

учитывать, что изменение величин  $F_k$ , найденных из эксперимента, может происходить и по ряду других причин, в частности, из-за межконфигурационного взаимодействия [2]. Принималось, что положение  $J$ -уровней совпадает с центром тяжести соответствующих кристаллических компонент. Объектом исследования являлись только те уровни  $\text{LaF}_3 (\text{Nd}^{3+})$  и  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (минимальное число их), которые служили основой для расчета. Тем самым найденные величины  $F_k$  не могут характеризовать всю конфигурацию, а только уровни, перечисленные в табл. 1.

Таблица 3

Параметры электростатического и спин-орбитального взаимодействий

	Давление, кбар	$F_2, \text{см}^{-1}$	$F_4, \text{см}^{-1}$	$F_6, \text{см}^{-1}$	$\zeta, \text{см}^{-1}$
$\text{LaF}_3 (\text{Nd}^{3+})$	0	338.08	47.148	5.605	879.9
	25	337.83	47.025	5.604	879.7
$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0	341.27	47.89	5.618	973.7
	23	340.38	47.75	5.611	971.3

Образец подвергался давлению 25 кбар при температуре жидкого азота или близкой к ней в барокриостате [3]. Результаты спектрального исследования даны в табл. 2. Параметры, полученные на основании этих данных, приведены в табл. 3.

#### Литература

- [1] E. J. Wong. J. Chem. Phys., 35, 544, 1961.  
 [2] R. Rajnak, B. G. Wybourne. Phys. Rev., 132, 280, 1963.  
 [3] В. А. Волошин, А. И. Савуцкий. Тез. докл. на Всесоюзн. совещ. по физике и технике высоких давлений, 166, Донецк, 1973.

Поступило в Редакцию 29 апреля 1974 г.

УДК 538.61

## СПЕКТРЫ МАГНИТОПОГЛОЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{BiJ}_3$ и $\text{SbJ}_3$

В. Н. Колосюк, В. И. Ващенко и Т. И. Берездецкий

Объектом данных исследований являются триодиды Bi и Sb, свойства симметрии которых описываются пространственной группой  $C_{3i}^2$  [1]. Монокристаллы  $\text{BiJ}_3$ ,  $\text{SbJ}_3$ , обладая низкой симметрией, легко скальваются вдоль плоскостей спайности. Симметричное кристаллографическое направление  $C_3$ , вдоль которого изучались оптические свойства вблизи длинноволнового края собственного поглощения перпендикулярно плоскости скола, является оптической осью кристалла. Монокристаллы  $\text{BiJ}_3$ ,  $\text{SbJ}_3$ , полученные по методу Бриджмена, обладали высоким удельным сопротивлением ( $\rho_{\text{BiJ}_3} \sim 10^9 \text{ ом} \cdot \text{см}$ ,  $\rho_{\text{SbJ}_3} \sim 10^{10} \text{ ом} \cdot \text{см}$ ). Качество и монокристалличность образцов контролировалось.

Исследование спектров магнитооптического поглощения вблизи края фундаментального поглощения проводилось на установке, описанной в работах [2, 3]. Данная установка позволяла производить измерения пропускания в продольном и поперечном ( $C \parallel H$  и  $C \perp H$ ) магнитных полях напряженностью до 80 кгс. Сканирование по спектру осуществлялось через 2.5 Å при спектральной ширине щели не хуже 1.5 Å. Ошибка при определении величины приведенной эффективной массы не превышала 10%.

Оптические свойства монокристаллов  $\text{BiJ}_3$  и  $\text{SbJ}_3$  изучены достаточно полно. В глубине фундаментального поглощения целый ряд авторов наблюдали прямые междоузельные переходы [4-6] или прямые переходы в экситонные состояния. По данным [7, 8], длинноволновый край собственного поглощения монокристаллов триодидов висмута и сурьмы обусловлен непрямыми междоузельными переходами.

В настоящей работе предпринята попытка определения типов оптических переходов на длинноволновом краю собственного поглощения по исследованию пропускания в магнитном поле. На рис. 1 приведены спектры пропускания монокристаллов  $\text{BiJ}_3$  (кривые 1-3) и  $\text{SbJ}_3$  (кривые 4-6) в поперечном магнитном поле ( $C \perp H$ ) при распро-

странении светового пучка вдоль симметричного кристаллографического направления  $C_3$ , а на рис. 2 аналогичные спектры в продольном магнитном поле ( $C \parallel H$ ) при том же условии распространения светового пучка (кривые 1—3 для  $BiJ_3$  и кривые 4—6 для  $SbJ_3$ ). Толщины исследуемых образцов варьировали от 0.5 до 1 мм, что соответствовало области непрямых переходов для исследуемых кристаллов [7, 8].

Теория и эксперимент для германия [9] показывают, что в области непрямых междузонных переходов оптическое пропускание кристаллов представляется набором «ступенек», соответствующих определенному уровню Ландау, на который либо с которого осуществляется оптический переход с участием фононов. Картина спектра магнитопоглощения в области непрямых переходов резко отличается от спектра магнитопоглощения в области прямых переходов и представляет собой набор резко выраженных пиков [2, 3, 9].

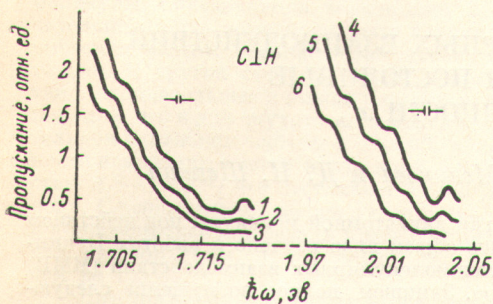


Рис. 1. Спектр относительного пропускания монокристаллов  $BiJ_3$  и  $SbJ_3$  в поперечном магнитном поле.

$BiJ_3$ : 1 — 65, 2 — 58, 3 — 52 кгс;  $SbJ_3$ : 4 — 65, 5 — 56, 6 — 43 кгс.

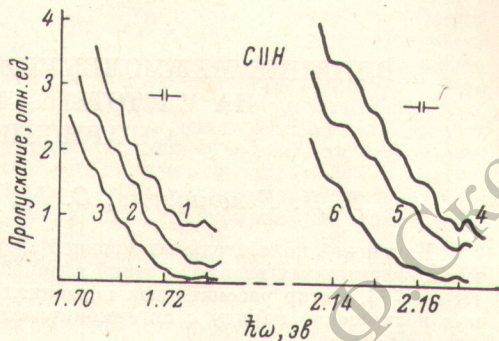


Рис. 2. Спектр относительного пропускания монокристаллов  $BiJ_3$  и  $SbJ_3$  в продольном магнитном поле.

$BiJ_3$ : 1 — 70, 2 — 52, 3 — 21 кгс;  $SbJ_3$ : 4 — 65, 5 — 48, 6 — 20 кгс.

Из вида спектров пропускания монокристаллов  $BiJ_3$  и  $SbJ_3$  в поперечном и продольном магнитных полях следует, что длинноволновый край собственного поглощения исследуемых кристаллов обусловлен непрямыми междузонными переходами. Сравнение спектров магнитопоглощения монокристаллов  $BiJ_3$  и  $SbJ_3$  в поперечном и продольном магнитных полях (рис. 1 и 2) показывает их зависимость от ориентации магнитного поля относительно кристаллографической оси  $C_3$ , что соответствует анизотропии эффективных масс носителей в указанных кристаллах.

Результаты количественной обработки спектров магнитопоглощения монокристаллов трийодидов висмута и сурьмы в поперечном и продольном магнитных полях при комнатной температуре приведены в таблице, где  $dE_g^i/dH$  — величина изменения ширины запрещенной зоны для непрямого перехода с магнитным полем, а  $\mu/m_e$  — величина приведенной эффективной массы.

Монокристаллы	$C_3 \perp H$		$C_3 \parallel H$	
	$dE_g^i/dH$ , эв/кгс	$\mu/m_e$	$dE_g^i/dH$ , эв/кгс	$\mu/m_e$
$BiJ_3$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	0.0014	$2.4 \cdot 10^{-3}$	0.0024
$SbJ_3$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	0.0024	$1 \cdot 10^{-3}$	0.0056

Таким образом, проведенное исследование подтверждает ранее сделанные выводы о том, что длинноволновый край собственного поглощения родственных монокристаллов  $BiJ_3$  и  $SbJ_3$  обусловлен непрямыми междузонными переходами.

#### Литература

- [1] Справочник химика. т. 1. Госхимиздат, М.—Л., 1963.
- [2] В. Н. Колосюк, В. И. Ващенко. Опт. и спектр., 34, 417, 1973.
- [3] Т. И. Берездецкий, В. И. Ващенко, В. Н. Колосюк. Изв. вузов СССР, физика, № 2, 127, 1973.
- [4] M. R. Tubb s. Phys. Stat. Sol., 28, K135, 1968.
- [5] В. Л. Еванс. Proc. Roy. Soc., A276, 136, 1963.
- [6] В. Л. Еванс. Proc. Roy. Soc., A289, 275, 1966.

- [7] В. И. Ващенко, В. Н. Колосюк, В. Б. Тимофеев. Изв. вузов СССР, физика, № 5, 66, 1968.  
 [8] В. И. Ващенко, В. Б. Тимофеев. ФТТ, 9, 6, 1967.  
 [9] L. M. Roth, B. Lax, S. Zwerdling. Phys. Rev., 114, 90, 1959.

Поступило в Редакцию 3 июня 1974 г.

УДК 539.194+539.196.01

## ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ЧАСТОТЫ $\omega_i$ И ПОСТОЯННЫЕ АНГАРМОНИЧНОСТИ $x_{ik}$

Г. Д. Колодийцова, С. М. Меликова и Д. Н. Щепкин

Изменение колебательных уровней энергии двухатомной молекулы под действием межмолекулярных взаимодействий в наиболее общем виде изучено в работах Букингема [1, 2]. Автор рассматривал потенциал межмолекулярных взаимодействий (ММВ) как возмущение наряду с ангармоничностью. Запишем полное возмущение следующим образом:

$$W = \alpha Q^3 + \beta Q^4 + U'Q + \frac{1}{2} U''Q^2 + \frac{1}{6} U'''Q^3, \quad (1)$$

где  $Q$  — безразмерная координата свободной молекулы, производные потенциала ММВ  $U'$  и  $U''$  берутся в точке  $Q=0$ ; в качестве нулевого приближения взяты гармонические колебания свободной молекулы с частотой  $\omega_e$ .

Предположим, что для коэффициентов разложения (1) выполняются обычные соотношения  $\omega_e \sim 10\alpha \sim 100\beta$ ;  $U' \sim 10U'' \sim 100U'''$ . Введем параметр  $\lambda$ , задающий соотношение между  $\omega_e$  и  $U'$ ;  $\lambda\omega_e \sim U'$ . Используя третий порядок теории возмущений и ограничиваясь поправками порядка  $10^{-1}\lambda$  к гармонической частоте  $\omega_e$  и  $10^{-3}\lambda$  к постоянной ангармоничности  $x_e$ , найдем положение возмущенных ММВ уровней энергии

$$E_e^p = \left( \omega_e + \frac{1}{2} U'' - \frac{3\alpha}{\omega_e} U' \right) \left( v + \frac{1}{2} \right) + \left( x_e - \frac{3\beta}{2\omega_e} U'' + \frac{15\alpha^2}{2\omega_e^2} U'' + \frac{36\alpha\beta}{\omega_e^2} U' - \frac{5\alpha}{4\omega_e} U''' \right) \left( v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (2)$$

Поправка к гармонической частоте  $U''/2 - 3\alpha U'/\omega_e$  получена Букингемом, часть поправок к постоянной ангармоничности  $x_e$  приведена в [3, 4].

Оценим величину поправок к  $\omega_e$  и  $x_e$  на примере молекулы HCl. Для HCl  $\omega_e = 2989 \text{ см}^{-1}$ ,  $x_e = -51.6 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha = -255 \text{ см}^{-1}$ ,  $\beta = 30 \text{ см}^{-1}$ . Приняв одинаковые знаки для  $U'$  и  $U''$ , можно получить соотношение

$$|\Delta x_e| = 0.08\Delta\omega_e.$$

Для случая растворов HCl в  $\text{CCl}_4$   $\Delta\nu \sim 50 \text{ см}^{-1}$ ; рассчитанные  $\Delta x_e \sim 4 \text{ см}^{-1}$ , экспериментальные  $3-6 \text{ см}^{-1}$  [5, 6]. Согласие вполне удовлетворительное для столь грубой модели. Таким образом, проведенная оценка позволяет считать, что при изменении частоты на  $15 \text{ см}^{-1}$  (0.5%) постоянная ангармоничности  $x_e$  изменяется на  $1 \text{ см}^{-1}$  или на 2%.

При учете слабых ММВ подобные оценки можно произвести и для многоатомной молекулы. В качестве нулевого приближения берем по-прежнему гармоническое и считаем, что потенциал ММВ не меняет симметрию молекулы.

Рассмотрим линейную несимметричную трехатомную молекулу. Из соображений симметрии в возмущение могут входить только степени суммы квадратов дважды вырожденных координат. Возмущение за счет ММВ как функция безразмерных нормальных координат выглядит следующим образом:

$$W = U'_1 Q_1 + U'_3 Q_3 + \frac{1}{2} U''_{11} Q_1^2 + U''_{13} Q_1 Q_3 + \frac{1}{2} U''_{33} Q_3^2 + \frac{1}{2} U''_{22} \rho^2,$$

где  $Q_1$  и  $Q_3$  — симметричные (валентные) безразмерные нормальные координаты,  $\rho \cos \varphi$  и  $\rho \sin \varphi$  — вырожденные между собой нормальные деформационные координаты.