

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 535.375.5+546.4'81

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ЛИНИИ СПЕКТРОВ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КАК ИНДИКАТОР
ПРИСУТСТВИЯ СВИНЦА В ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

© 2019 г. В. Е. Шукшин¹, П. П. Фёдоров^{1, *}, М. Е. Генералов²

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр-т, 18, корп. 2, Москва, 119991 Россия

*E-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.05.2019 г.

После доработки 15.05.2019 г.

Принята к публикации 17.06.2019 г.

С помощью методов спектроскопии комбинационного рассеяния света получены спектры ряда монокристаллов оксидных соединений — материалов квантовой электроники и природных минералов с анионами сложного строения, когда в качестве катионов выступают щелочноземельные металлы и свинец. Анализ низкочастотных областей полученных спектров комбинационного рассеяния света показал, что в ряде случаев наличие пары высокоинтенсивных линий в диапазоне частот до 100 см^{-1} является индикатором присутствия в составе соединения катионов Pb^{2+} .

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, сульфаты, целестин, барит, англезит, карбонаты, стронцианит, витерит, церуссит, фосгенит, молибдаты, вольфраматы, шеелит, свинец

DOI: 10.1134/S0044457X19100143

ВВЕДЕНИЕ

Комбинационное рассеяние света (КРС) — информативный и удобный неразрушающий метод идентификации различных веществ. В настоящее время спектроскопия КРС используется в таких областях прикладных исследований, как геммология, археология [1] и даже сельское хозяйство [2]. Кроме того, КРС позволяет в некоторых случаях выявить особенности химических связей в исследуемых веществах.

Целью настоящего исследования является обнаружение закономерностей спектров КРС неорганических веществ, содержащих свинец, в сравнении с аналогами, содержащими щелочноземельные катионы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования нами выбраны минералы природных месторождений (из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана) и монокристаллы вольфраматов и молибдатов, находящие применение в качестве лазерных материалов [3, 4] (табл. 1).

Возбуждение спектров КРС проводили аргонным лазером ІІА-120, работающим в непрерывном режиме ($\lambda = 488.0$ и 514.5 нм), или лазером на парах меди в квазинепрерывном режиме с частотой повторения 15 кГц (510.6 и 578.2 нм).

Средняя мощность излучения в обоих случаях составляла ~ 1 Вт. Использовали “обратную геометрию” рассеяния. Спектры рассеянного образца света регистрировали с помощью двойного монохроматора SPEX-Ramalog 1403. Сигнал от ФЭУ передавался для дальнейшей обработки на ПК. Аппаратное разрешение составляло $\sim 1\text{ см}^{-1}$.

Поскольку все образцы природных минералов имели естественную ориентацию зерен, в ходе эксперимента были получены частично поляризованные спектры КРС. Образцы шеелитов были ориентированы, а регистрацию спектров проводили для двух положений: 1) параллельной ориентации плоскости поляризации падающего излучения относительно оптической оси, совпадающей с кристаллографической осью c_4 ; 2) для случая, когда оптическая ось была перпендикулярна плоскости поляризации падающего лазерного излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все объекты исследования представляют собой оксидные материалы. В соединениях подобного рода методами рентгеноструктурного анализа подтверждено существование кислородсодержащих анионов либо плоской треугольной ($[\text{CO}_3]^{2-}$), либо объемной тетраэдрической ($[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$) формы. При этом связь между ком-

Таблица 1. Образцы природных минералов (маркировка соответствует номеру в систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана) и искусственно выращенных монокристаллов вольфраматов и молибдатов со структурой шеелита

Катион	Анион				
	природные минералы структурного типа			монокристаллы со структурой шеелита CaWO_4	
	$[\text{Cl}_2\text{CO}_3]^{2-}$	арагонита (CaCO_3)	барита BaSO_4	$[\text{WO}_4]^{2-}$	$[\text{MoO}_4]^{2-}$
		$[\text{CO}_3]^{2-}$	$[\text{SO}_4]^{2-}$		
Sr^{2+}	—	Стронцианит ²	Целестин ⁵	+	+
Ba^{2+}	—	Витерит ³	Барит ⁶	+	+
Pb^{2+}	Фосгенит ¹	Церуссит ⁴	Англезит ⁷	+	+

¹ № 49061. Зона окисления полиметаллического месторождения Цумеб (Tsumeb), Намибия.

² № 12678. Стронцианитовый рудник близ Дренштайнфурта, Северный Рейн-Вестфалия, Германия.

³ № 33322. Барит-витеритовый рудник Арпаклен, Копетдаг, Туркменистан.

⁴ № 5999. Зона окисления свинцово-серебряного месторождения, Трехсвятительский рудник, Нерчинский округ, Восточное Забайкалье.

⁵ № 74250. Осадочные породы серного месторождения Водинское, Поволжье. (Вид спектра КРС образца № 34796 (осадочные породы близ д. Прилук, р. Пинега, Архангельская обл.) полностью аналогичен).

⁶ № 74709. Гидротермальные жилы близ Кот д'Абот, Сен-Сатурнин, Овернь, Франция.

⁷ № 57700. Зона окисления полиметаллического месторождения Блява, Южный Урал.

плексообразующим атомом и окружающими его атомами кислорода сильнее, чем связь между кислородом и внешнесферным катионом. В таком случае используют приближение почти свободных анионов и закономерно выделяют в колебательном спектре соединения область так называемых внутренних колебаний аниона (колебательные движения слагающих анион атомов друг относительно друга; лежат в высокочастотной области спектра) и область внешних (решеточных) колебаний (движение сложных анионов как целого относительно катионной подрешетки) [5]. Вид относительных смещений атомов при внутренних колебаниях треугольного плоского аниона $[\text{XO}_3]$

можно найти в [5], а тетраэдрического $[\text{XO}_4]$ — в работе [6]. Однако при наличии достаточно сильных химических связей внешнесферных катионов с кислородом комплексный анион перестает быть “свободным” и форма спектров КРС искажается.

Спектры фосгенита и минералов группы арагонита

Спектры КРС минералов арагонитовой структуры и фосгенита представлены на рис. 1. В спектрах хорошо выделяются внутренние колебания карбонат-аниона (область частот свыше 500 см^{-1}) и внешние, так называемые решеточные колебания. Полносимметричное $\nu_1(A'_1)$ колебание в интервале $\sim 1050\text{--}1085 \text{ см}^{-1}$, колебания $\nu_3(E')$ при $\sim 680\text{--}705 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_4(E')$ при $\sim 1350\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ образуют группу внутренних колебаний $[\text{CO}_3]^{2-}$ -аниона. Обращает на себя внимание тот факт, что в спектрах фосгенита и церуссита можно наблюдать пару очень интенсивных (сравнимых по величине со значениями полносимметричных внутренних колебаний аниона $[\text{CO}_3]^{2-}$) линий с частотами 58 и 71 см^{-1} .

Спектры кристаллов группы барита

Спектры КРС минералов группы барита представлены на рис. 2. Как и для арагонитовой группы минералов, в спектрах данного типа хорошо выделяются области внутренних колебаний тетраэдрического сульфат-аниона и область внешних колебаний. Полносимметричное $\nu_1(A_1)$ колебание при $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$, колебания $\nu_3(F_2)$ при $\sim 1150 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2(E)$ при $\sim 450 \text{ см}^{-1}$, а также серия линий, обусловленных колебанием $\nu_4(F_2)$ при $\sim 620 \text{ см}^{-1}$, об-

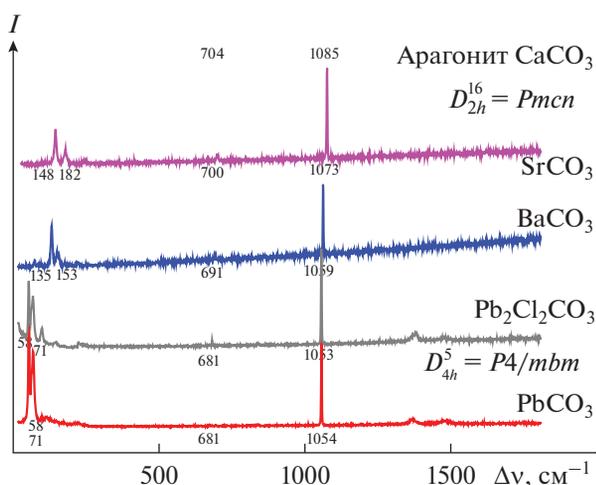


Рис. 1. Неполаризованные спектры КРС фосгенита и карбонатов группы арагонита в диапазоне $0\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$. Цифрами обозначены характеристические частоты колебаний кристаллической решетки.

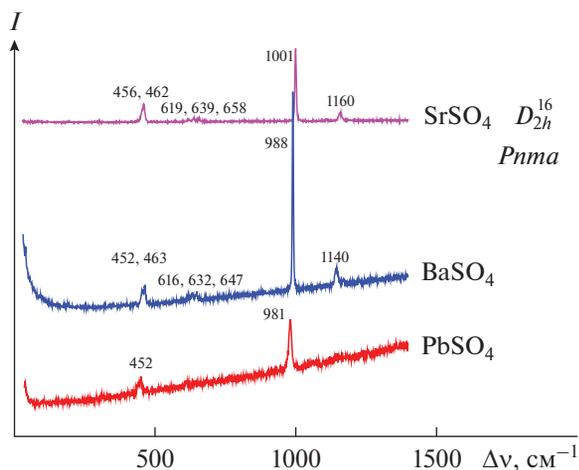


Рис. 2. Неполяризованные спектры КРС сульфатов группы барита в диапазоне 0–1400 см^{-1} . Цифрами обозначены характеристические частоты колебаний кристаллической решетки.

разуют группу внутренних колебаний $[\text{SO}_4]^{2-}$ -аниона. Следует отметить, что слабые внешние решеточные колебания почти не видны. Это связано и с поликристаллической природой исследованных образцов, и с тем, что образцы были окрашены и обладали поглощением в области длин волн возбуждающего лазерного излучения.

Спектры кристаллов группы шеелита

Поляризованные спектры КРС (точнее их часть до 400 см^{-1}) вольфраматных и молибдатных кристаллов со структурой шеелита приведены на рис. 3, 4 соответственно. В работах Воронько и др., например в [7], рассматривались области как внутренних колебаний тетраэдрических анионов

$[\text{WO}_4]^{2-}$ ($[\text{MoO}_4]^{2-}$), так и внешних колебаний. Наше исследование направлено на область внешних решеточных колебаний. Как видно из рис. 3 и 4 (HV-поляризация), в области частот $<100 \text{ см}^{-1}$ для вольфрамата и молибдата свинца наблюдаются интенсивные линии (56, 64 и 76 см^{-1} для PbWO_4 , 62 и 74 см^{-1} для PbMoO_4), сравнимые по интенсивности с линией внутреннего колебания $\nu_2(\text{E}) - \sim 330 \text{ см}^{-1}$.

Систематизация полученных данных позволяет сделать следующий вывод: в спектрах КРС некоторых оксидных кристаллических материалов, принадлежащих к ромбической и тетрагональной сингонии, содержащих в составе почти свободные анионы и катионы свинца, в области частот $<100 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются линии, сравнимые по интенсивности с линиями внутренних анионных колебаний.

Изучение литературы, посвященной исследованию структуры различных классов оксидных материалов, содержащих свинец, показало, что подобные интенсивные линии наблюдаются не только в исследованных нами кристаллах. Так, в работах [8–10] в оксидных свинецсодержащих материалах эти полосы в области $<100 \text{ см}^{-1}$ приписаны валентным колебаниям связей $\text{Pb}-\text{O}$. По всей видимости, столь значительная интенсивность линий, отвечающих валентным колебаниям связи $\text{Pb}-\text{O}$, обусловлена высокой степенью ковалентности связей катиона Pb^{2+} с кислородом [7]. Аналогичный эффект перераспределения интенсивности линий в спектрах изоструктурных кристаллов был описан нами в работе [11], посвященной ортоборату индия и редкоземельных элементов. Таким образом, аномально интенсивные линии в спектре КРС, отвечающие внешним колебаниям некоторых оксидных кристаллов в области 100 см^{-1} , могут свидетельствовать о наличии

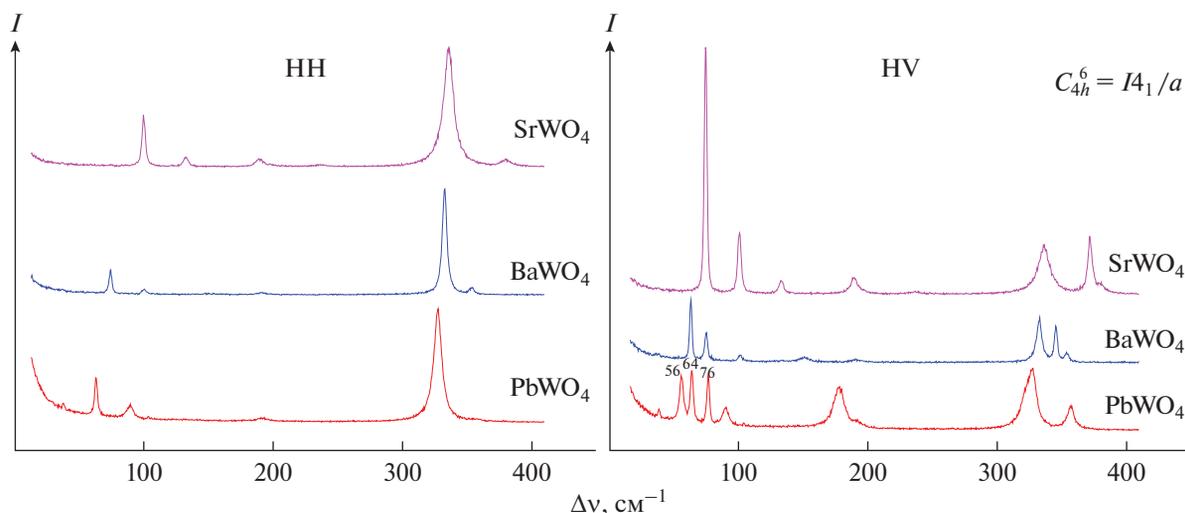


Рис. 3. Поляризованные спектры КРС монокристаллов вольфраматов со структурой шеелита в диапазоне 0–400 см^{-1} . Цифрами обозначены характеристические частоты валентных колебаний $\text{Pb}-\text{O}$.

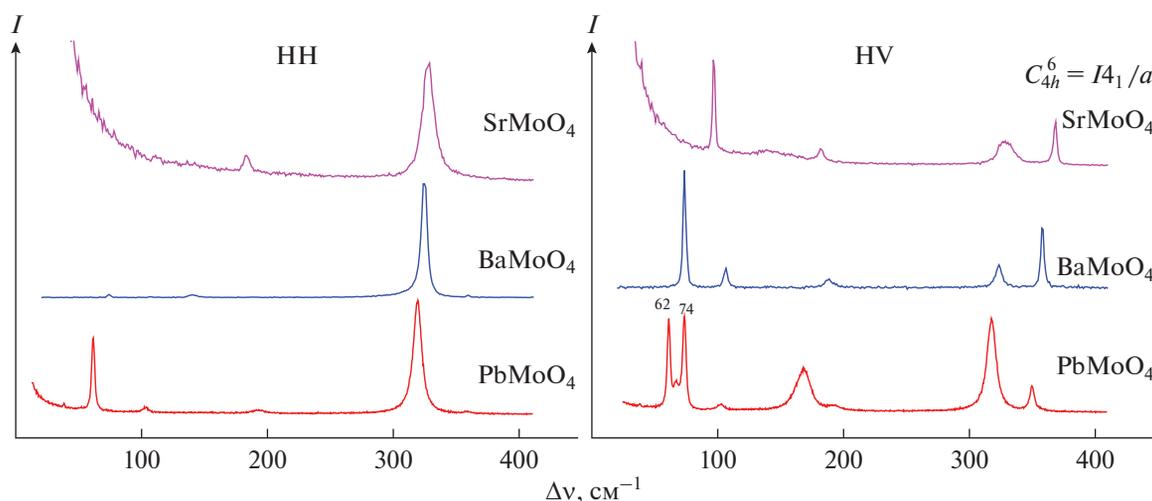


Рис. 4. Поляризованные спектры КРС монокристаллов молибдатов со структурой шеелита в диапазоне 0–400 см⁻¹. Цифрами обозначены характеристические частоты валентных колебаний Pb–O.

в составе этих материалов катионов с высокой степенью ковалентности, в частности катионов Pb²⁺.

Следует отметить, что авторы [12] идентифицировали линии в спектрах свинецсодержащих минералов, в том числе фосгенита, в диапазоне 100–4000 см⁻¹, поэтому интересующие нас линии не были объектом внимания авторов упомянутой статьи. А лежащие в спектре фосгенита линии при 152 и 182 см⁻¹ автором работы [13] идентифицированы как деформационные колебания связей Cl–Pb–Cl.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектры КРС ряда оксидных соединений, содержащих в своем составе атомы свинца, демонстрируют в области <100 см⁻¹ аномально интенсивные для внешних колебаний линии, приписываемые валентным колебаниям связей Pb–O. Наличие в спектрах КРС подобных линий позволяет с высокой степенью достоверности говорить о присутствии в составе соединения свинца.

Авторам представляется интересным провести аналогичные исследования для других структурных классов кристаллов, содержащих плоские треугольные анионы, но принадлежащих к более высокой симметрии, чем ромбическая. В качестве примера таких материалов можно привести ряд нитратов кальция, стронция, бария и свинца.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Л.И. Ивлевой за предоставленные для исследований образцы монокристалла вольфрамата бария.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-02-00518).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bersani D., Madariaga J.M. // J. Raman Spectrosc. 2012. V. 43. P. 1523. <https://doi.org/10.1002/jrs.4219>
2. Yang D., Ying Y. // Appl. Spectrosc. Rev. 2011. V. 46. № 7. P. 539 <https://doi.org/10.1080/05704928.2011.593216>
3. Basiev T.T. // Physics–Uspekhi. 1999 V. 42. № 10. P. 1051. [Басиев Т.Т. // УФН. 1999. Т. 169. № 10. С. 1149. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0169.199910f.1149>] <https://doi.org/10.1070/PU1999v042n10ABEH000663>
4. Ivleva L.I., Voronina I.S., Lykov P.A. et al. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 304. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.02.020>
5. Пуле А., Матве Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. Москва: Мир, 1973. 437 с.
6. Kugel G.E., Brehat F., Wyncke B. et al. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. V. 21. № 32. P. 5565. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/32/011>
7. Voron'ko Yu.K., Sobol' A.A. // Inorg. Mater. 2005. V. 41. № 4. P. 420. [Воронько Ю.К., Соболев А.А. // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 4. С. 493.]
8. Pandey A.H., Sathe V., Gupta S.M. Raman Spectroscopic Study of Pb_{1-x}Gd_x(Mg_{1+x/3}Nb_{2-x/3})O₃ Ceramics // National Laser Symposium (NLS-2015).
9. Waesermann N., Mihailova B., Gospodinov M., Bismayer U. // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 155902. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/15/155902>
10. Souza Filho A.G. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. 7305.
11. Voron'ko Yu.K., Dzhurinskii B.F., Kokh A.E. et al. // Inorg. Materials. 2005. V. 41. № 9. P. 984. [Воронько Ю.К., Джуринский Б.Ф., Кох А.Е. и др. // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 9. С. 1119.]
12. Frost R., Williams P. // Spectrochim. Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2004. V. 60. № 8–9. P. 2071. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.11.007>
13. Rulmont A. // Spectrochim. Acta. Part A. 1978. V. 34A. P. 1117.