

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.04.003>

УДК 549.08.53

М.М. Таран¹, Я. Мюллер², А. Фрідріх³, М. Кох-Мюллер²

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: m_taran@hotmail.com

² Гельмгольц-Центр Потсдам, Центр геологічних досліджень
14473, Телеграфенберг, м. Потсдам, Німеччина
E-mail: jmueller@gfz-potsdam.de, mkoch@gfz-potsdam.de

³ Вюрцбургський університет Юліуса Максиміліана, Інститут неорганічної хімії
97074, м. Вюрцбург, Німеччина
E-mail: alexandra.friedrich1@uni-wuerzburg.de

ВИСОКОБАРИЧНИЙ ПЕРЕХІД ІОНІВ Fe²⁺ ІЗ ВИСОКО- НИЗЬКОСПІНОВИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ СТАН У СИДЕРИТІ: ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

Оптичні спектри сидериту в спектральному діапазоні 28 500—10 000 см⁻¹ було виміряно за тиску до ~70 ГПа — діапазон, який включає відносно вузьку зону переходу іонів Fe²⁺ із високоспінового (ВС) в низькоспіновий (НС) електронний стан. За тиску до 44,5 ГПа в спектрах спостерігається широка дублетна смуга поглинання, зумовлена дозволеним за спіном електронним переходом ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в октаедричних іонах Fe²⁺. Окрім того, в спектрі, виміряному за 27,6 ГПа, проявляється серія із восьми слабших за інтенсивністю вузьких заборонених за спіном смуг поглинання Fe²⁺. Останні поступово перекриваються інтенсивним короткохвильовим краєм поглинання, який зі збільшенням тиску швидко зміщується у бік менших енергій. З цієї причини баричну поведінку таких заборонених смуг важко відслідковувати в усьому вивченому діапазоні тисків. Порівняння енергії смуги ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ іонів Fe²⁺ з наявними рентгеноструктурними даними показало, що величина константи С у рівнянні $\Delta = C \cdot R^{-5g}$, де Δ — розщеплення кристалічним полем, а \bar{R} — середня відстань Fe—О у структурному октаедрі, залишається постійною в діапазоні тиску від 10⁻⁴ до 44,5 ГПа. Під час переходу іонів Fe²⁺ із ВС в НС електронний стан за тиску від 44,5 до 47,6 ГПа на тлі інтенсивного короткохвильового краю поглинання в спектрах з'являється нова широка смуга поглинання, віднесена до електронного дозволеного за спіном переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ в октаедричних іонах Fe²⁺ в низькоспіновій конфігурації. За оптичними спектрами ми оцінили модуль октаедричного стискування K_{oct}^{spectr} октаедра FeO₆ у ВС і НС конфігураціях як функцію тиску. У першому випадку, в діапазоні тиску від 10⁻⁴ до 44,4 ГПа, K_{oct}^{spectr} нелінійно зростає від 96 до ~700 ГПа. У процесі переходу в НС стан ця величина знижується до ~240 ГПа, а потім практично лінійно і відносно повільно зростає до 280 ГПа за $P = 65,5$ ГПа — найбільшому значенні тиску, за якого в спектрах поглинання ще можна було розрізнити і оцінити енергію смуги ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ іона Fe²⁺ в НС стані. Цікавим спостереженням є те, що зі збільшенням тиску має місце суттєве зростання інтенсивності як дозволених, так і заборонених за спіном смуг поглинання іонів Fe²⁺ у ВС стані. Ми пояснюємо це тим, що відбувається "запозичування" інтенсивності від УФ смуг поглинання, дозволених правилом Лапорта і зумовлених електронними переходами з переносу заряду типу ліганд—метал.

Ключові слова: карбонати, високий тиск, оптична спектроскопія, спіновий перехід, сидерит.

Вступ. Відповідно до відомих геофізичних і петрологічних моделей, залізо у вигляді іонів Fe²⁺ і, меншою мірою, Fe³⁺, вважають найбільш ймовірним з перехідних металів компонентом кристалічних порід, що складають

верхню мантію, перехідну зону і нижню мантію Землі. І хоча за поширенням залізу в мантії належить лише четверте місце після О, Si і Mg, а це близько 6 ат. % від загальної маси, вплив цього елемента на фізичні властивості мантії є набагато сильнішим, ніж можна було б очікувати. Так, залізо впливає на фугитивність кисню і розчинність водню в мінералах мантії,

© М.М. ТАРАН, Я. МЮЛЛЕР,
А. ФРІДРИХ, М. КОХ-МЮЛЛЕР, 2017

пружність залізовмісних фаз і швидкість поширення сейсмічних хвиль у мантії, теплоперенос, електропровідність, магнетизм та інші геофізичні характеристики. Унаслідок особливостей електронної будови обидва іони, Fe^{2+} і Fe^{3+} , теоретично можуть переходити із високоспінового (ВС) в низькоспіновий (НС) електронний стан в умовах надвисокого тиску нижньої мантії*. Можливість таких переходів було вперше обґрунтовано В.С. Файфом [19]. Вважається, що ВС-НС переходи Fe^{2+} і Fe^{3+} можуть суттєво впливати на структуру Землі та її еволюцію [14]. Це явище може суттєво змінити згадані вище геофізичні характеристики Fe^{2+} - і Fe^{3+} -вмісних мінералів, впливати на кристалічну структуру і розподілення заліза в мінеральних фазах, їхнє часткове плавлення тощо. Зокрема вважають, що зміна спінового стану іонів заліза призводить до зростання щільності мінералів і, як результат, — до зниження швидкості поширення сейсмічних коливань у тій частині нижньої мантії, де залізо переходить у низькоспіновий стан [26]. У результаті таких перетворень можливі істотні зміни радіаційної теплопровідності мантійних порід.

Попри численні експериментальні дослідження і теоретичні розрахунки, через низку протиріч, які мають місце як між самими експериментальними даними, так і між результатами експериментів і теоретичними викладками, ВС-НС переходи на іонах заліза в мінералах є предметом тривалої дискусії. Варто також зазначити, що до останнього часу більшість експериментів з вивчення ВС-НС переходів у штучних перовскіті ($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_3$ і феропериклазі ($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$) — найрозповсюдженіших, як вважають, мінеральних фазах нижньої мантії — були виконані переважно з застосуванням методів синхротронної мессбауерівської та рентгено-емісійної спектроскопії (напр., [9, 10, 28, 37–39, 41, 43, 52] та ін.). Лише в небагатьох роботах [22, 29, 30] для оцінки можливого впливу ВС-НС переходу в Fe^{2+} на радіаційну теплопровідність у нижній мантії був використаний метод оптичної спектроскопії. Їхні результати зокрема показали, що під час ВС-НС переходу в Fe^{2+} радіаційна теплопро-

відність зазначених вище фаз повинна знижуватися, тоді як у роботі [10], навпаки, вважають, що в результаті індукованого тиском "синього" зсуву смуг поглинання в ІЧ-області спектра прозорість феропериклазу і силікатного перовскіту має збільшитися, в результаті чого їхня радіаційна теплопровідність зростатиме.

Фізична сутність спін-спінових перетворень іонів перехідних металів у кристалах. Сутність ВС-НС переходу в мінералах і сполуках, що містять $3d^N$ -іони, полягає у зміні спінової мультиплетності основного електронного рівня під дією тиску. І, оскільки згідно з правилом Гунда (напр., [2, 12]), спінова мультиплетність основного електронного рівня $3d^N$ -іона у вільному стані і в слабких кристалічних полях для даної електронної конфігурації завжди максимальна, зміна основного стану під впливом тиску призводить до пониження його спінової мультиплетності. Це, власне кажучи, і дало назву самому явищу — ВС-НС перехід. На нашу думку, оптична спектроскопія є найбільш прямим і ефективним методом реєстрації та дослідження ВС-НС переходу іонів перехідних металів у кристалічних структурах. Дійсно, ВС-НС перехід за визначенням є суто електронним процесом, який має місце в частково заповненій електронній d -оболонці іона перехідного металу, коли за певного значення сили кристалічного поля Dq відбувається зміна його основного електронного стану. І резонансне оптичне поглинання, яке зумовлює появу смуг і ліній поглинання в оптичних спектрах $3d^N$ -іонів у кристалічних структурах, є результатом електронних переходів між розщепленими кристалічним полем електронними рівнями цих самих $3d$ -електронів. Так, приміром, у випадку досконалої (неспотвореної) октаедричної координації п'ять d -орбіталей центрального іона перехідного металу розщеплюються на два набори — три d_{xy} -, d_{xz} - і d_{yz} -орбіталі, які перетворюються під дією елементів симетрії групи O_h по незвідному представленню t_{2g} , та дві орбіталі d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$, які складають базис незвідного представлення e_g . Енергетичний стан іона Fe^{2+} в кристалічному полі можна представити двома крайніми випадками розташування шести d -електронів на орбіталах t_{2g} і e_g (рис. 1). Так, якщо міжелектронне відштовхування, яке ще визначають як енергію спінового спарювання Π [25], більше за розщеплення кристалічним полем $\Delta = 10Dq$, ($\Pi > \Delta$), тоді, згідно з прави-

* Окрім ВС-НС переходу в літературі це явище називають також спарюванням спінів (*spin-pairing transition*) [42, 45], спіновим кросовером [11, 24], спіновим колапсом [18] і магнітним колапсом [14].

лом Гунда, всі шість електронів розміщуються на п'яти *d*-орбіталях так, щоб їхня сумарна спінова мультиплетність залишалася, як і у випадку вільного іона, максимальною. Це зумовлює парамагнітний високоспіновий основний електронний стан ${}^5T_{2g}(t_{2g}^4 e_g^2)$. В теорії поля лігандів це ще називають випадком слабкого кристалічного поля. В іншому випадку, коли величина розщеплення кристалічним полем Δ є великою, порівняно з Π ($\Delta > \Pi$), усі шість *d*-електронів розміщуються попарно на t_{2g} -орбіталі, приводячи, таким чином до діамагнітного низькоспінового основного стану ${}^1A_{1g}(t_{2g}^6)$, або випадку сильного кристалічного поля (напр., [1, 2]).

У вільному стані $3d^N$ -іона міжелектронне відштовхування *d*-електронів зумовлює появу серії електронних станів (термів), кожний з яких характеризується власною спіновою мультиплетністю $2S + 1$ і своїм орбітальним моментом *L*, і позначається символом ${}^{2S+1}L$, де орбітальне квантове число $L = 0, 1, 3, 4, \dots$ позначається, відповідно, символами *S, P, D, F...* Енергію кожного такого електронного стану можна представити як функцію двох параметрів — так званих параметрів Рака *B* і *C* [1]. Діаграми Танабе — Сугано [2, 3] для тієї чи іншої електронної $3d^N$ -конфігурації дають напівкількісне уявлення про те, як електронні терми вільного $3d^N$ -іона розщеплюються під дією октаедричного кристалічного поля лігандів оточення після його входження в кристалічну структуру.

Поміж іонів перехідних металів лише іони з електронними d^4 -, d^5 -, d^6 - і d^7 -конфігураціями можуть підлягати ВС-НС переходам, коли сила кристалічного поля *Dq* сягає певного "критичного" значення і Δ стає рівним енергії спінового спарювання $\Pi = 2,5 B + 4 C \approx 19 B$ [25].

На діаграмах Танабе — Сугано ефект ВС-НС переходу проявляється у вигляді "перелому" електронних рівнів за певних значень Δ/B , як це показано на прикладі іона Fe²⁺ на рис. 2, коли за значень *Dq*, вищих за "критичне", основний електронний рівень ${}^5T_{2g}(t_{2g}^4 e_g^2)$ змінюється на ${}^1A_{1g}(t_{2g}^6)$. При цьому варто зазначити, що в природних кисневмісних мінералах і їхніх штучних аналогах НС стан іонів перехідних металів за звичайних *PT*-умов до цього часу не встановлений. За звичайного тиску низькоспіновий стан іонів Fe²⁺ знайдений ли-

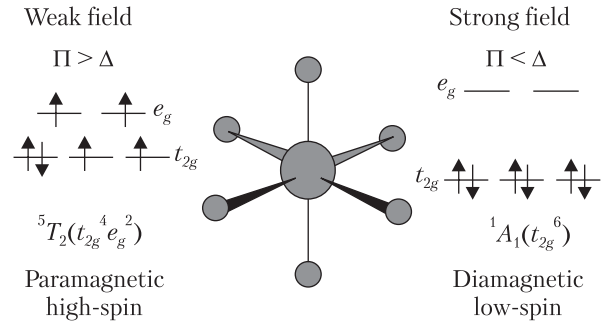


Рис. 1. Електронні конфігурації двох можливих основних електронних станів іона Fe²⁺ в октаедричному комплексі (змінено після [25])

Fig. 1. The electronic configurations of the two possible ground electronic states of Fe²⁺ in an octahedral complex (modified after [25])

ше в деяких штучних металоорганічних сполуках зі складними лігандами навколо Fe²⁺, наприклад, у таких комплексах як [Fe(phen)₃]²⁺ [24] або [Fe(CN)₆]⁴⁻ [25]. У деяких Fe²⁺-вмісних металоорганічних сполуках, наприклад у [Fe(ptz)₆](BF₄)₂, кристалічне поле є близьким до "критичного". В цьому випадку зміна величини Δ за рахунок термічного скорочення між-атомної відстані \bar{R} (див. (1)) за зміни температури від кімнатної до 10 К спричинює ВС-НС перехід і, як наслідок, різку зміну в забарвленні і конфігурації оптичних спектрів поглинання [25].

Згідно з теорією, розщеплення кристалічним полем Δ описується формулою

$$\Delta = \frac{5 \langle r^4 \rangle (Z_L e^2)}{3 \bar{R}^5}, \quad (1)$$

де \bar{R} — усереднене значення міжатомних відстаней $3d^N$ -іон — кисень в координаційному поліедри, $\langle r^4 \rangle$ — середнє квантово-механічне значення радіуса $3d$ -електрона в четвертому ступені, Z_L — ефективний заряд лігандів і *e* — заряд електрона, причому величина в чисельнику — $\langle r^4 \rangle (Z_L e^2)$ — вважається приблизно однаковою для одного й того ж $3d^N$ -іона в усіх кисневих кристалічних матрицях [34]. Гідростатичне стискування, яке зумовлює скорочення міжатомних відстаней \bar{R} , призводить до суттєвого зростання сили кристалічного поля *Dq* іонів перехідних металів у кристалічних матрицях. Тобто, за достатньо високого тиску, сумірних, як вважають, із тиском, очікуваним у нижній мантії, значення Δ для $3d^N$ -іонів з електронними d^4 -, d^5 -, d^6 - і d^7 -конфігураціями

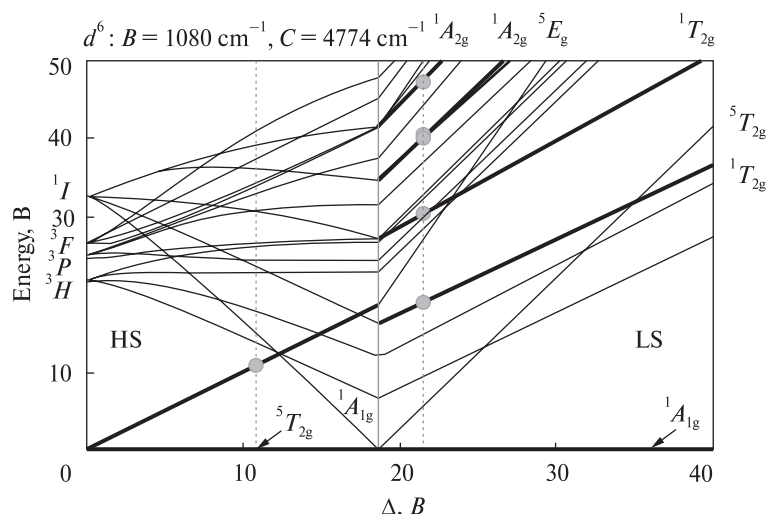


Fig. 2. Tanabe — Sugano diagrams of a transition metal ions with electronic configuration d^6 (e. g. Fe^{2+}) in octahedral crystal field. The discontinuities (indicated by the vertical gray line at the "critical value" of $\Delta/B \approx 19$) show the transition from high- to low-spin electronic state at which the spin multiplicity of the ground electronic states decreases from $S = 5$ to $S = 1$. The ground electronic states and the excited states of the same spin multiplicity are shown by bold lines. The gray vertical dotted line shows possible Δ -values of the HS- and LS-state and the grey circles indicate energies of anticipated spin-allowed absorption bands at both states, HS and LS

Рис. 2. Діаграма Танабе — Сугано іона перехідного металу з електронною конфігурацією d^6 (напр., Fe^{2+}) в октаедричному кристалічному полі. Перелом електронних рівнів (показаний сірою вертикальною лінією за "критичного" значення $\Delta/B \approx 19$), ідентифікує перехід із високо- в низькоспіновий електронний стан, за якого спінова мультиплетність основного електронного стану іона S знижується від 5 до 1. Основні і збуджені стани однакової спінової мультиплетності показано широкими лініями. Сірі вертикальні пунктирні лінії показують можливі значення Δ у ВС і HS станах іона, а сірі кола — очікувані енергії дозволених за спіном смуг поглинання в обох станах, ВС і HS

можуть сягати "критичних" величин, за яких відбуваються ВС-НС переходи. Це повинно призводити до радикальних змін в оптичних спектрах кристалів, що вміщують $3d^N$ -іони. Так, згідно з діаграмою Танабе — Сугано, для Fe^{2+} у ВС стані в октаедричній координації варто очікувати появи лише однієї дозволеної за спіном широкої інтенсивної dd -смуги поглинання в ближній ІЧ-області, зумовленої електронним переходом ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$, тоді як в НС стані у видимій і ближній УФ-області повинна з'явитися серія із п'яти дозволених за спіном смуг поглинання, зумовлених синглет-синглетними переходами ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g} \rightarrow \dots$ (рис. 2). Таким чином, зміни в спектрах поглинання, зумовлені ВС-НС переходами, повинні мати чітко виражений характер і призводити до контрастних змін у забарвленні зразків. Наприклад, у випадку Fe^{3+} ($3d^5$ -конфігурація), ВС-НС перехід має призвести до того, що в оптичному спектрі з'являться декілька дозволених за спіном смуг поглинання, тоді як у ВС стані немає жодної.

Спін-спіновий перехід Fe^{2+} в сидериті. Явище різкої зміни характеру оптичних спектрів іона Fe^{2+} і спричиненому цим забарвленню під дією тиску від 50 до 70 ГПа вперше візуально спостерігали на сидериті $FeCO_3$ [35, 36], який разом з іншими карбонатними фазами системи $CaCO_3 - MgCO_3 - FeCO_3$ зараз розглядається як основне потенційне вмістилище вуглецю в

нижній мантії. Вважається, що іони заліза відіграють фундаментальну роль у поведінці таких мінералів за умов високих тиску і температури [13]. Цей візуальний ефект пояснювали переходом іонів Fe^{2+} з ВС у НС стан, який, за даними рентгенівської дифракції, супроводжувався різким зниженням об'єму елементарної комірки без зміни просторової групи симетрії кристалічної структури [35, 36] у відносно вузькому діапазоні тиску 44—45 ГПа. Пізніше цей ВС-НС перехід іонів Fe^{2+} в сидериті інтенсивно вивчали експериментально (напр., [13, 17, 40, 45, 46, 60]) і теоретично [27, 44]. Зокрема, С.С. Лобановим зі співавт. [45, 46] він був зареєстрований як поява в оптичних спектрах поглинання широкої інтенсивної смуги з максимумом близько 15500 cm^{-1} на тлі інтенсивного короткохвильового краю поглинання за тиску близько 45,5 ГПа. Вона була віднесена до дозволеного за спіном електронного переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ в октаедричному іоні Fe^{2+} в НС конфігурації (рис. 2). Як і очікувалося для дозволених за спіном електронних dd -переходів, зі збільшенням тиску ця смуга зміщувалася у бік вищих енергій, а її інтенсивність суттєво зростала. Це, а також одночасний зсув інтенсивного короткохвильового краю поглинання у бік нижчих енергій, і зумовлювало контрастну зміну забарвлення сидериту в НС стані від зеленого до темно-червоного і, нарешті, до чорного.

Варто відзначити, що згідно з останніми даними [49], ВС-НС перехід у чистому сидериті спостерігається у вузькому діапазоні тиску 44–46 ГПа без будь-якої відчутної залежності від температури. У феромагнетитах (твердих розчинах ряду магнетит–сидерит) за кімнатної температури цей діапазон теж досить вузький, ~45–47 ГПа. Однак підвищення температури і зниження вмісту Fe²⁺ призводять до розширення діапазону тиску ВС-НС переходу за рахунок зміщення його верхньої границі у бік вищих значень *P*.

Мета роботи. Окрім цікавого явища переходу іонів Fe²⁺ із ВС в НС стан, яке спостерігається у високобаричних оптичних спектрах сидериту, експериментальні дані, отримані раніше, залишали практично не вивченим вплив надвисокого тиску на дозволені, а тим більше на заборонені за спіном смуги поглинання іонів ⁶¹Fe²⁺ у ВС стані. Можна знайти не так багато робіт з вивчення баричної поведінки *dd*-смуг поглинання в природних і штучних Fe²⁺-вмісних мінералах за значень тиску, вищих за ~12 ГПа. Окрім згаданих вже публікацій [45, 46] щодо сидериту, варто ще зазначити більш ранні роботи [20–22] і [30, 31] стосовно (Mg, Fe)O-периклазу і (Mg, Fe)SiO₃-силікатного перовскіту, а також роботу [32] щодо рінгвудиту.

З одного боку високобаричні оптико-спектроскопічні дослідження цих мінералів були пов'язані переважно з тією обставиною, що їх розглядають як домінуючі мінеральні фази перехідної зони і нижньої мантії Землі. Тому вивчення впливу тиску на дозволені за спіном смуги поглинання Fe²⁺ в них є важливим з точки зору дослідження радіаційного теплопереносу в мантії. З іншого боку, присутність у спектрах широких інтенсивних смуг переносу заряду типу метал–метал Fe²⁺ → Fe³⁺ та інтенсивного краю поглинання, зумовленого УФ-смугами переносу заряду типу ліганд–метал O²⁻ → Fe²⁺, Fe³⁺, які до того ж зростали за інтенсивністю зі збільшенням тиску, суттєво ускладнювали вивчення баричної поведінки дозволених за спіном *dd*-смуг іона Fe²⁺. Сидерит у цьому відношенні є набагато привабливішим об'єктом для оптико-спектроскопічного дослідження. Перш за все, це — широко поширений мінерал із високим вмістом Fe²⁺, доступний у вигляді крупних, добре сформованих кристалів з обмеженим вмістом інших іонів перехідних металів включно з Fe³⁺. Окрім

того, він — безбарвний і досконало прозорий у тонких полірованих пластинках товщиною близько 10 μm, що важливо для оптико-спектроскопічного вивчення за надвисокого тиску у камерах з алмазними ковадлами. Зазначимо, що за звичайних умов Дж. Росман [54] в поляризованому спектрі природного сидериту товщиною близько 1 мм спостерігав широку інтенсивну дублетну смугу поглинання в ближній ІЧ-області 1000–1300 нм (10000–7700 см⁻¹), яка, поза усяким сумнівом, зумовлена дозволеним за спіном електронним переходом ⁵T_{2g} → ⁵E_g в іонах ⁶¹Fe²⁺. Окрім неї у видимій області спектра проявлялася серія слабших вузьких смуг і ліній поглинання, накладених на короткохвильовий край поглинання, і зумовлених забороненими за спіном електронними переходами ⁶¹Fe²⁺. І, що важливо, в спектрі сидериту у видимій області повністю відсутня смуга переносу заряду Fe²⁺ → Fe³⁺, яка в інших мінералах (див. вище) суттєво утруднює вивчення баричної поведінки смуг кристалічного поля Fe²⁺. Проте, досить низька інтенсивність дозволеної за спіном смуги поглинання Fe²⁺ в тонких (~10 μm) зразках, необхідних для оптико-спектроскопічного вивчення за високого тиску, і особливо вкрай небажане і практично неконтрольоване явище інтерференції світла на тонких щилинах між поверхнями зразка і алмазними ковадлами, яке часто проявляється в таких експериментах, суттєво обмежують вивчення поведінки смуг кристалічного поля в сидериті під дією тиску [45, 46]. Через це вплив останнього на енергію, інтенсивність і розщеплення смуг поглинання 3d^N-іонів у кристалах залишається цікавим, але практично не вивченим аспектом фізики надвисоких тисків твердого тіла взагалі, і мінералів зокрема. Так, наприклад, вплив тиску на розщеплення кристалічним полем Δ = 10Dq можна представити виразом

$$\Delta = \Delta_0 \left(1 + \left(\frac{m}{n} \right) \frac{P}{K_0} - \frac{1}{2} \left(\frac{m}{n} \right) \left(K' - \frac{5}{3} \right) \left(\frac{P}{K_0} \right)^2 \right), \quad (2)$$

модифікованим із рівняння (12) в роботі [55], де K₀ — ізотермічний модуль стиснення елементарної комірки за атмосферного тиску, K' — перша похідна від K по P, а локальна структурна релаксація навколо іона перехідного металу врахована параметром $\frac{m}{n}$. Зрозуміло, що за достатньо низького тиску, залежність Δ від P повинна наближатися до ліній-

ної, що для тиску до 10–12 ГПа в цілому підтверджено багатьма експериментальними даними, в тому числі і у роботі [55]. Однак питання, наскільки залежність (2) є дійсно правомірною, визначається тим, як вона виконується в області надвисокого тиску, коли внесок другого, нелінійного члена у правій частині рівняння стає значущим. Вивчення поведінки дозволених за спіном смуг поглинання іона Fe^{2+} в сидериті за тиску до 44,5 ГПа (до переходу із ВС у НС стан) і було одним із завдань цього дослідження.

Із оптичних спектрів, виміряних за різних значень тиску, можна оцінити і таку величину, як модуль об'ємного стискування координаційних поліедрів $3d^N$ -іонів у кристалічних матрицях [33]. У цьому відношенні оптико-спектроскопічне вивчення сидериту за надвисокого тиску, поведінка цієї характеристики під час зміни спінового стану, а також до і після нього, зіставлення з наявними рентгеноструктурними дослідженнями і теоретичними розрахунками представляє значний інтерес і також є метою даної роботи.

Цікаво також було дослідити на прикладі сидериту те, як впливає гідростатичне стиснення кристалічної структури на згадане вище розщеплення дозволених за спіном смуг поглинання Fe^{2+} . Наявні рентгеноструктурні дані дають змогу припустити, що це явище зумовлене не статичним спотворенням координаційного октаедра іона Fe^{2+} , а ефектом Яна — Теллера. Наскільки нам відомо, вплив тиску на проявлення такого ефекту в оптичних спектрах $3d^N$ -іонів у кристалічних матрицях є мало вивченим, причому лише за відносно невисокого тиску [5, 6].

Зважаючи на викладене вище, ми виконали додаткове вивчення оптичних спектрів сидериту в широкому спектральному діапазоні від $\sim 28\,500$ до $5\,000\text{ см}^{-1}$ за тиску до ~ 70 ГПа (700 кбар).

Умови експерименту. Для високобаричних оптико-спектроскопічних вимірювань був використаний природний сидерит складу $(\text{Fe}_{0,91}, \text{Mn}_{0,09})\text{CO}_3$ (зр. 5420-2) із колекції Мінералогічного музею Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України. Із нього були виготовлені зразки у вигляді полірованих з обох боків плоскопаралельних пластинок товщиною $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ в площині спайності {1011}. Для генерації надвисокого тиску використано два пристрої високого тиску

DAC-1 і *DAC-2* (*diamond anvil cell*) з алмазними ковадлами, виготовлених із безазотних алмазів типу Па, досконало прозорих у спектральному діапазоні, що вивчався. Перший експеримент, *DAC-1*, було проведено за тиску до 44,5 ГПа з використанням в якості гідростатичної рідини зрідженого аргону. Другий, *DAC-2*, — за тиску до 71 ГПа, з використанням зрідженого неону. Розміри вивчених зразків у обох випадках були близько $20 \times 20\text{ }\mu\text{m}^2$.

Величину тиску оцінювали згідно з калібруванням [47], за зміщенням R_1 -лінії фотолюмінесценції хрому мікроскопічного зерна штучного рубіну, який поміщали в камеру високого тиску разом із досліджуванним зразком сидериту.

Спектри поглинання вимірювали за кімнатної температури за тиску до 71,2 ГПа (712 кбар) за допомогою автоматизованого мікроспектрофотометра, сконструйованого на базі оптичного монохроматора *SpectraPro-275* з трьома змінними дифракційними ґратками 1200, 600 і 300 штрих/мм, суттєво модернізованого поляризаційного мікроскопа МИН-8 і персонального комп'ютера. Конструкцію приладу і процес вимірювання спектрів за однопроменевою схемою детальніше описано, наприклад, в роботі [61].

Результати. Отримані оптичні спектри поглинання сидериту за тиску від 10^{-4} до 65,6 ГПа наведено на рис. 3. Як видно, за атмосферного тиску 10^{-4} ГПа у спектрі проявляються лише короткохвильовий край поглинання з енергією близько $28\,000\text{ см}^{-1}$ і в хорошому узгодженні з даними [54]; широка дублетна смуга поглинання у ближній ІЧ-області від $\sim 10\,000$ до $\sim 7\,500\text{ см}^{-1}$, позначена на рисунку як смуги ν_1 і ν_2 . Розкладення на гауссіани дає значення енергії цих двох компонент — $9\,402$ і $7\,724\text{ см}^{-1}$, відповідно, середнє — $8\,563\text{ см}^{-1}$ (табл. 1). Останнє суттєво, майже на $2\,000\text{ см}^{-1}$, відрізняється від $10\,325\text{ см}^{-1}$, отриманого в роботі [45]. Оскільки за кімнатного тиску край поглинання і дозволених за спіном смуги ν_1 і ν_2 знаходяться далеко за межами видимого діапазону, за товщини $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$, зразок виглядав абсолютно безколірним. Зазначимо також, що окрім краю поглинання і дублетної смуги ν_1 і ν_2 заборонені за спіном смуги за такої товщини зразка в спектрі взагалі ніяк не проявляються.

Зі збільшенням тиску край поглинання зміщується у бік нижчих енергій, тоді як дозволених за спіном смуги ν_1 і ν_2 зміщуються у проти-

лежному напрямку, суттєво підсилюючись за інтенсивністю (рис. 3; табл. 1). Окрім того, у видимому діапазоні проявляється серія із восьми відносно слабких вузьких смуг поглинання, позначених на рис. 3 стрілками. Поза усяким сумнівом, вони зумовлені забороненими за спіном електронними переходами із основного рівня ⁵T_{2g} на збуджені рівні, що виникають у результаті розщеплення кристалічним полем електронних ³H-, ³P- і ³F-термів іона ⁶Fe²⁺ (рис. 2). Так само, як і дозволені за спіном смуги, за збільшення тиску заборонені смуги значно підсилюються за інтенсивністю, але на відміну від перших, злегка зміщуються у бік не вищих, а нижчих енергій. При цьому кількість таких смуг, які можна спостерігати в спектрах, різко зменшується через те, що вони поступово перекриваються інтенсивним краєм короткохвильового поглинання, який швидко зміщується у видиму область.

Оскільки і край поглинання, і дозволені за спіном смуги іона ⁶Fe²⁺, інтенсивність яких зростає, поступово зміщуються з обох боків, УФ і ІЧ, відповідно, у видиму область, зразок поступово забарвлюється в невиразні сіруваті кольори, інтенсивність яких зростає зі зростанням тиску. За тиску 42,1 ГПа і, тим більше, 44,5 ГПа, забарвлення набуває злегка синюватого відтінку.

Як видно із рис. 3, ситуація кардинально змінюється в діапазоні тиску 44,5–47,6 ГПа, таким чином підтверджуючи явище переходу іонів Fe²⁺ в НС стан [35, 36, 45, 46]. У спектрі, виміряному за 47,6 ГПа, з'являється накладена на край поглинання широка інтенсивна смуга з максимумом близько 15600 см⁻¹, віднесена в роботі [45] до дозволеного за спіном електронного переходу ¹A_{1g} → ¹T_{1g} в октаедричних іонах Fe²⁺ в НС конфігурації. Схоже на те, що ця смуга має дублетну структуру, оскільки в ній

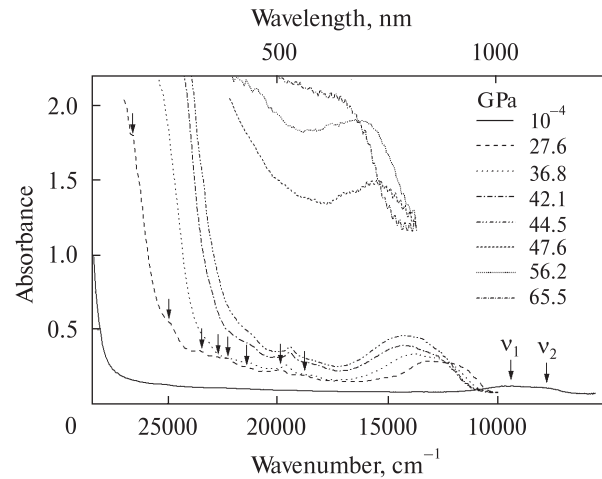


Рис. 3. Оптичні спектри полірованої пластинки сидериту товщиною близько 10 μm за різних значень тиску. Стрілками показані дозволені і заборонені за спіном смуги поглинання Fe²⁺ за тиску 27,6 ГПа

Fig. 3. Optical absorption spectra of a polished siderite plate with a thickness of about 10 μm at different pressures. The arrows indicate the spin-allowed and spin-forbidden absorption bands of ⁶Fe²⁺ at pressure 27.6 GPa

проявляється ще і слабо виражений перегин близько 16800 см⁻¹. Зразок при цьому набуває темно-зеленого забарвлення.

З подальшим підвищенням тиску до 56,2 ГПа, край поглинання знов зміщується у бік нижчих енергій, тоді як максимум дозволеної за спіном смуги ¹A_{1g} → ¹T_{1g} іонів Fe²⁺ зміщується у високоенергетичну область до ~16400 см⁻¹, порівняно з 15600 см⁻¹ за 47,6 ГПа. Тепер дозволена за спіном смуга проявляється лише як широкий перегин, накладений на край поглинання. Колір зразка змінюється при цьому на темно-червоний. За наступного значення тиску, 65,5 ГПа, червоне забарвлення стає ще густішим, майже чорним. Дозволена за спіном смуга іонів Fe²⁺ проявляється на тлі краю

Таблиця 1. Параметри двох дозволених за спіном смуг іона Fe²⁺ ν₁ і ν₂ у спектрах сидериту, отримані шляхом розкладення на компоненти, за різних значень тиску

Table 1. Parameters of two spin-allowed bands of Fe²⁺ ν₁ and ν₂ in the spectrums of siderite, derived by the curve-fitting procedure, at different pressures

| Тиск, ГПа | Енергія, см ⁻¹ | | | | Лінійне поглинання | |
|------------------|---------------------------|----------------|--|------------------------------------|--------------------|----------------|
| | ν ₁ | ν ₂ | (ν ₁ + ν ₂)/2 ≈ Δ | (ν ₁ - ν ₂) | I ₁ | I ₂ |
| 10 ⁻⁴ | 9402 | 7724 | 8563 | 1678 | 0,046 | 0,020 |
| 27,6 | 13050 | 11590 | 12320 | 1460 | 0,180 | 0,061 |
| 36,8 | 13792 | 12064 | 12928 | 1728 | 0,218 | 0,080 |
| 42,1 | 14204 | 12463 | 13334 | 1741 | 0,242 | 0,086 |
| 44,5 | 14263 | 12601 | 13432 | 1662 | 0,289 | 0,093 |

поглинання лише як широкий розмитий перегин із центром близько $17\,500\text{ см}^{-1}$. Зазначимо, що отримані за різних значень тиску значення енергії дозволеної за спіном смуги поглинання Fe^{2+} в НС стані (табл. 1) є близькими до тих, що були визначені в роботі [45]. За найвишого значення тиску, $71,2\text{ ГПа}$, зразок набуває чорного кольору і стає повністю непрозорим в усьому видимому діапазоні до $\sim 14\,000\text{ см}^{-1}$. Зазначимо також, що спектри в діапазоні тиску вище $44,5\text{ ГПа}$, тобто за НС стану іонів Fe^{2+} , були отримані в значно вужчому спектральному діапазоні (до $\sim 13\,700\text{ см}^{-1}$), порівняно зі спектрами Fe^{2+} у ВС стані (рис. 3). Це зумовлено як дещо меншим розміром зразка, використаного в експерименті DAC-2 і сильним зростанням поглинання, зумовленим ВС-НС переходом іонів Fe^{2+} , так і інтерференцією світла, яка мала місце в даному експерименті й проявляється як достатньо високий шум в спектрах, поміряних за тиску $47,6$, $56,2$ і, особливо, $65,5\text{ ГПа}$ (рис. 3). За таких умов електронний фотопомножувач, використаний у ближній ІЧ-області від $13\,700$ до $10\,000\text{ см}^{-1}$, є недостатньо чутливим аби за такого малого за розмірами зразка із таким сильним світлопоглинанням на ньому можна було отримати скільки-небудь надійні спектроскопічні дані.

Обговорення результатів. Енергія дозволених за спіном смуг поглинання і модуль об'ємного стиснення Fe^{2+}O_6 -октаедра. Як зазначено вище, широка дублетна смуга в ближній ІЧ-області спектра Fe^{2+} у ВС конфігурації в сидериті (рис. 3) зумовлена електронним dd -переходом ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ іона Fe^{2+} в октаедричній координації. Розщеплення переходу на два компонента ν_1 і ν_2 може бути спричинене динамічним ефектом Яна — Теллера: як відомо із рентгеноструктурних досліджень, FeO_6 -октаедри в структурі сидериту тригонально видовжені вздовж осі кристала c [16, 36], однак, згідно з теорією (напр., [3]), електронний рівень 5E_g не розщеплюється в кристалічних полях тригональної симетрії і, отже, тригональне спотворення октаедричних позицій іонів Fe^{2+} в сидериті навряд чи може бути причиною дублетної природи відповідної смуги поглинання. Наприклад, подібна ситуація має місце в залізовмісних берилах і бацитях, де іони Fe^{2+} займають тригонально спотворені октаедричні позиції з точковою симетрією D_3 (напр., [12]) й заміщують там іони алюмінію або скандію. В оптичних спектрах берилу елек-

тронні дозволені за спіном переходи ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ іонів $\text{Fe}_{\text{Al}}^{2+}$ проявляються у вигляді широкої $E\parallel c$ -поляризованої дублетної смуги поглинання з максимумами за $\sim 12\,100$ і $\sim 10\,500\text{ см}^{-1}$ [4, 23, 62]. В бациті такі смуги зміщені у бік менших енергій, $10\,510$ і $9\,000\text{ см}^{-1}$, через довші октаедричні відстані метал—кисень порівняно з берилом [57]. В обох мінералах розщеплення пов'язують із динамічним ефектом Яна — Теллера. Більш високоенергетичне спектральне положення таких смуг у берилі і бациті, порівняно із ν_1 - і ν_2 -смугами в сидериті, зумовлене коротшими міжатомними відстанями Al—O і Sc—O в перших, порівняно з Fe—O в останньому: $1,904\text{ \AA}$ [48], $2,080\text{ \AA}$ [8] і $2,144\text{ \AA}$ [16] відповідно.

Індукований тиском зсув дозволених за спіном смуг іонів Fe^{2+} у сидериті в обох спінових станах, ВС і НС, у бік вищих енергій (рис. 3) є очікуваним з позиції теорії кристалічного поля, згідно з якою розщеплення кристалічним полем Δ є функцією середньої відстані Fe—O в FeO_6 октаедрі (див. (1)). Енергії двох розщеплених компонент дозволеної за спіном смуги, ν_1 і ν_2 отримані шляхом розкладання спектрів на складові гауссіани, показані на рис. 4 як функції тиску.

Одним із важливих питань теорії кристалічного поля і оптичної спектроскопії кристалів, що містять іони перехідних металів, є те, чи дійсно чисельник у (1) для одного і того $3d^N$ -іона в різних кристалічних матрицях можна вважати постійною величиною. Щодо цього в літературі можна побачити досить суперечливі дані. І тут, на наш погляд, дуже важливим є порівняння результатів оптико-спектроскопічного і рентгеноструктурного вивчення кристалів, що містять $3d^N$ -іони, за різного тиску, оскільки вони являють собою найбільш "чистий" експеримент, де можна прослідкувати залежність Δ лише від одного параметра — \bar{R} . Наші спектроскопічні дані в поєднанні з недавніми результатами високобаричного вивчення структури сидериту [36] дають унікальну можливість оцінити стабільність чисельника в рівнянні (1) за тиску до $44,5\text{ ГПа}$, тобто аж до переходу Fe^{2+} в НС стан. Важливим є і те, що в цьому випадку ефекти локальної структурної релаксації [63] зведені до мінімуму, оскільки іон Fe^{2+} в сидериті є іоном-хазіяном. Так, якщо зіставити величини розщеплення кристалічного поля Δ в табл. 1 зі значеннями $\bar{R} = \text{Fe—O}$, де Fe—O — середня відстань у

Таблиця 2. Міжатомна відстань \bar{R} , розщеплення кристалічним полем Δ , константа C (див. (1)) і відхилення значення C від середнього (\bar{C}) за різних значень тиску

Table 2. The values of interatomic distance \bar{R} , the crystal-field splitting Δ , constant C (eq. (1)) and the relative deviation from average, \bar{C} , at different pressures

| Тиск, ГПа | \bar{R} , Å* | Δ , см ⁻¹ | $C = \Delta \cdot \bar{R}^5$, см ⁻¹ · нм ⁵ | C/C , %** |
|------------------|----------------|-----------------------------|---|-------------|
| 10 ⁻⁴ | 2,145 | 8 563 | 388 832 | 96,6 |
| 27,6 | 2,019 | 12 320 | 413 326 | 102,7 |
| 36,8 | 1,991 | 12 928 | 404 471 | 100,5 |
| 42,1 | 1,978 | 13 334 | 403 731 | 100,3 |
| 44,5 | 1,973 | 13 432 | 401 584 | 99,6 |

П р и м і т к а. * Визначено із регресії $\bar{R} = 2,145 - 0,0057 \cdot P + 0,00004 \cdot P^2$, побудованої за даними [36]; ** середнє значення $C = \Sigma C/5 = 402\,389$.

Н о т е. * It is determined from regression $\bar{R} = 2.145 - 0.0057 \cdot P + 0.00004 \cdot P^2$, built from data [36]; ** mean value $C = \Sigma C/5 = 402\,389$.

FeO₆-октаедри, оцінена зі структурних даних [36], то можна вирахувати значення константи C в рівнянні (1), якщо останнє виразити як $C = \Delta \cdot \bar{R}^5$ (табл. 2).

Як видно, C є досить сталою величиною в широкому діапазоні значень тиску, аж до ВС-НС переходу Fe²⁺: відносне відхилення від середнього значення \bar{C} складає не більш 4%. Цей результат свідчить, що під час інтерпретації результатів оптико-спектроскопічних експериментів за високих тиску чисельник в рівнянні (1) для одного і того ж $3d^N$ -іона може вважатися константою, що є важливим для отримання міжатомних відстаней із таких оптико-спектроскопічних даних.

Важливим спостереженням є і те, що на відміну від вже наявних результатів з дослідження оптичних спектрів $3d^N$ -іона у мінералах за значно нижчих тисків, до ~12 ГПа, $v_1(P)$ - і $v_2(P)$ -залежності на рис. 4 суттєво відхиляються від прямолінійних*. Те ж саме є справедливим і для середнього значення $(v_1 + v_2)/2$ як функції тиску (табл. 1; рис. 5, частина ВС), яке, згідно з теорією (якщо знехтувати розщепленням

* Досить помітні відхилення величини розщеплення кристалічним полем як функції тиску від лінійності за тиску до 10 ГПа були зафіксовані, наприклад, у роботі [15] в периклазі з домішками іонів Ti³⁺, Cr³⁺, Ni²⁺ і Co²⁺ (див. також [12, Fig. 9.4]).

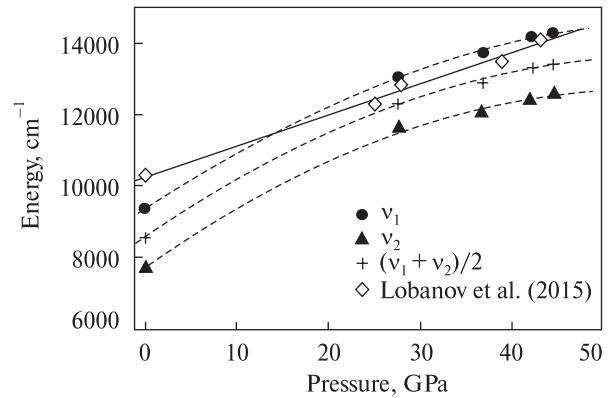


Рис. 4. Енергії v_1 і v_2 максимумів двох компонент розщеплення дозволеної за спіном смуги поглинання іонів ⁶¹Fe²⁺ у ВС стані в спектрах сидериту, отримані шляхом розкладення на гаусіани, як функції тиску. Для порівняння показані результати [45], апроксимовані лінійною функцією v (см⁻¹) = 10291 + 86P (суцільна лінія)

Fig. 4. Energies v_1 and v_2 of maxima of two Gaussian components of the spin-allowed absorption band of ⁶¹Fe²⁺ in the HS state, derived by the curve-fitting procedure (black symbols), and their mean values as functions of pressure. For comparison the HS-data of [45] are shown by the empty symbols and their approximation, the linear function v (cm⁻¹) = 10291 + 86P, by the solid line

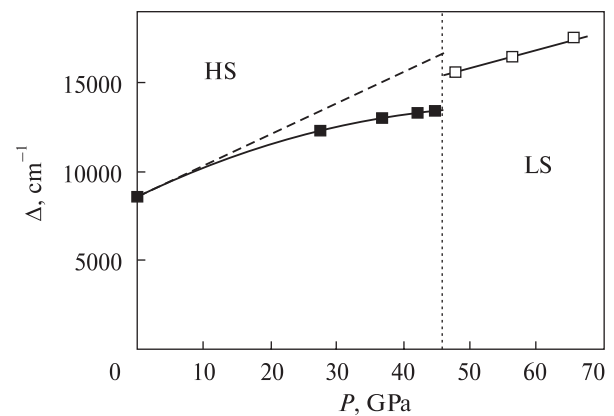


Рис. 5. Енергія дозволених за спіном електронних переходів ⁵T_{2g} → ⁵E_g (чорні квадрати, ВС стан, середнє значення Δ , табл. 1) і ¹A_{1g} → ¹T_{1g} (світлі квадрати, НС стан, за візуальною оцінкою максимуму) іона ⁶¹Fe²⁺, відповідно, як функція тиску в сидериті. Чорна лінія у ВС частині — графік $\Delta = f(P)$ (див. (2)), пунктирна пряма — $\Delta = f(P)$, де враховано лише лінійну частину рівняння (2)

Fig. 5. Energy of the spin allowed ⁵T_{2g} → ⁵E_g (black quadrants, HS-state, averaged Δ -values, Table 1) and ¹A_{1g} → ¹T_{1g} transition (open quadrants, LS-state, visually evaluated maxima of the band) of ⁶¹Fe²⁺, respectively, as function of pressure in siderite. The solid black line in the HS-part is the plot $\Delta = f(P)$ (see the ex. (2)), the dashed black line is the plot $\Delta = f(P)$, wherein only the linear part of the ex. (2) is taken

основного електронного рівня ${}^5T_{2g}$ іона ${}^{61}\text{Fe}^{2+}$ тригональним кристалічним полем), є рівним величині розщеплення кристалічним полем Δ . Отримані значення Δ добре описуються залежністю (2), де значення $K_0 = 117,1$ ГПа було взято із роботи [36] *.

Зрозуміло, що (2) лише якісно описує залежність Δ від тиску. Особливо це стосується величини параметра $\frac{m}{n}$: оскільки, як зазначено вище, ми не очікуємо появи навколо нього скільки-небудь значної структурної релаксації, то $\frac{m}{n}$ розглядається в даному випадку лише як параметр налаштування. Експериментальні значення Δ в табл. 1 добре (коефіцієнт кореляції $R^2 = 0,9995$) описуються залежністю (2) за величин $\Delta_0 = 8566,7 \text{ см}^{-1}$, $\frac{m}{n} = \frac{7,22}{3}$ (теоретичне значення $\frac{5}{3}$) і $K' = 3,67$ (рис. 5, ВС частина), що в цілому підтверджує її правомірність.

Сильний ($\sim 2200 \text{ см}^{-1}$) розрив (стрибок) енергії дозволеної за спіном смуги поглинання іона Fe^{2+} в інтервалі тиску 44,5–47,6 ГПа (рис. 5) однозначно свідчить про зміну електронного стану іона Fe^{2+} і про те, що смуги до і після цього розриву зумовлені різними електронними переходами, а саме переходом ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ і, найімовірніше, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ іона Fe^{2+} у ВС і НС стані, відповідно. Варто зазначити, що схожий, але значно слабший за енергією стрибок (від 270 до 600 см^{-1}) в $\nu = f(P)$ залежності для дозволених за спіном смуг поглинання іонів Fe^{2+} було зафіксовано, хоча і за значно меншого тиску, в спектрах штучного кліноферосиліту [53]. У цьому випадку це пояснювалося структурним фазовим переходом зі зміною симетрії від $P2/c$ до $C2/c$ за збільшення щільності приблизно на 3 %. Однак у випадку з сидеритом не встановлено жодних ознак подібного фазового переходу [35], хоча електронний ВС-НС перехід Fe^{2+} також супроводжується скороченням міжатомних відстаней на ~ 4 % і зростанням щільності мінералу на 10 %.

Цікавим спостереженням, яке вимагає пояснення, є те, що нова смуга Fe^{2+} в НС стані, приписана електронному переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$,

* В інших роботах з рентгеноструктурного дослідження сидериту за високого значення тиску K_0 було оцінено як 120(3), 117(1) і 114 ГПа (див. [50] і відповідні посилання в ній).

за тиску в 47,6 ГПа, має значно вищу енергію, ніж смуга переходу ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ іона Fe^{2+} в НС стані за $P = 44,5$ ГПа (рис. 3, 5). Адже, відповідно до діаграми Танабе — Сугано, для електронної d^6 -конфігурації (рис. 2), має бути навпаки. Пунктирна лінія на рис. 5 схематично показує лінійну залежність енергії високоспінових смуг поглинання від тиску, як це виведено із лінійної частини (2). Очевидно, що у випадку такої лінійної залежності Δ від P ситуація, як це видно на рис. 5 (ВС частина), була б саме такою, як і очікується із діаграми Танабе — Сугано. Таким чином, саме відхилення залежності $\nu = f(P)$ від лінійності для дозволених за спіном смуг ν_1 і ν_2 іонів Fe^{2+} у ВС конфігурації може слугувати поясненням розбіжності, про яку йде мова. Зазначимо, що в роботі [45] цей ефект пояснюється різкою зміною довжини зв'язку $\text{Fe}-\text{O}$ під час ВС-НС переходу, що зумовлює стрибкоподібне зростання розщеплення кристалічним полем Δ іона Fe^{2+} в НС стані.

Енергія дозволеної за спіном смуги ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ іонів Fe^{2+} в НС стані показує лінійну залежність від тиску (рис. 5). У разі ВС-НС переходу має місце і сильний "червоний" зсув короткохвильового краю поглинання (рис. 3). Обидва спостереження узгоджуються з результатами роботи [45].

Якщо скористатися виразом, виведеним із (1) (напр., [33]), для октаедричного об'ємного модуля** стиснення FeO_6 -октаедра:

$$K_{oct}^{spectr} = \frac{\Delta P}{3 \cdot (1 - \sqrt[5]{\Delta_0 / \Delta P})},$$

можна оцінити його середнє значення у ВС стані для діапазону тиску 0–27,6 ГПа як 131 (6) ГПа, а в діапазоні 27,6–44,5 ГПа, як 329 (28) ГПа, і порівняти з величиною для НС стану для діапазону 47,6–65,5 ГПа — ~ 263 (17) ГПа. Зростання усередненого значення K_{oct}^{spectr} до 329 (28) ГПа у ВС стані і раптове зниження цієї величини після електронного ВС-НС переходу до ~ 263 (17) ГПа вказує, що у ВС стані твердість FeO_6 -октаедра в структурі сидериту зі збільшенням тиску поступово зростає, а потім різко падає під час переходу із високо- в низькоспіновий стан. У цій частині наш висновок узгоджується з результатами рентгенівської

** Фізична сутність об'ємного модуля стиснення — це тиск, за якого об'єм координаційного поліедра (або елементарної комірки для кристалічної речовини в цілому) зменшується вдвічі.

дифракції [36] і теоретичними розрахунками [27, 44].

Із виразу для октаедричного модуля стиснення FeO₆-октаедра [33]

$$K_{poly} = \frac{\bar{R}_0 \cdot \Delta P}{3 \cdot \Delta \bar{R}}, \quad (3)$$

де, як і в (1), \bar{R} — середнє значення міжатомних відстаней Fe—O в координаційному поліедри, якщо представити його у вигляді диференційного рівняння $K = \frac{\bar{R}_0}{3} \cdot \frac{dP}{dR}$, то беручи до уваги (2) і встановлені величини Δ_0 , $\frac{m}{n}$ і K' , а також вважаючи чисельник у (1) константою (C) (див. вище), можна вивести вираз для K_{oct}^{spectr} як функції тиску P для Fe²⁺ у ВС стані:

$$K_{oct}^{spectr} = \frac{5}{3} \cdot \frac{R_0}{\sqrt[3]{C}} K_0 \left(\frac{n}{m}\right) \times \frac{\left(1 + \left(\frac{m}{n}\right) \frac{P}{K_0} - \frac{1}{2} \left(\frac{m}{n}\right) \left(K' - \frac{5}{3}\right) \left(\frac{P}{K_0}\right)^2\right)^{\frac{6}{5}}}{1 - \left(K' - \frac{5}{3}\right) \frac{P}{K_0}}$$

Множник $C_1 = \frac{5}{3} \cdot \frac{R_0}{\sqrt[3]{C}} K_0 \left(\frac{n}{m}\right)$ можна використати як параметр нормування так, щоб за $P = 10^{-4}$ ГПа значення K_{oct}^{spectr} було рівним 96 ГПа — величині октаедричного модуля FeO₆-октаедра за атмосферного тиску, визначеному методом рентгенівської дифракції [36]. Тоді графік залежності K_{oct}^{spectr} набуває вигляд, показаний на рис. 6, частина ВС.

Таким чином можна вивести залежність K_{oct}^{spectr} як функції P і для низькоспінової частини на рис. 6, НС:

$$K_{oct}^{spectr} = C_2 (1 + 0,01 \cdot P)^{\frac{6}{5}}$$

У цьому випадку константу C_2 було оцінено із середнього значення $K_{oct}^{spectr} = 263$ ГПа для діапазону тиску 47,6—65,5 ГПа (див. вище).

Як видно із рис. 6, для Fe²⁺ у ВС стані величина K_{oct}^{spectr} нелінійно залежить від P і швидко збільшується від 97 ГПа за атмосферного тиску ($P = 10^{-4}$ ГПа) до ~700 ГПа за тиску в 44,5 ГПа. Зокрема видно, що жорсткість структурного FeO₆-октаедра особливо стрімко зростає у разі наближення розщеплення кристалічним по-

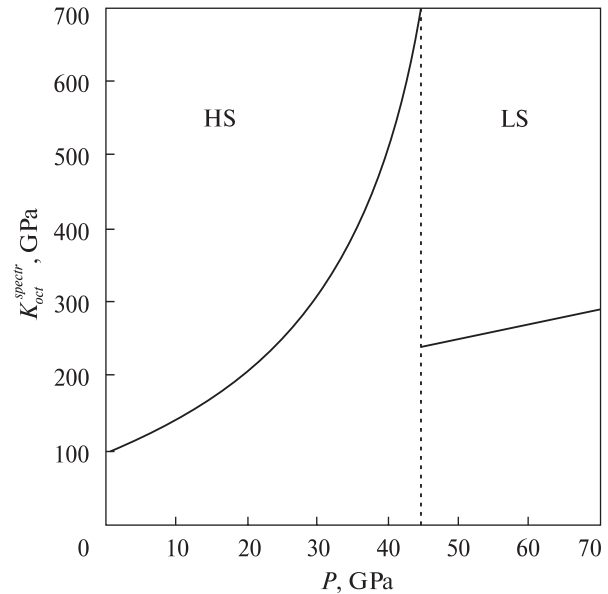


Рис. 6. Величина октаедричного об'ємного модуля стиснення FeO₆-октаедра, K_{oct}^{spectr} , як функція тиску у ВС і НС станах іона Fe²⁺

Fig. 6. The value of octahedral volume of modulus FeO₆-octahedron, K_{oct}^{spectr} , as function of pressure in the high-spin (HS) and low-spin (LS) state of Fe²⁺

лем Δ до "критичного" значення, тобто до ВС-НС переходу, а під час самого переходу різко падає до $K_{oct}^{spectr} \cong 240$ ГПа, а потім практично лінійно і відносно повільно зростає до 280 ГПа за $P = 65,5$ ГПа — найбільшому значенні тиску, за яким в спектрах поглинання ще можна було розрізнити і оцінити енергію смуги ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ іона Fe²⁺ в НС стані. Найімовірніше таке різке зменшення величини K_{oct}^{spectr} FeO₆-октаедра в результаті ВС-НС переходу Fe²⁺ пов'язане з суттєвим зменшенням розміру іона Fe²⁺. Розмір іона (іонний радіус), залежить від структури електронної оболонки іона в основному стані і, оскільки останній під час ВС-НС переходу Fe²⁺ в сидериті змінюється (із ${}^5T_{2g}$ на ${}^1A_{1g}$), таке припущення виглядає цілком резонним. Однак, натеper нам не відомі теоретичні розрахунки, які б це однозначно підтверджували. Проте, результати роботи [27, рис. 3, d], де автори візуалізували електронну щільність на іоні Fe²⁺ у ВС і проміжному спіновому стані у феромагнетиті складу (Mg_{0,875}, Fe_{0,125})CO₃, дають підстави міркувати, що так воно може і бути. Згідно з даними [36], структура сидериту реагує на ВС-НС перехід Fe²⁺ зменшенням об'єму FeO₆-октаедра на 10 %. Незважаючи на таке ущільнення, як свідчать наші результати, після ВС-НС переходу октаедр

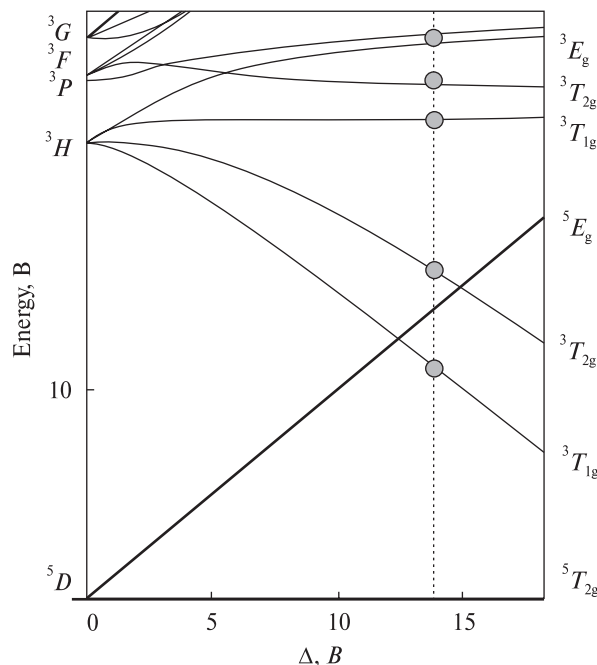


Рис. 7. Діаграма Танабе — Сугано для електронної конфігурації $d^6(oct)$, розраховані за допомогою програми <http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/Tanabe-Sugano/TSpread.html>, за $B = 1080 \text{ cm}^{-1}$ і $C/B = 4,42$. Сіримі колами позначені розраховані енергії заборонених за спіном смуг поглинання (табл. 3)

Fig. 7. Tanabe — Sugano diagram for electronic $d^6(oct)$ configuration (built up with the spreadsheet for $d^6(oct)$, $B = 1080 \text{ cm}^{-1}$, $C/B = 4.42$ (<http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/Tanabe-Sugano/TSpread.html>). Energies of the spin-forbidden bands (Table 3) are shown by the grey circles

і, ймовірно, кристалічна структура в цілому, залишаються менш жорсткими, ніж у високоспіновому стані за $\sim 44,5 \text{ ГПа}$ (рис. 6). У цьому відношенні наші результати не узгоджуються з висновками теоретичних розрахунків [27, 44], згідно з якими в області ВС-НС переходу величина об'ємного модуля сидериту різко падає, а потім зі збільшенням тиску швидко зростає і стає навіть вищою, ніж у високоспіновому стані.

Зазначимо, що в процесі зниження тиску під час спроб прослідкувати процес зворотного переходу із НС у ВС стан, зразок сидериту в камері високого тиску буквально вибухає і візуально практично щезає, перетворюючись на найдрібніший пил, "розчинений" у гідростатичній рідині — зрідженому аргоні або неоні. Це, очевидно, відбувається в результаті колапсу структури у ході стрибкоподібного збільшення її молярного об'єму на, як ми розуміємо, ті ж самі 10 %, хоча зараз це неможливо

підтвердити будь-якими методами через цілковите руйнування зразка.

Заборонені за спіном смуги поглинання. Цілком очевидно, що відхилення залежності $\nu = f(P)$ від лінійної, встановлене для дозволених за спіном смуг ν_1 і ν_2 іонів Fe^{2+} у високоспіновому стані, має місце і для заборонених за спіном смуг поглинання, позначених стрілками на рис. 3. Енергія більшості останніх, згідно з діаграмою Танабе — Сугано (рис. 2), нелінійно залежать і від Δ , тому цілком очевидно, що в спектрах на рис. 3 ці два ефекти проявляються разом. Ми порівняли енергії заборонених смуг у спектрі, виміряному за $27,6 \text{ ГПа}$, з енергіями п'яти найбільш низькоенергетичних триплетних рівнів, що виникають із термів 3H і 3F вільного Fe^{2+} , розрахованими для октаедрично координованого іона Fe^{2+} у ВС конфігурації (рис. 7; табл. 3). Два із них, ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ і ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, енергії яких сильно залежать від Δ , найімовірніше, перекриті набагато інтенсивнішою дозволеною за спіном дублетною смугою з максимумами за $\nu_1 = 13050 \text{ cm}^{-1}$ і $\nu_2 = 11590 \text{ cm}^{-1}$ (табл. 1), і в спектрі не розрізняються. Експериментальні значення енергій трьох інших смуг добре узгоджуються з теоретичними (табл. 3), це свідчить, що вони, ймовірно за все, дійсно зумовлені забороненими за спіном переходами ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$, ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ і ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3E_g$ у Fe^{2+} . Зазначимо, що розраховане значення енергії переходу ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ за тиску в $27,6 \text{ ГПа}$, становить $\sim 5690 \text{ cm}^{-1}$.

Та обставина, що енергії заборонених за спіном смуг іонів Fe^{2+} , які, згідно з розрахунками, можна віднести до переходів ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (3H), ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (3F) і ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3E_g$ (3H) (табл. 3), помітно зменшуються зі збільшенням тиску (рис. 3), є свідченням того, що характер хімічного зв'язку $\text{Fe}-\text{O}$ в координаційному октаедрі суттєво змінюється. Дійсно, як видно із діаграми Танабе — Сугано на рис. 7, енергія цих переходів мало залежить від Δ , а отже, і від сили кристалічного поля Dq , тому помітний зсув цих смуг у бік менших енергій за гідростатичного стиснення структури можна, швидше за все, пояснити саме суттєвими змінами величини параметрів Ракá B і C іона Fe^{2+} . Останні, за визначенням, є параметрами міжелектронного відштовхування і залежать від делокалізації електронної щільності d -електронів, яка, в свою чергу визначається співвідношенням іонність-ковалентність хімічного зв'язку $\text{Fe}-\text{O}$ в координаційному октаедрі [2, 3]. Зазначимо

також, що отримане значення параметра Рака B іона Fe²⁺ в сидериті за тиску в 27,6 ГПа, 822 см⁻¹, є цілком сумірним і відчутно меншим за $B = 897$ см⁻¹ для вільного іона Fe²⁺ [64]. Це цілком відповідає висновкам теорії поля лігандів, відповідно до яких за рахунок ковалентної складової в хімічному зв'язку метал—ліганд ця величина для $3d^N$ -іона в кристалічній матриці є нижчою, ніж у вільному стані.

Розщеплення дозволених за спіном смуг поглинання Fe²⁺. Зазвичай гідростатичне стискування кристалічних структур спричиняє зниження ступеня спотворення координаційних поліедрів, що в оптичних спектрах мінералів, які містять $3d^N$ -іони, спостерігається як зменшення розщеплення відповідних дозволених за спіном смуг поглинання. Однак розщеплення електронного рівня ${}^5T_{2g}$ іона ${}^{61}\text{Fe}^{2+}$ у ВС стані у структурі сидериту на дві компоненти, $\nu_1 - \nu_2$, майже не залежить від тиску (табл. 1; рис. 4). Це може бути результатом того, що воно зумовлене не статичним тригональним спотворенням FeO₆-октаедрів, а динамічним ефектом Яна — Теллера на іонах Fe²⁺. Наприклад, подібна поведінка під час збільшення тиску спостерігалася для розщеплення дозволених за спіном смуг тетраедричних іонів Fe²⁺ в природних шпінелях [58], де, як вважається, розщеплення смуг зумовлене саме динамічним ефектом Яна — Теллера [56]. Подібно до сидериту, зсув під дією тиску дозволених за спіном смуг (в цьому випадку — тетраедричних іонів Fe²⁺) у бік вищих енергій має місце і в спектрах шпінелі, тоді як розщеплення компонентів збудженого 5T_2 -рівня іона ${}^{41}\text{Fe}^{2+}$ навіть зростає, а не зменшується [58], як це варто очікувати за зниження ступеня спотворення. Це було інтерпретовано як підсилення ян-теллерівської вібронної взаємодії ${}^{41}\text{Fe}^{2+}$ під час стиснення структури. Зазначимо, що в роботі [36] встановлено, що спотворення FeO₆-октаедра у структурі сидериту під дією гідростатичного стискування змінюється від тригонально-видовженого до тригонально-стиснутого з проходженням через неспотворену конфігурацію за тиску близько 23 ГПа. Той факт, що не спостерігається жодних суттєвих змін величини розщеплення $\nu_1 - \nu_2$ у спектрі сидериту за зміни тиску (рис. 4), може свідчити на користь ян-теллерівського механізму розщеплення на противагу статичному спотворенню Fe²⁺ октаедра. Відзначимо, що це спостереження в цілому узгоджується з висновками робіт [5, 6] з ви-

вчення оптичних спектрів поглинання Mn³⁺ в шаруватому перовскіті типу NaMnF₄ за тиску 0—10 ГПа. Автори встановили, що розщеплення між дозволеними за спіном смугами поглинання, зумовленими електронними переходами між розщепленими ян-теллерівським ефектом електронними рівнями ${}^5T_{2g}$ і 5E_g іонів Mn³⁺, зростає зі збільшенням тиску. Це спостереження було інтерпретоване як слабке зменшення ян-теллерівського спотворення октаедра MnF₆ у ході зростання коефіцієнта вібронної взаємодії.

У низькоспіновому стані вивчення баричної поведінки дозвільної за спіном смуги ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ іона Fe²⁺ обмежене сильним перекриттям з інтенсивним краєм поглинання через його зміщення у видиму область спектра. Однак той факт, що за тиску 47,6 ГПа ця смуга спостерігається у вигляді слабко розщепленого дублета з максимумами 15 600 і 16 800 см⁻¹ (див. Результати), може свідчити про те, що за тригональної симетрії кристалічного поля (D_3) збуджений електронний стан ${}^1T_{1g}$ розщеплюється, відповідно до теорії груп [3], на дві компоненти — 1A_2 і 1E . Обидва переходи, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ і ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ є дозволеними правилами відбору і в неполяризованому спектрі, поміряному за високого тиску у камері з алмазними ковадлами, проявляються у вигляді слабкої дублет-

Таблиця 3. Енергії заборонених за спіном квінтет-триплетних смуг поглинання Fe²⁺: експериментальні (тиск 27,6 ГПа, рис. 3) і розраховані
Table 3. Energies of the spin-forbidden quintet-triplet bands of Fe²⁺, experimental (at pressure 27.6 GPa (Fig. 3)) and calculated

| Електронний перехід | Енергія, см ⁻¹ | |
|---|---------------------------|------------|
| | експеримент | розрахунок |
| ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} ({}^3H)$ | — | 11 324 |
| ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g} ({}^3H)$ | — | 12 180 |
| ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} ({}^3H)$ | 18 810 | 18 760 |
| ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g} ({}^3F)$ | 19 900 | 20 042 |
| ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^3E_g ({}^3H)$ | 21 440 | 21 835 |

П р и м і т к а. Розрахунки виконано за допомогою веб-програми (*Java applet*) для електронної конфігурації d^6 (BC) за $\Delta = 12\,320$ см⁻¹, $B = 822$ см⁻¹ і $C/B = 4,42$ (<http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/Tanabe-Sugano/Tsapplets.html>).

N o t e. Calculations were fulfilled using Java applet for the electronic configuration d^6 (HS) at $\Delta = 12\,320$ cm⁻¹, $B = 822$ cm⁻¹ and $C/B = 4.42$ (<http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/Tanabe-Sugano/Tsapplets.html>).

ної структури смуги поглинання ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ іона Fe^{2+} .

Інтенсивність смуг поглинання. Найнесподіванішим спостереженням у високобаричних спектрах сидериту за високоспінового стану є сильне зростання інтенсивності як дозволених, так і заборонених за спіном dd -смуг поглинання іонів ${}^{61}Fe^{2+}$ (рис. 3; табл. 1). Так, за тиску 44,5 ГПа лінійна інтенсивність дозволених за спіном ν_1 і ν_2 смуг у 5–6 разів більша, ніж за звичайних умов (табл. 1), а відносне підсилення заборонених за спіном смуг має бути ще більшим. Однак, кількісно його неможливо оцінити, оскільки за атмосферного тиску в спектрі тонкого зразка товщиною близько $\sim 10 \mu m$ інтенсивність заборонених смуг є надто низькою, що вони просто не реєструються. Зазначимо, що підсилення дозволених за спіном смуг Fe^{2+} у ВС стані спостерігається, хоча авторами це і не відзначено, і в спектрах за 39 і 43 ГПа в роботі [45, Fig. 2].

Наскільки нам відомо, такий надзвичайно сильний ефект підсилення інтенсивності смуг поглинання кристалічного поля $3d^N$ -іонів за гідростатичного стиснення ще ніде не описано. За значно меншого тиску суттєве підсилення дозволених за спіном dd -смуг поглинання іонів Fe^{2+} в Fe^{2+} , Fe^{3+} -вмісних мінералах, таких як турмалін або слюда, пояснюють підсиленням парної обмінної взаємодії між Fe^{2+} і Fe^{3+} у суміжних структурних позиціях [59]. Однак, згідно з даними щодо хімічного складу (напр., [7]) і мессбауерівської спектроскопії [51], в сидериті концентрація іонів Fe^{3+} є дуже низькою, якщо вони взагалі там є. Тобто обмінно-зв'язана взаємодія між Fe^{2+} і Fe^{3+} напевно чи є причиною ефекту, про який йдеться. Ми вважаємо, що підсилення дозволених і заборонених за спіном смуг поглинання іонів Fe^{2+} у ВС стані у спектрах сидериту (рис. 3) може бути спричинене зсувом інтенсивного УФ-краю поглинання у бік нижчих енергій. У залізозмісних мінералах такий край поглинання зазвичай інтерпретують як хвіст інтенсивних СПЗ $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ і $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ (напр., [3]). Під дією гідростатичного стискування структури максимуми таких СПЗ зміщуються у бік нижчих енергій і, таким чином, впливають на положення короткохвильового краю поглинання в оптичних спектрах.

Згідно з теорією, електронний dd -перехід, формально заборонений правилом Лапорта

або правилом відбору за парністю [3], може "запозичувати" інтенсивність від переходу, дозволеного цим правилом. У випадку сидериту dd -переходи "запозичують" інтенсивність від УФ смуг переносу заряду типу ліганд—метал, найімовірніше $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$, що проявляються в спектрах у вигляді короткохвильового краю поглинання (рис. 3). Дійсно, теоретично [2] електронний перехід між двома електронними d -станами, 1 і 2, який є формально забороненим за парністю, стає частково дозволеним через механізм домішування сусіднього непарного електронного стану Ψ_u до парного електронного стану Ψ_g через непарні коливання лігандів Q_u . В результаті хвильова функція набуває вигляду:

$$\Psi_g + \left(\frac{\partial V_{ug}}{\partial Q_u} \right)_0 \frac{Q_u}{E_g - E_u} \Psi_u = \Psi_g + A Q_u \Psi_u, \quad (4)$$

де $V(q, Q)$ — оператор електронно-коливальної (вібронної) взаємодії, q і Q — набори електронних і ядерних координат, а A — має суть константи лінійної вібронної взаємодії, яка характеризує швидкість зміни електронних станів у разі зміни міжатомних відстаней.

Тепер завдяки непарній домішці, матричний елемент електронного дипольного моменту стає відмінним від нуля:

$$\bar{M}_{12}^0(Q) \sim A Q_u \bar{M}_{12}^{0'}, \quad (5)$$

де $\bar{M}_{12}^{0'}$ — матричний елемент електронного переходу в стан Ψ_u (не в стан Ψ_g), який є дозволеним за парністю. У цьому випадку інтенсивність і форма dd -смуги поглинання є функцією температури [2]. Коли непарна домішка $A Q_u \Psi_u$ в (4) зумовлена статичними зміщеннями лігандів із порушенням центра симетрії комплексу, необхідне збурення забезпечується непорушними позиціями останніх. У цьому разі електронний dd -перехід є більш інтенсивним і менш залежним від температури. Зазначимо, що в роботі [15] такий механізм має дешо іншу назву — "крадіжка інтенсивності" (*intensity stealing*), — що стає можливим, коли заборонений збуджений електронний рівень близький за енергією до дозволеного.

Як бачимо із виразу (4), чим менша різниця за енергією, $E_g - E_u$, між електронними рівнями різної парності, наприклад, між d - і p -станом іона, тим вища інтенсивність, яку може "запозичувати" dd -перехід. Той факт, що край поглинання, зумовлений смугою переносу заряду типу ліганд—метал, суттєво зміщується у бік

нижчих енергій (від ~28 000 до ~22 500 см⁻¹ в діапазоні тиску 10⁻⁴ — 44,5 ГПа) в сидериті, свідчить, що або енергетичний зазор $E_g - E_u$ (див. (3)) між *d*- і *p*-станом зменшується, або інтенсивність СПЗ $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ (\bar{M}_{12}^0 в (5)) зростає, або має місце і перше, і друге. Підмішування електронного *p*-стану іона O^{2-} до Fe^{2+} , яке розглядається як механізм "запозичування" інтенсивності [3], зростає зі збільшенням тиску і призводить до інтенсифікації *dd*-переходів, як дозволених, так і заборонених за спіном, в іоні Fe^{2+} .

Очевидно, що за цих умов заборонені за спіном смуги поглинання Fe^{2+} , які за енергією є набагато ближчими до УФ-смуг переносу заряду $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$, ніж дозволені за спіном смуги ν_1 і ν_2 , повинні зростати за інтенсивністю набагато швидше від останніх, що насправді і спостерігається. Наші дані також свідчать про зростання під дією тиску інтенсивності дозволеної за спіном смуги, віднесеної до електронного переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ в октаедричному іоні Fe^{2+} в НС стані. Це спостереження дає змогу припустити, що в обох випадках, як ВС, так і НС стану Fe^{2+} , діє один і той самий механізм підсилення смуг поглинання зі зростанням тиску, а саме "запозичування" інтенсивності від УФ смуг поглинання, зумовлених електронним переносом заряду типу ліганд—метал $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$, як запропоновано вище.

Висновки. У високоспіновому стані значення константи *C* в рівнянні (1), якщо останню виразити як $C = \Delta \cdot \bar{R}^5$, у межах точності визначення є постійною величиною. Цей результат є важливим для інтерпретації результатів оптико-спектроскопічних експериментів за високого тиску.

Залежність від тиску усередненої енергії розщепленої дозволеної за спіном смуги кристалічного поля іона Fe^{2+} в спектрах сидериту за тиску до 47,5 ГПа суттєво відхиляється від лінійної і описується теоретичним рівнянням (2) за $K_0 = 117,1$ ГПа, $K' = 3,67$ і $\frac{m}{n} = 7,22/3$, де K_0 , K' і $\frac{m}{n}$ — ізотермальний об'ємний модуль елементарної комірки за $P = 0$, його перша похідна від тиску і параметр налаштування відповідно. Розщеплення дозволеної за спіном смуги іона Fe^{2+} у ВС стані, ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$, на дві компо-

ненти ν_1 і ν_2 не залежить від тиску. Це свідчить про те, що розщеплення швидше зумовлене динамічним ефектом Яна — Теллера, ніж статичним тригональним спотворенням октаедра FeO_6 .

Енергія нової смуги поглинання Fe^{2+} в НС стані, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, за значень тиску, близьких до тиску ВС-НС переходу, має значно більшу енергію, ніж можна було очікувати на підставі діаграми Танабе — Сугано. Ця розбіжність може бути зумовлена згаданим вище відхиленням баричної залежності енергії дозволеної за спіном смуги Fe^{2+} у ВС стані, ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$, від лінійності.

Октаедричний модуль K_{oct}^{spectr} структурного FeO_6 -октаедра в сидериті нелінійно зростає зі збільшенням тиску від атмосферного до "критичного" значення ВС-НС переходу Fe^{2+} , ~44,5 ГПа. Під час цього переходу величина K_{oct}^{spectr} суттєво падає, а потім, зі зростанням тиску, поступово збільшується, але значно повільніше, ніж у ВС стані.

Інтенсивності дозволеної за спіном смуги, ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$, і серії слабких заборонених за спіном смуг Fe^{2+} у високоспіновому стані суттєво зростають зі збільшенням тиску, що може бути зумовлене механізмом "запозичування" інтенсивності від УФ смуг переносу заряду $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$, які, судячи із положення короткохвильового краю поглинання в спектрі сидериту за збільшення тиску або сильно зменшується за енергією, або зростають за інтенсивністю, або і те і інше. Такий зумовлений тиском "червоний" зсув краю поглинання різко зростає під час переходу Fe^{2+} із високо- в низько-спіновий стан.

Автори висловлюють подяку Л.О. Соломатній (Київ) за люб'язне надання зразка природного сидериту і даних щодо його хімічного складу. Ми щиро вдячні М. Стеклою, К. Фрунеру, Б. Лхамсурену і Б. Вінклеру (Франкфурт-на-Майні, Німеччина) за обговорення результатів і допомогу в підготовці оптико-спектроскопічних вимірювань за високих значень тиску. Також дякуємо Б. Лавіній (Лас-Вегас, США) за надання рентгеноструктурних даних. Автори вдячні трьом анонімним рецензентам, зауваження і поправки яких значно покращили статтю.

Роботу було частково профінансовано Німецьким фондом фундаментальних досліджень — Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Бальхаузен К.* Введение в теорию поля лигандов. — М. : Мир, 1964. — 360 с.
2. *Берсукер И.Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений: введение в теорию. — Л. : Химия, 1986. — 286 с.
3. *Марфуни А.С.* Введение в физику минералов. — М. : Недра, 1974. — 328 с.
4. *Платонов А.Н., Таран М.Н., Польшин Э.В., Минько О.Е.* О природе окраски железосодержащих бериллов // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1979. — № 10. — С. 54—68.
5. *Aguado F., Rodryguez F., Nuñez P.* Pressure effects on NaMnF₄: Structural correlations and Jahn-Teller effect from crystal-field spectroscopy // Phys. Rev. — 2003. — В 67, № 20. — P. 205101.
6. *Aguado F., Rodryguez F., Nuñez P.* Pressure effects on the cooperative Jahn-Teller distortion in AMnF₄ (A = Na, Tl) // High Pressure Research. — 2002. — 22, № 1. — С. 641—675.
7. *Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C.* Handbook of Mineralogy. Vol. I. — Mineral Data Publishing, 1990, Tucson Arizona.
8. *Armbruster Th., Libowitzky E., Diamond L., Auernhammer M., Bauerhansl P., Hoffmann Ch., Irran E., Kurka A., Rosenstingl H.* Crystal chemistry and optics of bazzite from Furkabasistunnel (Switzerland) // Mineral. Petrol. — 1995. — 52, № 1. — P. 113—126.
9. *Badro J., Fiquet G., Guyot F., Rueff J.P., Struzhkin V.V., Vanko G., Monaco G.* Iron partitioning in Earth's mantle: toward a deep lower mantle discontinuity // Science. — 2003. — 300, № 5620. — P. 789—791.
10. *Badro J., Rueff J.P., Vanko G., Monaco G., Fiquet G., Guyot F.* Electronic transitions in perovskite: possible nonconvecting layers in the lower mantle // Science. — 2004. — 305, № 5682. — P. 383—386.
11. *Bengtson A., Persson K., Morgan D.* Ab initio study of the composition dependence of the pressure-induced spin crossover in perovskite (Mg_{1-x}Fe_x)SiO₃ // Earth Planet. Sci. Lett. — 2008. — 265, № 3—4. — P. 535—545.
12. *Burns R.G.* Mineralogical application of crystal field theory. Cambridge : Cambridge Univ. Press, 1993. — 550 p.
13. *Cerantola V., McCammon C., Kupenko I., Kantor I., Marini C., Wilke M., Ismailova L., Solopova N., Chumakov A., Pascarelli S., Dubrovinsky L.* High-pressure spectroscopic study of siderite (FeCO₃) with a focus on spin crossover // Amer. Miner. — 2015. — 100, № 11—12. — P. 2670—2681.
14. *Cohen R.E., Mazin I.I., Isaak D.G.* Magnetic collapse in transition metal oxides at high pressure: implications for the Earth // Science. — 1997. — 275, № 5300. — P. 654—657.
15. *Drickamer H.G., Frank C.W.* Electronic Transition and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids. Chapman and Hall, London, 1973. — 220 p.
16. *Effenberger H., Mereiter K., Zemann J.* Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smitsonite and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates // Z. Kristallogr. — 1981. — 156, № 3—4. — P. 233—243.
17. *Farfan G., Wang S., Ma H., Caracas R., Mao W.L.* Bonding and structural changes in siderite at high pressure // Amer. Miner. — 2012. — 97, № 8—9. — P. 1421—1426.
18. *Friedrich A., Winkler B., Morgenroth W., Ruiz-Fuertes J., Koch-Müller M., Rhede D., Milman V.* Pressure-induced spin collapse of octahedrally coordinated Fe³⁺ in Ca₃Fe₂[SiO₄]₃ from experiment and theory // Phys. Rev. — 2014. — В 90, № 9. — P. 094105.
19. *Fyfe W.S.* The possibility of d-electron coupling in olivine at high pressure // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1960. — 19, № 2. — P. 141—143.
20. *Goncharov A.F., Beck P., Struzhkin V.V., Haugen B.D., Jacobsen S.D.* Thermal conductivity of lower-mantle minerals // Phys. Earth. Planet. Interiors. — 2009. — 174, № 1—4. — P. 24—32.
21. *Goncharov A.F., Haugen B.D., Struzhkin V.V., Beck P., Jacobsen S.D.* Radiative conductivity in the Earth's lower mantle // Nature. — 2008. — 456, № 7219. — P. 231—234. — DOI: <https://doi.org/10.1038/nature07412>.
22. *Goncharov A.F., Struzhkin V.V., Jacobsen S.D.* Reduced radiative conductivity of low-spin (Mg,Fe)O in the lower mantle // Science — 2006. — 312. — P. 1205—1208.
23. *Groat L.A., Rossman G.R., Dyar M.D., Turner D., Piccoli P.M.B., Schultz A.J., Ottolini L.* Crystal chemistry of dark blue aquamarine from the True Blue showing, Yukon Territory, Canada // Canad. Miner. — 2010. — 48, № 3. — P. 597—613.
24. *Gütlich P., Goodwin H.A.* Spin crossover: An overall perspective // Top. Curr. Chem. — 2004. — 233. — P. 1—47.
25. *Hauser A.* Ligand field theoretical consideration // Adv. Polym. Sci. — 2004. — 233. — P. 49—58.
26. *van der Hilst R.D.* Changing views on earth's deep mantle // Science. — 2004. — 306, № 5697. — P. 817—818.
27. *Hsu H., Huang Sh.-Ch.* Spin crossover and hyperfine interactions of iron in (Mg, Fe)CO₃ ferromagnesite // Phys. Rev. — 2016. — В 94, № 6. — P. 06040.
28. *Jackson J.M., Sturhahn W., Shen G.Y., Zhao J.Y., Hu M.Y., Errandonea D., Bass J.D., Fei Y.W.* A synchrotron Mossbauer spectroscopy study of (Mg,Fe)SiO₃ perovskite up to 120 GPa // Amer. Miner. — 2005. — 90, № 1. — P. 199—205.
29. *Keppeler H., Dubrovinsky L.S., Narygina O., Kantor I.* Optical absorption and radiative thermal conductivity of silicate perovskite to 125 gigapascals // Science. — 2008. — 322, № 5907. — P. 1529—1532.
30. *Keppeler H., Kantor I., Dubrovinsky L.S.* Optical absorption spectra of ferropericlaite to 84 GPa // Amer. Miner. — 2007. — 92, № 2—3. — P. 433—436.

31. *Keppler H., McCammon C.A., Rubie D.C.* Crystal-field and charge-transfer spectra of (Mg,Fe)SiO₃ perovskite // *Amer. Miner.* — 1994. — **79**, № 11. — P. 1215—1218.
32. *Keppler H., Smyth R.J.* Optical and near infrared spectra of ringwoodite to 21.5 GPa: Implications for radiative heat transport in the mantle // *Amer. Miner.* — 2005. — **90**, № 7. — P. 1209—1212.
33. *Langer K.* High pressure spectroscopy // *Absorption Spectroscopy in Mineralogy* / Eds. A. Monttana, F. Burrigato. — Elsevier, 1990. — P. 228—284.
34. *Langer K.* UV to NIR spectra of silicate minerals obtained by microscope spectrometry and their use in mineral thermodynamics and kinetics // *Physical Properties and Thermodynamic Behaviour of Minerals. NATO ASI Ser.* — 1988. — **225**. — P. 639—685.
35. *Lavina B., Dera P., Downs R.T., Prakapenka V., Rivers M., Sutton S., Nicol M.* Siderite at lower mantle conditions and the effects of the pressure-induced spin-pairing transition // *Geophys. Res. Lett.* — 2009. — **36**, № 23. — P. L23306.
36. *Lavina B., Dera P., Downs R.T., Yang W., Sinogeikin S., Meng Y., Shen G., Schiferl D.* Structure of siderite FeCO₃ to 56 GPa and hysteresis of its spin pairing transition // *Phys. Rev.* — 2010. — **B 82**, № 6. — P. 064110.
37. *Li J., Struzhkin V.V., Mao H.K., Shu J.F., Hemley R.J., Fei Y.W., Mysen B., Dera P., Prakapenka V., Shen G.Y.* Electronic spin state of iron in lower mantle perovskite // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* — 2004. — **101**. — P. 14027—14030.
38. *Li J., Sturhahn W., Jackson J.M., Struzhkin V.V., Lin J.F., Zhao J., Mao H.K., Shen G.Y.* Pressure effect on the electronic structure of iron in (Mg, Fe)(Si, Al)O₃ perovskite: a combined synchrotron Mössbauer and X-ray emission spectroscopy study up to 100 GPa // *Phys. Chem. Mineral.* — 2006. — **33**. — P. 575—585.
39. *Lin J.-F., Gavriluk A.G., Struzhkin V.V., Jacobsen S.D., Sturhahn W., Hu M.Y., Chow P., Yoo C.-S.* Pressure-induced electronic spin transition of iron in magnesiowustite-(Mg, Fe)O // *Phys. Rev.* — 2006. — **B73**, № 11. — P. 113107.
40. *Lin J.-F., Liu J., Jacobs C., Prakapenka V.B.* Vibrational and elastic properties of ferromagnesite across the electronic spin-pairing transition of iron // *Amer. Miner.* — 2012. — **97**, № 4. — P. 583—591.
41. *Lin J.-F., Struzhkin V.V., Jacobsen S.D., Hu M.Y., Chow P., Kung J., Liu H.Z., Mao H.K., Hemley R.J.* Spin transition of iron in magnesiowustite in the Earth's lower mantle // *Nature.* — 2005. — **436**, № 7049. — P. 377—380.
42. *Lin J.-F., Tsuchiya T.* Spin transition of iron in the Earth's lower mantle // *Phys. Earth Planet. Interiors.* — 2008. — **170**, № 3—4. — P. 248—259.
43. *Lin J.-F., Vanko G., Jacobsen S.D., Iota V., Struzhkin V.V., Prakapenka V.B., Kuznetsov A., Yoo C.-S.* Spin transition zone in Earth's lower mantle // *Science.* — 2007. — **317**, № 7049. — P. 1740—1743.
44. *Liu J., Lin J.-F., Mao Zh., Prakapenka V.B.* Thermal equation of state and spin transition of magnesiosiderite at high pressure and temperature // *Amer. Miner.* — 2014. — **99**, № 1. — P. 84—93.
45. *Lobanov S.S., Goncharov A.F., Litasov K.D.* Optical properties of siderite (FeCO₃) across the spin transition: Crossover to iron-rich carbonates in the lower mantle // *Amer. Miner.* — 2015. — **100**, № 5—6. — P. 1059—1064.
46. *Lobanov S.S., Holtgrewe N., Goncharov A.F.* Reduced radiative conductivity of low spin FeO₆-octahedra in FeCO₃ at high pressure and temperature // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 2016. — **449**. — P. 20—25.
47. *Mao H.K., Xu J., Bell P.M.* Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions // *J. Geophys. Res.* — 1986. — **91**, № B5. — P. 4673—4676.
48. *Morosin B.* Structure and thermal expansion of beryl // *Acta Cryst.* — 1972. — **B 28**. — P. 1899—1903.
49. *Müller J., Efthimiopoulos I., Jahn S., Koch-Müller M.* Effect of temperature on the pressure-induced spin transition in siderite and iron-bearing magnesite: a Raman spectroscopy study // *Eur. Jour. Mineral.* — 2017. — June 08. — DOI: <https://doi.org/10.1127/ejm/2017/0029-2645>
50. *Nagai T., Ishido T., Seto Y., Nishio-Hamane D., Sata N., Fujino K.* Pressure-induced spin transition in FeCO₃-siderite studied by X-ray diffraction measurements // *J. Physics: Conference Series.* — 2010. — **215**, № 1. — P. 012002.
51. *Nagy D.L., Dézsi I., Gonser U.* Mössbauer studies of FeCO₃ (siderite) // *N. Jb. Miner. Mh.* — 1975. — № H3. — P. 101—114.
52. *Pasternak M.P., Taylor R.D., Jeanloz R., Li X., Nguyen J.H., McCammon C.A.* High pressure collapse of magnetism in Fe_{0.94}O: Mossbauer spectroscopy beyond 100 GPa // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — **79**, № 25. — P. 5046—5049.
53. *Ross N.L., Sowerby J.R.* High pressure crystal field spectra of single-crystal clinoferrosilite // *Eur. J. Miner.* — 1999. — **11**, № 5. — P. 791—801.
54. *Rossmann G.R.* Optical Spectroscopy // *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology* / Ed. F.C. Hawthorne // *Reviews in Mineral.* — 2014. — **78**, № 1. — P. 371—398.
55. *Shankland T.J., Duba A.J., Woronow A.* Pressure shifts of optical absorption bands in iron-bearing garnet, spinel, olivine, pyroxene and periclae // *J. Geophys. Res.* — 1974. — **79**, № 23. — P. 3273—3282.
56. *Slack G.A., Ham F.S., Chrenko R.M.* Optical absorption of tetrahedral Fe²⁺ (3d⁶) in cubic ZnS, CdTe and MgAl₂O₄ // *Phys. Rev.* — 1966. — **152**, № 1. — P. 367—402.
57. *Taran M.N., Dyar D.M., Khomenko V.M., Boesenberg J.S.* Optical absorption, Mössbauer, and FTIR spectroscopic studies of two blue bazzites // *Phys. Chem. Miner.* — 2017. — **44**, Iss. 7. — P. 497—507. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0877-2>
58. *Taran M.N., Koch-Mueller M., Langer K.* Electronic absorption spectroscopy of natural (Fe²⁺, Fe³⁺)-bearing spinels of spinel s.s.-hercynite and gahnite-hercynite solid solutions at different temperatures and high-pressures // *Phys. Chem. Miner.* — 2005. — **32**, № 3. — P. 175—188.

59. Taran M.N., Langer K., Platonov A.N. Pressure- and temperature-effects on exchange-coupled-pair bands in electronic spectra of some oxygen-based iron-bearing minerals // *Phys. Chem. Miner.* — 1996. — **23**. — P. 230–236.
60. Taran M.N., Müller J., Friedrich A., Koch-Müller M. High-pressure optical spectroscopy study of natural siderite // *Phys. Chem. Miner.* — 2017. — **44**, Iss. 8. — P. 537–546. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0880-7>
61. 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. Chem. Miner.* — 2008. — **35**, № 3. — P. 117–127.
62. Taran M.N., Rossman G.R. Optical spectroscopic study of tuzualite and a re-examination of the beryl, cordierite and osumilite spectra // *Amer. Miner.* — 2001. — **86**, № 9. — P. 973–980.
63. Urusov V.S. A geometric model of deviations from Vegard's rule // *J. Solid State Chem.* — 1992. — **98**, № 1. — P. 223–236.
64. Wildner M., Andrut M., Rudowicz Cz.Z. Optical absorption spectroscopy in geosciences: Pt I: Basic concepts of crystal field theory // *EMU notes in Mineral.* — 2004. — **6**, Ch. 3. — P. 93–144.

Надійшла 14.03.2017

REFERENCES

1. Balhauzen, K. (1964), *Vvedenie v teoriyu polia ligandov*, Mir, Moscow, RU, 360 p.
2. Bersuker, I.B. (1986), *Elektronnoe stroenie i svoystva koordinatsionnyh soedineniy: vvedenie in teoriyu*, Himiya, Leningrad, RU, 286 p.
3. Marfunin, A.S. (1974), *Vvedenie v fiziku mineralov*, Nedra, Moscow, RU, 328 p.
4. Platonov, A.N., Taran, M.N., Polshin, E.V. and Minko, O.E. (1979), *Izv. AN SSSR. Ser. geol.*, No. 10, RU, pp. 54-68.
5. Aguado, F., Rodríguez, F. and Núñez, P. (2003), *Phys. Rev.*, Vol. B 67, No. 20, p. 205101.
6. Aguado, F., Rodríguez, F. and Núñez, P. (2002), *High Pressure Research*, Vol. 22, No. 1, pp. 641-675.
7. Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. and Nichols, M.C. (1990), *Handbook of Mineralogy*, Vol. 1, Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona, available at: <http://www.handbookofmineralogy.org/>
8. Armbruster, Th., Libowitzky, E., Diamond, L., Auernhammer, M., Bauerhansl, P., Hoffmann, Ch., Irran, E., Kurka, A. and Rosenstingl, H. (1995), *Mineral. and Petrol.*, Vol. 52, No. 1, pp. 113-126.
9. Badro, J., Fiquet, G., Guyot, F., Rueff, J.P., Struzhkin, V.V., Vanko, G. and Monaco, G. (2003), *Science*, Vol. 300, No. 5620, pp. 789-791.
10. Badro, J., Rueff, J.P., Vanko, G., Monaco, G., Fiquet, G. and Guyot, F. (2004), *Science*, Vol. 305, No. 5682, pp. 383-386.
11. Bengtson, A., Persson, K. and Morgan, D. (2008), *Earth Planet. Sci. Lett*, Vol. 265, No. 3-4, pp. 535-545.
12. Burns, R.G. (1993), *Mineralogical application of crystal field theory*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 550 p.
13. Cerantola, V., McCammon, C., Kuppenko, I., Kantor, I., Marini, C., Wilke, M., Ismailova, L., Solopova, N., Chumakov, A., Pascarelli, S. and Dubrovinsky, L. (2015), *Amer. Miner.*, Vol. 100, No. 11-12, pp. 2670-2681.
14. Cohen, R.E., Mazin, I.I. and Isaak, D.G. (1997), *Science*, Vol. 275, No. 5300, pp. 654-657.
15. Drickamer, H.G. and Frank, C.W. (1973), *Electronic Transition and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids*, Chapman and Hall, London, 220 p.
16. Effenberger, H., Mereiter, K. and Zemann, J. (1981), *Z. Kristallogr.*, Vol. 156, No. 3-4, pp. 233-243.
17. Farfan, G., Wang, S., Ma, H., Caracas, R. and Mao, W.L. (2012), *Amer. Miner.*, Vol. 97, No. 8-9, pp. 1421-1426.
18. Friedrich, A., Winkler, B., Morgenroth, W., Ruiz-Fuertes, J., Koch-Müller, M., Rhede, D. and Milman, V. (2014), *Phys. Rev.*, Vol. B 90, No. 9, p. 094105.
19. Fyfe, W.S. (1960), *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 19, No. 2, pp. 141-143.
20. Goncharov, A.F., Beck, P., Struzhkin, V.V., Haugen, B.D. and Jacobsen, S.D. (2009), *Phys. Earth. Planet. Interiors*, Vol. 174, No. 1-4, pp. 24-32.
21. Goncharov, A.F., Haugen, B.D., Struzhkin, V.V., Beck, P. and Jacobsen, S.D. (2008), *Nature*, Vol. 456, No. 7219, pp. 231-234, DOI: <https://doi.org/10.1038/nature07412>.
22. Goncharov, A.F., Struzhkin, V.V. and Jacobsen, S.D. (2006), *Science*, Vol. 312, pp. 1205-1208.
23. Groat, L.A., Rossman, G.R., Dyar, M.D., Turner, D., Piccoli, P.M.B., Schultz, A.J. and Ottolini, L. (2010), *Can. Mineral.*, Vol. 48, No. 3, pp. 597-613.
24. Gütlich, P. and Goodwin, H.A. (2004), *Top. Curr. Chem.*, Vol. 233, pp. 1-47.
25. Hauser, A. (2004), *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 233, pp. 49-58.
26. van der Hilst, R.D. (2004), *Science*, Vol. 306, No. 5697, pp. 817-818.
27. Hsu, H. and Huang, Sh.-Ch. (2016), *Phys. Rev.*, Vol. B 94, No. 6, p. 06040.
28. Jackson, J.M., Sturhahn, W., Shen, G.Y., Zhao, J.Y., Hu, M.Y., Errandonea, D., Bass, J.D. and Fei, Y.W. (2005), *Amer. Miner.*, Vol. 90, No. 1, pp. 199-205.
29. Keppler, H., Dubrovinsky, L.S., Narygina, O. and Kantor, I. (2008), *Science*, Vol. 322, No. 5907, pp. 1529-1532.
30. Keppler, H., Kantor, I. and Dubrovinsky, L.S. (2007), *Amer. Miner.*, Vol. 92, No. 2-3, pp. 433-436.
31. Keppler, H., McCammon, C.A. and Rubie, D.C. (1994), *Amer. Miner.*, Vol. 79, No. 11, pp. 1215-1218.

32. Keppler, H. and Smyth, R.J. (2005), *Amer. Miner.*, Vol. 90, No. 7, 1209-1212.
33. Langer, K. (1990), *Absorption Spectroscopy in Mineralogy*, in Monttana, A. and Burragato, F. (eds.), Elsevier, pp. 228-284.
34. Langer, K. (1988), *Physical Properties and Thermodynamic Behaviour of Minerals*, NATO ASI Ser., Vol. 225, pp. 639-685.
35. Lavina, B., Dera, P., Downs, R.T., Prakapenka, V., Rivers, M., Sutton, S. and Nicol, M. (2009), *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 36, No. 23, pp. L23306.
36. Lavina, B., Dera, P., Downs, R.T., Yang, W., Sinogeikin, S., Meng, Y., Shen, G. and Schiferl, D. (2010), *Phys. Rev.*, Vol. B 82, No. 6, p. 064110.
37. Li, J., Struzhkin, V.V., Mao, H.K., Shu, J.F., Hemley, R.J., Fei, Y.W., Mysen, B., Dera, P., Prakapenka, V. and Shen, G.Y. (2004), *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, Vol. 101, pp. 14027-14030.
38. Li, J., Sturhahn, W., Jackson, J.M., Struzhkin, V.V., Lin, J.F., Zhao, J., Mao, H.K. and Shen, G.Y. (2006), *Phys. Chem. Mineral.*, Vol. 33, pp. 575-585.
39. Lin, J.-F., Gavriliuk, A.G., Struzhkin, V.V., Jacobsen, S.D., Sturhahn, W., Hu, M.Y., Chow, P. and Yoo, C.-S. (2006), *Phys. Rev.*, Vol. B 73, No. 11, p. 113107.
40. Lin, J.-F., Liu, J., Jacobs, C. and Prakapenka, V.B. (2012), *Amer. Miner.*, Vol. 97, No. 4, pp. 583-591.
41. Lin, J.-F., Struzhkin, V.V., Jacobsen, S.D., Hu, M.Y., Chow, P., Kung, J., Liu, H.Z., Mao, H.K. and Hemley, R.J. (2005), *Nature*, Vol. 436, No. 7049, pp. 377-380.
42. Lin, J.-F. and Tsuchiya, T. (2008), *Phys. Earth Planet. Interiors*, Vol. 170, No. 3-4, pp. 248-259.
43. Lin, J.-F., Vanko, G., Jacobsen, S.D., Iota, V., Struzhkin, V.V., Prakapenka, V.B., Kuznetsov, A. and Yoo, C.-S. (2007), *Science*, Vol. 317, No. 7049, pp. 1740-1743.
44. Liu, J., Lin, J.-F., Mao, Zh. and Prakapenka, V.B. (2014), *Amer. Miner.*, Vol. 99, No. 1, pp. 84-93.
45. Lobanov, S.S., Goncharov, A.F. and Litasov, K.D. (2015), *Amer. Miner.*, Vol. 100, No. 5-6, pp. 1059-1064.
46. Lobanov, S.S., Holtgrewe, N. and Goncharov, A.F. (2016), *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 449, pp. 20-25.
47. Mao, H.K., Xu, J. and Bell, P.M. (1986), *Geophys. Res.*, Vol. 91, No. B5, pp. 4673-4676.
48. Morosin, B. (1972), *Acta Cryst.*, Vol. B 28, pp. 1899-1903.
49. Müller, J., Efthimiopoulos, I., Jahn, S. and Koch-Müller, M. (2017), *Eur. Jour. Mineral.*, June 08, DOI: <https://doi.org/10.1127/ejm/2017/0029-2645>
50. Nagai, T., Ishido, T., Seto, Y., Nishio-Hamane, D., Sata, N., Fujino, K. (2010), *J. Phys.: Conference Series*, Vol. 215, No. 1, pp. 012002.
51. Nagy, D.L., Dézci, I. and Gonser, U. (1975), *N. Jb. Miner. Mh.*, No. H3, pp. 101-114.
52. Pasternak, M.P., Taylor, R.D., Jeanloz, R., Li, X., Nguyen, J.H. and McCammon, C.A. (1997), *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 79, No. 25, pp. 5046-5049.
53. Ross, N.L. and Sowerby, J.R. (1999), *Eur. J. Miner.*, Vol. 11, No. 5, pp. 791-801.
54. Rossman, G.R. (2014), *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*, in Hawthorne, F.C. (ed.), *Revs Mineral.*, Vol. 78, No. 1, pp. 371-398.
55. Shankland, T.J., Duba, A.J. and Woronow, A.J. (1974), *Geophys. Res.*, Vol. 79, No. 23, pp. 3273-3282.
56. Slack, G.A., Ham, F.S. and Chrenko, R.M. (1966), *Phys. Rev.*, Vol. 152, No. 1, pp. 367-402.
57. Taran, M.N., Dyar, D.M., Khomenko, V.M. and Boesenberg, J.S. (2017), *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 44, Iss. 7, pp. 497-507, DOI: <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0877-2>
58. Taran, M.N., Koch-Müller, M. and Langer, K. (2005), *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 32, No. 3, pp. 175-188.
59. Taran, M.N., Langer, K. and Platonov, A.N. (1996), *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 23, pp. 230-236.
60. Taran, M.N., Müller, J., Friedrich, A. and Koch-Müller, M. (2017), *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 44, Iss. 8, pp. 537-546, DOI: <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0880-7>
61. Taran, M.N., Ohashi, H. and Koch-Müller, M. (2008), *Phys. Chem. Miner.*, Vol. 35, No. 3, pp. 117-127.
62. Taran, M.N. and Rossman, G.R. (2001), *Amer. Miner.*, Vol. 86, No. 9, pp. 973-980.
63. Urusov, V.S. (1992), *J. Solid State Chem.*, Vol. 98, No. 1, pp. 223-236.
64. Wildner, M., Andrut, M. and Rudowicz, Cz.Z. (2004), *EMU notes in Mineralogy*, Vol. 6, Ch. 3, pp. 93-144.

Received 14.03.2017

М.Н. Таран¹, Я. Мюллер², А. Фридрих³, М. Кох-Мюллер²

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: m_taran@hotmail.com

² Гельмгольц-Центр Потсдам, Центр геологических исследований
14473, Телеграфенберг, г. Потсдам, Германия
E-mail: jmueller@gfz-potsdam.de, mkoch@gfz-potsdam.de

³ Вюрцбургский университет Юлиуса Максимилиана,
Институт неорганической химии
97074, г. Вюрцбург, Германия
E-mail: alexandra.friedrich1@uni-wuerzburg.de

ВЫСОКОБАРИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД ИОНОВ Fe²⁺ ИЗ ВЫСОКО- НИЗКОСПИНОВОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ В СИДЕРИТЕ: ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ

Оптические спектры сидерита в спектральном диапазоне 28 500—10 000 см⁻¹ были измерены при давлении до ~70 ГПа — диапазон, который охватывает относительно узкую зону перехода ионов Fe²⁺ из высокоспинового (ВС) в низкоспиновое (НС) электронное состояние. При давлении до 44,5 ГПа в спектрах наблюдается широкая дублетная полоса поглощения, обусловленная разрешенным по спину электронным переходом ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в октаэдрических ионах Fe²⁺. Кроме того, в спектре, измеренном при 27,6 ГПа, проявляется серия из восьми более слабых по интенсивности, узких запрещенных по спину полос поглощения Fe²⁺. Последние постепенно перекрываются интенсивным коротковолновым краем поглощения, который с увеличением давления быстро смещается в сторону меньших энергий. По этой причине барическое поведение таких запрещенных полос тяжело отследить во всем исследованном диапазоне давлений. Сравнение энергии полосы ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ ионов Fe²⁺ с известными рентгеноструктурными данными показывает, что величина константы C в уравнении $\Delta = C \cdot R^{-5}$, где Δ — расщепление кристаллическим полем, а \bar{R} — среднее расстояние Fe—O в структурном октаэдре, остается постоянной в диапазоне давления от 10⁻⁴ до 44,5 ГПа. В процессе перехода ионов Fe²⁺ из ВС в НС электронное состояние при давлении от 44,5 до 47,6 ГПа на фоне интенсивного коротковолнового края поглощения в спектрах появляется новая широкая полоса поглощения, отнесенная к электронному разрешенному по спину переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ в октаэдрических ионах Fe²⁺ в низкоспиновой конфигурации. По оптическим спектрам мы оценили модуль октаэдрического сжатия K_{oct}^{spectr} октаэдра FeO₆ в ВС и НС конфигурациях как функцию давления. В первом случае, в диапазоне давлений от 10⁻⁴ до 44,4 ГПа, K_{oct}^{spectr} нелинейно возрастает от 96 до ~700 ГПа. В процессе перехода в НС состояние эта величина понижается до ~240 ГПа, затем практически линейно и относительно медленно возрастает до 280 ГПа при $P = 65,5$ ГПа — наибольшем значении давления, при котором в спектрах поглощения еще можно было различить и оценить энергию полосы ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ иона Fe²⁺ в НС состоянии. Интересно, что с увеличением давления имеет место существенное возрастание интенсивности как разрешенных, так и запрещенных по спину полос поглощения ионов Fe²⁺ в ВС состоянии. Мы объясняем это тем, что имеет место "заимствование" интенсивности от УФ полос поглощения, разрешенных правилом Лапорта и обусловленных электронными переходами с переносом заряда типа лиганд—металл.

Ключевые слова: карбонаты, высокое давление, оптическая спектроскопия, спиновый переход, сидерит.

M.N. Taran¹, J. Müller², A. Friedrich³, M. Koch-Müller²

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: m_taran@hotmail.com

² Helmholtz-Centre Potsdam, German Research Centre for Geosciences, GFZ
Telegrafenberg, Potsdam, Germany, 14473
E-mail: jmueller@gfz-potsdam.de, mkoch@gfz-potsdam.de

³ Julius-Maximilians-Universität Würzburg Am Hubland,
Institut für Anorganische Chemie
Würzburg, Germany, 97074
E-mail: alexandra.friedrich1@uni-wuerzburg.de

HIGH-PRESSURE TRANSITION OF Fe²⁺ FROM LOW- TO HIGH-SPIN ELECTRONIC STATE IN SIDERITE: OPTICAL ABSORPTION STUDY

Optical absorption spectra of siderite were measured across the high-spin (HS) to low-spin (LS) transition up at pressures up to ~70 GPa in the spectral range between 28500 and 10000 cm⁻¹. A pair of two overlapping broad bands, caused by the electronic spin-allowed ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ transition of octahedrally coordinated Fe²⁺, was observed in the spectra at pressures up to 44.5 GPa. Besides, eight spin-forbidden bands are observable at high pressures up to 27.6 GPa, but they are gradually overlapped by the increasing high-energy absorption edge to be observed across the whole pressure range. Comparison of energies of ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ band of Fe²⁺ with the mean Fe—O distance in the structural octahedron \bar{R} from structural data evidences that the value of the constant C in the equation $\Delta = C \cdot \bar{R}^{-5}$, where Δ is the crystal field splitting, remains stable in the pressure range from 10⁻⁴ to 44.5 GPa. The splitting of the spin-allowed band of Fe²⁺ in the HS-state to two components does not depend on pressure. We assume that this is due to the fact that it is not caused by trigonal distortion of FeO₆-octahedron, but by dynamic Jahn-Teller effect of Fe²⁺. Due to the HS- to LS-spin state transition of Fe²⁺ between 44.5 and 47.6 GPa a new broad intense absorption band, assigned to the electronic spin-allowed ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ transition of octahedral Fe²⁺ in LS configuration, appears on a steep background of the edge. From the optical absorption spectra we estimated octahedral compression module K_{oct}^{spectr} of FeO₆ in HS and LS configurations as function of pressure. In the former case, in the pressure range from 10⁻⁴ to 44.4 GPa, K_{oct}^{spectr} nonlinearly increases from 96 to ~700 GPa. In the process of transformation from HS- to LS-state this value drops down to ~240 GPa and at farther compression practically linearly and relatively slowly grows to 280 GPa at P = 65.5 GPa — the highest pressure at which the ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ band of Fe²⁺ in LS-state can be discerned and its energy can be evaluated. An interesting observation is strong intensification of both the spin-allowed and spin-forbidden bands with pressure. We assume this is caused by borrowing intensity from the UV electronic ligand-to-metal charge-transfer transition absorption bands, which are allowed by the Laporte selection rule.

Keywords: carbonates, high pressure, optical absorption spectroscopy, spin transition, siderite.