

СРАВНЕНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

Ю. Г. Зарецкий, Г. А. Курбатов, В. В. Прокофьев,
Ю. И. Уханов и Ю. В. Шмарцев

Ранее в ряде работ [1-5] были проведены исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO). Спектры КРС $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (ВТО) измерялись ранее на поликристаллических порошкообразных образцах [6], в которых возможно присутствие других фаз со структурой, отличающейся от структуры силленита [7]. Измерения проводились только при комнатной температуре, что не позволило получить спектры высокого качества (наблюдалось всего 16 линий). В данной работе получен спектр КРС от монокристалла ВТО при $T=10\text{ K}$ и проведено сравнение частот линий этого спектра с частотами линий спектров BSO и BGO из работы [8].

Монокристаллы ВТО выращивались по методу Чохральского из платиновых тиглей в печах с резистивным нагревом. Скорость выращивания изменялась от 0.3 до 1.5 мм/ч, а скорость вращения — от 20 до 40 об/мин в зависимости от направления роста кристалла (вдоль [100], [110] или [111]). В качестве исходных материалов использовались Bi_2O_3 и TiO_2 марки «ОСЧ», взятые в мольном отношении 10 : 1.

Методика измерений спектров не отличалась от изложенной в работе [8], за исключением того, что вместо лазера ЛГ-36А использовался лазер ЛГ-38 и для устранения поляризующего действия дифракционных решеток монохроматора применялся деполаризующий клин вместо пластинки $\lambda/4$. Для измерений был взят образец размером $10 \times 5 \times 2\text{ мм}^3$ с ориентацией боковых граней (100). Такая ориентация образца была выбрана с целью облегчить сравнение полученного спектра со спектрами BSO и BGO [1, 5, 8].

Частоты линий полученного спектра (рис. 1 (в) работы [9]) представлены в таблице, где проводится их сравнение с частотами линий, полученных из спектров BSO и BGO [8]. В каждой строке таблицы помещены частоты идентичных линий (ИЛ) спектров, т. е. линий, имеющих сравнительно близкие частоты и интенсивности и расположенных одинаковым образом по отношению к другим ИЛ.

Из таблицы видно, что в спектрах КРС всех трех веществ имеется более 30 ИЛ. К ним относится подавляющее большинство интенсивных линий. Лишь для некоторых достаточно интенсивных линий не удалось найти аналогов во всех трех спектрах.

Если сравнивать частоты ИЛ, то можно заметить, что у большинства ИЛ они уменьшаются в ряду BSO, BGO, ВТО. Этот результат представляется вполне закономерным, так как имеет место возрастание ковалентных радиусов атомов соответственно в ряду Si, Ge, Ti [10], что приводит к увеличению большинства расстояний между атомами в кристаллах и, в частности, к увеличению постоянной решетки (10.10433 \AA в BSO [11], 10.1455 \AA в BGO [12] и 10.177 \AA в ВТО [13]). При больших расстояниях между атомами сила связи между ними уменьшается [14], а следовательно, несколько уменьшаются и частоты колебаний атомов. Вместе с тем частоты некоторых линий (первых четырех в BSO и BGO и первых трех в ВТО) увеличиваются в ряду BSO, BGO, ВТО. С чем это связано, пока неизвестно, но в результате встречного движения этих четырех линий и пятой линии можно наблюдать в ВТО слияние слабой четвертой линии с сильной пятой.

Среди идентичных линий есть две линии, которые не изменили своего положения в спектрах при переходе от BSO к ВТО (с точностью до погрешности эксперимента, 1 см^{-1}). Это линии, которые имеют в BSO номера 6 и 18.

Есть ИЛ и с более сложной зависимостью изменения частот при переходе от BSO к ВТО. К ним относятся, например, линии, имеющие в BSO номера 16, 21,

32, 36.

Сравнение частот линий спектров комбинационного рассеяния света $\text{Vi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Vi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Vi}_{12}\text{TiO}_{20}$, полученных при $T \approx 10$ К. В неполностью заполненных строках помещены частоты идентичных линий

BSO	BGO	ВТО	Интенсивность	BSO	BGO	ВТО	Интенсивность
34.9 (1)	45.5 (1)	47.1 (1)	сл.	212.0 (26)	207.7 (23)	—	ср.
45.8 (2)	47.5 (2)	51.0 (2)	сл.	—	—	216.8 (21)	о. сл.
50.0 (3)	50.9 (2)	54.0 (3)	сл.	236.5 (27)	—	—	о. сл.
53.2 (4)	53.9 (4)	—	сл.	251.5 (28)	235.5 (24)	224.2 (22)	ср.
58.3 (5)	57.4 (5)	56.6 (4)	о. с.	—	253.4 (25)	—	о. сл.
67.5 (6)	66.9 (6)	67.0 (5)	ср.	281.3 (29)	272.2 (26)	263.2 (23)	о. с.
87.8 (7)	86.6 (7)	85.5 (6)	сл.	—	—	297.5 (23)	сл.
89.2 (8)	—	—	сл.	—	304.5 (27)	302.8 (25)	сл.
91.9 (9)	89.2 (8)	87.1 (7)	о.	330.3 (30)	325.8 (28)	320.5 (26)	о. сл.
98.2 (10)	98.6 (9)	97.1 (8)	ср.	351.7 (31)	337.3 (29)	—	сл.
100.6 (11)	101.7 (10)	—	сл.	365.8 (32)	355.5 (30)	347.0 (27)	сл.
105.6 (12)	105.2 (11)	103.9 (9)	сл.	371.3 (33)	358.9 (31)	373.7 (38)	сл.
111.6 (13)	110.5 (12)	—	о. сл.	—	384.6 (32)	—	о. сл.
114.1 (14)	112.1 (13)	111.7 (10)	о. сл.	463.1 (34)	457.9 (33)	452.2 (29)	сл.
116.3 (15)	114.3 (14)	—	о. сл.	468.6 (35)	—	—	о. сл.
131.2 (16)	123.1 (15)	126.5 (11)	ср.	494.8 (36)	487.3 (34)	488.4 (30)	сл.
134.7 (11)	129.7 (16)	128.5 (17)	ср.	506.9 (37)	499.0 (35)	—	о. сл.
—	—	130.3 (13)	с.	527.4 (38)	526.8 (36)	523.8 (31)	о. сл.
148.1 (18)	147.4 (17)	147.5 (14)	с.	544.8 (39)	542.1 (37)	541.5 (32)	о. с.
—	152.5 (18)	—	сл.	556.2 (40)	—	550.8 (32)	о. сл.
167.1 (19)	169.2 (19)	164.8 (15)	сл.	574.3 (41)	570.5 (38)	565.0 (34)	о. сл.
170.1 (20)	—	168.3 (16)	сл.	604.5 (42)	599.9 (39)	588.3 (35)	о. сл.
173.5 (21)	177.6 (20)	171.2 (17)	сл.	625.1 (43)	622.3 (40)	622.4 (36)	сл.
179.9 (22)	—	—	сл.	784.6 (44)	678.0 (41)	662.8 (37)	сл.
184.3 (23)	—	—	о. сл.	827.5 (45)	691.8 [1]	686.5 (38)	сл.
194.8 (24)	193.6 (21)	187.0 (18)	сл.	—	—	—	сл.
208.3 (25)	206.1 (22)	190.3 (19)	о. сл.	840.9 (46)	716.4 (42)	715.0 (39)	сл.
—	—	207.9 (20)	ср.	—	—	—	—

Примечание. сл. — слабая; о. сл. — очень слабая; ср. — средняя; с. — сильная; о. с. — очень сильная.

Что касается последних трех линий в таблице, то их можно с определенной уверенностью отнести к колебаниям группы атомов, в которую входит атом Si в BSO, атом Ge в BGO и атом Ti в ВТО. В спектре КРС BSO эти три линии далеко отстоят от всех остальных линий, чего не наблюдается в спектрах КРС BGO и ВТО. Тем не менее сопоставление этих линий вполне оправдано. Дело в том, что атом германия больше по размерам и по массе, чем атом кремния, а потому частоты колебаний, в которых он участвует, должны быть меньше соответствующих частот колебаний, в которых участвует атом кремния. Атом титана по размерам больше, чем атом германия (и этот фактор должен вызывать дальнейшее уменьшение частот колебаний), а масса его меньше массы атома германия, что должно приводить к увеличению частот рассматриваемых колебаний. Поэтому можно заметить, что разница между частотами последних трех линий в BGO и ВТО незначительна, хотя все же в ВТО частоты этих линий несколько меньше, чем в BGO.

Авторы благодарны М. В. Красиньковой и М. П. Петрову за полезные обсуждения работы.

Литература

- [1] S. Venugopalan, A. K. Ramdas. Phys. Rev. B, 5, 4065, 1972.
- [2] Б. Х. Байрамов, Б. П. Захарченя, Р. В. Писарев, З. М. Хашхожев. ФТТ, 13, 3366, 1971.
- [3] Б. Х. Байрамов, Б. П. Захарченя, З. М. Хашхожев. ФТТ, 13, 3412, 1971.
- [4] Б. Х. Байрамов, И. С. Рез, З. М. Хашхожев, В. И. Цанев. ФТТ, 14, 1711, 1972.
- [5] Г. А. Бабонас, Ю. Г. Зарецкий, Г. А. Курбатов, Ю. И. Уханов. ФТТ, 24, 626, 1982.
- [6] R. J. Betsch, W. B. White. Spectr. Acta, 34A, 505, 1978.
- [7] А. М. Сыч, Ю. А. Титов. УХЖ, 42, 906, 1976.

- [8] Г. А. Бабонас, Ю. Г. Зарецкий, Г. А. Курбатов, Ю. И. Уханов, Ю. В. Шмарцев. Опт. и спектр., 53, вып. 2, 1982.
 [9] Ю. Г. Зарецкий, Г. А. Курбатов, В. В. Прокофьев, Ю. И. Уханов, Ю. В. Шмарцев. ФТТ, 24, 1983.
 [10] К. Дей, Д. Селбин. Теоретическая неорганическая химия. Химия, М., 1976.
 [11] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, C. Svenson. J. Chem. Phys., 71, 788, 1979.
 [12] S. S. Abrahams, P. V. Jamieson, J. L. Bernstein. J. Chem. Phys., 47, 4034, 1967.
 [13] A. A. Ballman, H. Brown, P. K. Tien, R. J. Martin. J. Cryst. Growth, 20, 251, 1973.
 [14] W. Gordy. J. Chem. Phys., 14, 305, 1946.

Поступило в Редакцию 21 апреля 1982 г.

УДК 531.15 : 530.182 : 535

О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ИЗУЧЕНИЯ БРОУНОВСКОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ МЕТОДАМИ НЕЛИНЕЙНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В. А. Гайсенко, И. И. Жолнеревич и А. М. Саржевский

Общепринятым методом изучения особенностей броуновского вращения молекул в жидкости является сопоставление времен корреляции вращения различных порядков, определяемых из анализа уширенных вращением контуров спектральных линий [1]. Для сложных многоатомных молекул в растворах выделение таких линий представляет достаточно сложную задачу. Цель настоящего сообщения — показать, что с использованием методов нелинейной спектроскопии информацию о временах корреляции вращения различных порядков можно получать, изучая поляризационные и энергетические характеристики поглощения и излучения света молекулами в растворах.

Расчет таких характеристик обычно требует [2] вычисления интегралов вида

$$W_2 = \int n_i(g) a^2(g) dg, \quad (1)$$

где g — совокупность углов Эйлера, посредством которых задается ориентация молекул, $n_i(g)$ — плотность населенности поглощающего (излучающего) состояния, a^2 — вероятность поглощения (излучения) света, индекс указывает на состояние поляризации излучения.

Рассмотрим простейший случай, когда поглощение и излучение света молекулами в изотропном растворе описывается в рамках двухуровневой схемы. Будем полагать, что вращение изотропно, а скорость его одинакова в обоих состояниях. Для расчета населенностей воспользуемся уравнениями баланса

$$\dot{n}_2(g, t) = Ln_2(g, t) - [\tau^{-1} + b_{21}(g)] n_2(g, t) + b_{12}(g) n_1(g, t), \quad (2)$$

$$n_1(g, t) + n_2(g, t) = (8\pi^2)^{-1}, \quad (3)$$

в которых τ^{-1} — вероятность спонтанной дезактивации возбужденного состояния 2, b_{ij} — вероятность вынужденного оптического перехода $i \rightarrow j$.

Оператор L учитывает вращательную переориентацию молекул. Вид его для случая поворотных блужданий нетрудно установить, используя результаты [1, 3]. Собственными функциями L являются обобщенные сферические функции $D_{mm'}^l(g)$. При изотропном вращении $D_{mm'}^l$ отвечает собственное значение τ_l^{-1} , где τ_l — время корреляции вращения порядка l .

Решение уравнений (2), (3) целесообразно искать, представляя населенности состояний в виде ряда

$$n_i(g, t) = (8\pi^2)^{-1} \sum_l (2l+1) \sum_{mm'} C_{lmm'}^{(i)}(t) D_{mm'}^l(g), \quad (4)$$