

УДК 549.621.14

М.М. Таран, Х. Охаші, К. Лангер, О.А. Вишневський

ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИРОДНИХ І ШТУЧНИХ Cr^{3+} -ВМІСНИХ КЛІНОПІРОКСЕНІВ ЗА ВИСОКИХ ЗНАЧЕНЬ ТИСКУ

Вивчено поляризовані оптичні спектри поглинання, зумовлені електронними dd -переходами іонів Cr^{3+} у природному хромдіопсиді, штучно вирощених кристалах космохлору $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ та його літєвого аналога — $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ -клінопіроксену, а також вплив гідростатичного стиснення на поведінку дозволених і заборонених за спіном смуг і ліній поглинання ${}^1\text{Cr}^{3+}$. Оцінено величину модуля об'ємного стиснення структурних CrO_6 -октаєдрів і залежність від тиску параметра Рака B , величина якого відображає ступінь іонності-ковалентності зв'язків $\text{Cr}-\text{O}$.

E-mail: m_taran@hotmail.com; haruohashi@hotmail.com

Вступ. Вивчення поведінки піроксенів за високими значеннями тиску (P) представляє значний інтерес, оскільки ці мінерали є важливою складовою верхньої мантії Землі. Хром у вигляді іонів Cr^{3+} входить до структури багатьох мінеральних фаз, що складають мантіїні породи. Його вміст у природних клінопіроксенах дає змогу оцінити PT -умови формування метеоритів, місячних і земних порід, у тому числі під час пошуків алмазів [15]. Структурне і оптико-спектроскопічне вивчення Cr^{3+} -вмісних піроксенів недавно проведено [18] на прикладі штучного космохлору ($\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$). У цій роботі встановлений суттєвий зсув смуг поглинання, що зумовлені електронними переходами в Cr^{3+} , у оптичних спектрах під дією гідростатичного стиснення. Подібний ефект пізніше зафіксовано й у спектрах літєвого аналога космохлору — клінопіроксену складу $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ [19]. Однак в обох випадках не вдалося отримати жодних даних щодо модуля пружності CrO_6 -октаєдрів ($k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$) чи впливу тиску на параметр Рака B , що відображає ступінь іонності-ковалентності електронного зв'язку $\text{Cr}-\text{O}$ у кристалічних структурах. Тому цікаво провести подальші дослідження космохлору, які б дозволили оцінити вплив гідростатичного

стиснення на зазначені характеристики — $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ і B . До того ж, наскільки нам відомо, ніхто ще не досліджував оптичні спектри природних Cr^{3+} -вмісних клінопіроксенів в умовах високих значень тиску. У нашій роботі наведені результати таких досліджень природного хромдіопсиду, а також штучних Cr^{3+} -вмісних клінопіроксенів складу $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ і $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$.

Опис зразків і деталі експерименту. Забарвлений у густо-зелений колір кристал природного хромдіопсиду із масиву Інаглі (РФ, Якутія) — зр. № 1, згідно з результатами мікрозондового аналізу, має склад $(\text{Ca}_{0,888}, \text{Fe}_{0,051}, \text{Na}_{0,036})_{0,975} \times (\text{Mg}_{0,823}, \text{Cr}_{0,022}, \text{Al}_{0,014})_{0,859} \text{Si}_{2,082} \text{O}_6$. Він був попередньо вивчений в роботі [26] і виготовлений таким чином, що на ньому можна вимірювати спектри оптичного поглинання за трьома напрямками поляризації (Np , Nm і Ng). Для цього дослідження зразок додатково стоншено вздовж напрямків Nm і Ng до 0,65 мм і знову відполіровано з чотирьох боків за допомогою алмазних паст. Остаточну його орієнтацію контролювали в поляризаційному мікроскопі за методом коноскопичних фігур. За нашими оцінками, відхилення від точних напрямків Np , Nm і Ng становило менше 3° .

Для вимірювання неполяризованих спектрів в умовах високого тиску дрібний кристал темно-зеленого хромдіопсиду, зр. № 2, складу $(\text{Ca}_{0,686}, \text{Fe}_{0,040}, \text{Na}_{0,200})_{0,926} (\text{Mg}_{0,866}, \text{Cr}_{0,051},$

© М.М. Таран, Х. Охаші, К. Лангер,
 О.А. Вишневський, 2010

Al_{0,012})_{0,929}Si_{2,028}O₆ із гравітаційного концентрату кімберлітової трубки Мир (РФ, Якутія) був виготовлений в розрізі (010) у вигляді тонкої полірованої з обох боків плоскопаралельної пластинки товщиною ~0,05 мм.

Піроксени складу NaCrSi₂O₆ і LiCrSi₂O₆ (зр. № 3 і 4) вирощені за методом твердофазових реакцій з використанням апаратів високого тиску конструкції "белт" і типу пістон-циліндр відповідно. Для цього вихідні реагенти у вигляді порошків Na₂Si₂O₅, Li₂Si₂O₅, Cr₂O₃ і SiO₂ змішували в стехіометричних пропорціях і спікали в платинових капсулах за, відповідно, 6 ГПа/1873 К/24 год і 1,5 ГПа/1373 К/4 дні [16, 17]. Обидва піроксени, NaCrSi₂O₆ і LiCrSi₂O₆, отримані у вигляді дрібних темно-зелених кристалів видовженого призматичного габітусу з добре розвинутими гранями, подібні до описаних у роботі [4]. Візуальне мікроскопічне обстеження дозволило виявити наявність у них значної кількості чорних дрібних твердофазних включень, хаотично розподілених у кристалічній матриці. Мікрозондовий аналіз показує їх переважно хромовий склад. Найімовірніше, це — залишки стартового реагенту Cr₂O₃. Склад власне кристалічної матриці суттєво відрізняється від ідеального: після перерахунків у середньому це Na_{1,096}Cr_{0,858}Si_{2,080}O₆ і LiCr_{0,928} × Si_{2,050}O₆ (в останньому випадку вміст літію не визначали, а формально прийняли за стехіометричний). Сканування по кристалах показує, що концентрація Si залишається практично незмінною, тоді як значення вмісту Na і Cr дещо змінюються, показуючи при цьому про-

тилежні тренди, тобто за збільшення вмісту Na концентрація хрому знижується і навпаки.

Вирощені кристали NaCrSi₂O₆-клінопіроксену були довжиною ~50 μм і в поперечнику ~20 μм, тоді як кристали LiCrSi₂O₆-клінопіроксену — значно меншими, ~30 і ~10 μм відповідно. Відповідно до їх габітусних форм і за допомогою методу коноскопічних фігур з обох клінопіроксенів були виготовлені по дві поліровані з двох боків тонкі плоскопаралельні пластинки в розрізах (010) і (001), що дало можливість вимірювати оптичні спектри поглинання в усіх трьох поляризаціях E||Np, E||Nm і E||Ng. Для вимірювання спектрів за високих значень тиску із зр. № 3 виготовлено поліровану пластинку довільної орієнтації (приблизно паралельну осі c) товщиною ~0,01 мм.

Оптичні спектри поглинання вимірювали за допомогою оригінального мікроспектрофотометра, конструкція якого описана, наприклад, у роботі [28]. Для отримання надвисокого гідростатичного тиску використано камеру з алмазними ковадлами, детально описану в роботі [11]. Всі умови спектроскопічних вимірювань і калібрування тиску були подібними до описаних у роботі [28]. Спектри аналізували шляхом їх розкладання на компонентні криві за допомогою програми Peakfit 4.11 (Jandel Scientific). Короткохвильовий край поглинання апроксимували сумою гаусових і лоренцевих кривих, форму компонентних смуг поглинання приймали за чисту гаусіану.

Результати та їх обговорення. Природний хромдіопсид. Поляризовані спектри природно-

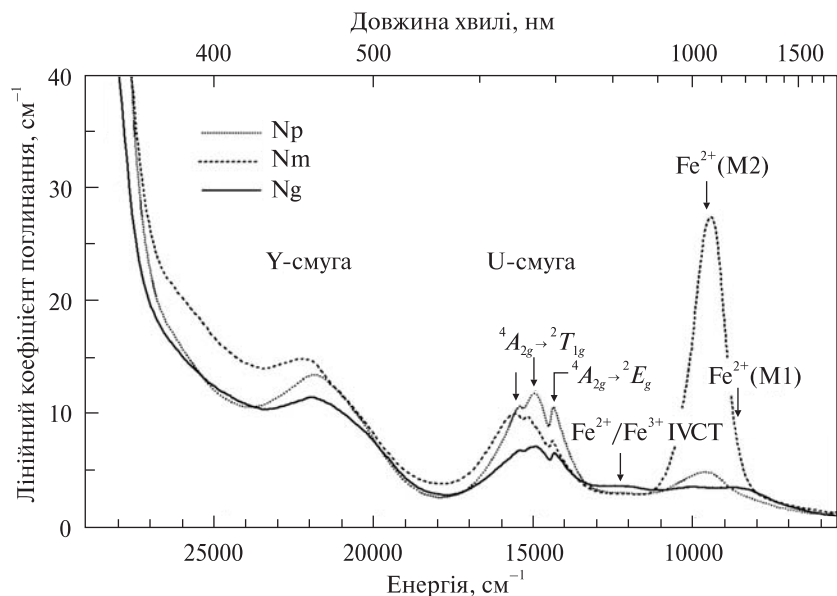


Рис. 1. Поляризовані оптичні спектри поглинання природного хромдіопсиду (зр. № 1)

Fig. 1. Polarized spectra of natural clinopyroxene, sp. # 1

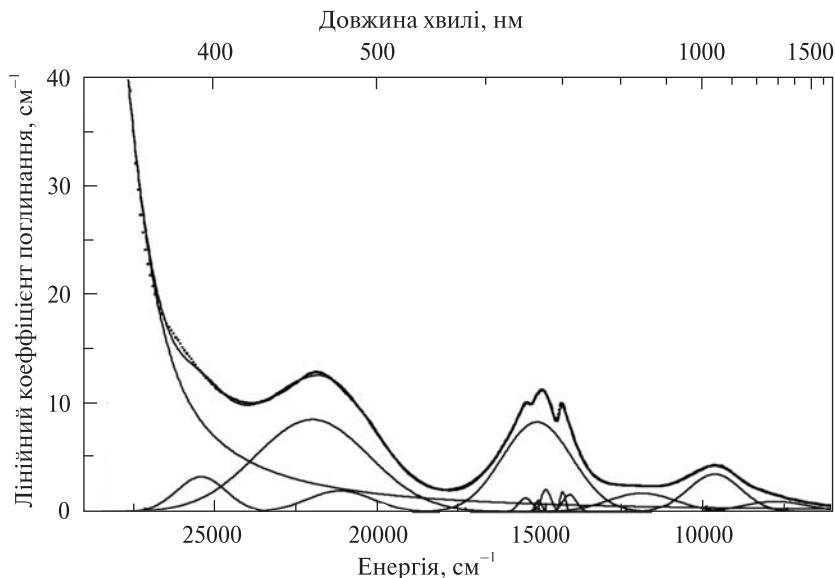


Рис. 2. Результат розкладання на компонентні криві *Np*-поляризованого спектра природного хромдіопсиду (зр. № 1)

Fig. 2. Results of the curve-fitting of the *Np*-polarized spectrum of natural clinopyroxene, sp. # 1

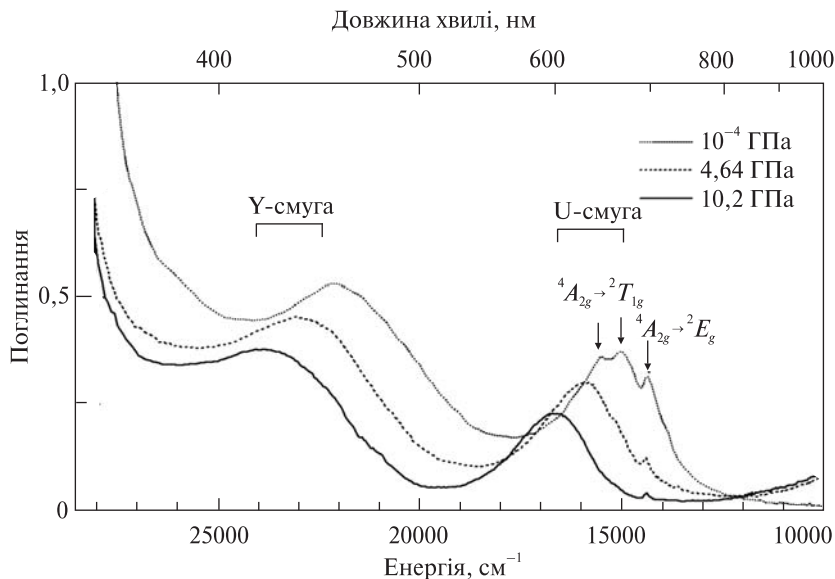


Рис. 3. Спектри природного клінопіроксену (зр. № 2) за різних значень тиску

Fig. 3. High-pressure spectra of natural clinopyroxene, sp. # 2

го хромдіопсиду (зр. № 1) показані на рис. 1, з якого видно, що у видимій області ($\sim 25000\text{--}13000\text{ см}^{-1}$) проявлені переважно смуги поглинання іонів Cr^{3+} , ідентичні описаним у роботах [23, 26]. Поляризовані смуги в ближній ІЧ-області ($\sim 10000\text{--}6000\text{ см}^{-1}$) зумовлені дозволеними за спіном електронними переходами в іонах $\text{Fe}^{2+}(M1)$ і $\text{Fe}^{2+}(M2)$, тоді як розмита широка смуга поглинання з максимумом близько 12500 см^{-1} — електронним переходом з переносом заряду $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ (наприклад [3, 23]).

У видимій області спектра переважають дві широкі інтенсивні смуги поглинання *U* і *Y*, зумовлені, відповідно, дозволеними за спіном переходами ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ і ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ в іо-

нах Cr^{3+} з максимумами в діапазонах $152850\text{--}15645$ і $22280\text{--}22630\text{ см}^{-1}$ відповідно (таблиця). Перша з них суттєво ускладнена відносно слабкими вузькими лініями поглинання, що зумовлені, як вважається, забороненими за спіном переходами ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ і ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ в Cr^{3+} (*R*- і *R'*-лінії) [10], тоді як друга складається принаймні з двох широких компонент і частково перекривається короткохвильовим краєм поглинання. Останній, найбільш ймовірно, зумовлений інтенсивними смугами електронних переходів з переносом заряду ліганд — метал, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, Fe^{2+} , максимумами яких знаходяться в УФ області за межами вивченого діапазону.

Виразний плеохроїзм вивченого зразка, від синьо-зеленого ($E\parallel Np$) до зелено-жовтого ($E\parallel Ng$),

спричинений, як це видно з рис. 1, суттєвою різницею у відносній інтенсивності короткохвильового краю, зміщенням *U*- і *Y*-смуг поглинання за енергією в різних поляризаціях. Розкладання на компонентні криві не є однозначним, зокрема у високоенергетичній області (~20000—29000 см⁻¹), здебільшого через невизначеність форми короткохвильового краю поглинання. Приклад такого аналізу для *Np*-поляризації показаний на рис. 2. Як видно, для задовільної апроксимації крім короткохвильового краю поглинання необхідно принаймні дванадцять гаусіан, причому далеко не всі вони проявляються у вихідному спектрі. Так, в області низьких значень енергії крім виразної ІЧ-смуги з максимумом близько 9750 см⁻¹, зумовленої Fe²⁺(*M2*) [23], потрібна ще принаймні одна значно слабша смуга близько ~7860 см⁻¹, віднесена на рис. 1 до Fe²⁺(*M1*). Близько 12020 см⁻¹ також необхідна відносно інтенсивна широка компонента (для порівняння — *Ng*-поляризований спектр на рис. 1), яка, найімовірніше, зумовлена електронним переходом з інтервалентним переносом заряду Fe²⁺ + Fe³⁺ → Fe³⁺ + Fe²⁺. Як встановлено у роботі [26], для цього самого зразку за температури рідкого азоту така смуга поглинання стає чіткішою та інтенсивнішою, що добре узгоджується з її інтерпретацією, викладеною вище. Відзначимо також, що у збагачених залізом безхромових клінопіроксенах ця смуга добре проявлена для усіх трьох напрямків поляризації *Nm* ≥ *Ng* > *Np* [23].

Смуга *U*, що зумовлена Cr³⁺ (див. вище), може бути апроксимована одиничною гаусіаною з напівшириною ~2570 см⁻¹ і максимумом ~15285 см⁻¹. Для апроксимації накладених на неї заборонених за спіном ліній поглинання потрібно не менше п'яти компонент різної ширини й інтенсивності, дві з яких (~14270 і ~14490 см⁻¹) можна віднести до електронного

переходу ⁴A_{2g} → ²E_g (*R*-лінії), а три інших (~15000, ~15240 та ~15640 см⁻¹) до ⁴A_{2g} → ²T_{1g} (*R'*-лінії).

Смуга *Y* може бути апроксимована щонайменше двома широкими гаусіанами з максимумами ~21415 і ~22280 см⁻¹. Остання, десь учетверо інтенсивніша від першої, безсумнівно, зумовлена електронним *dd*-переходом ⁴A_{2g} → ⁴T_{1g} в Cr³⁺, тоді як перша може бути зумовлена іонами іншого перехідного металу, найімовірніше Ti⁴⁺, Fe²⁺ чи Fe³⁺, оскільки слідів такої смуги поглинання не спостерігається в спектрах чисто хромових синтетичних піроксенів, зр. № 3 і 4 (див. нижче). Крім того, внаслідок розкладання з'являється ще одна досить широка смуга поглинання ~26000 см⁻¹, яка візуально злегка проявлена також у вихідних (нерозкладених) спектрах, особливо в *Nm*-поляризації (див. рис. 1 і 2). Зрозуміло, що інтенсивність та інші характеристики відповідної гаусіани на рис. 2 суттєво залежать від вибору форми короткохвильового краю поглинання. Беручи до уваги відносно високу концентрацію домішки заліза у зразку, цю смугу можна віднести до заборонених за спіном переходів у іонах Fe²⁺ або Fe³⁺.

Усереднена за трьома поляризаціями величина параметра Рака *B* становить близько 741 см⁻¹ і відображає ступінь ковалентності зв'язку Cr—O [5], розрахованого за формулою

$$B = \frac{1}{3} \frac{(2v_1 - v_2)(v_2 - v_1)}{(9v_1 - 5v_2)}, \quad (1)$$

де *v*₁ і *v*₂ — енергії електронних переходів ⁴A_{2g}(⁴F) → ⁴T_{2g}(⁴F) і ⁴A_{2g}(⁴F) → ⁴T_{1g}(⁴F) (смуг *U* і *Y*) іонів Cr³⁺ (таблиця).

Більшість із зазначених вище спектроскопічних особливостей добре проявляються і в неполяризованих спектрах зр. № 2, знятих в умовах високих значень тиску (рис. 3). Під

Енергії дозволених за спіном електронних переходів іонів Cr³⁺ в поляризованих спектрах клінопіроксенів (зр. № 1, 3 і 4), за результатами розкладання спектрів на компоненти

Energies of the spin-allowed absorption bands of Cr³⁺ in the polarized spectra of the three clinopyroxenes, #1, #3 and #4, as evaluated by the curve-fitting analysis

Електронний перехід	Енергія, см ⁻¹								
	Зр. № 1			Зр. № 3			Зр. № 4		
	<i>Np</i>	<i>Nm</i>	<i>Ng</i>	<i>Np</i>	<i>Nm</i>	<i>Ng</i>	<i>Np</i>	<i>Nm</i>	<i>Ng</i>
⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g}	15285	15645	15390	15540	15590	15575	15775	16090	16000
⁴ A _{2g} → ⁴ T _{1g}	22280	22630	22510	21885	21890	22015	22290	22200	22820

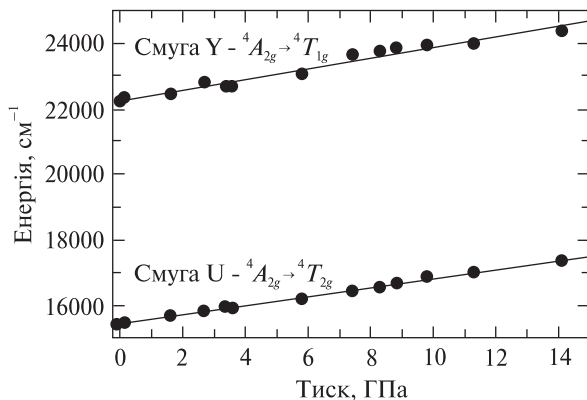


Рис. 4. Залежність енергій двох дозволених за спіном смуг поглинання іонів Cr³⁺ в природному хромдіопсиді (зр. № 1), ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, U-смуга і ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, Y-смуга, від тиску

Fig. 4. Energies of the two spin-allowed bands of Cr³⁺ in natural clinopyroxene sp. # 1, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, U-band, and ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, Y-band, vs. pressure

впливом тиску короткохвильовий край поглинання і дві дозволени за спіном широкі смуги поглинання U і Y іонів Cr³⁺ суттєво зміщуються в область більш високих значень енергії, причому обидві вони помітно ослаблюються за інтенсивністю. Через накладання заборонених за спіном R- і R'-ліній поглинання позиція дозволених за спіном U-смуги за відносно невисокого тиску (~10⁻⁴—2 ГПа) може бути оцінена тільки шляхом розкладання спектра на складові гаусіани. Однак за більш високих значень тиску вона зміщується від заборонених за спіном ліній R та R', таким чином її форма і положення стають більш визначеними. До того ж, заборонені за спіном лінії, особливо дві, віднесені до електронного переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$, за більш високої енергії (R') під дією тиску дуже ослаблюються, що робить позицію смуги U ще більш виразною (рис. 3).

Крім зазначених ефектів внаслідок гідростатичного стиснення відбувається збільшення поглинання в ближній інфрачервоній області, де знаходяться смуги, зумовлені дозволеними за спіном електронними переходами ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в іонах Fe²⁺ у позиціях M1 і M2 структури клінопіроксенів (див. рис. 1). На рис. 3 це виглядає як зростання інтенсивності "хвоста" поглинання, якщо $\nu < 10000 \text{ см}^{-1}$, і свідчить про індуковане тиском підсилення дозволених за спіном смуг поглинання іонів Fe²⁺, охоплених обмінно-зв'язаною взаємодією з сусідніми іонами Fe³⁺. Зазначимо, що такий ефект спостережений у природних залізовмісних клінопіроксенах [22].

Як видно із рис. 4, значення енергії дозволених за спіном смуг поглинання U і Y практично лінійно зростають під дією тиску (коефіцієнт кореляції R = 0,997 і 0,985 відповідно). Це зумовлено стисненням кристалічної структури, зокрема за рахунок скорочення довжини зв'язків Cr—O у координаційних хромвісних октаедрах. Зі зміщення смуги U, енергія якої прямо пов'язана з величиною $\Delta = 10Dq$, де Dq — сила кристалічного поля іонів Cr³⁺ за формулою [28]

$$k_{poly}^{loc} = \frac{\Delta P}{3(1 - \sqrt[5]{\Delta_0/\Delta_p})}, \quad (2)$$

можна вирахувати величину $k_{Cr^{3+}}^{loc}$ — модуля пружності структурного CrO₆-октаедра. У дослідженому природному діопсиді ця величина становить ~203 ГПа.

Величина параметра Рака B, розрахована з виразу (1), де ν_1 і ν_2 — енергії смуг поглинання U і Y відповідно, як функція P у межах точності визначення в цілому не показує скільки-небудь чіткої залежності від тиску. Тому в межах точності експерименту її можна вважати сталою. Хоча з іншого боку, лінійна апроксимація проявляє слабку тенденцію до зростання від ~709 за атмосферного тиску до ~728 см⁻¹ за 15 ГПа (коефіцієнт кореляції R = 0,58).

Синтетичний космохлор NaCrSi₂O₆. Поляризовані спектри штучного космохлору NaCrSi₂O₆ (зр. № 3) показані на рис. 5. Як у природному Cr-діопсиді, зр. № 1 (рис. 1), у ньому присутні дві широкі інтенсивні смуги поглинання, U і Y, з максимумами за ~15500 і ~22000 см⁻¹ відповідно, зумовлені електронними переходами ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ і ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ в іонах Cr³⁺. На відміну від природних зразків у синтетичному NaCrSi₂O₆ не спостерігається жодних ознак смуг поглинання, пов'язаних з іонами заліза, тобто зумовлених дозволеними за спіном переходами в Fe²⁺ (M1, M2) чи переходом з переносом заряду Fe²⁺ + Fe³⁺ → Fe³⁺ + Fe²⁺ (див. вище). Це спостереження ще раз підтверджує, що такі смуги у спектрах природних клінопіроксенів, зокрема у досліджених нами зр. № 1 і 2, пов'язані саме з ізоморфними домішками заліза.

Розщеплення смуги U в різних поляризаціях подібне до спостереженого у природному хромдіопсиді ($N_p > N_m \gg N_g$), хоча співвідношення значень інтенсивності в першому є контрастнішим (див. рис. 1 і 5). Форма цієї смуги суттєво ускладнена трьома вузькими піками поглинання (R- і R'-лініями) ~14380,

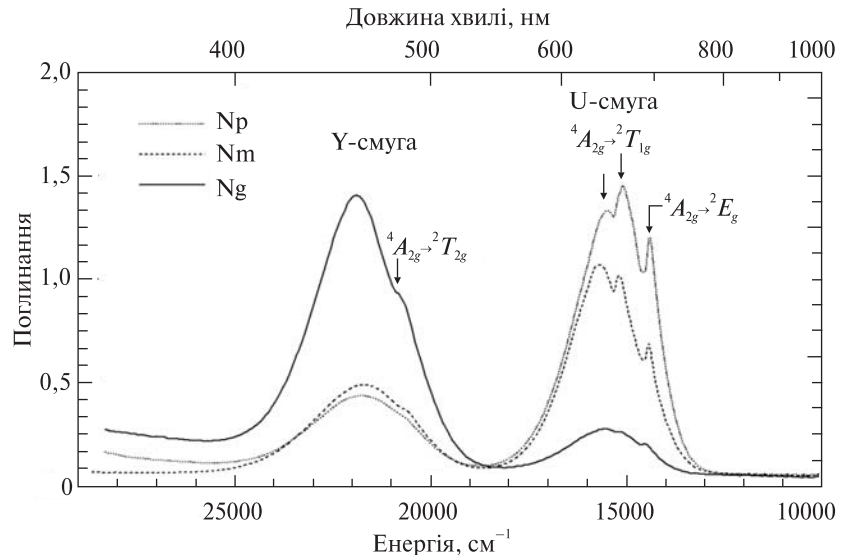


Рис. 5. Поляризовані спектри синтетичного NaCrSi₂O₆ космохлору (зр. № 3)

Fig. 5. Polarized spectra of synthetic NaCrSi₂O₆ kosmochlor, sp. # 3

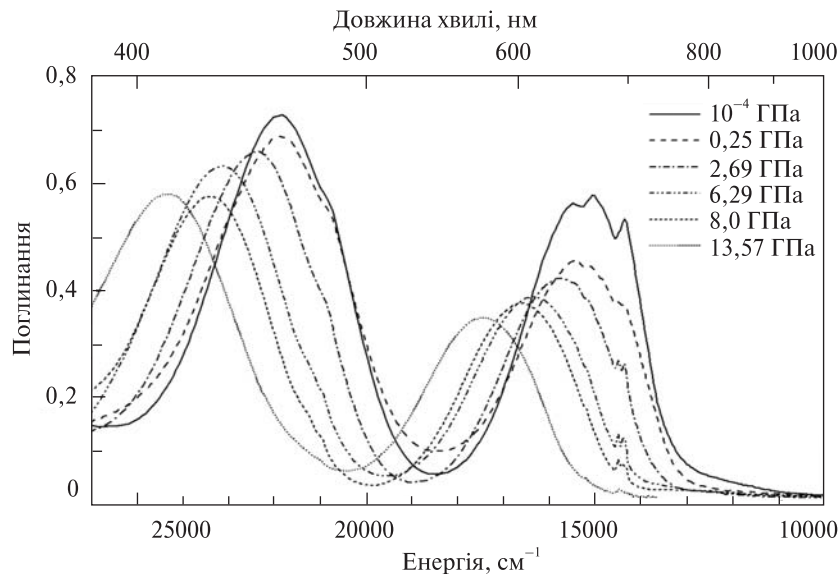


Рис. 6. Спектри синтетичного NaCrSi₂O₆ космохлору (зр. № 3) за різних значень тиску

Fig. 6. High-pressure spectra of synthetic NaCrSi₂O₆ kosmochlor, sp. # 3

15090 і 15500 см⁻¹, зумовленими забороненими за спіном переходами ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ і ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ в Cr³⁺. Більш детальний аналіз шляхом розкладання на компонентні криві свідчить, що ці піки мають складну структуру, подібну до такої в природному зр. № 1 (рис. 1, 2).

Розщеплення і співвідношення значень інтенсивності смуги У в різних поляризаціях суттєво відрізняються від тих, що спостерігалися у природному хромдіоксиді (див. рис. 1 і 5). На відміну від останнього різниця в енергії поляризованих компонент цієї смуги є значно меншою. Максимум в Np- і Nm-поляризаціях встановлений за ~ 21890 см⁻¹, в Ng-поляризації — ~ 22015 см⁻¹ (таблиця), а самі смуги мають простішу форму, ніж у природному хромдіоксиді. Ми вважаємо, що слабкий перегин в об-

ласті 20950 см⁻¹, найчіткіший у Ng-поляризації, може бути зумовлений забороненим за спіном переходом ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ в іонах Cr³⁺ (так звана B-лінія). Величина параметра Рака *B*, розрахована за формулою (1), становить ~ 631 см⁻¹.

Неполяризовані спектри синтетичного космохлору, виміряні за різних значень тиску, показані на рис. 6, а у більш вузькому діапазоні, там де проявлені заборонені за спіном R- і R'-лінії поглинання, — на рис. 7. Як і у природному зр. № 2, тиск зумовлює близький до лінійного зсув смуг U і Y у більш високоенергетичну область. Експериментальні значення ν_1 і ν_2 майже лінійно залежать від *P* з високими коефіцієнтами кореляції *R* — 0,997 і 0,995 відповідно (рис. 8). Наявне і суттєве ослаблення обох смуг і заборонених за спіном ліній погли-

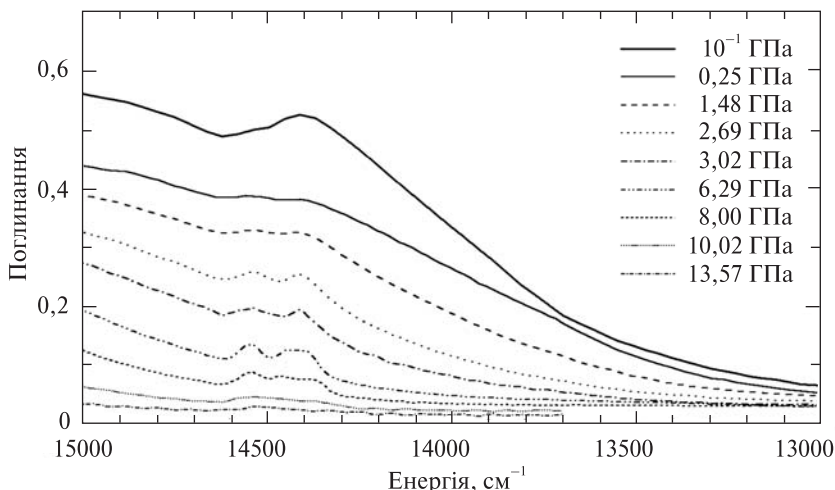


Рис. 7. Спектри синтетичного NaCrSi₂O₆ космохлору (зр. № 3) в області заборонених за спіном електронних переходів ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ іона Cr³⁺ за різних значень тиску
Fig. 7. High-pressure spectra of synthetic NaCrSi₂O₆ kosmochlor, sp. # 3, in the range of spin-forbidden transition ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ of Cr³⁺

нання (рис. 6, 7). Цікаво, що найбільше ослаблення інтенсивності, дозволеної за спіном смуги *U* і заборонених за спіном *R*- і *R'*-ліній, має місце за відносно низьких значень тиску — 0,25 ГПа (рис. 6, 7). При цьому найбільш чітка *R*-лінія (перехід ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$) в області ~ 14400 см⁻¹, що за більш детального аналізу демонструє дублетну структуру (рис. 7), після різкого ослаблення за 0,25 ГПа дещо підсилюється в діапазоні тиску $\sim 1,5$ –8 ГПа, потім знову ослаблюється і практично щезає за ~ 14 ГПа. Крім того, зі зростанням тиску її розщеплення на дві компоненти ~ 14410 та ~ 14530 см⁻¹ стає більш чітким через явне звуження обох ліній дублета. Якщо тиск становить близько 6 ГПа, компонент з нижчою енергією зазнає додаткового розщеплення за тиску 6,29 ГПа, а особли-

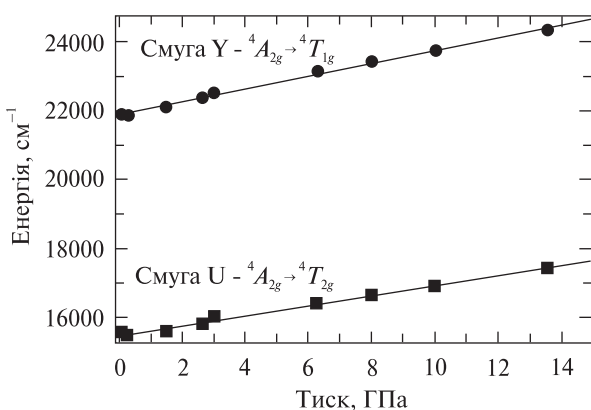


Рис. 8. Залежність енергій двох дозволених за спіном смуг поглинання іонів Cr³⁺ в штучному NaCrSi₂O₆ космохлорі (зр. № 3), ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, *U*-смуга і ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, *Y*-смуга, від тиску

Fig. 8. Energies of the two spin-allowed bands of Cr³⁺ in synthetic NaCrSi₂O₆ kosmochlor sp. # 3, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, *U*-band, and ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, *Y*-band, vs. pressure

во, за 8 ГПа виразно проявляються принаймні три максимуми поглинання ~ 14370 , ~ 14460 і ~ 14540 см⁻¹.

Величина $k_{Cr^{3+}}^{loc}$, розрахована зі спектрів за (2), становить ~ 196 ГПа і є цілком сумірною зі значенням $k_{Cr^{3+}}^{loc} \approx 203$ ГПа, отриманим для природного зр. № 2. Величина параметра Рака *B*, розрахована за формулою (1), не показує скільки-небудь чіткої залежності від тиску, хоча лінійна апроксимація експериментальних точок виявляє слабку тенденцію до зростання від ~ 660 до ~ 694 см⁻¹ в діапазоні значень тиску 10^{-4} –14 ГПа, тобто $\sim 2,5$ см⁻¹ на 1 ГПа. Коефіцієнт кореляції, однак, дорівнює всього 0,86 — є достатньо низьким, щоб підтверджувати існування такої залежності. Зрозуміло, що величина параметра *B*, розрахована із поляризованих спектрів (рис. 5), а також величина, розрахована з неполяризованого спектра (рис. 6), дещо відрізняються між собою через різницю в значеннях енергій ν_1 і ν_2 , отриманих із поляризованих і неполяризованих спектрів одного і того ж зразка.

Індукований тиском зсув дозволених за спіном смуг *U* і *Y* зумовлює поступову зміну забарвлення, тобто в NaCrSi₂O₆-космохлорі має місце так званий барохромний ефект, встановлений нещодавно для уваровіту [25]. Так, освітлений білим світлом зразок змінює колір від яскраво-зеленого в умовах атмосферного тиску через синювато-сірий за значення тиску близько 10 ГПа до блідо-рожевого за ~ 14 ГПа. Зі збільшенням тиску інтенсивність забарвлення поступово слабшає за рахунок зменшення інтенсивності смуг *U* і *Y* (рис. 6).

Синтетичний LiCrSi₂O₆ клінопіроксен. У поляризованих спектрах штучного LiCrSi₂O₆ пі-

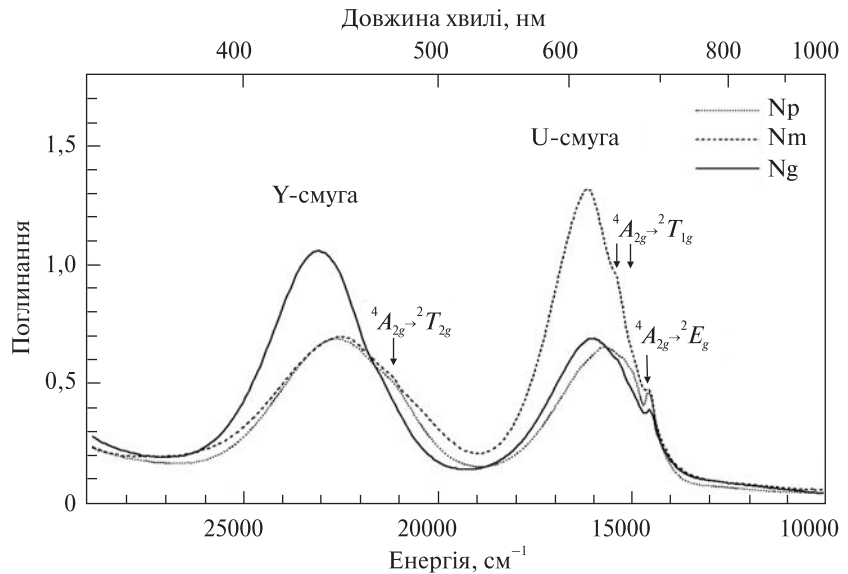


Рис. 9. Поляризовані спектри синтетичного $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ піроксену (зр. № 4)

Fig. 9. Polarized spectra of synthetic $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ pyroxene, sp. # 4

роксену (зр. № 4) (рис. 9) присутні дві широкі інтенсивні смуги U і Y , зумовлені переходами ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ і ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ в Cr^{3+} . Однак вони проявляються за значно вищих значень енергії, ніж у природному хромдіоксиді (зр. № 1, 2) чи синтетичному $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлорі (зр. № 3) (рис. 1, 3, 5; таблиця). Крім того, поляризовані компоненти обох смуг у першому набагато сильніше розщеплені, ніж у останніх. У Np - і Nm -поляризації смуга поглинання Y явно має спотворену, неелементарну форму з розмитим плечем близько 20900 cm^{-1} і, судячи з положення, може мати ту саму природу, що й у спектрі $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлору на рис. 5, тобто зумовлена забороненим за спіном переходом ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ в іонах Cr^{3+} (B -лінія).

Співвідношення інтенсивностей U - і Y -смуг поглинання в різних поляризаціях також суттєво відрізняється від такого в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлорі (зр. № 3) (див. рис. 5 і 9). Це зумовлює дещо слабший плеохроїзм (у синювато-зелених (Np), зелених (Nm) і жовтувато-зелених (Ng) тонах) клінопіроксену $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ порівняно з $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$. Крім того, лінії заборонених за спіном електронних переходів (R - і R' -лінії) у першому значно слабші. Так, тільки одну з них, R -лінію, віднесено нами до переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$, видно як чіткий пік поглинання, тоді як всі інші (R' -лінії), зумовлені, найімовірніше, переходом ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$, проявлені тільки як слабкі перегиби на тлі інтенсивнішої та ширшої смуги U . Всі заборонені за спіном лінії поглинання мають дещо вище значення

енергії, ніж лінії такого ж походження у природних хромдіоксидах (зр. № 1, 2) чи штучному $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлорі (зр. № 3). Зокрема, найбільш інтенсивна лінія ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ має енергію $\sim 14510 \text{ cm}^{-1}$, що майже на 100 cm^{-1} вище, ніж у зр. № 1–3.

Параметр Рака B , вирахований за формулою (1) для усереднених по всіх трьох поляризаціях енергій смуг U і Y (таблиця), становить $\sim 652 \text{ cm}^{-1}$, що менше, ніж у природному хромдіоксиді (зр. № 1, $\sim 741 \text{ cm}^{-1}$), але дещо вище, ніж у штучному космохлорі $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ ($\sim 631 \text{ cm}^{-1}$). Це свідчить про різний ступінь іонності-ковалентності зв'язку $\text{Cr}-\text{O}$ в цих мінералах.

Обговорення. Порівняння поляризованих спектрів поглинання трьох вивчених зразків — природного збагаченого кальцієм хромдіоксиду (зр. № 1), штучних Na - (зр. № 3) та Li -клінопіроксенів (зр. № 4) (рис. 1, 5 і 9) свідчить як про їхню явну взаємоподібність, так і помітні відмінності. Подібність визначена повсюдним входженням іонів Cr^{3+} до структури клінопіроксенів у малі октаедричні позиції $M1$. Відмінності з'являються через варіації хімічного складу, зокрема, присутність у природних зразках домішок заліза, а для видимої області, де проявлені переважно смуги і лінії поглинання іонів Cr^{3+} , через різницю сили і симетрії локального кристалічного поля цих іонів у трьох різних кристалічних матрицях.

Згідно з рентгеноструктурними даними, у природному діоксиді середня відстань $\langle M1-\text{O} \rangle$ близька до $2,075 \text{ \AA}$ [14, 29]. У синтетичному кос-

мохлорі $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ вона коротша — $2,000(3) \text{ \AA}$ [18] або, за іншими даними [17], навіть $1,995 \text{ \AA}$. Таким чином, енергія U -смуги, ν_1 , усереднена по всіх трьох поляризаціях, згідно з теорією кристалічного поля дорівнює $\nu_1 = \Delta$, де Δ — величина розщеплення кристалічним полем

$$\Delta = \frac{5\langle r^4 \rangle (Z_L e^2)}{3\bar{R}^5}, \quad (3)$$

а $\langle r^4 \rangle$ — середнє квантово-механічне від радіусу, піднесеного до четвертого степеня $3d$ -електрона, Z_L — ефективний заряд лігандів, e — заряд електрона і \bar{R} — середня відстань $M-O$ в координаційному поліедри, в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлорі повинна бути вища, ніж у діопсиді. Дійсно, величина ν_1 в цих двох зразках, оцінена за результатами розкладання спектрів (таблиця), дорівнює 15440 і $\sim 15568 \text{ см}^{-1}$ відповідно, що якісно узгоджується зі сказаним вище. Оцінка реальної величини локальної відстані $\langle Cr-O \rangle$ у дослідженому природному хромдіопсиді, якщо припустити, що чисельник в (3) не залежить від заміщень $Ca, Mg \rightarrow Na, Cr$, становить $\sim 2,003 \text{ \AA}$. Тоді параметр локальної релаксації ϵ , розрахований для $\lim_{Cr^{3+} \rightarrow 0}$ зі спектрів і міжатомних відстаней $\langle Cr-O \rangle$ і $\langle Mg-O \rangle$ [12, 30], має дуже високе значення — $0,96$. Це свідчить про те, що у випадку гетеровалентного заміщення локальна релаксація кристалічної ґратки навколо іонів-"гостей" Cr^{3+} набагато сильніше відхиляється від "дифракційного" значення $\epsilon = 0$ (правила Вегарда [30]), ніж у випадку ізовалентних заміщень типу $Cr^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ [12]. Схоже, що у даному випадку високе значення локальної релаксації навколо октаедричних позицій, зайятих іонами Cr^{3+} , пов'язане з тим, що паралельно з заміщенням $Mg^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$ в сусідній структурній позиції $M2$, що являє собою низькосиметричний восьмивершинник, більший за розміром катіон Na^+ ($r^{VIII} = 1,18 \text{ \AA}$) заміщує менший, Ca^{2+} ($r^{VIII} = 1,12 \text{ \AA}$).

У синтетичному піроксені (зр. № 4 — $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$) енергія смуги U , усереднена по всіх трьох поляризаціях, становить $\sim 15955 \text{ см}^{-1}$, що значно вище, ніж для зр. № 1 і 3, та свідчить про коротшу відстань $\langle Cr-O \rangle$ в першому порівняно з останніми. Знов таки, припустивши, що чисельник у виразі (3) не залежить від заміщень $Na \leftrightarrow Li$, можна підрахувати, що відстань $\langle Cr-O \rangle$ в $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ дорівнює $\sim 1,990 \text{ \AA}$.

Ця величина дуже близька до $\sim 1,992 \text{ \AA}$, отриманої з рентгеноструктурних даних Охаші і Са-то [17], і свідчить, що оцінка відстані $\langle Cr-O \rangle$ за оптико-спектроскопічними даними дає досить надійні результати. Отже, навіть аномально високе значення параметра локальної релаксації $\epsilon = 0,96$, встановлене для природного Са-вмісного діопсиду, виглядає досить правдоподібним.

Розщеплення обох дозволених за спіном смуг поглинання зумовлене, згідно з теорією, відхиленнями локального кристалічного поля іонів Cr^{3+} від чисто октаедричного. Відповідно до рентгеноструктурних даних, у природних клінопіроксенах позиція $M1$ є злегка спотвореним октаедром з точковою симетрією C_2 [10]. Залежно від хімічного складу в природних клінопіроксенах середньоквадратичне відхилення становить

$$\Delta_{M1} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2, \quad (4)$$

де R_i — відстань від центрального атома до i -го іона кисню в координаційному октаедри, а \bar{R} — усереднена довжина зв'язку $M-O$ [6] не перевищує $\sim 0,003$ [23]. У синтетичному космохлорі $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, якщо врахувати структурні уточнення з роботи [18], ця величина становить $\sim 0,002$. У Са- і На-вмісних піроксенах, тобто досліджених природному діопсиді та синтетичному космохлорі, відносно слабке розщеплення U - і Y -смуг поглинання Cr^{3+} (різниця у значеннях енергії відповідних поляризованих компонент) цілком узгоджується зі слабкими спотвореннями координаційних октаедрів $M1$ у структурі клінопіроксенів. У $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ подібне розщеплення U - і Y -смуг відчутно більше (див. рис. 1, 5, 9; таблицю), що свідчить про більше спотворення CrO_6 -октаедрів. Однак, судячи зі структурних даних [17], величина Δ_{M1} в $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ теж близька до $0,003$, тобто майже як й в інших клінопіроксенах, тоді як розщеплення U - і Y -смуг поглинання — більше (таблиця). Тож бачимо, що в даному випадку середньоквадратичне відхилення Δ_{M1} , що враховує лише міжатомні відстані $M-O$, не є адекватним для таких оцінок. Найімовірніше, при цьому слід враховувати і кутові відхилення від ідеального октаедра.

Причина слабших поляризаційних залежностей інтенсивностей U - і Y -смуг поглинання в $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ порівняно з такими в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ (рис. 5 і 9) не зовсім зрозуміла, якщо взяти до

уваги більше розщеплення збуджених електронних рівнів Cr^{3+} -іонів ${}^4T_{2g}$ і ${}^4T_{1g}$, та, ймовірно, більше спотворення структурних CrO_6 -октаєдрів у першому порівняно з останнім. Слід відзначити, що під час візуального вивчення зразка $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ піроксену в розрізі (010) в поляризаційному мікроскопі видимі максимуми забарвлення не співпадають з точними напрямками $E\parallel Np$ і $E\parallel Ng$: відхилення складають до 25–30°. Це свідчить, що в даній системі орієнтація індикатриси поглинання суттєво відрізняється від орієнтації індикатриси заломлення світла (див., наприклад, [7]) — феномен, який раніше відзначений для природних хромвмісних клінопіроксенів [10]. Якщо так, то це, принаймні, частково може пояснити відносно слабку поляризаційну залежність інтенсивності дозволених за спіном смуг поглинання іонів Cr^{3+} U і Y в $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$: вона була оцінена не за найкращими для цього орієнтаціями зразка відносно вектора поляризації світла*. Відзначимо також, що у вивчених природному хромдіопсиді (зр. № 1) і штучному $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлорі (зр. № 3) зазначений візуальний ефект не є таким виразним, як у $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ (зр. № 4). У першому випадку це може бути пов'язано з відносно низьким вмістом хрому, а також суттєвим впливом на забарвлення інтенсивного і сильно поляризованого краю поглинання, що, можливо, частково маскує такий ефект, а в останньому — ймовірно, меншою величиною розорієнтації індикатрис поглинання і заломлення світла.

Поведінка дозволених і заборонених за спіном смуг поглинання Cr^{3+} під дією тиску в двох вивчених в умовах високого тиску зразках — природному хромдіопсиді (зр. № 2) і штучному $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -піроксені (зр. № 3) досить подібна (рис. 3 і 6 відповідно). В обох дозволені смуги зміщені у бік більших енергій і зменшені за інтенсивністю, тоді як заборонені смуги практично залишаються на своїх позиціях і також зазнають сильного ослаблення.

Ослаблення дозволених за спіном смуг поглинання може бути віднесене до індукованого тиском зниження ступеня спотворення CrO_6 -октаєдрів у структурі клінопіроксену. Дійсно,

* Згідно з роботою Е. Доугі [7], для оцінки реального плеохроїзму смуг поглинання в клінопіроксенах потрібні додаткові вимірювання поляризованих спектрів поглинання вздовж напрямків, що не співпадають з $E\parallel Np$, $E\parallel Nm$ і $E\parallel Ng$.

згідно з теорією [1], в той час, коли парно-симетричні компоненти кристалічного поля спричинюють розщеплення електронних рівнів, а значить, і розщеплення смуг поглинання $3d^N$ -іона (Cr^{3+} в нашому випадку), непарні компоненти зумовлюють інтенсивність таких смуг (зняття заборони з відповідних електронних переходів за парністю). Таким чином, зумовлене гідростатичним стисненням зменшення спотворення структурних координаційних октаєдрів, ймовірно, і призводить до пониження інтенсивності дозволених за спіном смуг поглинання Cr^{3+} -іонів U і Y (рис. 3, 6). Відзначимо, що подібний і навіть сильніший ефект спостерігали для дозволених за спіном смуг іонів $\text{Fe}^{2+}(M2)$ у природному ортопіроксені [24] і $\text{Ni}^{2+}(M2)$ у штучному клінопіроксені $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ [28]. У нашому випадку ефект спостерігаємо у відносно вузькому інтервалі значень тиску переважно до $\sim 0,24$ ГПа (рис. 6), порівняно зі згаданими вище системами. Зауважимо також, що у деяких мінералах, де Cr^{3+} ізоморфно заміщує Al^{3+} , жодного суттєвого впливу тиску на інтенсивність U - і Y -смуг поглинання взагалі не встановлено [13].

Лінійний зсув U - і Y -смуг іонів Cr^{3+} у бік вищої енергії, що спостерігається у досліджених нами зразках (рис. 4, 8), був встановлений і для інших Cr^{3+} -вмісних мінералів [13, 25]. Він зумовлений гідростатичним стисненням кристалічної структури, зокрема скороченням між-атомних відстаней $\text{Cr}-\text{O}$ в CrO_6 -октаєдрах. У природному зр. № 3 величина октаєдричного модуля стиснення $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ становить ~ 203 ГПа та майже вдвічі перевищує значення, встановлене з рентгеноструктурних досліджень [14], згідно з яким величина стиснення позиції $M1$ у структурі діопсиду, зайнятій іонами Mg^{2+} , є $0,95$ Мбар $^{-1}$, що дорівнює модулю об'ємного стиснення 105 ГПа. Відзначимо, що це майже те саме, що і було встановлено пізніше Томсоном і Даунсом [29] — $105(4)$ ГПа. Таким чином, наші дані свідчать, що структурний октаєдр стає значно жорсткішим внаслідок заміщення іона Mg^{2+} меншим за розміром іоном Cr^{3+} : іонний радіус r^{VI} — $0,720$ і $0,615$ Å відповідно [20]. Зазвичай за ізоморфного заміщення Al^{3+} на Cr^{3+} таке збільшення твердості структурних октаєдрів пояснюють більшим розміром іона Cr^{3+} порівняно з Al^{3+} ($r_{\text{Al}^{3+}}^{\text{VI}} = 0,535$ Å) [13]. У діопсиді такий ефект зростання величини $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ більш ніж удвічі порівняно з $k_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{loc}}$ може бути зумовлений одночасним заміщенням

$\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^{+}$ в сусідніх $M2$ -позиціях структури за так званого гетеровалентного ізоморфізму за жадеїтовою схемою заміщення $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Na}^{+}$.

У космохлорі $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ отримане нами значення $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$, ~ 196 ГПа, дуже близьке до такого у природному діопсиді, до того ж ці значення є досить сумірними з єдиним відомим на даний момент рентгеноструктурним значенням $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ для Cr^{3+}O_6 -октаедра в Cr_2O_3 — 230(30) ГПа [9], а також з оптико-спектроскопічними значеннями $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ (від 257(32) ГПа в уваровіті до 312(48) ГПа в шпінелі) для низки Cr^{3+} -вмісних мінералів [13]. Водночас ці значення більш ніж удвічі перевищують величину $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}} = 90(16)$ ГПа, отриману в [18] у результаті рентгеноструктурних досліджень синтетичного $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ космохлору. Однак, якщо порівняти це значення з величиною модуля пружності кристалічної структури в цілому, воно виглядатиме непереконливо. Характерно, що у роботі [18] відзначено явне протиріччя між усередненим модулем пружності двох NaO_8 - і AlO_6 -полієдрів (80—87 ГПа) і модулем пружності всієї структури — 134(1) ГПа. Наші ж значення $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ для діопсиду і космохлору (~ 203 і ~ 196 ГПа), отримані за оптичними спектрами, виглядають правдоподібнішими зокрема через те, що загальна стискуваність клінопіроксенової структури визначена стискуваністю позицій $M1$ і $M2$, тоді як стискуваність SiO_4 -тетраєдрів у силікатних структурах є загалом значно нижчою, ніж інших структурних одиниць, тобто їх внесок є незначним. Так, у тому ж $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлорі, наприклад, модуль об'ємної пружності SiO_4 -тетраєдра, $k_{\text{Si}^{4+}}^{\text{loc}}$, становить 313(55) ГПа [19] — досить характерна величина для цієї структурної одиниці: її типове значення в силікатах зазвичай складає близько 300 ГПа [9].

Заборонені за спіном R - і R' -лінії поглинання мало змінюються за енергією в залежності від тиску, що в цілому не суперечить висновкам теорії кристалічного поля, згідно з якою енергії відповідних електронних переходів ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ і ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ в Cr^{3+} майже не залежать від сили кристалічного поля Dq [2], отже і від міжатомних відстаней $\text{Cr}-\text{O}$ в хромвмісних структурних октаєдрах. Суттєве ослаблення цих ліній і навіть повне зникнення деяких з них за високих значень тиску загалом може бути пов'язане зі зміщенням доз-

воленої за спіном смуги U , від якої, згідно з [1, 2], заборонені переходи можуть "позичати" інтенсивність у дозволенних. Так, у випадку Cr^{3+} сила осцилятора f таких заборонених переходів може бути описана виразом

$$f_{OD} = f_{OQ} \frac{(E_D - E_D) |\psi| H_{\text{спін-орбіт}} |\psi_D|^2}{(E_Q - E_O)(E_Q - E_D)^2}, \quad (5)$$

де Q означає перший збуджений квадрупольний стан, D — трохи нижчий за нього за енергією дублетний стан, O — основний, також квадрупольний стан, ψ_O і ψ_D — хвильові функції збуджених квадрупольного і дублетного станів відповідно, а $H_{\text{спін-орбіт}}$ — гамільтоніан спін-орбітальної взаємодії. Як видно з виразу (5), спін-орбітальна взаємодія змішує збуджений квадрупольний стан (Q) зі збудженим дублетним станом (D), тобто дозволяє забороненому за спіном переходу (O) \rightarrow (D) "позичати" інтенсивність у дозволеного за спіном переходу (O) \rightarrow (Q). Звідси випливає, що інтенсивність забороненого переходу дуже сильно залежить від енергетичної відстані $E_Q - E_D$ між збудженими дозволеною і забороненою смугами, тобто U -смугою і R - або R' -лініями Cr^{3+} в нашому випадку. Тому зсув смуги U в бік більших значень енергії, коли R - та R' -лінії практично залишаються на своїх позиціях, може бути причиною зменшення їх інтенсивності.

Однак, якщо ослаблення аж до повного зникнення R - та R' -ліній поглинання в синтетичному $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлорі (рис. 7) можна загалом пояснити зазначеним вище механізмом запозичення інтенсивності від найближчого дозволеного за спіном електронного переходу, їх тимчасове зростання в діапазоні значень тиску $\sim 1,5$ — 8 ГПа наразі пояснити важко. Також важко пояснити додаткове розщеплення цих ліній у діапазоні $6,29$ — 8 ГПа. Слід зазначити, що подібна ситуація (ослаблення і додаткове розщеплення) спостережена на заборонених за спіном лініях поглинання Co^{2+} у спектрах природної шпінелі [21] та синтетичного $\text{Co}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ гранату [27]. Отже, це може бути загальним явищем, а вплив гідростатичного стиснення на електронні переходи різного типу потребує детальнішого експериментального і, особливо, теоретичного вивчення. Не виключено, що значну роль у цих процесах відіграють електронно-обмінні ефекти. Принаймні, в більш розбавленому по відношенню до іонів Cr^{3+} природному хром-

діопсиді (зр. № 2) (рис. 3) такого чіткого індукованого тиском розщеплення R -ліній, як в насиченому Cr³⁺ штучному космохлорі (зр. № 3), нами не зафіксовано.

У літературі наявні досить суперечливі відомості щодо впливу тиску на характер хімічного зв'язку $3d^N$ -іон—кисень. Встановлено, що за гідростатичного стиснення величина параметра Рака B дещо зменшується, вказуючи таким чином на збільшення ковалентності зв'язку [5, 8]. Подібний ефект був недавно зафіксований і для зв'язку Ni²⁺—O у штучних клінопіроксенах складу NaScSi₂O₆—CaNiSi₂O₆ [28]. Беручи до уваги зменшення під дією тиску міжатомних відстаней, а значить, і збільшення перекирвання електронних орбіталей й зростання при цьому міжелектронного відштовхування, такі залежності виглядають досить резонними. Однак у роботах [13, 25] встановлено, що у природному уваровіті в межах точності визначення вели-

чина B іонів Cr³⁺ не показує скільки-небудь помітної залежності від P . Отримані в даній роботі результати також свідчать, що у природному діопсиді і синтетичному космохлорі в межах похибки експерименту параметр Рака B іона Cr³⁺ залишається незмінним. Мабуть, якщо тиск якось і впливає на величину B , у випадку з Cr³⁺, коли значення цього параметра вираховують із енергій широких дозволених за спіном смуг U і Y в неполяризованих спектрах, знятих за високих значень тиску (2800—3200 см⁻¹), точність експерименту є низькою для скільки-небудь надійної фіксації такого ефекту. Протилежний ефект, тобто суттєве зростання B і, вірогідно, збільшення частки іонності зв'язку Cr—O з температурою, зафіксований у низці хромвмісних мінералів [26]. Це вказує на те, що динаміка коливань структури значно сильніше впливає на іонність-ковалентність хімічного зв'язку, ніж просто величина рівноважних міжатомних відстаней.

1. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. — М. : Мир, 1964. — 360 с.
2. Марфуни А.С. Введение в физику минералов. — М. : Недра, 1974. — 324 с.
3. Хоменко В.М., Платонов А.Н. Пороодообразующие пироксены : оптические спектры, окраска и плеохроизм. — Киев : Наук. думка, 1987. — 216 с.
4. Abs-Würmbach I., Langer K., Oberhänsli R. Polarized absorption spectra of single crystal of the chromium bearing clinopyroxenes kosmochlor and Cr-aegirine augite // Neues Jahrb. Mineral. Abh. — 1985. — **152**, No 3. — P. 293—319.
5. Abu-Eid R.M., Burns R.G. The effect of pressure on the degree of covalency of the cation-oxygen bond in minerals // Amer. Miner. — 1976. — **61**, No 5—6. — P. 391—397.
6. Brown I.D., Shannon R.D. Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides // Acta Crystallogr. A. — 1973. — **29**, No 3. — P. 266—282.
7. Dowty E. Absorption optics of low-symmetry crystals — application to titanian clinopyroxene spectra // Phys. and Chem. Miner. — 1978. — **3**, No 3. — P. 173—181.
8. Frank C.W., Drickamer H.G. High pressure chemistry and physics of iron compounds // The physics chemistry of minerals and rocks / Ed. R.G.J. Strens. — New York : Wiley, 1976. — P. 509—544.
9. Hazen R.M., Finger L.W. Comparative crystal chemistry : temperature, pressure, composition, and the variation of crystal structure. — New York : Wiley, 1982. — 231 p.
10. Khomenko V.M., Platonov A.N. Electronic absorption spectra of Cr³⁺ ions in natural clinopyroxenes // Phys. and Chem. Miner. — 1985. — **11**, No 6. — P. 261—265.
11. Langer K. High pressures spectroscopy // Absorption Spectroscopy in Mineralogy / Eds. A. Monttana, F. Burrigato. — Elsevier, 1990. — P. 228—284.
12. Langer K. A note on mean distances, $\bar{R}_{[M'O_6]}$ in substituted polyhedra, [(M_{1-x}M'_x)O₆], in the crystal structures of oxygen based solid solutions : local versus crystal averaging methods // Z. Kristallogr. — 2001. — **216**, No 2. — P. 87—91.
13. Langer K., Taran M.N., Platonov A.N. Compression moduli of Cr³⁺-centered octahedra in a variety of oxygen-based rock-forming minerals // Phys. and Chem. Miner. — 1997. — **24**, No 2. — P. 109—114.
14. Levien L., Prewitt C.T. High-pressure structural study of diopside // Amer. Miner. — 1981. — **66**, No 3—4. — P. 315—323.
15. Nimis P. The pressures and temperatures of formation of diamond based on thermobarometry of chromian diopside inclusions // Can. Miner. — 2002. — **40**, No 3. — P. 871—884.
16. Ohashi H., Osawa T., Sato A. Crystal structure variations of (Na, Ca)(Cr, Mg)Si₂O₆ pyroxenes reflecting synthetic conditions // X-ray study on Si-O bonding / Ed. H. Ohashi. — Tokyo : Maruzen Publ. Serv. Center, 2003. — P. 99—108.
17. Ohashi H., Sato A. Studies on P21/c LiMSi₂O₆ pyroxenes // X-ray study on Si-O bonding / Ed. H. Ohashi. — Tokyo : Maruzen Publ. Serv. Center, 2003. — P. 229—243.
18. Origlieri M.J., Downs R.T., Thompson R.M. et al. High-pressure crystal structure of kosmochlor, NaCrSi₂O₆, and systematics of anisotropic compression in pyroxenes // Amer. Miner. — 2003. — **88**, No 7. — P. 1025—1032.
19. Pommier C.J.S., Redhammer G.J., Denton M.B., Downs R.T. Raman spectroscopic and visible absorption investigation of LiCrSi₂O₆ pyroxene under pressure // Appl. Spectrosc. — 2008. — **62**, No 7. — P. 766—772.

20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. A. — 1976. — **32**, No 5. — P. 751—767.
21. Taran M.N., Koch-Müller M., Feenstra A. Optical spectroscopic study of tetrahedrally coordinated Co^{2+} in natural spinel and staurolite at different temperatures and pressures // Amer. Miner. — 2009. — **94**, No 11—12. — P. 1647—1652.
22. Taran M.N., Langer K. Temperature and pressure dependence of intervalence charge transfer bands in spectra of some Fe- and Fe, Ti-bearing oxygen-based minerals // Neues Jahrb. Mineral. Abh. — 1998. — **172**, No 2/3. — P. 352—346.
23. Taran M.N., Langer K. Electronic absorption spectra of Fe^{2+} ions in oxygen-based rock-forming minerals at temperatures between 297 and 600 K // Phys. and Chem. Miner. — 2001. — **28**, No 3. — P. 199—210.
24. Taran M.N., Langer K. Single-crystal high-pressure electronic absorption spectroscopic study of natural orthopyroxenes // Eur. J. Mineral. — 2003. — **15**, No 4. — P. 689—695.
25. Taran M., Langer K., Koch-Müller M. Pressure dependence of color of natural uvarovite: the barochromic effect // Phys. and Chem. Miner. — 2008. — **35**, No 3. — P. 175—177.
26. Taran M.N., Langer K., Platonov A.N., Indutny V.V. Optical absorption investigation of Cr^{3+} ion-bearing minerals in the temperature range 77—797 K // Ibid. — 1994. — **21**, No 6. — P. 360—372.
27. Taran M.N., Nestola F., Ohashi H. et al. High-pressure optical spectroscopy and X-ray diffraction studies on synthetic cobalt aluminum silicate garnet // Amer. Miner. — 2007. — **92**, No 10. — P. 1616—1623.
28. Taran M.N., Ohashi H., Koch-Müller M. Optical spectroscopic study of synthetic $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ pyroxenes at normal and high pressures // Phys. and Chem. Miner. — 2008. — **35**, No 3. — P. 117—127.
29. Thompson R.M., Downs R.T. The crystal structure of diopside at pressure to 10 GPa // Amer. Miner. — 2008. — **93**, No 1. — P. 177—186.
30. Urusov V.S. A geometric model of deviations from Vegard's rule // J. Solid State Chem. — 1992. — **98**, No 1. — P. 223—236.

Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення
 ім. М.П. Семененка НАН України, Київ
 Хаші ін-т наук про силікати, Токіо, Японія
 Ін-т приклад. геол. наук,
 Техн. ун-т, Берлін, Німеччина

Надійшла 19.11.2009

РЕЗЮМЕ. Изучены поляризованные оптические спектры поглощения, обусловленные электронными dd -переходами ионов Cr^{3+} в природном хромдиопсиде и искусственно выращенных кристаллах космохлора $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и его литиевого аналога — $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ -клинопироксена, а также влияние гидростатического сжатия на поведение разрешенных и запрещенных за спином полос и линий поглощения $^{\text{VI}}\text{Cr}^{3+}$. Оценена величина модуля объемного сжатия структурных CrO_6 -октаэдров и зависимость от давления параметра Рака B , величина которого отображает степень ионности-ковалентности связей Cr—O .

SUMMARY. Comparison of polarized optical absorption spectra of three samples studied, natural Ca-rich diopside and synthetic $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ and $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ clinopyroxenes, evidences as vivid similarities, as noticeable differences. The similarities reflect the fact that in all three cases Cr^{3+} enters the small octahedral $M1$ -site of the clinopyroxene structure. The differences are due to some iron content in the natural sample causing broad intense near infrared bands of electronic spin-allowed dd -transitions of $\text{Fe}^{2+}(M1, M2)$ and intervalence $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ charge-transfer transition, and, for the visible range wherein the spectroscopic features caused by Cr^{3+} predominate, by different symmetry and different local crystal fields strength of Cr^{3+} in the three crystal structures. The positions of the spin-allowed bands of Cr^{3+} , especially of the low energy one caused by the electronic $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{1g}$ transition, are found to be in accordance with mean $M1\text{—O}$ distance in the three pyroxenes. Evaluation of the actual local $\langle\text{Cr—O}\rangle$ distance in the natural diopside studied gives ~ 2.003 Å. From this the relaxation parameter ϵ calculated for $\lim_{\text{Cr}^{3+} \rightarrow 0}$ from the spectra and interatomic $\langle\text{Cr—O}\rangle$ and $\langle\text{Mg—O}\rangle$ distances yields a very high value 0.96, indicating that in case of a such heterovalent substitution the local lattice relaxation around the "guest" ion, Cr^{3+} , much more deviates from the "diffraction" value, $\epsilon = 0$, than at isovalent substitutions like $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$. Under pressure the spin-allowed bands of Cr^{3+} shift to higher energies and decrease in intensity, quite in accordance with the crystal field theoretical expectations, while the spin-forbidden absorption lines remain practically un-shifted, being also undergone a strong weakening. There is no evident dependence of the Racah parameter B of Cr^{3+} reflecting the covalence of the oxygen-chromium bond on pressure: within the uncertainty of determination it may be regarded as practically constant. The values of CrO_6 octahedral modulus, $k_{\text{poly}}^{\text{loc}}$, derived from high-pressure spectra of natural chromium diopside and synthetic $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ kosmochlore are nearly the same, ~ 203 and ~ 196 GPa, respectively, being, however, nearly twice higher than that of MgO_6 octahedron in diopside, 105(4) GPa, obtained by Thompson and Downs (2008). Such a strong stiffening of the structural octahedron, i. e. twice higher value of $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ comparing with that of $k_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{loc}}$, may be caused by simultaneous substitution of Ca^{2+} by larger Na^+ in the neighboring $M2$ sites at so-called jadeite coupled substitution $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Na}^+$. It is also remarkable that the values of CrO_6 octahedral modulus of $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ kosmochlore obtained here are nearly twice larger than that of 90(16) GPa, evaluated by high-pressure X-ray structural refinement by Origlieri et al. (2003). Taking into account that the overall compressibility of the clinopyroxene structure should mainly be due to the compressibility of $M1$ - and $M2$ -sites, our $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ -value, ~ 196 GPa, looks much more consistent with the bulk modulus value, 134(1) GPa.