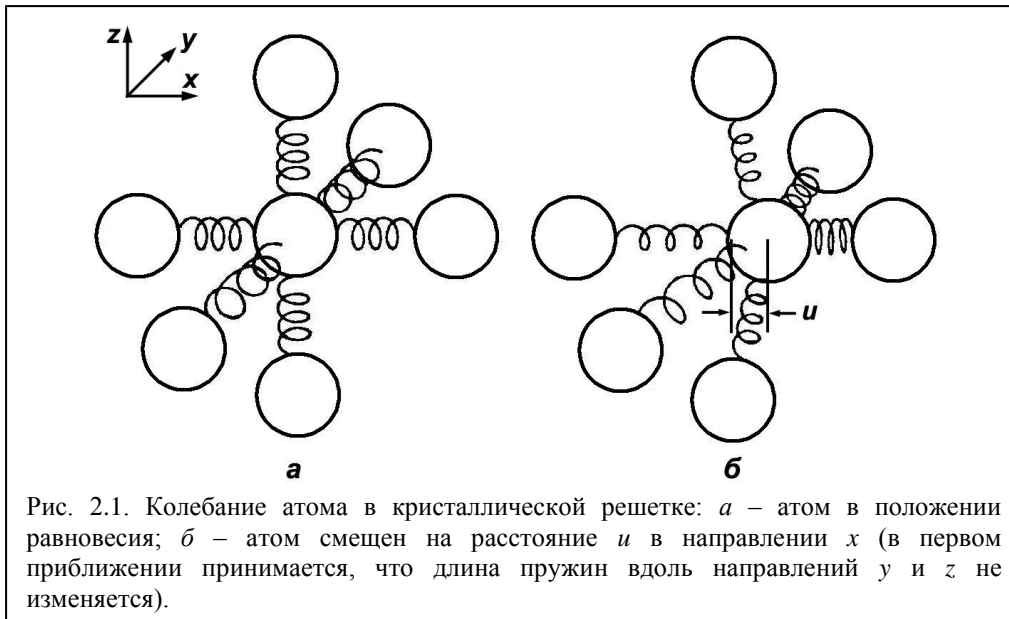
В идеальной решетке атомы занимают те места, которые соответствуют симметрии кристаллической структуры. Однако ни один реальный кристалл не является абсолютно жестким, поскольку его можно деформировать силами конечной величины. Следовательно, затратив конечную работу, можно сместить атомы с их мест в идеальной решетке. В действительности силы, удерживающие атомы в узлах решетки, очень малы, поэтому тепловой энергии самих атомов достаточно для их перемещения из равновесного положения на заметные расстояния. При обычных температурах амплитуда колебания атомов составляет 5–10 % межатомного расстояния.

В теории колебаний часто рассматривается наиболее простая модель гармонического осциллятора – колебание одного атома кристаллической решетки вблизи положения равновесия. Для получения основных характеристик колебаний достаточно воспользоваться зависимостью потенциальной энергии атома от межатомного расстояния. На рис. 1.3 приведен вид этой зависимости для взаимодействия Ван-дер-Ваальса (для ковалентной или ионной связи вид кривой сохраняется, но с увеличением расстояния между атомами существенно медленнее уменьшается энергия притяжения). Наиболее важный участок кривой находится вблизи точки минимума энергии. В этой точке атом находится в положении равновесия и не испытывает действия какой-либо результирующей силы от взаимодействия со своими соседями. Пусть все атомы твердого тела, кроме одного, жестко закреплены на своих местах, а этот единственный атом перемещается по отношению к своим соседям в направлении x (рис. 2.1). Тогда при его смещении между соседними атомами возникнут направленные вдоль оси x неуравновешенные силы (они соответствуют растяжению и сжатию пружин). Зависимость на рис. 1.3 показывает изменение энергии атома при изменении расстояния между ним и всеми соседними атомами. Если же изменяется расстояние только по отношению к одному атому, то энергию $E(x)$ надо разделить на z , где z – число ближайших соседей. Если потенциальной энергией взаимодействия не ближайших атомов можно пренебречь, то изменение энергии ΔE , связанное с изменением координаты атома от x_0 до x , равно

$$\Delta E = \frac{2}{z} [E(x_0 - u) + E(x_0 + u) - 2E(x_0)], \quad (2.1)$$

где смещение $u = x - x_0$. Первый и второй члены этого уравнения характеризуют энергию связи атома с двумя ближайшими соседними атомами. Коэффициент 2

обусловлен тем, что перемещение атома относительно его соседа вызывает равные изменения энергии обоих атомов – смещенного и неподвижного.



Функцию $E(x)$ можно разложить в ряд Тейлора вблизи ее минимума:

$$E = E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{x_0} \left(x - x_0 \right) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \right)_{x_0} \left(x - x_0 \right)^2 + \dots \quad (2.2)$$

Так как разложение ведется вблизи точки x_0 , то первая производная равна нулю, а значимым является квадратичный по смещению член, называемый гармоническим. Тогда, после подстановки разложения функции E в выражение (2.1), общее изменение энергии атома и его соседей при малых смещениях составит

$$\Delta E = \frac{4}{2z} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \right)_{x_0} \left(x - x_0 \right)^2 = \frac{\alpha}{2} u^2, \quad (2.3)$$

где α – силовая константа, равная $\frac{4}{z} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \right)_{x_0}$.

График зависимости изменения энергии смещенного атома от величины смещения (2.3) в гармоническом приближении представляет собой параболу. В этом приближении атом, закрепленный в определенном узле решетки, можно рассматривать как простой гармонический осциллятор. Следовательно, вибрирующие атомы совершают гармонические колебания относительно своих положений равновесия. Это приближение, введенное А.Эйнштейном, означает, что каждый атом колеблется в решетке кристалла независимо от других. Сила f , действующая на каждый атом, в гармоническом приближении пропорциональна величине смещения

$$f = - \frac{d(\Delta E)}{du} = - \frac{d \left(\frac{\alpha u^2}{2} \right)}{du} = -\alpha u. \quad (2.4)$$

Следовательно, дифференциальное уравнение, описывающее это движение, имеет вид

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} = -\alpha u, \quad (2.5)$$

где m – масса атома. Решением данного уравнения является

$$u = A_0 \cos \sqrt{\frac{\alpha}{m}} t, \quad (2.6)$$

где A_0 – амплитуда колебаний, t – время.

Угловая частота колебаний атома ω определяется выражением

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}},$$

а частота ν (так называемая эйнштейновская частота) – выражением

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}}. \quad (2.7)$$

Решение уравнения движения имеет вид идеальной синусоиды, без искажений. Частота колебаний зависит от массы атома и силовой константы. Чем больше масса атома и слабее сила связи, тем медленнее колеблются атомы.

Таким образом, для того, чтобы рассчитать частоту колебаний, необходимо вычислить или измерить силовую постоянную α , поскольку массы атомов известны из экспериментальных измерений. Величина α связана с упругими свойствами твердых тел. Чтобы ее оценить, можно применить к элементарному кубу классический закон Гука. Растяжение Δa , которое возникает под действием силы F , приложенной к элементарному кубу, определяется выражением

$$Y \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{F}{a_0^2},$$

где Y – модуль Юнга, a_0^2 – площадь грани куба с ребром a_0 . Подстановка (2.4) в

последнее выражение приводит к тому, что $\alpha = \left| \frac{F}{\Delta a} \right| = Y a_0$. Следовательно α – сила,

необходимая для удлинения куба на расстояние, равное его ребру. Модуль Юнга Y имеет порядок 10^{11} н/м². Величина α приблизительно равна 25 н/м. В большинстве твердых тел невозможно выделить колебания отдельных связей. Каждое колебание является достаточно сложным, в котором есть составляющие, связанные как с изменением длин связей, так и углов между связями, поэтому в твердых телах силовые константы являются тензорами.

Теперь, зная величину α , можно оценить частоты колебаний. Масса атома меди, железа, германия составляет около 10^{-25} кг. В соответствии с моделью гармонического осциллятора частота колебаний атомов составляет около $3 \cdot 10^{12}$ гц. Более точная оценка α дает значение, немного превышающее 25 н/м. Соответственно величина ν приближается к 10^{13} гц.

Для оценки амплитуды колебаний атомов в твердом теле необходимо оценить величину тепловой энергии. Тепловая энергия осциллятора имеет порядок kT (k – постоянная Больцмана). При максимальном отклонении атома от положения равновесия вся энергия становится потенциальной. Из формулы (2.3) следует, что

$$u_{\text{макс}} = \sqrt{\frac{2E_n}{\alpha}} = \sqrt{\frac{2kT}{\alpha}}.$$

При $\alpha \approx 25$ н/м и комнатной температуре $u_{\text{макс}}$ приближается к 0.2 \AA , что составляет не более 10 % от межатомного расстояния. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными измерениями атомных смещений рентгеновскими методами.

В реальных кристаллах условие неподвижности соседей рассматриваемого атома не выполняется, поскольку они тоже перемещаются. В этом случае необходимо написать и решить систему уравнений для движения каждого атома в решетке

кристалла, но такая задача слишком сложна. Решение ее возможно благодаря использованию трансляционной симметрии кристаллической решетки. Колебания атомов, расположенных в одних и тех же местах элементарной ячейки, одинаковы и различаются только фазами колебаний.

Далее рассмотрены два наиболее простых случая колебаний многоатомных структур с учетом их трансляционной симметрии. Рассмотрение колебаний атомов в одноатомной и двухатомной цепочках позволяет качественно описать все основные типы колебаний кристаллической структуры.

2.2. Одноатомная цепочка

Простейшим случаем колебаний кристаллической решетки являются колебания линейной одноатомной цепочки. Линейная цепочка моделирует одномерную «решетку», в которой на каждую элементарную ячейку приходится один атом, взаимодействующий лишь с ближайшими соседями. Все атомы решетки не фиксированы и могут смещаться из положения равновесия. Изменение потенциальной энергии взаимодействия двух соседних атомов в данном случае имеет вид

$$\Delta E = \sum_l \frac{1}{2} \alpha (u_l - u_{l+a})^2, \quad (2.8)$$

где u_l – смещение атома в узле l , u_{l+a} – в узле $l+a$, a – расстояние между атомами в цепочке (рис. 2.2 а). В уравнения движения войдут разности смещений узла l и узлов $l+a$ и $l-a$:

$$m\ddot{u}_l = -\alpha(2u_l - u_{l+a} - u_{l-a}), \quad (2.9)$$

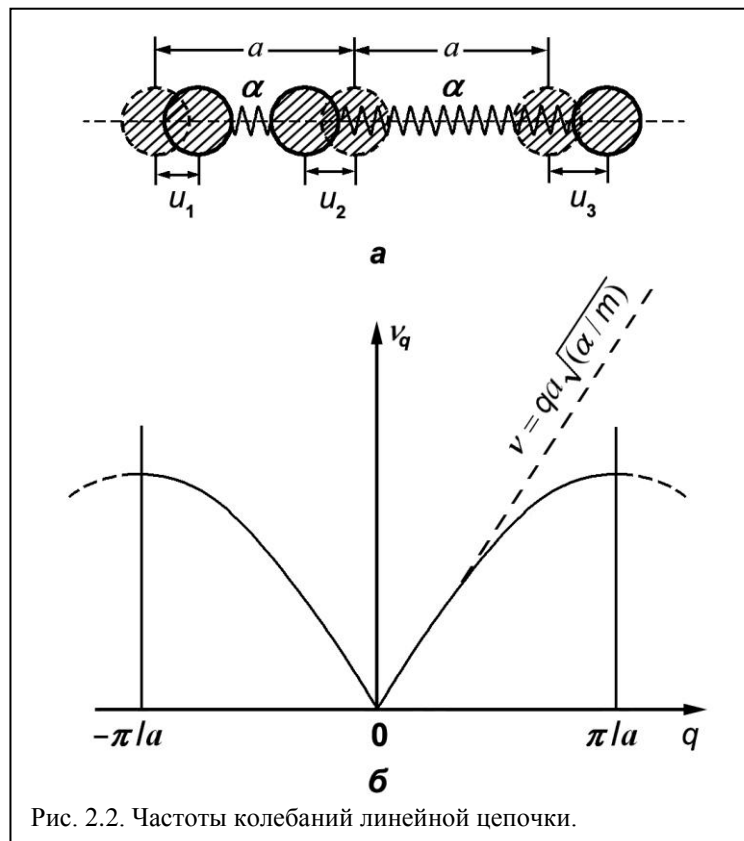


Рис. 2.2. Частоты колебаний линейной цепочки.

где \ddot{u} означает вторую производную от u по времени $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$.

Для решения уравнения (2.9) необходимо применить теорему Блоха: для любой волновой функции, соответствующей уравнению Шредингера (его классическому или квантовому эквиваленту), существует такой вектор q , называемый волновым вектором, что трансляция на вектор решетки l эквивалентна умножению этой функции на фазовый множитель $e^{iq l}$, где $q = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ - длина волны, т.е.

$$u_l = U_q e^{iq l}. \quad (2.10)$$

При подстановке этого выражения в уравнение (2.9) и учете формулы Эйлера $e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi$ уравнение движения примет вид:

$$m\ddot{U}_q = -(2\alpha - \alpha e^{iqa} - \alpha e^{-iqa})U_q = -2\alpha(1 - \cos qa)U_q. \quad (2.11)$$

Теперь, подставив выражение для волнового вектора в (2.11), можно получить уравнение простого гармонического осциллятора с частотой

$$\nu_q = \frac{1}{2\pi} \sqrt{4\left(\frac{\alpha}{m}\right) \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)}. \quad (2.12)$$

Зависимость частоты колебаний от волнового вектора представлена на рис. 2.2, б. Эти колебания называются акустическими. Частота колебаний зависит не только от массы атомов и силы связи между ними, но и от соотношения волнового вектора q и параметра кристаллической решетки a .

Таким образом, полученный результат иллюстрирует следующие особенности теории:

1. Все возможные колебания можно получить, путем перебора значений q в интервале

$$-\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a}. \quad (2.13)$$

Этот интервал волновых векторов называется первой (или приведенной) зоной Бриллюэна. Все значения q , лежащие вне указанного интервала, приводят к повторению уже известных движений. Частота ν_q , согласно формуле (2.12), является периодической функцией q . Поэтому всем значениям числа q , которые приводятся к одной и той же точке в зоне Бриллюэна, отвечает одинаковая частота. Всего имеется точно N различных решений уравнения (2.9), соответствующих N разрешенным значениям числа q в зоне Бриллюэна. Это согласуется с числом степеней свободы исходной решетки (равным N).

2. Для малых значений q (т.е. при $qa \ll 1$) можно использовать приближение $\sin x \cong x$, тогда

$$\nu_q \approx \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}} qa. \quad (2.14)$$

Пропорциональность частоты волновому числу аналогична свойству обычных упругих волн в сплошной среде. Если длина волны возмущения гораздо больше постоянной решетки, то цепочка атомов ведет себя подобно «тяжелой упругой струне» в классической механике. Если рассматривать не только положительные, но и отрицательные значения q , то наряду с волной, распространяющейся вдоль положительной оси x ($q > 0$), будут волны, бегущие в противоположном направлении ($q < 0$). А если учесть, что уравнение колебания струны линейно, и сумма решений также является интегралом уравнения, то во многих случаях математически более удобно воспользоваться комплексной формой решения в виде:

$u(x,t) = A \left[\cos(qx - \omega t) + i \sin(qx - \omega t) \right] = A e^{i(qx - \omega t)}$, где амплитуда A может быть комплексным числом. Бегущая волна в непрерывной струне обладает двумя особенностями, существенно отличающими ее от волн, распространяющихся в дискретных атомных цепочках. Во-первых, в непрерывной струне абсолютная величина волнового числа q может принимать все значения от 0 до ∞ , при этом каждому значению q соответствует определенная форма волны. Во-вторых, частота $\omega = v_{зв} |q|$ также может изменяться от 0 до ∞ , где $v_{зв}$ – скорость распространения звука.

Для малых q и линейной зависимости $v = f(q)$ скорость звуковых волн $v_{зв}$ постоянна и не зависит от длины волны. При этом фазовая и групповая (с которой распространяется волновой пакет и энергия волны) скорости равны скорости звука. В случае цепочки одинаковых атомов при больших значениях q скорость волны не остается постоянной. По мере уменьшения длины волны и увеличения q рост групповой скорости уменьшается. Предельное значение q равно π/a , при этом минимальное значение $\lambda_{мин} = 2a$. В дискретной цепочке не могут существовать волны с длиной менее, чем удвоенный период решетки ($2a$). Для самых коротких длин волн фазовая скорость $v_{ф} = 2v_{зв} / \pi = \frac{2a}{\pi} \sqrt{\alpha/m}$, а групповая скорость уменьшается до нуля. Эти колебания характеризуют стоячие волны.

Акустические колебания бывают продольными и поперечными. Для продольных волн направления распространения волны и смещений атомов совпадают, а для поперечных они взаимно перпендикулярны. Скорость продольных волн больше скорости поперечных. В этом отклонении от линейной зависимости проявляется свойство, называемое дисперсией.

Тепловые колебания кристаллической решетки твердого тела, как и другие волновые процессы, можно описать с помощью так называемых квазичастиц, обладающих всеми свойствами частиц, но не имеющих массы покоя. Решение 2.12 можно превратить в квантовое, умножив обе части на постоянную Планка h :

$$h v_q = \hbar \sqrt{4 \left(\frac{\alpha}{m} \right) \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right)}$$

При малых значениях $qa \ll 1$ можно ввести приближение $\sin \left(\frac{qa}{2} \right) \approx \frac{qa}{2}$, тогда

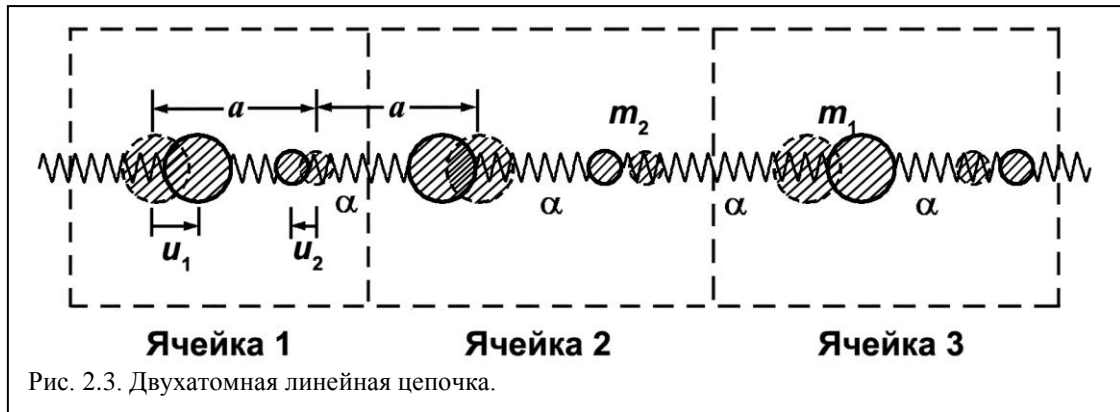
$$h v_q \approx \sqrt{\left(\frac{\alpha}{m} \right)} \hbar qa = \sqrt{\left(\frac{\alpha}{m} \right)} p a,$$

где p – квазиимпульс квазичастицы. По предложению И.Е.Тамма эта частица получила название фонона.

2.3. Двухатомная цепочка

Линейная цепочка атомов, расположенных на одном и том же расстоянии друг от друга, с такими же силовыми постоянными, как и прежде, но с двумя различными чередующимися массами m_1 и m_2 (рис. 2.3) является более сложной моделью по сравнению с одноатомной цепочкой. Но именно эта модель позволяет объяснить основные типы колебаний атомов в кристаллах. В двухатомной цепочке каждая элементарная ячейка содержит два атома. Уравнения движения имеют несколько более сложный вид, чем в предыдущем случае (2.11):

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{U}_1 &= -2\alpha U_1 + 2\alpha U_2 \cos qa \\ m_2 \ddot{U}_2 &= 2\alpha U_1 \cos qa - 2\alpha U_2. \end{aligned} \quad (2.15)$$



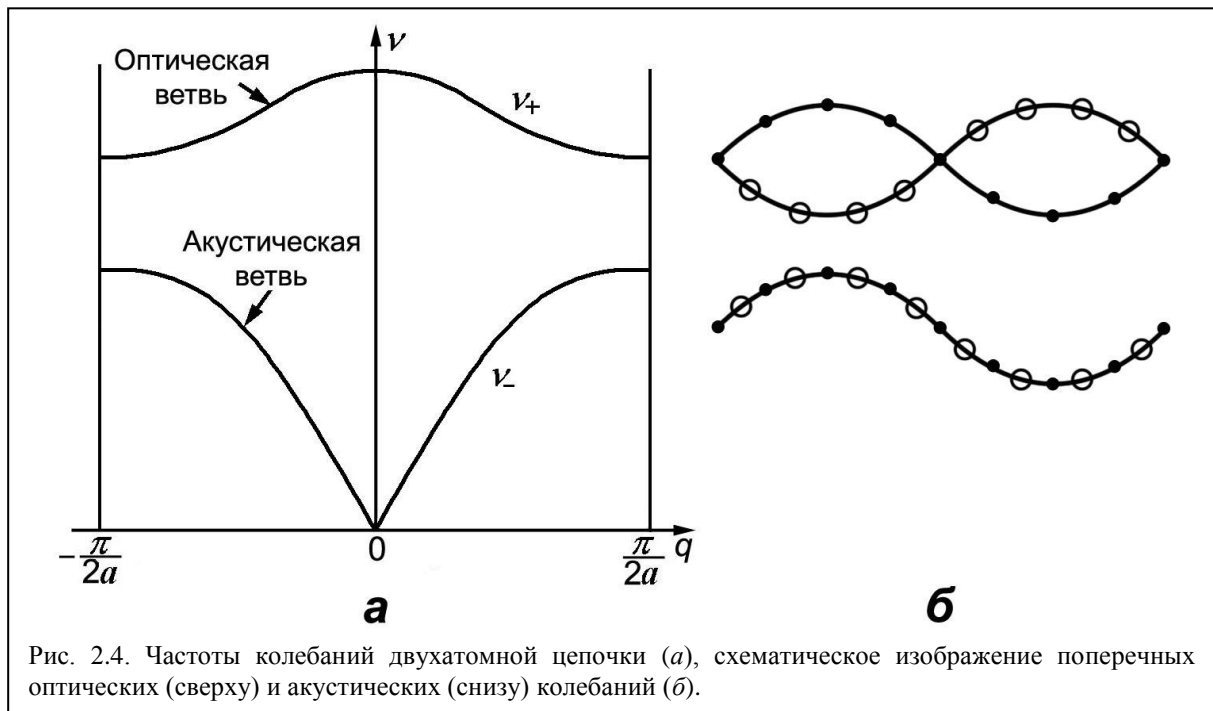
Чтобы найти частоту ν , надо решить детерминантное уравнение

$$\begin{vmatrix} 2\alpha - m_1\nu^2 & -2\alpha \cos qa \\ -2\alpha \cos qa & 2\alpha - m_2\nu^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (2.16)$$

которое имеет два корня

$$\nu_{\pm}^2 = \alpha \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm \alpha \sqrt{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 qa}{m_1 m_2}}. \quad (2.17)$$

Графическое представление зависимостей ν_{\pm} от q изображено на рис. 2.4 а. Как и в случае одноатомной цепочки, имеется корень ν_- , который вблизи точки $q = 0$ становится пропорциональным q . Соответствующее колебание называется акустическим, так как оно аналогично длинноволновому колебанию цепочки, рассматриваемой как упругий континуум.



Есть, однако, еще одна ветвь ν_+ , соответствующая частота которой вблизи $q = 0$ выражается следующим образом:

$$\nu_+^2 \approx 2\alpha \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right). \quad (2.18)$$

Эта ветвь значительно удалена от акустической, однако при увеличении q частоты обеих ветвей стремятся сблизиться. Соответствующее колебание ν_+ называется оптическим. Как и в случае одноатомной цепочки акустические и оптические колебания могут быть продольными и поперечными.

В случае бесконечно длинных волн $q=0$. При этом акустическая ветвь описывает синхронное смещение атомов обоих сортов. Оптическая ветвь обусловлена противофазным смещением легких и тяжелых атомов при неподвижном центре тяжести $m_1U_1 + m_2U_2 = 0$. Схематически поперечные акустические и оптические колебания показаны на рис. 2.4 б. Иначе говоря, двухатомная молекула в каждой ячейке колеблется так, как если бы она была независима от своих соседей. Если легкие и тяжелые атомы обладают различным зарядом, то возникает осциллирующий дипольный момент. Такие колебания являются оптически активными и могут приводить к поглощению и излучению электромагнитных волн.

Решения, полученные для одноатомной и двухатомной цепочек, формально верны для бесконечно длинных цепочек, т.е. и оптические, и акустические колебания – это определенный тип колебаний всех атомов цепочки. В процессе колебаний каждый атом смещается от положения равновесия. Совокупность смещений всех атомов в цепочке и определяет конкретное колебание данной цепочки.

Частота колебаний зависит не только от масс атомов и силовой константы α , но и от соотношения волнового вектора и параметра решетки a . Поэтому в кристаллах разным атомным цепочкам (разным кристаллографическим направлениям) соответствуют свои колебания.

2.4. Типы колебаний¹

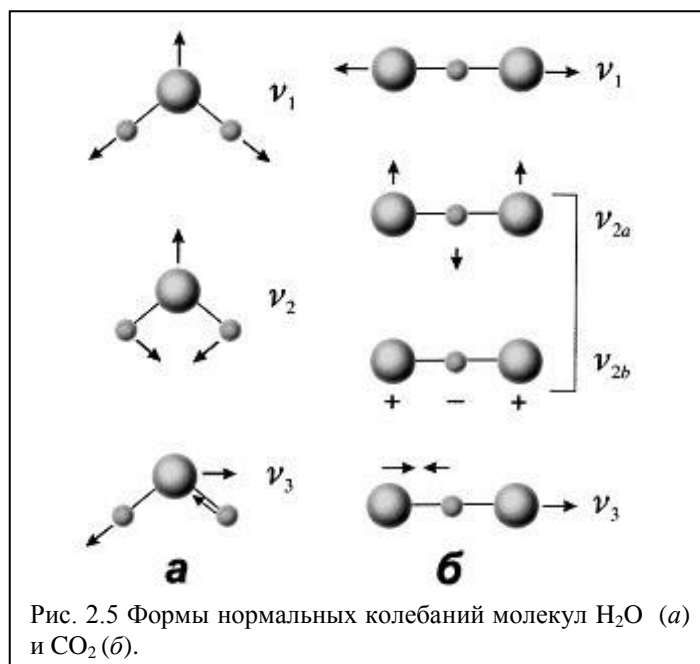
Рассмотренный выше подход к описанию колебаний атомов в кристаллах применим для относительно простых соединений, состоящих из небольшого числа различных атомов. В сложных многоатомных структурах используется подход, развитый в методах колебательной спектроскопии молекул. Тепловые колебания атомов в молекулах не хаотичны, а обладают определенной симметрией. Каждая молекула характеризуется набором колебаний с определенной симметрией и частотой, они называются собственными или нормальными колебаниями. Число нормальных колебаний определяется числом степеней свободы молекулы. В сложных структурах кристаллов обычно выделяют структурные элементы (например, анионные группировки), колебания которых можно описать как колебания отдельных молекул, сходных по структуре со структурой анионной группировки. Допустимость такого подхода объясняется тем, что в пределах анионных группировок сила связи между ионами часто превышает силу связи группировки с внешними катионами.

Нормальные колебания различаются по типу и симметрии. В колебательной спектроскопии молекул принято условное разделение колебаний на две группы: валентные (ν), характеризующиеся изменением длин связи, и деформационные (δ), при которых изменяется один или более углов связи, в то время как длины связи остаются неизменными. Частоты валентных колебаний обычно выше, чем частоты деформационных. И те, и другие колебания делятся на симметричные (ν_s, δ_s), при которых симметрия атомной группы не меняется, и антисимметричные (ν_{as}, δ_{as}), при

¹ Данный раздел написан В.С.Куражковской и Е.Ю.Боровиковой. Более детально этот материал изложен в учебном пособии: Куражковская, Боровикова, (2008).

которых симметрия молекулы или сложного иона изменяется во время колебания. В высокосимметричных атомных группах (с осями симметрии выше 2) наблюдается вырождение колебаний. В этом случае два или три колебания, в зависимости от степени вырождения, отличаются формой, но обладают одной и той же энергией, вызывая поглощение излучения при одной длине волн.

На рис. 2.5 показаны формы нормальных колебаний молекул H_2O и CO_2 . Согласно числу колебательных степеней свободы ($3N-6$, где N – число атомов, входящих в группировку) можно ожидать три нормальных колебания для уголкового



молекулы H_2O и четыре ($3N-5$) колебания для линейной молекулы CO_2 . Обе молекулы имеют два валентных колебания: одно симметричное ν_1 (ν_s), где обе связи растягиваются или сжимаются одновременно, и одно антисимметричное ν_3 (ν_{as}), где одна связь сжимается, в то время как другая удлиняется. Молекула H_2O имеет одно деформационное колебание ν_2 (или δ). В молекуле CO_2 имеется два деформационных колебания, перпендикулярных друг другу (ν_{2a} и ν_{2b}). Оба обладают одинаковой энергией, переводятся друг в друга осью бесконечного порядка линейной молекулы и являются дважды вырожденными. Тривжды вырожденные колебания встречаются у атомных группировок, имеющих более чем одну ось третьего порядка.

В инфракрасном или рамановском спектре любой атомной группировки (молекулы, сложного иона) проявляются только те колебания, которые разрешены правилами отбора для этой группировки. Правила отбора определяются симметрией молекулы. С квантово-механической точки зрения колебание активно в инфракрасном спектре (приводит к поглощению инфракрасного излучения), если при этом изменяется дипольный момент атомной группировки, и колебание активно в спектре комбинационного рассеяния, если при этом изменяется поляризуемость группировки.

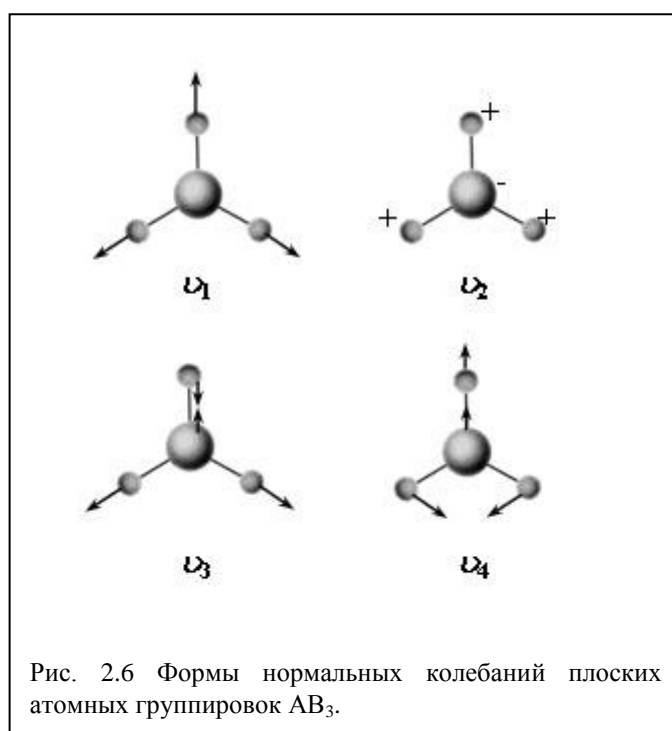
Из рис. 2.5 видно, что в инфракрасном спектре активны все колебания молекул H_2O и CO_2 (кроме колебания ν_1 последней), т.к. они приводят к изменению дипольного момента. Колебание ν_1 молекулы CO_2 неактивно в ИК-спектре, поскольку при нем дипольный момент молекулы равен нулю и остается неизменным. В многоатомной молекуле (сложном ионе), имеющей центр симметрии, колебания, симметричные

относительно центра симметрии, являются активными в спектре комбинационного рассеяния и неактивными в ИК-спектре, а колебания, антисимметричные относительно центра симметрии, активны в ИК-спектре и не активны в КР-спектре. Это называется правилом альтернативного запрета.

Нормальные колебания классифицируются по типам симметрии, т.е. по поведению форм этих колебаний по отношению к элементам симметрии сложного иона, в соответствии с чем вводятся обозначения. Буквой A обозначается невырожденное колебание, симметричное относительно «главной» поворотной оси симметрии сложного иона C_n , B – невырожденное колебание, антисимметричное относительно этой оси. Индекс «1» (A_1, B_1) означает симметричность колебания относительно других осей второго порядка (C_2) или вертикальных плоскостей симметрии (σ_v) сложного иона. Индекс «2» (A_2, B_2) означает антисимметричность колебания относительно этих же элементов симметрии. Штрих (A', B') и два штриха (A'', B'') отвечают, соответственно, колебаниям симметричному и антисимметричному относительно горизонтальной плоскости симметрии (σ_h), перпендикулярной «главной» оси. Буквы «g» и «u» (A_g, B_g, A_u, B_u) означают симметричность и антисимметричность колебания относительно центра инверсии i .

Дважды вырожденные колебания обозначаются буквой E , трижды вырожденные – F . Колебания, симметричные относительно всех элементов симметрии данной группы, называются полносимметричными. Строгое описание симметрии нормальных колебаний проводится с помощью теории групп. Соответствующее описание нормальных колебаний всех 32 точечных групп дано в специальной литературе².

Нормальные колебания плоской четырехатомной молекулы (AB_3) в форме правильного треугольника с симметрией D_{3h} представлены на рисунке 2.6. Колебания



² Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Иностранная литература, 1949; Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений М.: Мир, 1991.

ν_1 и ν_3 соответствуют симметричному и антисимметричному валентным, а ν_2 и ν_4 – симметричному и антисимметричному деформационным колебаниям. Колебание ν_1 описывается типом симметрии A_1' . Оно является полносимметричным – симметричным относительно всех элементов симметрии точечной группы D_{3h} . Колебанию ν_2 отвечает тип симметрии A_2'' . Это колебание антисимметрично относительно осей C_2 и горизонтальной плоскости σ_h . Как можно ожидать из числа разрешенных в этой группе нормальных колебаний $3N - 6$, два колебания (ν_3 и ν_4) должны быть дважды вырожденными. Так как они симметричны относительно горизонтальной плоскости σ_h , то это колебания E' .

При рассмотрении колебательных спектров кристаллов исходят из того, что в них имеются атомные группировки – сложные ионы (например, SiO_4 , PO_4 , VO_3 , CO_3 и т.п.), для которых силы взаимодействия между атомами внутри такой группы значительно превосходят силы, действующие между группами. Таким образом, могут быть выделены две группы колебаний этих сложных ионов: внутренние и внешние. Частоты внутренних колебаний сложных ионов значительно выше частот внешних колебаний (вращательных и поступательных движений сложных ионов в решетке кристалла).

Внутренние колебания сравнительно мало отличаются от колебаний изолированной молекулы в газе. Для описания изменения спектра сложного иона во внутреннем поле кристалла по сравнению с колебаниями изолированной молекулы в газе используют понятие позиционной симметрии сложного иона – локальной симметрии центрального атома сложного иона в кристалле. В общем случае позиционная симметрия полиэдра в кристалле ниже, чем симметрия молекулы в свободном состоянии. Поэтому частоты, запрещенные для газообразного состояния, могут слабо проявляться, а частоты вырожденных колебаний могут расщепляться в спектре поглощения кристалла.

Рассмотрим на примере двух карбонатов – кальцита и арагонита ($CaCO_3$), содержащих изолированные треугольные ионы CO_3 , переход от собственной симметрии изолированного сложного иона CO_3 (D_{3h}) к позиционным группам симметрии этого иона в кристаллах. Группа D_3 соответствует позиционной симметрии сложного иона CO_3 в структуре кальцита. Типы колебаний в точечных группах D_{3h} и D_3 , соответствующие колебаниям свободного карбонат-иона и иона CO_3 в кальците, представлены в табл. 2.1. Из таблицы видно, что никаких изменений типов колебаний при этом переходе не происходит. Полносимметричное колебание A_1' или A_1 не активно в ИК-спектре.

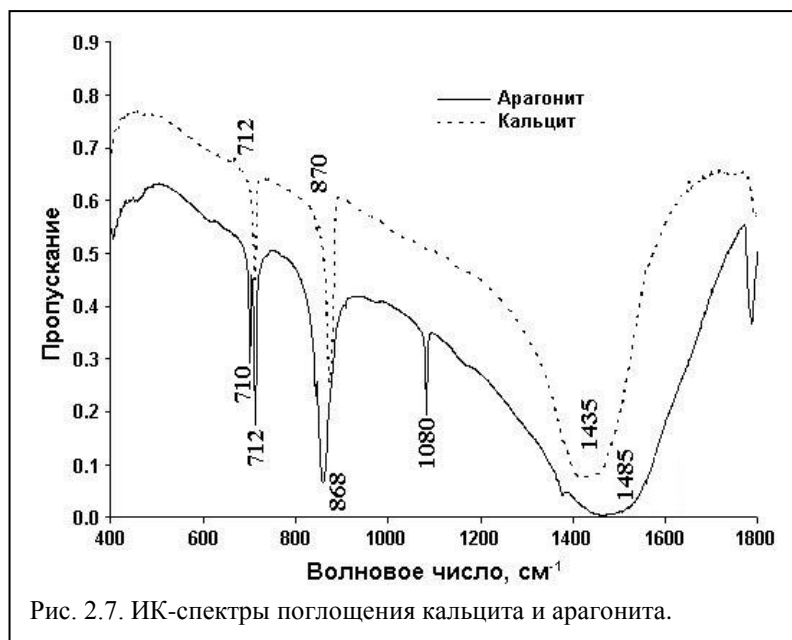
Таблица 2.1. Корреляционная таблица типов симметрии колебаний для точечных групп D_{3h} , D_3 , C_s .

Точечная группа	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
D_{3h}	A_1' (н.а.)*	A_2''	E'	E'
D_3	A_1 (н.а.)	A_2	E	E
C_s	A'	A''	$A' + A'$	$A' + A'$

*Примечание: н.а. – колебание, не активное в ИК спектре.

В арагоните ион CO_3 обладает позиционной симметрией C_s . В этой группе становится активным симметричное валентное колебание $\nu_1 (A')$ и снимается вырождение с дважды вырожденных колебаний (E') свободного карбонат-иона (группа D_{3h}).

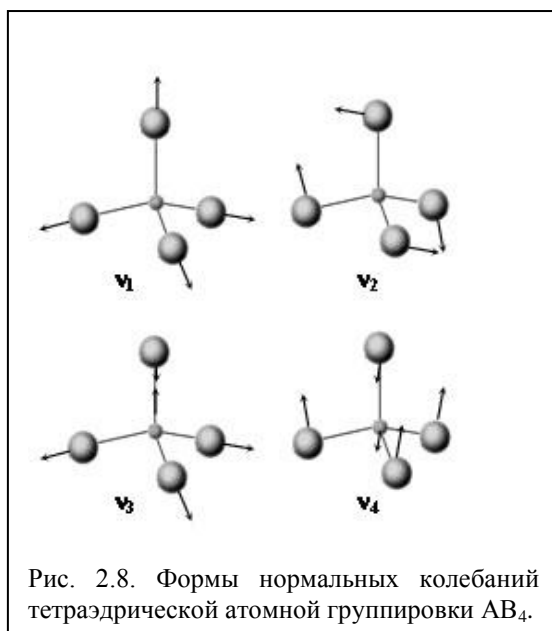
На рис. 2.7 представлены ИК-спектры кальцита и арагонита. В спектре кальцита наиболее интенсивная и высокочастотная полоса 1435 см^{-1} соответствует валентному



антисимметричному колебанию $\nu_3 (E)$, колебание $\nu_1 (A')$ не активно в ИК-спектре. Полосы в области ~ 870 и 710 см^{-1} отвечают соответственно симметричному (ν_2) и антисимметричному (ν_4) деформационным колебаниям. В спектре арагонита наблюдается новая полоса симметричного валентного колебания $\nu_1 (A')$ 1080 см^{-1} и расщепление полосы колебания ν_4 . Из-за близкого расположения двух полос поглощения колебаний ν_3 (1504 и 1492 см^{-1}) они перекрываются и дают одну широкую полосу с максимумом $\sim 1485 \text{ см}^{-1}$.

Нормальные колебания тетраэдрической AB_4 группы с симметрией T_d представлены на рисунке 2.8. Колебания ν_1 и ν_3 соответствуют симметричному и антисимметричному валентным колебаниям, ν_2 и ν_4 – симметричному и антисимметричному деформационным колебаниям. Из числа нормальных колебаний в этой группе ($3N - 6 = 9$) одно (ν_2) – дважды (E) и два (ν_3 и ν_4) – трижды вырожденные (F_2). Цифра «2» трижды вырожденных колебаний показывает, что они антисимметричны относительно зеркально-поворотных осей S_4 . ν_1 представлено полносимметричным типом колебаний A_1 . Это колебание, а также дважды вырожденное колебание E (нейтральное по отношению к осям S_4) не активны в ИК-спектре, так как при этих колебаниях дипольный момент группировки не изменяется (табл. 2.2). Таким образом, в спектре изолированной тетраэдрической группировки с симметрией T_d должно присутствовать две полосы нормальных колебаний – ν_3 и ν_4 . В ИК-спектрах кристаллов с тетраэдрическими ионами большой интенсивностью обладают полосы, соответствующие ν_3 и ν_4 колебаниям.

Рассмотрим изменение позиционной симметрии тетраэдрического иона SiO_4 и связанное с этим изменение числа полос колебаний в структуре оливина $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$



по сравнению с изолированным свободным ионом с симметрией T_d . Понижение симметрии тетраэдрического иона с симметрией T_d может идти двумя путями: через тетрагональные и тригональные группы. В случае оливина понижение симметрии тетраэдрического иона до позиционной группы симметрии SiO_4 иона C_s идет через тригональную группу C_{3v} . В корреляционной таблице 2.2 показано, как это понижение позиционной симметрии тетраэдрического иона приводит к увеличению числа полос в ИК-спектре.

Таблица 2.2. Корреляционная таблица типов симметрии колебаний для точечных групп T_d , C_{3v} , C_s

Точечная группа	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d	A_1 (н.а.)	E (н.а.)	F_2	F_2
C_{3v}	A_1	E	$A_1 + E$	$A_1 + E$
C_s	A'	$A' + A''$	$2A' + A''$	$2A' + A''$

В группе C_{3v} колебания A_1 и E становятся активными, поскольку в этой группе нет центра инверсии и дипольный момент в процессе колебаний изменяется. В группе есть только одна ось высшего порядка (C_3) и поэтому с трижды вырожденных колебаний частично снимается вырождение: $A_1 + E$. В группе C_s нет осей высшего порядка и вырождение снимается полностью $E \rightarrow A' + A''$.

Таким образом, в спектре оливина с позиционной симметрией иона SiO_4 C_s можно ожидать все девять полос поглощения: одну полосу ν_1 колебания, две полосы ν_2 и по три полосы ν_3 и ν_4 колебаний. На ИК-спектре оливина (рис. 2.9) интенсивные высокочастотные полосы ($980 - 880 \text{ см}^{-1}$) относятся к антисимметричным валентным колебаниям ν_3 , полоса 835 см^{-1} – к валентному симметричному колебанию ν_1 , а три полосы в области $605 - 470 \text{ см}^{-1}$ – к деформационным антисимметричным ν_4

колебаниям SiO_4 иона. Валентные симметричные ν_2 колебания расположены в области ниже 400 см^{-1} и не зафиксированы использованным прибором.

Выделение в структуре кристаллов независимых атомных группировок является

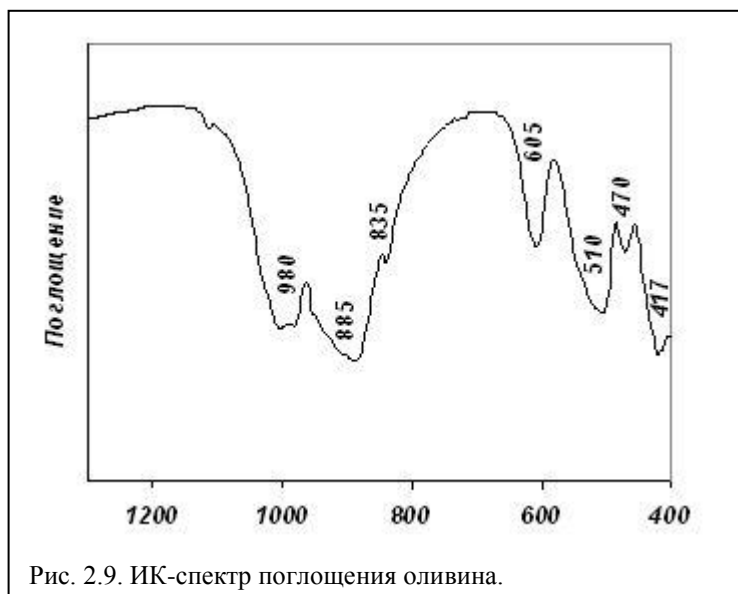


Рис. 2.9. ИК-спектр поглощения оливина.

определенным приближением. Благодаря существованию сил взаимодействия между атомными группировками в кристалле возбуждение светом одной группировки передается другим группировкам. Резонансное взаимодействие между несколькими сложными ионами в элементарной ячейке называется эффектом Давыдова. Его учет производится с помощью фактор-группового анализа, который приведен в специальной литературе.

В качестве примера влияния фактор-группы пространственной группы кристалла на характер колебаний сложных ионов можно привести изменение типа и числа колебаний ионов CO_3 в кальците. В таблице 2.3 показан переход от симметрии свободного треугольного иона D_{3h} к позиционной симметрии иона CO_3 в структуре кальцита D_3 и далее к представлениям фактор-группы кальцита D_{3d} .

Таблица 2.3. Корреляционная таблица типов симметрии колебаний для точечных групп D_{3h} , D_3 , D_{3d} .

Точечная группа	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
D_{3h}	A_1' (н.а.)	A_2''	E'	E'
D_3	A_1 (н.а.)	A_2	E	E
D_{3d}	A_{1g} (КР) + A_{1u} (ИК) (н.а.)	A_{2g} (КР) + A_{2u} (ИК)	E_g (КР) + E_u (ИК)	E_g (КР) + E_u (ИК)

*Примечание: КР – колебания, активные в спектрах комбинационного рассеяния, ИК – колебания, активные в инфракрасных спектрах

Каждому колебанию в точечной группе D_3 соответствуют g - и u -колебания в точечной группе D_{3d} . Колебания g (колебания, симметричные относительно центра инверсии) активны в спектре комбинационного рассеяния и не активны в ИК-спектре. Полносимметричное колебание A_{1u} также не активно в ИК-спектре. Учет фактор-группы пространственной группы кристалла (таблица 2.3) приводит к увеличению числа колебаний вдвое, половина из которых активна в спектре комбинационного рассеяния, а вторая половина – в ИК спектре кальцита.

Для корректной интерпретации колебательных спектров поглощения следует учесть дополнительные эффекты. Из теории колебаний известно, что в спектре колебаний системы помимо нормальных колебаний возникают обертоны, частота которых кратна частоте нормального колебания. Эти полосы поглощения могут проявляться и в колебательных спектрах кристаллов.

Приведенные выше основы теории колебаний атомов даны для гармонического приближения, т.е. без учета нелинейности колебаний (ангармонизма колебаний). Ангармоническое приближение будет рассмотрено далее, однако здесь целесообразно упомянуть о том, что в ангармоническом приближении нормальные колебания молекулы перестают быть взаимно независимыми. Это особенно сильно проявляется при наличии так называемых резонансов Ферми. Если двум колебательным состояниям в гармоническом приближении соответствуют одинаковые или почти одинаковые энергии (частоты), а ангармонические члены в разложении потенциальной энергии (формула 2.2) не равны нулю, то возникает сильное взаимодействие между этими состояниями (резонанс Ферми). В резонансном взаимодействии могут принимать участие как валентные и деформационные колебания, так и их обертоны. Резонанс Ферми приводит к значительным изменениям форм колебаний и соответствующих уровней энергии по сравнению с гармоническим приближением, и, следовательно, частот и интенсивностей в спектрах колебательных переходов. В сложных многоатомных молекулах резонансы Ферми весьма вероятны и поэтому их необходимо учитывать при интерпретации колебательных спектров.

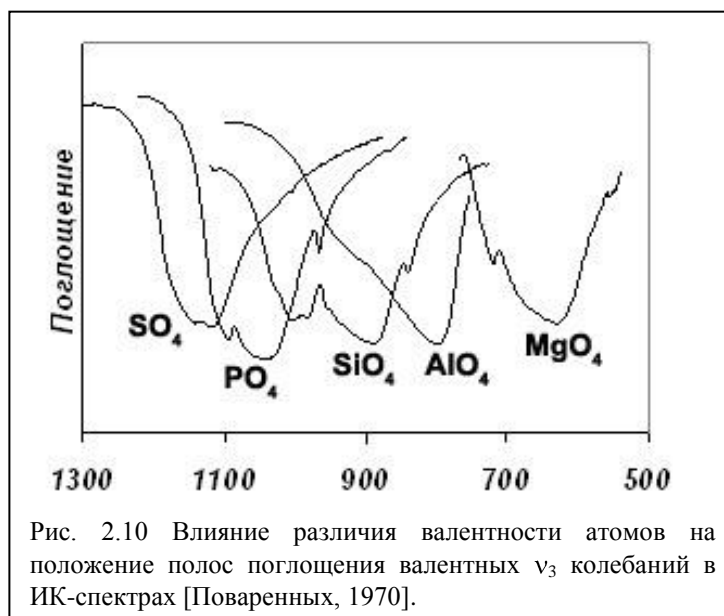
2.5. Применение колебательной спектроскопии

Теория колебаний атомов в структуре твердых тел служит основой методов колебательной спектроскопии – инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света. ИК спектроскопия широко применяется для определения фазового состава минералов. Так как минералы одного класса обладают схожим химическим составом, в части анионных группировок, то каждый класс минералов обладает своим набором характеристических полос поглощения. Для большинства минералов составлены атласы спектров поглощения, по которым можно достаточно легко определить минерал. Поскольку частота колебаний атомов зависит от симметрии кристаллической структуры, с помощью ИК спектроскопии можно идентифицировать и полиморфную структуру минерала.

Из формулы для частоты колебания $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$ простейшей двухатомной молекулы следует, что положение полос в ИК-спектре зависит от силовой константы и приведенной массы. Силовая константа α в свою очередь пропорциональна усилию валентной связи и обратно пропорциональна межатомному расстоянию. На основании этого можно выделить некоторые закономерности изменения ИК-спектров в зависимости от кристаллохимических особенностей минералов. В ИК-спектрах алюмосиликатов при близости масс Si и Al ($m_{\text{Si}} = 28$, $m_{\text{Al}} = 26$) за счет уменьшения усилия валентной связи $s = V/n$ (где V – валентность, n – координационное число) от 1 для связи Si – O до $3/4$ для Al – O и пропорционального уменьшения величины силовой постоянной происходит сдвиг основной полосы валентных колебаний ν_3 на 25 см^{-1} к меньшим частотам.

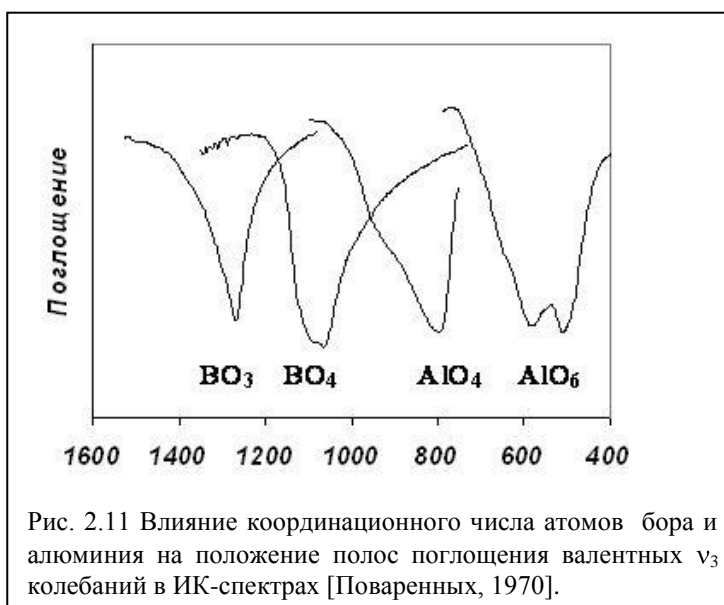
При одинаковом КЧ центрального атома в сложном ионе изменение его валентности очень сильно сказывается на местоположении характеристических полос поглощения в ИК-спектре. Увеличение валентности катиона на единицу резко смещает полосы поглощения в область более высоких частот при малой разнице в массах. На

рис. 2.10 показаны полосы поглощения валентных колебаний ν_3 для ряда тетраэдрических сложных ионов, начиная от двухвалентного магния в качестве



центрального атома до шестивалентной серы. Соответствующая полоса смещается от 600 см^{-1} для $\text{Mg} - \text{O}$ до $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Al} - \text{O}$, $\sim 900 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Si} - \text{O}$, ~ 1020 для $\text{P} - \text{O}$ и $\sim 1120 \text{ см}^{-1}$ для $\text{S} - \text{O}$ в тетраэдрах.

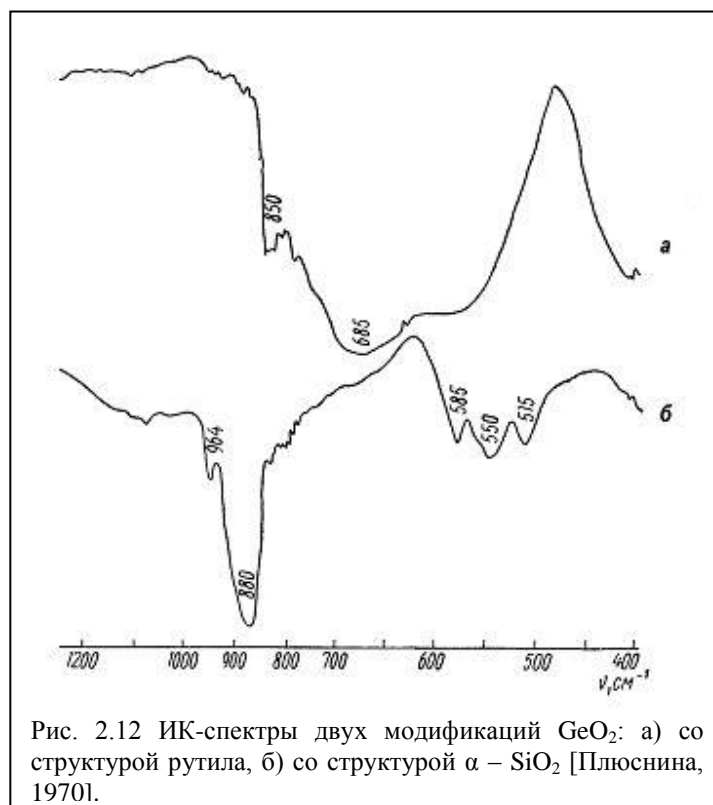
При одинаковой валентности катиона в сложном ионе увеличение его координационного числа приводит к уменьшению усилия валентной связи, соответствующему уменьшению силовой постоянной и смещению полос поглощения в ИК-спектре к меньшим частотам. На рисунке 2.11 показано положение основных полос поглощения ν_3 колебаний связей $\text{B} - \text{O}$ и $\text{Al} - \text{O}$ для B с КЧ 3 и 4 и Al с КЧ 4 и 6. На



рисунке 2.12 приведены ИК-спектры двух модификаций GeO_2 : со структурой рутила (КЧ 6) и $\alpha - \text{SiO}_2$ (КЧ 4).

Увеличение массы атомов приводит, при прочих равных условиях, т.е. при приблизительно одинаковых силовых постоянных, к уменьшению частоты колебаний.

Так, при замещении Mg ($m = 12$) на Fe^{2+} ($m = 26$) в тетраэдрах происходит смещение полосы ν_3 колебаний от $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ к $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ (табл. 2.4). При замене Mg на Fe^{3+} в той



же координации следует учитывать изменение силовой постоянной связи, пропорциональной усилию валентной связи. Для Mg и Fe^{2+} усилие валентной связи $\frac{1}{2}$, а для Fe^{3+} - $\frac{3}{4}$. Увеличение силовой постоянной связи $\text{Fe}^{3+} - \text{O}$ при одновременном увеличении массы Fe по сравнению с массой Mg приводит к небольшому сдвигу полосы ν_3 колебаний к большим частотам (табл. 2.4).

Смещение колебательных частот (в первую очередь, валентных) наиболее существенно зависит от силовой константы и массы атомов. Силовая константа, в свою очередь, определяется характером химической связи, ее степенью ионности-ковалентности, эффективными зарядами ионов, входящих в атомную группировку. Эти факторы действуют совместно, порой компенсируя друг друга. Трудно определить действие каждого из факторов отдельно, особенно в сложных кристаллических структурах. В таблице 2.4 приведены экспериментальные и вычисленные значения характеристических полос поглощения ν_3 колебаний в ИК спектрах соединений с КЧ центрального атома 4 и 6, по которой можно проследить положение полос поглощения различных сложных ионов в зависимости от указанных выше кристаллохимических факторов.

Таблица 2.4. Области частот поглощения ν_3 колебаний в ИК спектрах соединений с полиэдрами MeO_4 и MeO_6

Полиэдры MeO_4 и MeO_6	Экспериментальные значения ν_3 , см^{-1}	Вычисленные значения ν_3 , см^{-1}
SO_4	1280-1050	1120
SeO_4	920-800	845
PO_4	1100-980	1055
AsO_4	880-780	820

VO ₄	810-740	770
SiO ₄	1020-820	930
TiO ₄	800-690	745
GeO ₄	900-700	725
BO ₄	1100-1000	1090
AlO ₄	800-650	720
Fe ³⁺ O ₄	650-550	585
BeO ₄	850-700	765
MgO ₄	600-500	545
ZnO ₄	500-400	485
Fe ²⁺ O ₄	500-400	450
Cu ²⁺ O ₄	500-400	450
LiO ₄	450-350	370
SiO ₆	740-580	660
TiO ₆	600-500	550
GeO ₆	700-500	540
ZrO ₆	500-400	440
SnO ₆	500-400	440
AlO ₆	550-450	510
Mn ³⁺ O ₆	500-400	430
Fe ³⁺ O ₆	450-350	410
MgO ₆	400-300	355
ZnO ₆	370-280	335
Fe ²⁺ O ₆	350-250	310
LiO ₆	300-200	250

Степень полимеризации (конденсации) полиэдров оказывает существенное влияние на положение полос поглощения в ИК-спектрах. Полимеризация или соединение полиэдров друг с другом может осуществляться через вершины, ребра или грани, что приводит к более жесткому их состоянию в структуре вещества и, соответственно, к упрочению межатомных связей, что сопровождается смещением полос поглощения в область более высоких частот. Это смещение тем больше, чем выше степень полимеризации полиэдров, которая растет от соединения полиэдров вершинами к соединению их ребрами и далее – гранями. Склонность же к полимеризации, согласно Л.Полингу, возрастает с уменьшением валентности центрального атома и повышением его координации. Поэтому минимальна она у пятивалентного фосфора (в кислородном окружении) и возрастает при переходе к кремнию, бору, алюминию, бериллию, магнию. Для четырех- и трехвалентных элементов возможно соединение полиэдров по вершинам вплоть до каркаса, а для двухвалентных – ещё и по ребрам. С переходом от четверной к шестерной координации возможность более тесной конденсации полиэдров резко возрастает. Здесь становится возможным соединение не только по ребрам, но и по граням. При увеличении степени полимеризации полосы поглощения смещаются к существенно более высоким частотам по сравнению с частотами полос поглощения изолированных полиэдров (табл. 2.5).

Таблица 2.5. Области частот поглощения ν_3 колебаний некоторых атомных группировок в зависимости от степени их полимеризации.

Полиэдры	Области поглощения, см ⁻¹			
	Изолированные	Полимеризованные		
		Соединенные вершинами	Соединенные ребрами	Соединенные гранями

BO ₃	1300-1200	1480-1360 ц		
		1430-1340 к		
		1415-1370 кар		
BO ₄	1100-1000	1200-1100 кар		
		1250-1200 ц., к		
		1300-1200 ди		
SiO ₄	1020-820	1080-860 ц		
		1040-940 л		
		1180-910 к		
		1080-970 сл		
		1060-1100 кар		
TiO ₄		950-850 кар		
GeO ₄		900-800 кар		
AlO ₄		900-800 кар		
BeO ₄		850-750 кар	900-800	
MgO ₄		650-550	750-650	
ZnO ₄		600-500	650-550	
GeO ₆			700-600 ц	
TiO ₆		700-500	700-600 ц	1100-1000
AlO ₆			700-600	1100-1000
Fe ³⁺ O ₆			600-500	650-550
MgO ₆			500-400	550-450

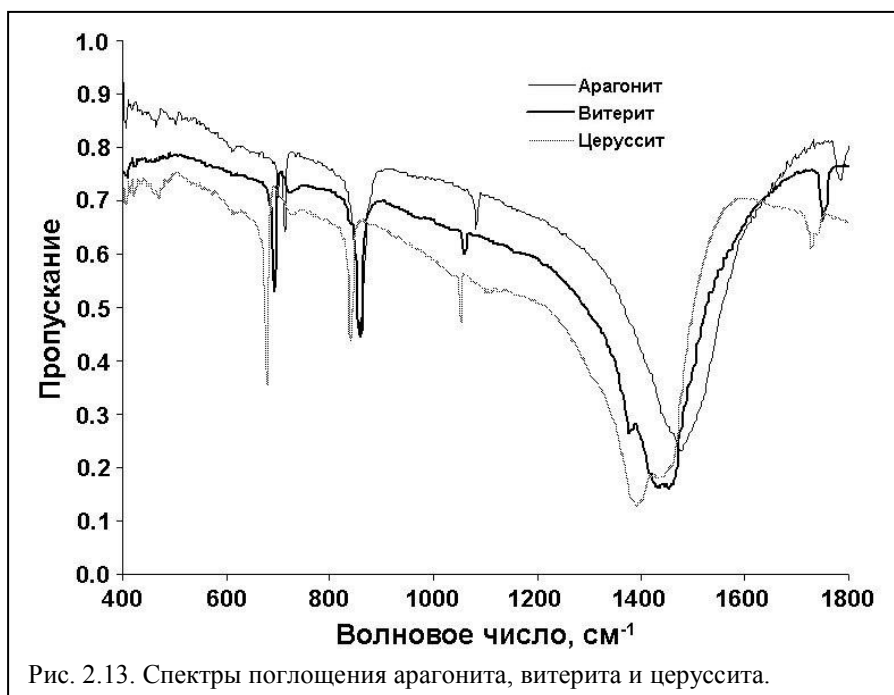
Примечание: ц – цепочечные, л – ленточные, к – кольцевые, сл – слоистые, кар – каркасные, ди – диортогруппы.

Достаточно успешно ИК спектроскопия применяется для изучения явлений изоморфизма. При изоморфных замещениях в ИК-спектрах могут меняться как конфигурация, так и положение полос поглощения, что происходит в результате изменения атомной массы ионов в кристаллической решетке и/или изменения поляризуемости ионов, т.е. изменения дипольного момента, а, следовательно, и силы связи. При изоморфных замещениях атомов (катионов) в октаэдрических положениях полосы поглощения в спектре, как правило, имеют постоянную конфигурацию. Положение же их меняется по мере увеличения или уменьшения атомной массы катиона. Этот случай можно рассмотреть на примере изоморфных замещений в карбонатах со структурой арагонита. На рис. 2.13 представлены спектры поглощения арагонита, витерита и церуссита. В табл. 2.6 приведены значения волновых чисел колебаний аналогичных связей для карбонатов со структурой арагонита.

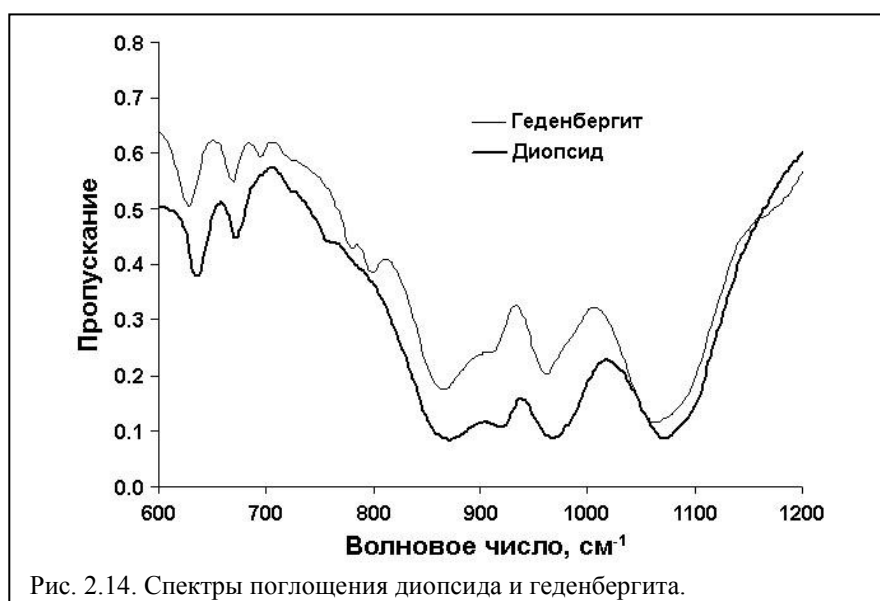
Таблица 2.6. Полосы поглощения карбонатов со структурой арагонита, см⁻¹.

Минерал	Формула	ν_2	ν_3	ν_4
Арагонит	CaCO ₃	870	1490	712
Стронцианит	SrCO ₃	860	1470	707
Витерит	BaCO ₃	860	1445	693
Церуссит	PbCO ₃	841	1440	677

Исходя из данных таблицы 2.6, можно отметить, что по мере увеличения атомной массы катиона максимумы полос поглощения, сопровождающие колебание С-О-связи, смещаются в сторону низких частот. Аналогичные изменения происходят и в ИК-спектрах пироксенов. Полосы поглощения в высокочастотной области спектра (850-1000 см⁻¹) относятся к валентным колебаниям Si-O связи, а полосы в низкочастотной области (400-500 см⁻¹) – к деформационным колебаниям. При сравнении спектров поглощения диопсида CaMg[Si₂O₆] и геденбергита CaFe[Si₂O₆]

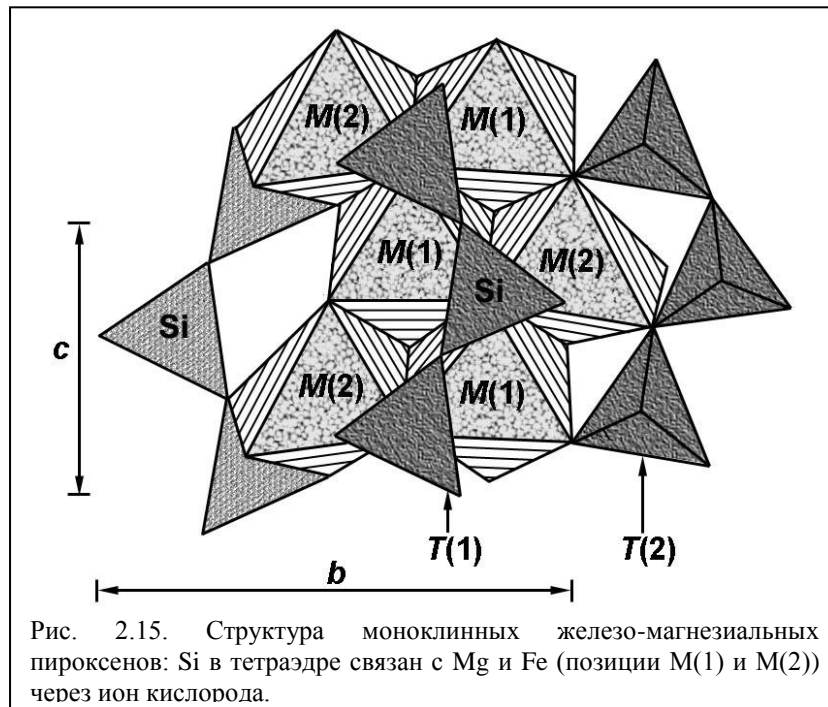


(рис. 2.14), видно, что линии поглощения в результате замещения магния железом смещаются в сторону низких частот. Смещение полос поглощения обусловлено



наличием связи в структурном элементе Si-O-M, где роль металла М играют магний и железо (рис. 2.15). В целом, в результате замещения магния железом смещение полос Si-O-M достигает 23 см^{-1} . Если же подобрать образцы промежуточного состава с известным содержанием Mg и Fe, то можно получить количественную зависимость положения полос поглощения от состава: $\nu = f(x)$, где x – содержание магния и железа. Такая зависимость дает возможность оценить положение минерала в данном изоморфном ряду. Оба рассмотренных выше примера относятся к сравнительно простым случаям изоморфных замещений в октаэдрических позициях. Подобные исследования возможны и для минералов с более сложной структурой, таких, как амфиболы, слоистые силикаты и др. Причем смещение полос поглощения будет тем

большим, чем большим будет различие в атомных массах замещаемых и замещающих ионов. Следует отметить, что указанные закономерности верны при сохранении других



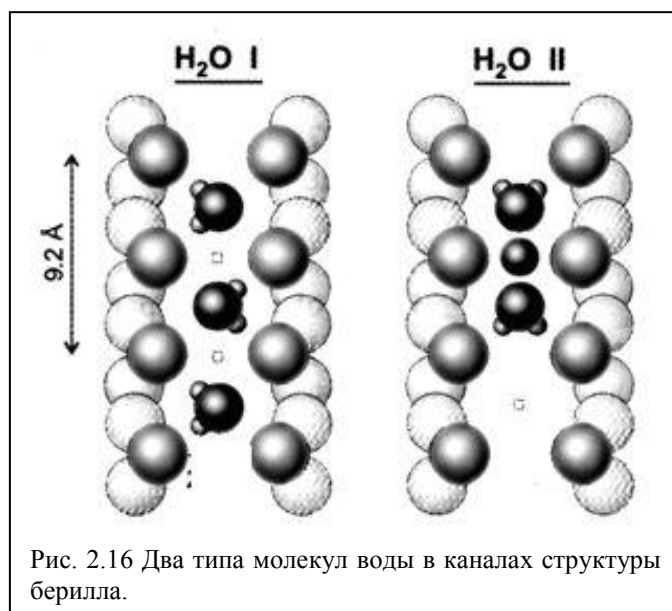
важных факторов. В частности, при таких замещениях должны примерно сохраняться силовые характеристики, можно рассматривать замещение Ca-Sr, но не Ca-Mg или Na-Li.

Помимо явлений изоморфизма можно указать на ряд других областей применения ИК спектроскопии. Очевидно, что колебательные спектры очень чувствительны к нарушению порядка в структуре минералов. Нарушение степени кристалличности структуры будет проявляться в виде изменения формы полос поглощения. Узкие, хорошо разрешенные полосы характерны для упорядоченной структуры, широкие размытые полосы – для нарушенных областей. Уширение полос обусловлено наложением серии полос, соответствующих колебаниям атомных группировок с несколько отличными силовыми константами и межатомными расстояниями.

Особой областью применения инфракрасной спектроскопии является определение состояния водорода в минералах, как в форме молекулярной воды, так и в виде гидроксильной группы, или изолированного протона H^+ , или ассоциатов H_2O . Группировка OH сформирована одними из самых легких атомов, встречающихся в минералах. Поэтому валентные колебания OH-групп лежат в самом высокочастотном интервале ($3000-3700\text{ см}^{-1}$), не перекрываются с колебаниями других группировок и легко идентифицируются, если нет иона аммония. Молекулярная форма воды характеризуется наличием полосы поглощения около 1630 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям, и широкой полосой поглощения около 3200 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями; чем сильнее образованные молекулами H_2O водородные связи, тем больше сдвинется к низким частотам полосы валентных колебаний O-H.

В берилле $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ молекулы воды занимают позиции в пустотах каналов, образованных шестичленными кремнекислородными кольцами, и не являются необходимым элементом структуры. Полосы валентных колебаний молекул H_2O , слабо

связанных со структурой берилла, проявляются при весьма высоких частотах: $3700 - 3600 \text{ см}^{-1}$. Молекулы воды в каналах структуры берилла могут быть ориентированы двумя способами: вектором Н – Н, параллельным оси c кристалла в бесщелочных бериллах (тип I) и перпендикулярным оси c в щелочных бериллах (тип II) (рис. 2.16). В щелочных бериллах (тип II) между двумя молекулами воды в каналах расположен щелочной катион. Для молекул воды первого типа характерны валентные колебания



около 3700 см^{-1} и деформационные $\sim 1540 \text{ см}^{-1}$. Для второго типа полоса валентных колебаний наблюдается около 3590 см^{-1} и деформационных – 1630 см^{-1} .

Контрольные вопросы

1. Что такое гармоническое приближение?
2. Как зависит частота колебаний атома в одноатомной цепочке от массы атома и силы связи?
3. Что изменяется в характере колебаний атомов в одноатомной цепочке по сравнению с гармоническим осциллятором?
4. К чему приводит введение в линейную цепочку второго сорта атомов?
5. В чем заключается явление дисперсии?
6. Что такое вырожденные колебания, и для каких кристаллических структур они характерны?
7. Что приводит к снятию вырождения колебаний?
8. Какие колебания не являются ИК-активными?
9. Как изменяются колебания полиэдра при понижении его позиционной (локальной) симметрии?
10. Изменяются ли частоты колебаний атомных группировок при увеличении (уменьшении) расстояния между атомами?
11. Влияет ли степень кристалличности на ИК спектр?
12. Влияет ли валентность катионов на частоту колебаний в атомных группировках?