

ОБНАРУЖЕНИЕ НОВОЙ МОДИФИКАЦИИ ТЕЛЛУРА – КОЛЬЦО Te_8 В КЛАСТЕРАХ МАЛЫХ ДИАМЕТРОВ

*В.Н.Богомолов, А.И.Задорожный, В.П.Петрановский,
А.В.Фокин, С.В.Холодкович*

При диспергировании S, Se и Te путем создания кластеров в $\sim 10 \text{ \AA}$ полостях цеолитов в NaA и NaX , были стабилизированы известные стабильные и нестабильные фазы данных веществ; кроме того обнаружена неизвестная ранее модификация теллура – кольцо Te_8 . Идентификация проведена по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС).

В кристаллах цеолитов, представляющих собой алюмосиликаты каркасной структуры, обладающие регулярной системой каналов и полостей молекулярных размеров [1], возможна стабилизация макроскопических ансамблей монодисперсных $\sim 10 \text{ \AA}$ кластеров различных одноатомных веществ состоящих из 10 – 30 атомов [2] с концентрацией $\sim 0,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Особенностью частиц малых размеров является то, что в них при нормальных условиях могут наблюдаться те или иные фазы, которые в массивных образцах соответствуют различным неравновесным состояниям (высокотемпературные фазы, фазы высокого давления и др.). Более того, при определенных условиях может происходить образование и стабилизация фаз, которые в массивных образцах вообще не наблюдаются [3].

В массивных образцах халькогенов основным структурным мотивом как аморфных, так и кристаллических модификаций являются восьми-членные гофрированные кольца (восьмиатомные молекулы типа "короны") или бесконечные спиральные цепочки, причем при нормальных условиях наблюдается следующая картина стабильности этих структур [4]:

	S	Se	Te
Кольцо	Стабильно	Метастабильно	Не наблюдалось
Спираль	Нестабильна	Стабильна	Стабильна

При диспергировании S, Se и Te путем создания кластеров в полостях цеолитов типа NaX и NaA оказалось возможным как стабилизировать известные стабильные и нестабильные фазы данных веществ, так и получить неизвестную ранее модификацию Te. При этом, структура кластеров S, Se и Te обнаруживает зависимость как от способа диспергирования, так и от структуры исходной цеолитной матрицы. Например, рентгеноструктурные исследования показали [5], что при $t \leq 270^\circ \text{C}$

сера адсорбируется в цеолит NaA по 16 атомов на одну большую полость, образующих две параллельных кольцевых молекулы Se_8 . Из расплава при давлении в несколько килобар заполнение оказывается максимально возможным для заданного структурой цеолита объема большой полости (755 \AA^3): ~ 28 атомов на полость (количество атомов в кластере вычислено по плотности полученных кристаллов). При этом в ансамбле кластеров S_{28} по спектрам поглощения обнаружена значительная концентрация структурных фрагментов S_3 и S_4 [6], нестабильных в нормальных условиях. Долговременная (> 1 года) стабильность неустойчивых структурных состояний серы объясняется в данном случае тем, что кластеры S_{28} находятся в цеолитовых полостях атомных размеров, вследствие чего их возможная структурная перестройка затруднена.

В настоящей работе при комнатной температуре и лазерном возбуждении ($\lambda_B = 5145 \text{ \AA}$; $\lambda_B = 6328 \text{ \AA}$) на тройных спектрофотометрах КРС "Cazy-82", "Spex-Ramalog" и рамановском лазерном микроспектрофотометре фирмы "Jobin Yvon" были измерены спектры КРС образцов NaA -Se, NaX -Se, NaA -Te и NaX -Te (цеолиты NaA и NaX с кластерами Se и Te в полостях). В таблице представлены результаты измерений, а также литературные данные по частотам и симметрии собственных колебаний кольцевых Se_8 и спиральных Se_n и Te_n молекул, известным из исследований спектров КРС α -моноклинного Se и тригональных кристаллов Se и Te, соответственно.

Частота (в см^{-1}) и тип симметрии колебания (указан в скобках)

$Se_{\alpha\text{-мон}}$	NaA -Se	$Se_{\text{триг}}$	NaX -Se	$Te_{\text{триг}}$	NaX -Te	NaA -Te	S
Кольцо							
251(A_1)* [7] 254(E_2) [7]	254	—	—	—	—	~ 168	473(A_1) [7] 475(E_2) [7]
Спираль							
—	—	233(E) [7] 237(A_1) [7]	233 237	139,5(E) [8] 120,4(A_1) [8]	~ 140 ~ 120	— —	— —

В случае Se обнаруженные частоты колебаний свидетельствуют о том, что основным структурным мотивом кластеров в полостях цеолита NaA является кольцевая молекула Se_8 , а в полостях цеолита NaX — спирали. Это может быть связано только с различной геометрией полостей цеолитов типа X и A. Действительно, в цеолитах типа X полости диаметром 12 – 13 \AA соединяются окнами диаметром 8 – 9 \AA [1], создавая слабо модулированный по диаметру непрерывный канал, что не нарушает пространственной непрерывности введенного (как адсорбцией, так и под давлением из расплава) Se и способствует термодинамически наи-

более устойчивой спиральной модификации Se_8 . В цеолите типа *A* полости диаметром $11,4 \text{ \AA}$ разделены окнами меньшего диаметра ($4,2 \text{ \AA}$), пространственная непрерывность нарушается, что способствует образованию кольцевых молекул Se_8 диаметром $\sim 7,5 \text{ \AA}$ в полостях, так как короткие спиральные цепи Se являются неустойчивыми бирадикалами.

Таким образом, несмотря на аналогичные условия получения образцов, структурный закон упаковки Se в полостях различных цеолитов может резко отличаться. Кроме того, из полученных данных можно также сделать вывод о том, что обнаруженные ранее [9] существенные различия в оптических свойствах сверхрешеточных кристаллов $NaA - Se$ и $NaX - Se$ в области собственного поглощения в первую очередь, по-видимому, обусловлены различной молекулярной структурой кластеров Se , стабилизированных в цеолитных полостях различной геометрии. Все рассуждения, приведенные выше для Se , можно перенести и на случай кластеров Te в полостях цеолитов. Однако, в отличие от Se , для Te в настоящее время известны только кристаллы, построенные из "бесконечных" спиральных цепей [4]. Полученные частоты колебаний (см. таблицу) позволяют сделать вывод, что основным структурным мотивом кластеров Te в полостях цеолита NaX являются также спирали — Te_{n-1} , в случае кристаллов $NaA - Te$ обнаружено колебание с частотой 168 см^{-1} , значительно отличающееся от известных частот "спирального" Te .

При рассмотрении известных частот собственных колебаний кольцевых и спиральных структур в гомологическом ряду *S*, *Se* и *Te* (см. таблицу) обнаруживается, что коэффициент квазиупругой силы k для колебаний одной симметрии хорошо описывается соотношением $k \approx a/r^2$, где r — ковалентный радиус атомов, a — с точностью $\sim 5\%$ величина постоянная для подобных колебаний халькогенов. Это позволяет по известным частотам для одного из халькогенов находить частоты однотипных колебаний для других (с точностью $\pm 5\%$). Проведенные оценки для частот собственных колебаний симметрии A_1 , E_2 , кольца Te_8 дают значения $165 - 180 \text{ см}^{-1}$, что позволяет отнести обнаруженные в $NaA - Te$ колебания 168 см^{-1} к проявлению собственного колебания кольца Te_8 — новой модификации Te . В принципе, растворив матрицу цеолита можно надеяться получить кристаллы моноклинного Te , аналогично моноклинным кристаллам Se , состоящим из колец. Отметим, что в настоящее время известны только тригональные кристаллы Te , построенные из "бесконечных" спиральных цепей [4]. В ряду кристаллов *S*, *Se*, *Te* проводимость меняется от диэлектрической до полуметаллической у Te . Проводимость моноклинного Te должна быть, по-видимому, ниже, чем у тригонального. Учитывая особенность фазовой диаграммы Te [4], а также результаты настоящей работы, представляет интерес поиск фазы Te_8 , например, в тонких пленках Te .

Авторы приносят благодарность А.В. Жерздеву и Е.Г. Кузьминову за содействие в проведении экспериментов по КРС, а также О.С. Мейкшан за помощь при обработке результатов измерений.

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
16 февраля 1979 г.

Литература

- [1] Д.Брек. Цеолитовые молекулярные сита. М., изд. Мир, 1976.
- [2] В.Н.Богомоллов. УФН, 124, 171, 1978.
- [3] Н.Т.Гладких, В.И.Хоткевич. Диспергированные металлические пленки, Канев, Изд. Ин-та Физики АН УССР, 1972, стр.5.
- [4] Sulfur Research Trends. Am. Chem. Society, Washington, 1972, p.103
- [5] K.Seff. J. Phys. Chem., 76, 2601, 1972.
- [6] С.А. Аверкиев, Л.С.Агроскин, В.Г.Александров, В.Н.Богомоллов, Ю.Н.Волгин, А.И. Гутман, Т.Б.Жукова, В.П.Петрановский, Д.С.Полоскин, Л.П.Раутиан, С.В.Холодкевич. ФТТ, 20, 434, 1978.
- [7] G.Lucovsky, A.Mooradian, S.Taylor, G.B.Wright, R.C.Keerer. Sol. St. Comm., 5, 113, 1967.
- [8] В.Н.Torrie. Sol. St. Comm., 8, 1889, 1970
- [9] В.Н.Богомоллов, Э.Л.Луценко, В.П.Петрановский, С.В.Холодкевич. Письма в ЖЭТФ, 23, 528, 1976.
-