

УДК 538.913

А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

## ОПИС ТА КОЛИВНЕ ЗОБРАЖЕННЯ КРИСТАЛІВ ПІРОХЛОРУ ТИПУ $A_2B_2X_6Y$

Проведено опис фізико-хімічних характеристик кристалічних утворень пірохлору. Отримано розклад повного коливного зображення даного кристала в концепції надпросторової симетрії.

**Ключові слова:** пірохлор, кристалічна ґратка, просторова група, коливне зображення, сингонія.

### Вступ

Неорганічні сполуки, що належать до структурного сімейства пірохлору, демонструють широкий спектр фізичних і хімічних властивостей та широко використовуються в сучасній техніці як катализатори, акустооптичні матеріали, люмінесцентні матеріали, феромагнетики, твердотільні іонні провідники тощо [1, 2].

Окрім вищезгаданих застосувань, сполуки сімейства пірохлору, останнім часом, розглядаються як перспективні матеріали для фотокаталітичного розщеплення води.

Необхідність пошуку альтернативних джерел енергії стала головним стимулом для досліджень в галузі прямого фотокаталітичного розщеплення води і пошуку відповідних робочих матеріалів. Ефективні фотокаталізатори повинні бути хорошими носіями заряду, нерозчинними у воді; а ширина їх забороненої зони повинна бути більшою від мінімально можливої величини 1.23 eV, необхідної для розщеплення води на  $H_2$  і  $O_2$ . Всі вищезазначені властивості притаманні цілому ряду вже відомих пірохлорних сполук. Окрім уже відомих пірохлорів, придатних до використання в якості фотокаталізаторів розщеплення води, особливості кристалічної структури пірохлору (загальна стійкість і наявність двох різних сортів катіонів А та В) дозволяє в широких межах регулювати параметри (зокрема, змінювати ширину забороненої зони) матеріалу шляхом легування і/або заміщення катіонів.

З огляду на вищесказане, подальші

дослідження структур пірохлорів (як експериментальні, так і теоретичні) є актуальними й перспективними. Зокрема, метою цієї роботи є опис та одержання повного коливного зображення кристалів ідеального пірохлору типу  $A_2B_2X_6Y$ .

### Опис симетрії структури кристалів пірохлору типу $A_2B_2X_6Y$

Структура ідеального пірохлору [1, 2] характеризується кубічною просторовою групою  $Fd-3m$  (№.227) та стехіометрією  $A_2B_2X_6Y$ , де А – крупний катіон низької валентності, В – менший за розмірами катіон високої валентності, здатний утворювати координаційні октаедри  $[BX_6]$  з аніоном Х. Зазвичай в ролі аніона Х виступає  $O^{2-}$ , тоді як аніоном Y може бути  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  чи  $F^-$ . Число формульних одиниць  $A_2B_2X_6Y$  в елементарній комірці пірохлору рівне восьми ( $Z = 8$ ).

Існує чотири різні способи вибору початку координат для представлення структури ідеального пірохлору [2-4]. Для зручності розрахунків у цій роботі ми використали представлення структури пірохлору з початком координат, що збігається з атомом Y, або ж представлення  $Y_0$  (Таблиця 1).

Структуру ідеального пірохлору формують два взаємопроникні каркаси  $\{BX_3\}$  (чи  $\{B_2X_6\}$ ) і  $\{A_2Y\}$  (див. рис. 1). Кожен поліедр  $[BX_6]$  з'єднується вершинами з шістьма сусідніми поліедрами цього ж типу, утворюючи тривимірний каркас  $\{BX_3\}$  [3, 4].

Поліедри  $[BX_6]$  у загальному випадку є тригональними антипризмами, тобто тригонально-деформованими октаедрами, однак при вільній координаті  $x = 5/16 = 0.3125$  октаедри  $[BX_6]$  стають правильними; при  $x = 1/4 = 0.25$  атоми В та Х утворюють правильні координаційні куби  $[BX_8]$ . Атоми Y не належать до координаційного оточення атомів В; з чотирма сусідніми атомами А вони формують координаційні тетраедри  $[YA_4]$ , котрі, з'єднуючись вершинами між собою, утворюють каркас  $\{A_2Y\}$ .

Більш детальну інформацію щодо пірохлорних структур можна знайти в оглядових статтях [2, 4].

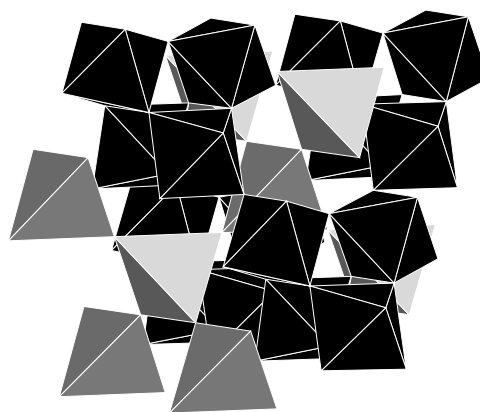


Рис. 1. Фрагмент структури ідеального пірохлору: каркас  $\{BX_3\}$  (октаедри чорного кольору) і  $\{A_2Y\}$  (тетраедри сірого кольору).

Таблиця 1

Позиції атомів і правильні системи точок (ПСТ) структури ідеального пірохлору у представленні  $Y_0$

Атом	ПСТ	Симетрія позиції	$x$	$y$	$z$
A	16c	$-3m (D_{3d})$	1/8	1/8	1/8
B	16d	$-3m (D_{3d})$	5/8	5/8	5/8
X	48f	$2mm (C_{2v})$	$x$	0	0
Y	8a	$-43m (T_d)$	0	0	0

### Коливне зображення кристалів пірохлору типу $A_2B_2X_6Y$

У даній роботі отримано повне коливне зображення пірохлору  $A_2B_2X_6Y$ . Для побудови повного коливного зображення використано просторову групу  $Fd-3m$  по Ковальову [5, 6]. Її дія на позиції атомів кристалу в кубічній фазі задає групу атомів, які не змінюють свого положення.

Якщо  $N_R$  – число рівноважних точок, що не змінюють свого положення при дії елемента симетрії R, тоді

$$X(R) = \sum_R \sum_{\alpha} \Delta^-(R)_{k\alpha, k\alpha} = N_R \text{Sp}R = N_R(1 + 2\cos\varphi_R) = X_{\text{кол}}, \quad (1)$$

де  $\varphi_R$  – кут оберту. Нехай величина  $X(R)$  записана у вигляді лінійної комбінації

характерів  $X^{(1)}(R), X^{(2)}(R) \dots$  – різних незвідних зображень групи G:

$$X(R) = a_1 X^{(1)}(R) + a_2 X^{(2)}(R) + \dots \quad (2)$$

Тоді коефіцієнти розкладу будуть числом власних частот, що належать представленням  $D^{(1)}(R), D^{(2)}(R) \dots$

Коефіцієнти  $a_p'$  знаходяться із співвідношення

$$a_p' = 1/h \sum_R X(R) X^p(R), \quad (3)$$

де сумування проводиться по  $h$  елементам групи G.  $N_i = X_{\text{кол}} X_i$ , де  $X_i$  – характер малого представлення за Ковальовим [5, 6].

Тоді, згідно формули (2) для кубічної сингонії пірохлору в точці Г матимемо розклад на незвідне зображення, який наведено у таблиці 2, де  $\tau_1 - A_{1g}, \tau_3 - E_g, \tau_4 - F_{1g}, \tau_5 - F_{2g}, \tau_7 - A_{2u}, \tau_8 - E_u, \tau_9 - F_{1u}, \tau_{10} - F_{2u}$ .

**Коливне зображення в точці  $\Gamma$  структури ідеального пірохлору**

Атом	ПСТ	Симетрія позиції	Незвідні зображення
A	16c	-3m ( $D_{3d}$ )	$\tau_7 + \tau_8 + \tau_9 + 2\tau_{10}$
B	16d	-3m ( $D_{3d}$ )	$\tau_7 + \tau_8 + \tau_9 + 2\tau_{10}$
X	48f	2mm ( $C_{2v}$ )	$\tau_1 + \tau_3 + 3\tau_4 + 2\tau_5 + \tau_7 + \tau_8 + 2\tau_9 + 3\tau_{10}$
Y	8a	-43m ( $T_d$ )	$\tau_4 + \tau_{10}$
Загальне			$\tau_1 + \tau_3 + 4\tau_4 + 2\tau_5 + 3\tau_7 + 3\tau_8 + 4\tau_9 + 8\tau_{10}$

**Висновки**

З розгляду таблиці характеристик точкової групи симетрії  $O_h$  [5, 6], фонони, що належать представленню  $7\tau_9$  ( $7F_{1u}$ ), є інфрачервоно активними,  $\tau_9$  ( $F_{1u}$ ) – акустичними, а  $\tau_1$  ( $A_{1g}$ ),  $\tau_3$  ( $E_g$ ),  $\tau_5$  ( $F_{2g}$ ) – активними раманівськими модами [4, 7, 8].

Порівняння отриманого коливного зображення (табл. 2) з даними ІЧ-спектрів [4, 7, 8] та спектрів раманівського розсіювання [4, 7, 8] кристалів пірохлору  $A_2B_2X_6Y$  показало, що теоретичні та експериментальні результати добре узгоджуються між собою.

Одержані нами результати дають можливість проводити подальші розрахунки в концепції надпросторової симетрії. Спрощення розрахунків в даному підході для дослідження динамічних властивостей ґраток кристалів, побудова масових модуляційних функцій, які визначатимуть структуру узагальненої динамічної матриці складного кристалу й можливість подальшого проведення розщеплень узагальнених динамічних матриць, роблять даний підхід більш перспективним для дослідження кристалів з великою кількістю атомів в елементарній комірці.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

1. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry (4th ed.) – Oxford: Clarendon Press, 1975. – 1110 p.
2. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. Oxide pyrochlores – a review // Prog. Solid State Chem. – 1983. – V.15. – P. 55-143.
3. McCauley R.A. Structural characteristics of pyrochlore formation // J. Appl. Phys. – 1980. – V.51. – P. 290-294.
4. Oliveira E.A., Guedes I., Ayala A.P., Gesland J.-Y., Ellena J., Moreira R.L., Grimsditch M. Crystal structure and vibrational spectrum of the  $NaCaMg_2F_7$  pyrochlore // J. Solid State Chem. – 2004. – V. 177. – P. 2943-2950.
5. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. Т.1. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 256 с.
6. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп, Т. 2. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
7. Gervais F., Piriou B. Anharmonicity in several-polar-mode crystals: adjusting phonon self-energy of LO and TO modes in  $Al_2O_3$  and  $TiO_2$  to fit infrared reflectivity // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1974. – V. 7. – P. 2374-2386.
8. Gervais F. High-temperature infrared reflectivity spectroscopy by scanning interferometry, in: K.J. Button (Ed.), Infrared and Millimetre Waves, Vol. 8. – New York: Academic Press, 1983. – P. 279-339.

A.Ya. Shteyfan, I.I. Nebola, V.I. Sidey

Uzhhorod National University, 54 Voloshin Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

## DESCRIPTION AND VIBRATIONAL REPRESENTATION FOR THE $A_2B_2X_6Y$ PYROCHLORE CRYSTALS

Description of the physico-chemical properties has been given for the crystalline pyrochlores. Decomposition of the full vibrational representation has been done for these crystals by using the superspace symmetry concept.

**Key words:** pyrochlore, crystal lattice, space group, vibrational representation, syngony.

А.Я. Штейфан, И.И. Небола, В.И. Сидей

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. А. Волошина, 54

## ОПИСАНИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПИРОХЛОРА ТИПА $A_2B_2X_6Y$

Проведено описание физико-химических характеристик кристаллических образований пирохлора. Получено разложение полного колебательного представления данного кристалла в концепции сверхпространственной симметрии.

**Ключевые слова:** пирохлор, кристаллическая решетка, пространственная группа, колебательное представление, сингония.