

СКРУЧИВАНИЕ ТЕТРАЭДРОВ α -КВАРЦА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ВБЛИЗИ ПЕРЕХОДА В АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ

С.В.Горяйнов, Н.Н.Овсяк

*Институт минералогии и петрографии Сибирского отделения РАН
630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 5 января 1999 г.

После переработки 10 февраля 1999 г.

Обнаружено, что основным вкладом в искажение тетраэдров α -кварца при высоких давлениях является их скручивание. Показано, что именно скручивающие колебательные моды приводят к нестабильности, которая вызывает аморфизацию структуры.

PACS: 61.43.-j

В последнее время было выполнено много компьютерных расчетов структуры α -кварца при высоких давлениях [1–4]. При таких расчетах учитывается искажение тетраэдров, когда взаимодействия между различными структурными параметрами становятся многочисленными и сложными и остается непонятным, какие параметры отвечают за основные механизмы деформации структуры. Для выяснения этих механизмов мы предлагаем простую валентно-силовую модель, в которой выделены всего два структурных параметра, наиболее чувствительных к давлению. Один такой параметр был найден ранее – это угол поворота тетраэдров SiO_4 , обычно используемый для описания $\alpha - \beta$ -перехода в кварце [5]. Этот угол является основным параметром деформации структуры при высоких давлениях, и предполагается, что именно он может приводить к нестабильности, вызывающей аморфизацию [6]. Другой параметр мы нашли, анализируя приводимые в литературе многочисленные параметры деформации тетраэдров. Мы заметили, что их можно свести к одному параметру – углу скручивания, который раньше не рассматривался в качестве параметра порядка при высоких давлениях. Мы определяем угол скручивания как отклонение от 90-градусного угла между двумя противоположными симметричными ребрами тетраэдра в α -кварце. В результате нам удалось обнаружить особенности, которые остались незамеченными при численных расчетах, а именно, что угол поворота при больших давлениях стремится к насыщению и что угол скручивания, наоборот, начинает меняться нелинейно и поэтому именно он отвечает, в основном, за нестабильность структуры. Эта информация является важной, поскольку, несмотря на ряд экспериментальных и теоретических исследований аморфизации кварца под давлением [1–9], детальное описание такого перехода пока отсутствует.

Для описания процесса аморфизации α -кварца нельзя использовать модели, развитые ранее для объяснения высокотемпературных аномалий [10–13], так как они не учитывают больших искажений тетраэдров. В предлагаемой валентно-силовой модели деформации α -кварца, учитывающей искажение тетраэдров, основную роль играют параметры, которые связаны с наименьшими силовыми константами, и следовательно, наиболее сильно меняются с давлением. Например, если рассматривать основные силовые константы, то константа связей Si-O значительно больше силовой константы углов O-Si-O , а последняя значительно больше силовой константы

угла Si–O–Si. Поэтому для нашей модели в качестве ключевых параметров мы используем угол поворота, который связан с силовой константой угла Si–O–Si, и угол скручивания, который отвечает за деформацию внутри тетраэдров и связан с силовой константой углов O–Si–O. Для полного описания структуры кварца необходимо ввести еще четыре параметра – два симметричных угла O–Si–O и две длины связей Si–O. Согласно экспериментальным данным, эти четыре параметра при высоких давлениях очень слабо меняются с давлением [14], и поэтому мы будем считать их постоянными. Все параметры являются относительными и отсчитываются от параметров идеального β -кварца при Si–O расстоянии, равном 1.5993 Å. Расчет по имеющимся экспериментальным структурным данным [14] приводит к тому, что уже при давлениях выше 3 ГПа угол поворота φ превосходит четыре упомянутых выше параметра примерно в 100 раз, а угол скручивания τ , описывающий искажение тетраэдров, превосходит эти малые параметры примерно в 10 раз, и поэтому в дальнейшем мы будем описывать искажение тетраэдров только с помощью угла скручивания.

Обычно для построения аналитической модели деформации структуры кварца используется только угол поворота [5, 10]. Мы рассматриваем потенциал Гиббса, который, кроме угла поворота, учитывает также и угол скручивания:

$$G = 3K_\theta[(\theta_0 - \theta) - (\theta_0 - \theta_m)]^2 + 3K_\tau\tau^2 + (P_\alpha + P)v, \quad (1)$$

где $v = (V - V_0)/V_0$ – относительное изменение объема элементарной ячейки, θ – угол Si–O–Si, K_θ и K_τ – силовые константы (в ГПа) углов Si–O–Si и O–Si–O, соответственно. Здесь мы пренебрегаем малыми недиагональными силовыми константами. P_α – внутреннее давление, которое изотермически переводит структуру β -кварца в структуру α -кварца [15]. Этот потенциал учитывает напряженность структуры идеального β -кварца, возникающую из-за того, что угол Si–O–Si, при котором деформация отсутствует, равен $\theta_m = 147^\circ$, а соответствующий угол в идеальном β -кварце равен $\theta_0 = 155^\circ$. Используя разложение V и θ по параметрам φ и τ , получаем потенциал Гиббса, переменная часть которого имеет вид

$$\Delta G = K_\tau\tau^2/2 + K_\varphi\varphi^2/2 - g_1\tau + g_2\tau\varphi^2 + g_4\varphi^4, \quad (2)$$

где все коэффициенты – линейные функции давления. Равновесные значения φ и τ для минимума этого потенциала равны

$$\varphi = [(-K_\varphi - 2g_1g_2/K_\tau)/(4g_4 - 2g_2^2/K_\tau)]^{1/2}, \quad (3)$$

$$\tau = (g_1 - g_2\varphi^2)/K_\tau. \quad (4)$$

Используя эти уравнения, построим зависимости $\varphi(P)$ и $\tau(P)$, изображенные на рис. 1 и 2. Анализируя зависимость $\varphi(P)$ при больших давлениях, получаем, что она стремится к насыщению за счет вклада коэффициента g_4 , который линейно увеличивается с давлением. Это насыщение предполагалось ранее на основе экспериментальных данных [14], но не было объяснено. Следует отметить, что насыщение угла поворота с ростом давления связано с увеличением его эффективной жесткости $K_{\varphi\varphi}^* = \partial^2 \Delta G / \partial \varphi^2$, что свидетельствует о повышении устойчивости структуры и не может быть связано с возникновением неустойчивости. Из зависимости $\tau(P)$ видно,

что при больших давлениях угол скручивания тетраэдров начинает расти нелинейно, следовательно, эффективная жесткость угла скручивания $K_{\varphi\varphi}^* = \partial^2 \Delta G / \partial \tau^2 = K_{\tau}$ падает, при этом уменьшаются некоторые упругие модули и может возникнуть неустойчивость, вызывающая появление неупорядоченной структуры. Чтобы проверить это предположение, были проведены расчеты динамики решетки, которые выполнялись не с использованием межатомных потенциалов, как это обычно делается, а с помощью валентно-силового поля. Такой подход позволяет получить зависимость силовых констант от давления в явном виде. Силовое поле кристалла α -кварца описано в [17] с помощью масштабированных силовых постоянных K_{q_i, q_j}^0 молекулярных силикатных кластеров, вычисленных квантово-химическими методами.

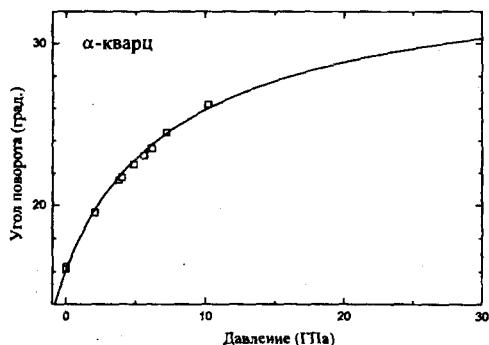


Рис.1. Зависимость угла поворота φ тетраэдров SiO_4 α -кварца от давления, рассчитанная с помощью уравнения (3). Квадратами показаны экспериментальные данные [14]; при более высоких давлениях для тригонального кварца координаты кремния и кислорода пока не определены [16]

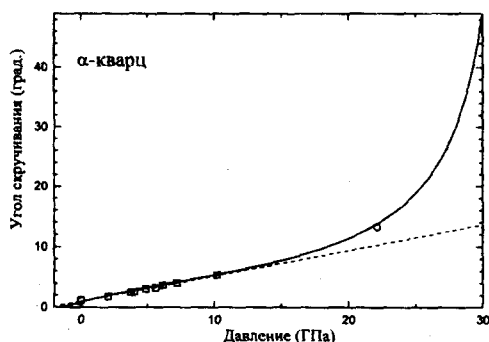


Рис.2. Зависимость угла скручивания τ тетраэдров SiO_4 α -кварца от давления, рассчитанная с помощью уравнения (4). Квадратами показаны экспериментальные данные [14]. Кружком при 22 ГПа показана величина среднего угла скручивания τ_{A_1} для триклинной фазы, рассчитанная с использованием структурных данных [19]. Пунктиром для наглядности приведена линейная зависимость

В наших расчетах мы использовали указанные силовые константы, к которым для учета давления добавили вторые производные члена PV в потенциале Гиббса по нормальным координатам q_i вблизи равновесных положений атомов, определяемых параметрами $\varphi(P)$ и $\tau(P)$ из уравнений (3) и (4). Аналогичная процедура была проделана в [18]. В результате мы получили эффективные жесткости нормальных координат, зависящие от давления $K_{q_i, q_j}^* = K_{q_i, q_j}^0 - P(\partial^2 V / \partial q_i \partial q_j)$. С использованием этих эффективных жесткостей, а также матрицы кинематических коэффициентов, изменяющихся с давлением, был проведен расчет низкочастотной поперечной акустической моды вдоль направления $[\xi, \xi, 0]$ в зоне Бриллюэна. Оказалось, что скорость акустической волны вблизи точки Γ определяется жесткостью скручивания $\nu \sim (K_{\tau E_1, \tau E_1}^*)^{1/2}$ (где параметр τE_1 обсуждается ниже) и стремится к нулю при увеличении давления. Форма этих мягких акустических колебаний представляет собой сумму амплитуд скручивающей поперечной волны, в которую вовлекаются, в основном, смещения атомов кислорода и акустической поперечной волны, в которой, в основном, смещаются атомы Si. Это смягчение может привести к возникновению мнимых частот скручивающих мод и, следовательно, к потере устойчивости тетраэдров по отношению к скручиванию, а затем к аморфизации.

Недавно выяснилось, что перед аморфизацией, согласно экспериментальным [16] и теоретическим [19] исследованиям, при 21 ГПа образуется триклинная фаза. Расчет координации атомов в этой фазе показал, что один из трех атомов Si в ячейке находится в пятерной координации, очень близкой к описанной в [20]. Таким образом, при триклинном переходе происходит переброс части атомов Si в пятерную координацию. Скручивающие колебания в мягких модах, описанных выше, как раз могут приводить к такому переходу. Поясним, какие именно параметры отвечают за переход в триклинную фазу.

Каждый из трех тетраэдров ячейки α -кварца имеет одну степень свободы, связанную со скручиванием. Три степени свободы обуславливают различное скручивание τ_1 , τ_2 , τ_3 трех тетраэдров в ячейке α -кварца, что приводит к возникновению трех скручивающих параметров $\tau_{A_1} = (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3)/3$, $\tau_{E_1} = (\tau_2 - \tau_1)/2$ и $\tau_{E_2} = \tau_3 - \tau_1/2 - \tau_2/2$, в которых присутствуют статическая и динамическая составляющие. Статическая часть определяет равновесные параметры структуры, а динамическая – колебания около этих равновесных положений, которые дают вклад с определенной амплитудой в нормальные моды кристалла. Статическая часть среднего угла τ_{A_1} была определена ранее как скручивание. Статические части τ_{E_1} и τ_{E_2} равны нулю в α -кварце и отличны от нуля в триклинной фазе. Расчеты, проведенные нами с использованием структурных данных для триклинной фазы [19], показали, что основным скручивающим параметром является τ_{E_1} . Этот параметр приводит к одинаковому увеличению угла τ_2 и уменьшению угла τ_1 , так что величина среднего угла τ_{A_1} продолжает ложиться на кривую рис.2. Среди мягких мод, вызывающих переход в триклинную фазу, имеются нарушающие симметрию сдвиговые моды, в которые значительный вклад вносят скручивающие колебания E -типа, а также продольные моды, ответственные за объемную деформацию ячейки, в которые вносят вклад скручивающие колебания A_1 -типа. Переход в триклинную фазу значительно усиливает процесс аморфизации, так как из-за нарушения симметрии скручивающий параметр τ_{A_1} вносит вклад не только в объемный, но также и в сдвиговый модуль, и резко его ослабляет. При дальнейшем увеличении давления выше 21 ГПа происходит аморфизация этой новой триклинной структуры. Если учесть, что зарождение аморфной фазы обнаруживается с помощью рентгеноструктурного анализа уже при 15 ГПа [6], то переход в триклинную структуру можно рассматривать как промежуточную стадию аморфизации [2].

В [21, 22] предполагается, что аморфизацию структуры α -кварца вызывает упругая нестабильность при 25 ГПа, при которой частота мягкой акустической моды становится мнимой во всей зоне Бриллюэна. При анализе микроскопического происхождения смягчения фононных мод эти авторы не учитывают угол скручивания. На наш взгляд, эта модель кажется неполной и, по мнению самих авторов, является гипотетической [3]. Другие авторы [1] утверждают, что аморфизация начинается раньше, при 21.5 ГПа, из-за динамической нестабильности, когда частота мягкой моды становится мнимой в окрестности точки $(1/3, 1/3, 0)$ в зоне Бриллюэна. На основании сказанного выше, мы считаем, что полносимметричные τ_{A_1} и неполносимметричные τ_{E_1} скручивающие колебания дают основной вклад в упругую и в динамическую нестабильности, независимо от того, какая из них играет главную роль в процессе аморфизации, а также в сдвиговую нестабильность, которая вызывает переход в триклинную фазу.

В заключение можно сказать, что предложена новая валентно-силовая модель деформации α -кварца с учетом искажения тетраэдров, согласно которой угол поворота тетраэдров при высоких давлениях стремится к насыщению, следовательно, эффективная жесткость структуры по отношению к этому углу увеличивается, что свидетельствует о повышении устойчивости структуры и не может привести к неустойчивости. В то же время меньший по величине параметр – угол скручивания начинает расти нелинейно с давлением, что приводит к смягчению низкочастотной акустической ветви и к потере устойчивости тетраэдров по отношению к скручиванию, что вызывает переход в триклинную фазу, а затем и аморфизацию структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант #98-05-65658).

-
1. G.W.Watson and S.C.Parker, *Phys. Rev.* **B52**, 13306 (1995).
 2. K.J.Kingma, R.J.Hemley, H.K.Mao, and D.R.Veblen, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3927 (1993).
 3. J.R.Chelikowsky, N.Troullier, J.L.Martins, and H.E.King, Jr., *Phys. Rev.* **B44**, 489 (1991).
 4. J.S.Tse and D.D.Klug, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 174 (1993).
 5. H.Grimm and B.Dorner, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 407 (1975).
 6. R.M.Hazen, L.W.Finger, R.J.Hemley, and H.K.Mao, *Solid State Commun.* **72**, 507 (1989).
 7. N.Binggeli and J.R.Chelikowsky, *Nature* **353**, 344 (1991).
 8. J.S.Tse and D.D.Klug, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3559 (1991).
 9. K.J.Kingma, C.Meade, R.J.Hemley et al., *Science* **259**, 666 (1993).
 10. G.Dolino and J.P.Bachheimer, *Ferroelectrics* **43**, 77 (1982).
 11. T.A.Aslyan, A.P.Levanyuk, M.Vallade, and J.Lajzerowicz, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 6705 (1983).
 12. M.Vallade, V.Dvorak, and J.Lajzerowicz, *J. de Phys.* **48**, 1171 (1987).
 13. D.Mukamel and M.B.Walker, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2559 (1987).
 14. J.Glänemann, H.E.King, Jr., H.Schultz et al., *Z.Kristallogr.* **198**, 177 (1992).
 15. M.B.Smirnov and A.P.Mirgorodsky, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2413 (1997).
 16. K.J.Kingma, H.K.Mao, and R.J.Hemley, *High Press. Res.* **14**, 363 (1996).
 17. A.N.Lazarev and A.P.Mirgorodsky, *Phys. Chem. Minerals* **18**, 231 (1991).
 18. A.G.Lyapin and V.V.Brazhkin, *Phys. Rev.* **B54**, 12036 (1996).
 19. J.S.Tse, D.D.Klug, Y.Le Page, and M.Bernasconi, *Phys. Rev.* **B56**, 10878 (1997).
 20. J.Badro, D.M.Teter, R.T.Downs et al., *Phys. Rev.* **B56**, 5797 (1997).
 21. N.Binggeli, N.R.Keskar, and J.R.Chelikowsky, *Phys. Rev.* **B49**, 3075 (1994).
 22. J.R.Chelikowsky and N.Binggeli, *Comput. Mater. Sci.* **2**, 111 (1994).