

О ГИРОТРОПИИ КРИСТАЛЛОВ ТИПА СИЛЛЕНИТ

*В. А. Кизель, В. И. Бурков, Ю. И. Красилов,
Н. Л. Козлова, Г. М. Сафронов и В. Н. Батог*

Изучена оптическая активность кристаллов типа силленит, а именно, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{48}\text{Ga}_2\text{O}_{75}$, $\text{Bi}_{48}\text{ZnO}_{73}$ и $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$. Анализ спектров поглощения и отражения, структурных данных и эмпирическая аппроксимация кривых дисперсий оптического вращения по соответствующим формулам показал, что наблюдаемое вращение в видимой и ИК областях спектра можно связать с ионом висмута, выступающего в роли хромофора.

Механизмы возникновения гиротропии в кристаллическом состоянии для различных объектов имеют свои характерные особенности. В одних кристаллах возникновение гиротропии есть результат специфически проявляющихся межмолекулярных взаимодействий [1, 2], в других она возникает вследствие взаимодействий внутримолекулярных и близка по своей природе к оптической активности (о. а.) свободных молекул [3, 4]. В последнем случае, как правило, можно выделить «хромофоры», относительно изолированные группы атомов или ионов (например, такие как карбонил $\text{C}=\text{O}$ или уранил UO_2), электронные конфигурации которых имеют подходящую симметрию. Переходы между электронными состояниями, локализованными в основном на хромофоре, и дают вклад в о. а. К такого типа кристаллам относится бензил [3], натрийуриилацетат [5] и ряд других [4]. Как кристаллическое поле и его симметрия, так и вид хромофора, строение молекул или ионов, в состав которых он входит, существенно влияют на проявление о. а. Согласно теории, развиваемой в работах [1, 2], вид кривых дисперсии вращения (д. в.) существенно различен для указанных предельных случаев гиротропии. В связи с этим анализ кривых д. в. позволяет судить о механизме возникновения о. а. Однако при выводе выражений для д. в. был использован ряд приближений, которые для реальных кристаллов могут и не выполняться. В основном они сводятся к тому, что соответствующие энергетические состояния являются либо экситонными, либо строго локализованными, причем в последнем случае межмолекулярное взаимодействие достаточно мало, так что его можно учитывать в рамках теории возмущений.

В настоящей работе исследовались кубические кристаллы типа силленит, для которых выполнение указанных приближений не является очевидным. Изучались кубические кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (I), $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (II), $\text{Bi}_{48}\text{Ga}_2\text{O}_{75}$ (III), $\text{Bi}_{48}\text{ZnO}_{73}$ (IV), $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ (V), имеющие общую формулу $n\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{R}_x\text{O}_y$ (n — достаточно большое число, от 4 до 24), представляющие собой в некотором смысле стабилизированную в кубической фазе окись висмута. Предварительные неполные данные о гиротропии некоторых из указанных соединений содержатся в [6–9]. С этими кристаллами сопоставлялся кварц, поскольку он также обладает гиротропией и является одним из окислов, входящих в состав соединения (I) — $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Хотя природа о. а. кварца в общих чертах выяснена [1, 10], анализ его д. в. представляет интерес и изучается до сих пор [11, 12].

В данной работе предпринята попытка на основе детального анализа кривых д. в., а также спектров электронного поглощения и отражения выяснить механизм возникновения о. а. в кристаллах типа силленит.

Методика эксперимента

Кривые дисперсии вращения измерялись на фотоэлектрическом поляриметре, описанном в [13]. Точность определения угла поворота плоскости поляризации в основном определялась качеством кристаллов и составляла $(2 \div 5) \cdot 10^{-3}$ град. Спектры поглощения и диффузного отражения получены на спектрометре «Хитачи EPS-032». Ввиду большой интенсивности полос спектры поглощения удалось снять лишь вдали от основных полос поглощения (в области примерно 0.39—0.9 мкм). Спектры отражения получены в интервале 0.2—0.6 мкм. В качестве эталона сравнения использовался MgO. Для исследования из кристаллов приготовлялись оптически однородные образцы сечением примерно 1 см^2 и толщиной 0.1—5 мм, отобранные по минимуму двойного лучепреломления.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные данные по д. в. кристаллов представлены на рис. 1 и в табл. 1. Как видно, кривые д. в. для соединений (I)—(IV) идентичны и заметно различаются лишь вблизи края поглощения (на рис. 1 показана о. а. лишь $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$); у $\text{Bi}_3\text{TiO}_{14}$ величина удельного вращения значи-

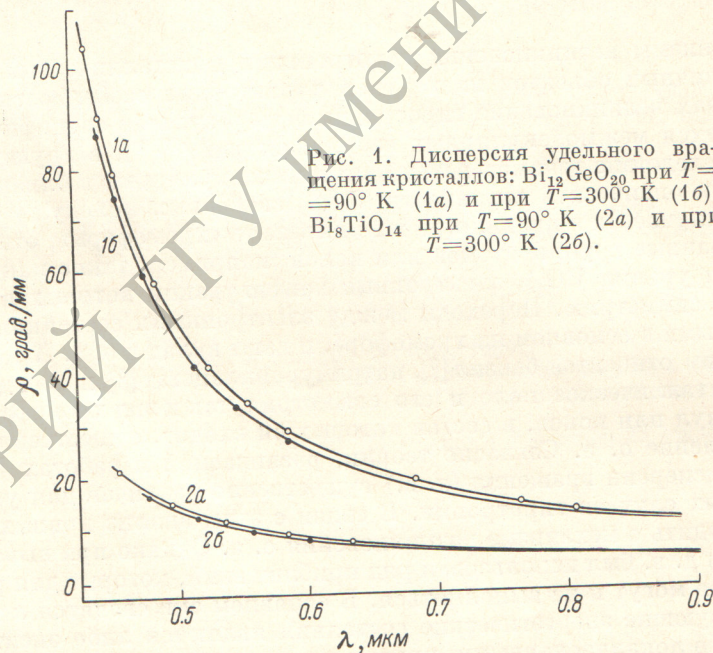


Рис. 1. Дисперсия удельного вращения кристаллов: $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ при $T=90^\circ \text{ K}$ (1а) и при $T=300^\circ \text{ K}$ (1б); $\text{Bi}_3\text{TiO}_{14}$ при $T=90^\circ \text{ K}$ (2а) и при $T=300^\circ \text{ K}$ (2б).

тельно меньше, чем у остальных кристаллов. Изменение температуры в интервале $90 \div 300^\circ \text{ K}$ существенного влияния на величину и форму кривой д. в. не оказывает.

Существующие теории о. а., возникающей в результате внутримолекулярного взаимодействия при пренебрежении межмолекулярным, приводят для кубических кристаллов к обычной формуле типа формулы Друде [14]

$$\varphi(\lambda) = \sum_n \frac{A_n}{\lambda^2 - \lambda_n^2}, \quad (1)$$

где $\varphi(\lambda)$ — угол поворота плоскости поляризации, A_n — константа, пропорциональная силе вращения перехода, λ_n — длина волны максимума полосы, дающей вклад в д. в.

¹ Авторы признательны З. Б. Перекалиной за помощь при получении спектров отражения.

Т а б л и ц а 1
 Экспериментальные значения удельного вращения ρ
 при 300° К (град./мм) кристаллов

λ , мкм	Монокристаллы				
	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	$\text{Bi}_{18}\text{Ga}_2\text{O}_{75}$	$\text{Bi}_{48}\text{ZnO}_{73}$	$\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$
0.42	80.00	89.83	114.00	142.00	28.50
0.45	60.20	60.09	74.40	71.47	21.00
0.50	42.20	40.60	44.89	39.41	12.30
0.55	31.60	30.20	31.44	26.47	9.40
0.60	25.20	23.80	23.78	19.80	7.30
0.65	20.38	19.30	18.90	15.86	6.06
0.72	15.87	14.20	14.30	11.88	4.65
0.75	14.40	12.45	12.70	10.45	4.20
0.77	13.90	11.94	12.00	9.82	3.90
0.824	11.60	10.12	10.27	8.23	3.60
0.882	9.99	8.96	9.38	6.99	1.31

Если гиротропия возникает в результате межмолекулярного взаимодействия (соответствующие переходы имеют экситонную природу) и при этом изолированные молекулы или ионы не обладают о. а, то выражение для кривой д. в. имеет вид [1, 2].

$$\varphi(\lambda) = \sum_j \frac{B_j \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_j^2)^2} \quad (2)$$

Выражения (1) и (2) справедливы для области вдали от полос поглощения, поскольку затуханием пренебрегали. Предлагались и некоторые другие модификации (2) [15], однако их отличия от (2) невелики и, учитывая эмпирический характер определения параметров, а также допущения, сделанные при выводе этих выражений, проводить подробный анализ этих выражений (как будет видно из дальнейшего) не представляется целесообразным).

Более общим выражением, описывающим суммарный эффект, является [2]

$$\varphi(\lambda) = \sum_i \left(\frac{C_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2} + \frac{D_i \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_i^2)^2} \right) \quad (3)$$

Нами проводилась эмпирическая аппроксимация кривых д. в. указанных кристаллов по (1), (2) (табл. 2). Для кварца использовались литературные данные [1], которые практически не отличались от наших данных [16], полученных в более узкой области. Расчеты проводились на ЭВМ методом последовательных приближений для $n=f=i=1$. Параметры A_i , B_i , C_i , D_i и λ_i определялись по методу наименьших квадратов; минимизировался функционал

$$g = \sum_k (\varphi_k^{\text{экс.}} - \varphi_k^{\text{выч.}})^2,$$

где k — число экспериментальных точек (примерно 30). Значения $g \approx 5$ соответствуют средней относительной погрешности $(\varphi^{\text{экс.}} - \varphi^{\text{выч.}})/\varphi^{\text{экс.}} \approx \approx 0.5\%$.

При сопоставлении величин функционала g (табл. 2), полученных при аппроксимации по одночленным формулам типа (1) и (2), для кристаллов типа силленит явно следует отдать предпочтение формуле (1), а для кварца — формуле (2).

Использование двучленной формулы типа (3) не приводит к заметному улучшению точности. Из табл. 2 видно, что точность аппроксимации

Таблица 2
 Аппроксимационные формулы, результаты расчетов и значения вращательных сил ($T = 300^\circ \text{K}$)

Монокристаллы	Аппроксимационные формулы									
	$\varphi(\lambda) = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$ (1)				$\varphi(\lambda) = \frac{B\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}$ (2)			$\varphi(\lambda) = \frac{C}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{D\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}$ (3)		
	константы									
	A	λ_0 , мкм	g	R_0 , ед. CGSE	λ_0 , мкм	g	C	D	λ_0 , мкм	g
I $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	6.59	0.3059	1.47	0.198	6.37	0.2382			0.3059	
II $\text{Bi}_{15}\text{GeO}_{20}$	5.94	0.3259	10.04	0.169	5.24	0.2690	6.59	0.0015	0.3260	1.47
III $\text{Bi}_{48}\text{Ga}_2\text{O}_{75}$	5.38	0.3617	5.94	0.114	4.71	0.2995	5.92	0.0120	0.3260	10.02
IV $\text{Bi}_{48}\text{ZnO}_{73}$	4.19	0.3813	21.2	0.077	3.42	0.3244	5.43	0.0499	0.3635	5.95
V $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$	1.80	0.3371	1.93	0.046	1.70	0.2682	4.19	0.000..	0.3812	21.4
VI SiO_2	7.89	0.1146	110.64	—	7.20	0.09257	1.79	-0.0014	0.3383	1.93
							4.59	7.20	0.09257	4.59

уже при использовании формулы (1) с одним λ_0 достаточно высока, большей точности ожидать трудно, так как использовались экспериментальные данные $\varphi(\lambda)$, полученные и вблизи полос поглощения, где формулы (1)–(3) уже не вполне корректны. Значения λ_0 , вычисленные из (1), лежат в районе $0.30 \div 0.38$ мкм, т. е. вблизи основного максимума на кривых диффузного отражения (рис. 2), а при использовании (2) — в существено (на $300 \div 700 \text{ \AA}$) более коротковолновой области. Сравнение спектра отражения окиси висмута Bi_2O_3 и кристаллов типа силтенил не оставляет сомнений в том, что длинноволновое поглощение следует приписать электронным переходам, локализованным в основном на ионе Bi^{3+} . Учитывая также «молекулярный характер» о. а. [форма кривой д. в. лучше согласуется с (1) и соответствующие длины волн, полученных из отражения и д. в.], можно предположить, что Bi^{3+} выступает в данном случае в качестве хромофора, дающего основной вклад в о. а., при этом величина о. а., естественно, зависит от типа окружения.

Оптическая активность кварца в отличие от кристаллов типа силтенил ведет себя иначе и несомненно обусловлена межмолекулярными взаимодействиями кремний-кислородных осцилляторов, образующих структуру винтообразно-закрученного типа [16]. Значения констант, рассчитанных нами (табл. 2), практически совпадают с результатами работы [17] (учитывая выделенные соотношения, мы ограничились числом итераций и не стремились к предельной точности). Полученные значения λ_0 попадают в область частот, характерную для электронных переходов кислорода.

Попытки уточнить форму д. в. и значения характеристик частот и тем самым выяснить механизм возникновения о. а. в кварце предпринимались неоднократно [10–12]. В [11] использовались формулы типа (1) ($n=2$) и, добавив константу, учитывающую вклад полос ИК-области, полу-

чили значения $\lambda_1=0.09790$ и $\lambda_2=0.095775$ мкм, причем знаки A_1 и A_2 оказались различными. В более поздней работе [12], используя также двучленную формулу типа (1), авторы получили $\lambda_1=0.1031$ и $\lambda_2=0.0994$ мкм. Как видно, при использовании двучленных формул для аппроксимации д. в., имеющей плавный ход, возникает неоднозначность, которая в значительной мере определяется методами расчета. Дело в том, что в одночленных формулах пространство параметров двумерно и аппроксимация однозначна, а в двучленных размерность пространства 3, 4 и даже 5. В этом случае линии уровня фактора g имеют форму ряда «оврагов», поэтому без знания достаточно узких областей изменения хотя бы части параметров, взятых из других источников, получить однозначный ответ трудно.

Делались попытки определить λ_i независимым образом по аппроксимационным эмпирическим формулам, аналогичным (1) из кривых диспер-

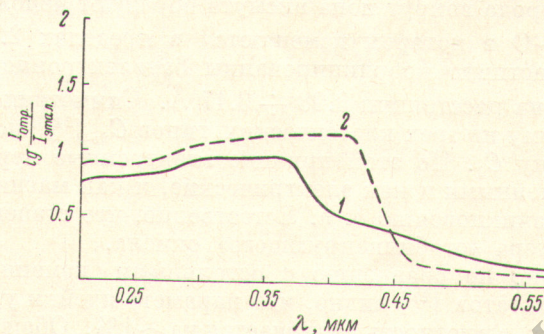


Рис. 2. Спектр диффузного отражения $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (1) и Bi_2O_3 (2).

сии показателя преломления.² Однако выражения для $n(\lambda)$ и $\varphi(\lambda)$ получены из близких моделей и соображений, так что их нельзя считать полностью независимыми. Существенную помощь в этом вопросе могут оказать лишь данные о круговом дихроизме, который можно получить только в области характеристических частот. Поэтому для выяснения механизма возникновения о. а. использование двучленных формул с чисто эмпирическим подбором параметров нецелесообразно при аппроксимации «гладких» кривых д. в.

Нами была предпринята попытка учесть вклад в дисперсию вращения кристаллов типа силленит электронных переходов кислорода, расположенных в районе 0.1 мкм [19, 20]. Значение λ_2 [см. выражение (1)+(2), $n=1$, $f=2$] действительно оказалось в этом районе, однако разброс λ_2 и констант A_1 и B_2 был слишком велик, что, очевидно, обусловлено указанными причинами. Вклад этих переходов не был значителен, поэтому при дальнейшем анализе мы ограничились одночленным выражением типа (1).

Воспользовавшись значениями параметров (табл. 1) в предположении о «молекулярной» природе о. а., можно рассчитать силу вращения R_k , приведенную на один ион Bi^{3+} а точнее на комплексный ион, по-видимому, BiO_7 [21]. При известных допущениях для R_k получено простое выражение [22]

$$R_k \approx 0.7 \cdot 10^{-42} \frac{\pi A M}{2 \lambda_0^2 d N}, \quad (4)$$

где M — молекулярный вес, отнесенный к одному иону Bi^{3+} , N — число ионов Bi^{3+} в элементарной ячейке, d — плотность кристалла.

Полученные значения сил вращения (табл. 2) заметно отличаются для различных соединений, что обусловлено неодинаковой степенью

² В частности, для кварца в [18] были получены таким образом $\lambda_1=0.0937$ и $\lambda_2=0.0927$ мкм.

асимметрии иона Bi^{3+} в кристаллах. При этом большая величина $R_k \approx \approx 0.1$ CGS свидетельствует о том, что степень асимметрии достаточно велика. Характер асимметрии окружения Bi^{3+} связан с общей структурой соединений.

Детальное изучение структуры проделано лишь для германата висмута [21]. Соединение кристаллизуется в объемноцентрированной кубической фазе (пространственная группа I23). Согласно [23], эта группа симметрии характерна и для остальных соединений, там же приведены их основные кристаллохимические параметры. Подобие физических и кристаллохимических свойств позволяет предположить, что структуры указанных кристаллов типа силленит в основном идентичны и близки к структуре германата висмута, описанного в [21].

Ячейка (II) содержит два структурных элемента [21]: атомы германия в центре кислородного тетраэдра и гектакоординированные ионы висмута. Пять атомов кислорода вокруг иона висмута образуют неполный октаэдр, длины связей $\text{Bi}-\text{O}$ в котором изменяются в пределах $2.07 \div 2.64 \text{ \AA}$, а другие два — частично координированны $6s^2$ -электронной парой висмута и находятся на расстоянии $3.08 \div 3.17 \text{ \AA}$. Симметрия координации Bi^{3+} близка к одному из трех классических типов C_{2v} [24], но существенно искажена в сторону C_1 . По этой причине электронные переходы в Bi^{3+} становятся разрешенными и как электрические, и как магнитные диполи, что приводит к возникновению о. а. Естественно, что степень искажения зависит от характера «стабилизирующего» окисла.

Наиболее сильно по сравнению с остальными изменялась о. а. в $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$. Из результатов [23] видно, что параметр ячейки у него не отличается от остальных, а плотность различается на $\sim 1\%$. Общее число ионов Bi^{3+} в элементарной ячейке у всех кристаллов одинаково — 24. С другой стороны, можно видеть, что у $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$ на ион Bi^{3+} приходится почти два атома кислорода, а у остальных число их ближе к полутора. Особенно существенно меняется число близлежащих к Bi^{3+} катионов: Ge^{4+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} и др. Из состава соединений можно предположить, что наибольшее число их у $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$. Учитывая также, что это соединение содержит наибольшее число катионов в элементарной ячейке, можно предположить наличие у последнего меньших отклонений от симметрии C_{2v} , чем у остальных кристаллов типа силленит. С этим может быть связано и уменьшение его силы вращения.

Следует заметить, что число координированных к Bi^{3+} атомов кислорода шесть или семь. Это значит, что каждый атом кислорода связан с двумя или тремя атомами Bi^{3+} , образуя непрерывную полимерную структуру. При этом связь между атомами достаточно сильна (т. е. случай, аналогичный кварцу) и, вообще говоря, можно ожидать проявления межмолекулярных взаимодействий. Тот факт, что экспериментально они не проявляются в д. в., может быть обусловлен маскирующим влиянием весьма сильного вклада Bi^{3+} , выступающего в роли хромофора. Таким образом, представляется, что о. а. в кристаллах типа силленит имеет «молекулярную» природу и механизм ее возникновения в общих чертах сходен с таковым в соединениях уранила [4].

Авторы приносят благодарность В. И. Пахомову за обсуждение результатов работы.

Литература

- [1] S. Chandrasekhar. Proc. Roy. Soc., 259, 531, 1966.
- [2] В. М. Агранович. Теория экситонов. Изд. «Наука», М., 1968.
- [3] N. K. Chaudhuri, M. A. El-Sayed. J. Chem. Phys., 47, 1133, 1967.
- [4] В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. И. Бурков, В. А. Мадий, З. М. Алиханова. Опт. и спектр. 27, 635, 1969.
- [5] Б. Н. Самойлов. ЖЭТФ, 18, 1030, 1948.
- [6] P. V. Lenzo, E. G. Spencer, A. A. Ballman. Appl. Optics, 5, 1688, 1966.
- [7] В. Н. Батог, В. И. Бурков, В. А. Кизель, В. А. Мадий, Г. М. Сафронов, В. М. Скориков. Кристаллография, 14, 928, 1969.

- [8] A. Feldman, W. S. Brower, D. Horowitz. *Appl. Phys. Letters*, *16*, 201, 1970.
- [9] В. Н. Батог, В. И. Бурков, В. А. Кизель, Г. М. Сафронов. *Кристаллография*, *16*, 447, 1971.
- [10] T. M. Lowry. *Optical Rotatory Power*. N. Y. 1935.
- [11] L. I. Katzin. *J. Phys. Chem.*, *68*, 2367, 1964.
- [12] T. Büerer, L. I. Katzin. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, *29*, 2715, 1967.
- [13] В. А. Кизель, В. Н. Пермогоров. *Опт. и спектр.*, *10*, 541, 1961.
- [14] П. Друде. *Оптика*. ОНТИ, 1935.
- [15] Ю. А. Цвирко. *ЖЭТФ*, *38*, 1615, 1960.
- [16] В. А. Кизель, Ю. И. Красилов, В. Н. Шамраев. *Опт. и спектр.*, *17*, 863, 1964.
- [17] S. Chandrasekhar. *Proc. Ind. Acad. Sci.*, *35A*, 103, 1952; *37A*, 468, 1953.
- [18] S. Ramasechan, R. Nityananda. *J. Opt. Soc. Am.*, *60*, 1531, 1970.
- [19] G. Ramachandran. *Proc. Acad. Sci.*, *33A*, 217, 1951; *34A*, 127, 1952.
- [20] H. F. Endeman. *Berekening van de optische activiteit van natriumchloriet en bromaatkristallen*. Utrecht, 1965.
- [21] S. C. Abrahams, P. B. Tamiesson, T. L. Bernstein. *J. Chem. Phys.*, *47*, 4034, 1967.
- [22] К. Джерасси. *Дисперсия оптического вращения*. ИЛ, М., 1962.
- [23] В. Н. Батог, В. И. Пахомов, Г. М. Сафронов, П. М. Федоров. *Кристаллография*, 1973.
- [24] E. L. Muetterties, C. M. Wright. *Quart. Rev. Chem. Soc. (London)*, *21*, 109, 1967.

Поступило в Редакцию 15 ноября 1971 г.