

ПОИСК СПИРАЛЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ АТОМОВ КАК СТРУКТУРНОЙ ОСНОВЫ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В КРИСТАЛЛЕ α -TeO₂

© 2019 г. А. П. Дудка¹, Т. Г. Головина^{1,*}, А. Ф. Константинова¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 27.05.2019 г.

После доработки 30.05.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Выполнено рентгеноструктурное исследование атомного строения кристалла парателлуриата α -TeO₂ в интервале 86–500 К. Выделены области электронной плотности атомов в форме спиралей, оси которых ориентированы в направлениях параллельно и перпендикулярно оптической оси, являющиеся структурной основой оптической активности кристалла. Все спирали оказались правыми. Выполнен расчет из структурных данных величин вращения плоскости поляризации света в направлениях параллельно и перпендикулярно оптической оси. Эти величины имеют одинаковые знаки, как и предполагалось, исходя из одинаковой закрутки спиралей электронной плотности.

DOI: 10.1134/S0023476119060043

ВВЕДЕНИЕ

Парателлуриат α -TeO₂ (тетрагональная фаза, пр. гр. $P4_212$ и $P4_3212$ для правого и левого кристаллов соответственно, $Z = 4$) является важным технологическим материалом для различных акустооптических и оптоэлектронных приборов. Оптические свойства α -TeO₂ изучены в [1–3]. Акустические свойства парателлуриата описаны в [4]. Структура α -TeO₂ исследовалась многими авторами [5, 6], а наиболее точно определена в [7]. Несмотря на то что физические свойства и структура α -TeO₂ хорошо изучены, вопросы взаимосвязи структуры и свойств этого материала, структурная причина сильной анизотропии свойств и природа некоторых его удивительных характеристик исследованы недостаточно полно. Для выявления структурной обусловленности оптических свойств этих кристаллов проведено рентгеноструктурное исследование атомного строения кристалла α -TeO₂ в интервале 86–500 К и определены области электронной плотности в форме спиралей, определяющие оптическую активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристалл α -TeO₂ выращен методом, описанным в [8]. Образец для дифракционного исследования изготовлен из плоскопараллельной полированной пластинки. Путем обкатки образцу

придана почти сферическая форма диаметром около 0.4 мм.

Поиск конфигураций атомов, связанных с определенными физическими свойствами кристаллов, не является стандартной структурной задачей, и оптимальные условия проведения необходимых экспериментов заранее не известны. В течение трех серий проведено 17 дифракционных экспериментов при различных температурах в интервале от 86 до 500 К. Измерения выполнены на дифрактометре Xcalibur с CCD-детектором EOS S2 фирмы Rigaku Oxford Diffraction. Эксперимент при 86 К снят в ультравысоком разрешении до угла рассеяния $\theta = 74.4^\circ$, остальные – до $\theta = 60.3^\circ$. В ходе работы выявлено, что наиболее точные структурные результаты могут быть получены на основании эксперимента при 86 К, а поиск спиральных образований электронной плотности удобнее вести по данным эксперимента при 500 К.

Обработка данных включала в себя: расчет интегральных интенсивностей, проведенный в программе CrysAlisPro [9]; учет геометрических особенностей съемки (поправка Лоренца) и коррекцию на поляризацию излучения; поправку на эффект теплового диффузного рассеяния [10] с упругими константами [11]; калибровку дифрактометра [12]; коррекцию интенсивностей на поглощение излучения; учет эффекта экстинкции смешанного типа в модели [13] и уточнение вклада половинной длины волны [14]. При усредне-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения модели структуры кристалла α -TeO₂

T , К (номинальная)	86
a, c , Å	4.78960(3), 7.59610(5)
V , Å ³	174.257(2)
ρ , мм ⁻¹	16.58
Дифрактометр	Xcalibur EOS S2 CCD
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073
Тип сканирования	ω
Пределы h, k, l	$-21 \leq h \leq 20, -20 \leq k \leq 20,$ $-13 \leq l \leq 13$
θ_{\max} , град	74.4
Число измеренных рефлексов	17852
Избыточность*	9.86
$\langle \sigma(F^2)/F^2 \rangle$	0.0118
$R1_{\text{урп}}(F^2)/wR2_{\text{урп}}(F^2)$, %	2.72/5.80
Число рефлексов/параметров в уточнении	1630/57
$R1(F)/wR2(F)$, %	0.667/0.652
S	1.09
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	-0.57/0.52

Примечание. $R1(|F|) = \frac{\sum \|F_{\text{obs}}\| - |F_{\text{calc}}|}{\sum |F_{\text{obs}}|}$; $wR2(|F|) = \sqrt{\frac{\sum w(F_{\text{obs}} - |F_{\text{calc}}|)^2}{\sum w(F_{\text{obs}})^2}}$.

* Избыточность – отношение числа измеренных рефлексов к числу независимых рефлексов, используемых в уточнении.

нии эквивалентных отражений отбраковку не осуществляли. Введение всех коррекций и уточнение структурных параметров выполнены в программе ASTRA [15]. Графические построения выполнены по программе Diamond [16].

Детали сбора данных и уточнения структуры α -TeO₂ при 86 К приведены в табл. 1. Информация о структуре депонирована в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 1945468).

РЕЗУЛЬТАТЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Исследованный образец оказался правым, пр. гр. $P4_22$. В ходе структурного исследования подтверждено [7], что характер смещения атома теллура является ангармоническим. Это справедливо во всем исследованном интервале темпера-

тур 86–500 К. В настоящей работе для описания разупорядочения позиции Te использовано разложение функции плотности вероятности нахождения атома в ряд Грама–Шарлье до шестого порядка. Анализ электронных конфигураций был затруднен тем, что смещения атомов структуры имеют небольшую анизотропию в гармоническом приближении при крайне большой ангармонической компоненте в смещениях атома теллура. Это отличается от ситуации, имеющей место в кристаллах семейства лангасита, где анизотропия и ангармонизм атомных смещений имеют “пропорциональные” значения [21]. Структурной причиной таких аномальных характеристик является значительное различие в расстояниях теллур–кислород [7].

Обнаружено некоторое нарушение симметрии кристалла, наиболее выраженное при низких температурах. Нарушение заключается в том, что менее 10% рефлексов имеют крайне завышенные (в десятки и сотни раз) интенсивности. Эти рефлексы (158 штук при 86 К) были исключены из уточнения. Учет ангармонической компоненты в смещениях теллура имеет высокую значимость. С учетом отбраковок критерии уточнения в гармонической модели равны $R1/wR2 = 1.712/1.505\%$ и $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -1.81/+2.89$ э/Å³. В ангармонической модели уточнение резко улучшается до величин $R1/wR2 = 0.667/0.652\%$ и $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.57/+0.52$ э/Å³ для 1630 независимых рефлексов. Атомные параметры даны в табл. 2 и 3.

ПОИСК СПИРАЛЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛЕ α -TeO₂

Структурный анализ позволяет изобразить атомы как сгустки электронной плотности специфической формы. В гармоническом приближении области наиболее вероятного нахождения атомов представлены в виде эллипсоидов [16], в ангармоническом приближении их форма более сложная, несимметричная. Для поиска атомных спиралей проанализированы различные конфигурации электронной плотности атомов с целью найти такие, которые “размазаны” преимущественно вдоль винтовых линий.

Найдена спираль из атомов теллура, проходящая вокруг оси, совпадающей с винтовой осью 4₁, параллельной оси c элементарной ячейки кристалла (рис. 1а). Аналогичные спирали, парал-

Таблица 2. Координаты, эквивалентные тепловые параметры $U_{\text{эКВ}}$ заселенности Q и эллипсоидальность ϵ [22] смещений атомов в кристалле α -TeO₂ в ангармонической модели при $T = 86$ К

Атом	x/a	y/b	z/c	Q	$U_{\text{эКВ}}$, Å ²	ϵ
Te	0.0257(1)	0.0257(1)	0	1.0	0.0076(2)	0.010688
O	0.1387(2)	0.2573(2)	0.18645(6)	1.0	0.00733(9)	0.013010

Таблица 3. Характеристики смещений атомов U_{ij} (\AA^2) в кристалле $\alpha\text{-TeO}_2$ в ангармонической модели при $T = 86$ К

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te	0.0067(2)	0.0067(4)	0.0095(1)	-0.0008(3)	0.00004(1)	-0.00004(1)
O	0.0076(2)	0.0075(2)	0.00691(9)	-0.00150(6)	-0.0007(1)	-0.00133(10)

тельные оси c ячейки, существуют для атомов кислорода, наиболее наглядная из них показана на рис. 1б.

Для поиска спиралей, оси которых параллельны плоскости, перпендикулярной главной оптической оси, целесообразно использовать атомы кислорода, так как они имеют более заметную анизотропию атомных смещений, чем атомы теллура. Наиболее важными для этих направлений являются спирали, оси которых взаимно перпендикулярны. Ось первой спирали параллельна оси a ячейки, а равноценная ей вторая спираль имеет ось, параллельную оси b ячейки (рис. 1в). Эти две спирали определяют основные оптические свойства кристаллов парателлуриита в плоскости, перпендикулярной главной оптической оси. Обе эти спирали правые, как и спирали, идущие вдоль главной оптической оси.

Характеристики найденных атомных спиралей позволяют сделать следующие предположения. Первое, само присутствие таких спиралей указывает на то, что кристаллы должны обладать оптической активностью. Второе, наблюдается большое количество однонаправленных спиралей, параллельных главной оптической оси, и определенная “конкуренция” между влиянием разнонаправленных спиралей, перпендикулярных главной оптической оси. При распространении света вдоль главной оптической оси все атомные спирали будут влиять на него согласованно, так как они имеют параллельные оси и одинаковую закрутку. Этим спиралей много, особенно кислородных. Эффекты вращения плоскости поляризации вдоль каждой из них должны суммироваться. При распространении света в перпендикулярной плоскости атомы действуют на свет несколько разнонаправленно, и эффект ожидается меньшим. Это должно привести к большей величине вращения плоскости поляризации света при распространении света именно вдоль главной оптической оси. Третье, одинаковое направление закрутки спиралей должно давать одинаковые знаки вращения плоскости поляризации света вне зависимости от направления его распространения. Четвертое, наличие равноценных по электронной плотности, но разнонаправленных спиралей в плоскости, ортогональной главной оптической оси, должно иметь следствием изотропию оптических свойств в этой плоскости.

РАСЧЕТ ВЕЛИЧИНЫ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ $\alpha\text{-TeO}_2$

Для изучения связи структуры кристалла $\alpha\text{-TeO}_2$ (класс симметрии 422) и его оптической активности выполнен расчет параметров оптической активности по структурным данным.

Под проявлением оптической активности в направлении главной оптической оси обычно подразумевается вращение ρ_z плоскости поляризации линейно поляризованного прошедшего света, а в перпендикулярных направлениях (для кристалла класса 422 эти направления равноправны) – величина ρ_x , которая была бы вращением плоскости поляризации при отсутствии линейного двупреломления. При распространении света в произвольном направлении величину вращения ρ , обусловленную оптической активностью, можно записать через компоненты тензора гирации [17]:

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda n} (g_{11} \sin^2 \theta + g_{33} \cos^2 \theta), \quad \rho_z = \frac{\pi g_{33}}{\lambda n}. \quad (1)$$

Здесь θ – угол между оптической осью и направлением распространения света в кристалле, g_{ii} – компоненты тензора гирации, $n = (n_o + n_e)/2$ – средний показатель преломления, λ – длина волны.

Отметим, что значения ρ_z для кристалла $\alpha\text{-TeO}_2$ известны [1, 3], а величины ρ_x – нет.

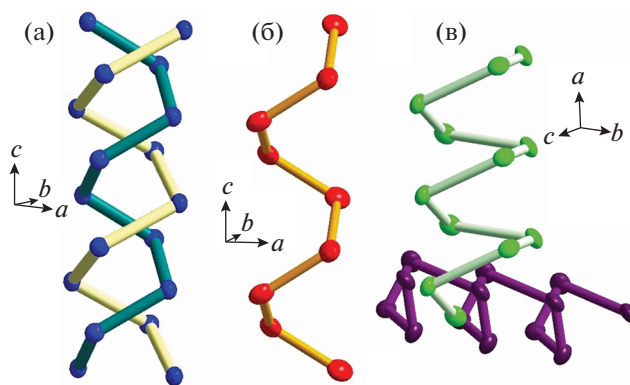


Рис. 1. Атомные спирали в кристалле $\alpha\text{-TeO}_2$: а – двухзаходная правая спираль из атомов теллура, б – правая спираль из атомов кислорода; оси этих спиралей параллельны оси c ячейки; в – две равноценные правые спирали (если смотреть из начала координат) из атомов кислорода со взаимно перпендикулярными осями, параллельными осям a и b ячейки.

Таблица 4. Экспериментальные и рассчитанные значения показателей преломления и параметров оптической активности кристалла α -TeO₂ и использованные при расчете значения поляризуемостей ионов

Длина волны, мкм	Поляризуемость	Эксп. n_o, n_e	Расч. n_o, n_e	Эксп. ρ_z , град/мм	Расч. ρ , град/мм
0.436	$\alpha_{11,22}(\text{Te}) = 0.83, \alpha_{33}(\text{Te}) = 0.194$ $\alpha_{11,22}(\text{O}) = 2.555, \alpha_{33}(\text{O}) = 3.055$	$n_o = 2.3832$ $n_e = 2.558$	$n_o = 2.383$ $n_e = 2.558$	275.1	$\rho_z = 272.7$ $\rho_x = 163.1$
0.492	$\alpha_{11,22}(\text{Te}) = 0.793, \alpha_{33}(\text{Te}) = 0.164$ $\alpha_{11,22}(\text{O}) = 2.529, \alpha_{33}(\text{O}) = 3.019$	$n_o = 2.3271$ $n_e = 2.4919$	$n_o = 2.328$ $n_e = 2.4911$	179.6	$\rho_z = 177.6$ $\rho_x = 99.8$
0.546	$\alpha_{11,22}(\text{Te}) = 0.769, \alpha_{33}(\text{Te}) = 0.148$ $\alpha_{11,22}(\text{O}) = 2.511, \alpha_{33}(\text{O}) = 2.995$	$n_o = 2.2934$ $n_e = 2.4521$	$n_o = 2.2937$ $n_e = 2.4531$	129.6	$\rho_z = 129.3$ $\rho_x = 68.9$
0.578	$\alpha_{11,22}(\text{Te}) = 0.758, \alpha_{33}(\text{Te}) = 0.142$ $\alpha_{11,22}(\text{O}) = 2.503, \alpha_{33}(\text{O}) = 2.983$	$n_o = 2.2787$ $n_e = 2.4349$	$n_o = 2.279$ $n_e = 2.4365$	109.7	$\rho_z = 110.5$ $\rho_x = 57.2$
0.589	$\alpha_{11,22}(\text{Te}) = 0.755, \alpha_{33}(\text{Te}) = 0.14$ $\alpha_{11,22}(\text{O}) = 2.5, \alpha_{33}(\text{O}) = 2.98$	$n_o = 2.2744$ $n_e = 2.4298$	$n_o = 2.274$ $n_e = 2.432$	104.0	$\rho_z = 104.8$ $\rho_x = 53.9$
0.633	$\alpha_{11,22}(\text{Te}) = 0.744, \alpha_{33}(\text{Te}) = 0.134$ $\alpha_{11,22}(\text{O}) = 2.491, \alpha_{33}(\text{O}) = 2.968$	$n_o = 2.2596$ $n_e = 2.4124$	$n_o = 2.259$ $n_e = 2.4157$	85.3	$\rho_z = 86.7$ $\rho_x = 43.3$

Расчет проведен по программе WinOptAct [18] с использованием результатов дифракционного эксперимента при 293 К. В качестве входных параметров задаются: структурная модель кристалла (параметры решетки, координаты атомов, анизотропные параметры атомных смещений), средний показатель преломления, длина волны падающего света, величины поляризуемостей ионов. Если показатели преломления известны, по программе WinOptAct можно рассчитать величину вращения плоскости поляризации света ρ_z , а также параметры оптической активности в направлениях, отличных от оптической оси.

Для двух длин волн $\lambda = 0.436$ и 0.589 мкм поляризуемости ионов подбирались таким образом, чтобы получаемые по программе величины показателей преломления и вращения плоскости поляризации света были близки к эксперименталь-

ным [1, 3]. Для других длин волн поляризуемости рассчитывались с использованием дисперсионных зависимостей показателей преломления

$$n_{o,e}^2 - 1 = K_{o,e}^2 \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_{0o,e}^2), \quad (2)$$

где $K_{o,e}$ – константы, $\lambda_{0o,e}$ – характеристические длины волн, и выражения для средней поляризуемости

$$\alpha_{cp} = \frac{3M}{4\pi N_A D} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (3)$$

где M – молярная масса вещества, D – плотность, N_A – число Авогадро. Учитывая формулы (2) и (3), можно приближенно записать дисперсионные зависимости для поляризуемостей ионов α_{ii} в виде

$$\alpha_{ii} = \left(\frac{3M}{4\pi N_A D} \right) \frac{K_{ii} \lambda^2}{\lambda^2 (K_{ii} + 3) - 3\lambda_{ii}^2}, \quad (4)$$

где K_{ii}, λ_{ii} – константы.

В табл. 4 приведены полученные значения поляризуемостей ионов, а также экспериментальные [1, 3] и рассчитанные значения показателей преломления кристалла α -TeO₂ и вращения плоскости поляризации света ρ_z .

На рис. 2а приведены экспериментальная дисперсия ρ_z , полученная на основе данных [3] (сплошная линия), и значения, вычисленные по программе WinOptAct (точки). Видно, что экспериментальные и рассчитанные значения хорошо согласуются.

Также проведен расчет величин ρ_x , результаты которого представлены в табл. 4 и на рис. 2а (точками показаны рассчитанные значения, пунктиром – полученная по ним дисперсия). Видно, что полученные величины ρ_z и ρ_x одного знака. На

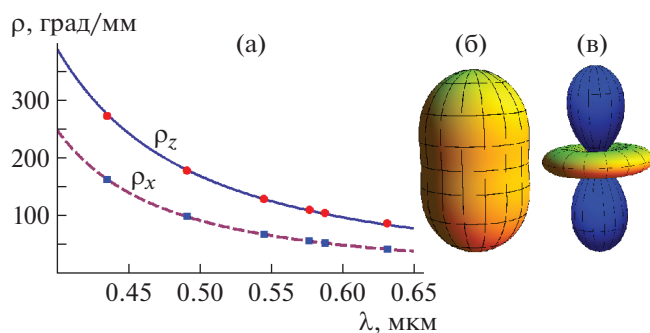


Рис. 2. Экспериментальная дисперсия ρ_z [3], рассчитанная дисперсия ρ_x ; точками показаны значения ρ_z и ρ_x , вычисленные по программе WinOptAct (а). Гиращионные поверхности, иллюстрирующие оптическую активность в кристаллах α -TeO₂ (б) и кристаллах семейства лангасита (в).

рис. 2б показана гирационная поверхность кристалла α -TeO₂ [19]. Одинаковые знаки ρ_z и ρ_x подтверждаются наличием в структуре α -TeO₂ спиралей электронной плотности, закрутка которых одинакова в направлениях, параллельном и перпендикулярном оптической оси (рис. 1). Также видно, что $\rho_z > \rho_x$, что и прогнозировалось из анализа вида спиралей электронной плотности.

Расчет оптических свойств кристалла с величинами ρ_z и ρ_x одного знака авторы провели впервые. При этом известно много кристаллов, в которых ρ_z и ρ_x имеют разные знаки (рис. 2в [19]), например SiO₂ [20] и кристаллы семейства лангасита (класс симметрии 32) [21]. В лангаситах обнаружены спирали электронной плотности разного направления вращения (правые и левые) [21].

Анализ рис. 1, 2 и табл. 4 показывает, что результаты, полученные при изучении спиралей электронной плотности в кристалле α -TeO₂, согласуются с результатами расчета оптической активности этого кристалла по структурным данным с помощью программы WinOptAct.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено рентгеноструктурное исследование кристалла α -TeO₂ в интервале 86–500 К. Атомная модель при 86 К определена на прецизионном уровне с учетом ангармонической составляющей в смещениях атома теллура: $R1/wR2 = 0.667/0.652\%$ и $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.57/+0.52 \text{ э}/\text{Å}^3$ для 1630 независимых рефлексов. Выделены области электронной плотности атомов в форме спиралей, являющиеся структурной основой оптической активности кристаллов. Все спирали, и те, чьи оси параллельны главной оптической оси (оси c элементарной ячейки кристалла), и те, оси которых лежат в перпендикулярной плоскости, являются правыми. В плоскости, перпендикулярной главной оптической оси, имеются равноценные спирали, расположенные под углом 90° друг к другу.

На основании параметров атомной структуры выполнен расчет характеристик оптической активности кристаллов, который подтверждает прогнозы, сделанные по структурным данным. А именно, кристаллы α -TeO₂ являются оптически активными, коэффициент вращения плоскости поляризации света вдоль оптической оси максимален, коэффициенты вращения плоскости поляризации в направлениях, параллельном и перпендикулярном оптической оси, имеют одинаковые знаки.

Авторы выражают благодарность В.А. Ломонову за выращенные кристаллы α -TeO₂.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Экспериментальные данные получены на оборудовании ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Uchida N.* // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 3736.
2. *Беляев Л.М., Бурков В.И., Гильварг А.Б. и др.* // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 6. С. 1221.
3. *Кизель В.А., Бурков В.И.* Гиротропия кристаллов. М.: Наука, 1980. 304 с.
4. Акустические кристаллы. Справочник. Под ред. Шаскольской М.П. М.: Наука, 1982. 632 с.
5. *Krishna Rao K.V., Iyengar L.* // J. Mater. Sci. 1972. V. 7. P. 295.
6. *Worlton T.G., Beyerlein R.A.* // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. P. 1899.
7. *Кондратюк И.П., Мурадян Л.А., Писаревский Ю.В., Симонов В.И.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 3. С. 609.
8. *Виноградов А.В., Ломонов В.А., Першин Ю.А., Сизова Н.Л.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 6. С. 1105.
9. Rigaku Oxford Diffraction, 2018, CrysAlisPro Software system, version 1.171.39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
10. *Дудка А.П., Рабаданов М.Х., Лошманов А.А.* // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 4. С. 818.
11. http://www.mt-berlin.com/frames_ao/descriptions/teo2.htm.
12. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. № 6. P. 1440.
13. *Becker P.J., Coppens P.* // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129.
14. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. № 1. P. 27.
15. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. № 3. P. 602.
16. *Brandenburg K.* Diamond. Ver. 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. 1999.
17. *Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокуть Б.В., Валяшко Е.Г.* Оптические свойства кристаллов. Минск: Наука и техника, 1995. 304 с.
18. *Glazer A.M.* // J. Appl. Cryst. 2002. V. 35. № 5. P. 652.
19. *Шубников А.В.* Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 208 с.
20. *Константинова А.Ф., Иванов Н.Р., Гречушников Б.Н.* // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 2. С. 283.
21. *Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Дудка А.П.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 218.
22. *Дудка А.П., Милль Б.В.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 759.