

*Е.А. Панкрушина<sup>1,2</sup>, Е.М. Рогинский<sup>3</sup>, М.С. Печурин<sup>1</sup>, С.Л. Вотяков<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> – *Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pankrushina@igg.uran.ru*

<sup>2</sup> – *Федеральный исследовательский центр КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

<sup>3</sup> – *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия*

## **Комплексный подход при исследовании природного фенакита: рамановская и термобарорамоновская *in situ* спектроскопия, квантово-химические расчеты**

*E.A. Pankrushina<sup>1,2</sup>, E.M. Roginskiĭ<sup>3</sup>, M.S. Pechurin<sup>1</sup>, S.L. Votyakov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> – *Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup> – *Federal Research Center KSC RAS, Apatity, Russia*

<sup>3</sup> – *Ioffe Institute RAS, St. Petersburg, Russia*

## **Comprehensive study of natural phenakite: Raman and PT-depends Raman *in situ* spectroscopy and *ab initio* calculations**

**Abstract.** Despite a large number of publications devoted to the optical and spectroscopic study of natural and synthetic phenakite  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ , the issues of analyzing its phonon properties, interpretation of Raman spectra, anharmonicity of vibrations, etc. are still open. In the present work, polarized Raman spectra of natural phenakite from the Malyshevsky emerald deposit (Urals, Russia) are presented for the first time. The electronic and phonon properties calculated in Crystal14 and VASP scientific packages are shown. The assignments of the Raman modes were found to be in good with experiments. In a phonon spectrum range of 0–610  $\text{cm}^{-1}$ , Be-Si-O and Be-O ring collective vibrations are dominant in contrast to Be-O and Si-O bond vibrations in the ranges of 610–838 and 838–1092  $\text{cm}^{-1}$ .

**Введение.** Фенакит  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  – редкий минерал, имеющий простую кристаллическую решетку, состоящую из каркаса вершинно-связанных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{BeO}_4$  (пространственная группа R-3). Фенакит, входящий в состав комплексных бериллиевых руд – источник бериллия. Его синтетические аналоги, обладающие высокой радиационной и термической стойкостью, имеют широкий спектр практического применения [Soubbotin et al., 2000; Yang et al., 2021].

Ряд публикаций посвящен исследованиям оптико-спектроскопических свойств фенакита, например, [Shein et al., 2008; Kortov et al., 1985]. Рамановские спектры фенакита проанализированы в работах [Hofmeister et al., 1987; Pilati et al., 1998], тем не менее, и сегодня их однозначная интерпретация дискуссионна. В частности, в работе [Hofmeister et al., 1987] спектр фенакита проинтерпретирован в терминах внутренних и внешних колебаний тетраэдров, тогда как в работе [Pilati et al., 1998] экспериментальные данные интерпретированы на основе твердо-ионных решеточно-динамических расчетов Борна-фон Кармана с использованием эмпирических потенциалов, полученных подбором частот колебаний для силикатов, карбонатов и оксидов. Авторами работы исключается возможность обоснованной дискриминации «внутренних» и «внешних» мод по отношению как к тетраэдрическим группировкам, так и к их ассоциациям (кластерам). В связи с изложенным, актуальным представляется изучение электронной и фононной системы фенакита. Матрица фенакита является удобной моделью для описания колебательных свойств целой группы соединений, имеющих подоб-

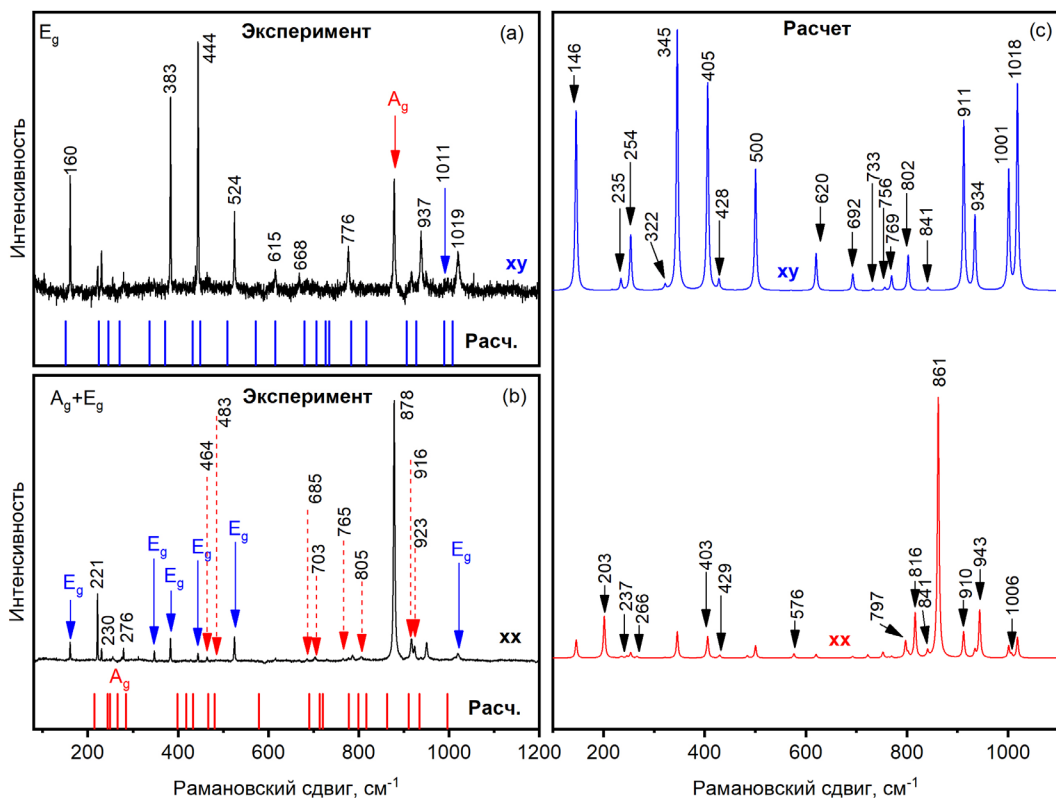


Рис. Экспериментальные рамановские спектры кристалла природного фенакита в двух геометриях эксперимента –  $xy$  (a),  $xx$  (b) и теоретические фоновые частоты (a, b) и спектры (c), рассчитанные в пакетах VASP и Crystal14.

ные структуры.

В настоящей работе на примере природного кристалла фенакита Малышевского месторождения изумрудов (Урал, Россия) впервые выполнены эксперименты по изучению поляризованного рамановского и термобарорамановского *in situ* рассеяния в температурном диапазоне 83–873 К и давления до 17 ГПа, а также расчет из первых принципов фоновый спектр соединения.

**Методы исследования.** Элементный состав кристаллов изучен с использованием микроанализатора Camesa SX100. Рамановские спектры в области 70–1200  $\text{cm}^{-1}$  получены с использованием спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution, оснащенного конфокальным микроскопом Olympus BX-FM, He-Ne лазером (длина волны излучения 633 нм, мощность лазера 5 мВт). Расчеты в рамках теории функционала плотности выполнены в научных пакетах Crystal14 и VASP с использованием вычислительных мощностей Физико-технического института им. Иоффе РАН.

**Результаты.** В геометрии эксперимента  $z(xy)z$  в спектрах регистрируются линии с максимумами 161, 347, 383, 444, 525, 616, 668, 777, 805, 938, 950 и 1019  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ); в геометрии  $y(xx)y$  – 161, 221, 230, 254, 276, 279, 347, 383, 525, 444, 464, 483, 616, 685, 703, 765, 786, 805, 878, 916, 923, 938, 950 и 1019  $\text{cm}^{-1}$ . По данным DFT выполнены расчеты электронной плотности состояний, фоновый спектр и дисперсия фоновых ветвей. Расчетные фоновые спектры, полученные в разных программных пакетах, удовлетворительно согласуются между собой; положение колебательных мод по данным расчетов и эксперимента согласуется в пре-

делах ~20 %. С целью интерпретации и оценки атомного вклада в фононы рассчитана плотность фононных состояний. Показано, что в низкочастотных фононных модах доминируют атомы О. Оптические моды, расположенные на более высоких частотах, характеризуются в разной степени колебаниями всех атомов Ве, Si и О. Детальный анализ плотности фононных состояний и паттернов атомных смещений для кристаллической структуры фенакита свидетельствует о том, что его колебательные моды некорректно интерпретировать в терминах внутренних и внешних колебаний SiO<sub>4</sub> тетраэдров: их следует рассматривать как обширную деформацию кристалла. Фононный спектр Ве<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> можно разделить на три диапазона 0–657, 657–838 и 838–1092 см<sup>-1</sup>. Представляется, что в средне- и высокочастотном диапазонах представлены колебания, псевдолокализованные в полиэдрах ВеО<sub>4</sub> и SiO<sub>4</sub>, которые не взаимодействуют между собой, в то время как низкочастотный диапазон характеризуется колебаниями Ве-Si-О и Ве-О колец. В области ~12 ГПа зафиксировано изменение рамановского спектра, что свидетельствует о возможных структурных перестройках минерала, природа которых остается дискуссионной.

*Работа выполнена в рамках государственного задания № 123011800012-9 (ИГГ УрО РАН) и № 122011300125-2 (ФИЦ КНЦ РАН) с использованием оборудования ЦКП «Геоаналитик» и вычислительных мощностей ФТИ им. Иоффе РАН.*

## Литература

*Hofmeister A.M., Hoering T.C., Virgo D.* Vibrational spectroscopy of beryllium aluminosilicates: Heat capacity calculations from band assignments // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1987. Vol. 14. P. 205–224.

*Kortov V.S., Zatsepin A.F., Ushkova V.I.* Exoelectron spectroscopy of traps in surface layers of phenakite and quartz // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1985. Vol. 12. №. 2. P. 114–121.

*Shein I.R., Wilks R., Moewes A. et al.* Energy band structure and X-ray spectra of phenakite Ве<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> // *Physics of the Solid State*. 2008. Vol. 50. P. 615–620.

*Soubbotin K.A., Smirnov V.A., Kovaliov S.V. et al.* Growth and spectroscopic investigation of new promising laser crystal chromium (IV) doped germanoeucryptite Cr<sup>4+</sup>: LiAlGeO<sub>4</sub> // *Optical Materials*. 2000. Vol. 13. №. 4. P. 405–410.

*Pilati T., Gramaccioli C.M., Pezzotta F. et al.* Single-crystal vibrational spectrum of phenakite, Ве<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, and its interpretation using a transferable empirical force field // *The Journal of Physical Chemistry*. 1998. Vol. 102. №. 26. P. 4990–4996.

*Yang Z., Tang Y., Li J. et al.* Two low-er phenakite-structure LiAGeO<sub>4</sub> (A= Al, Ga) microwave dielectric ceramics with different structure ordering // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. №. 8. P. 11022–11028.