

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1968.2.12>

Т. МАУРИНГ

ОБ ИНФРАКРАСНОМ ПОГЛОЩЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ BO_2^- В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

T. MAURING. MOLEKULAARSETE IOONIDE BO_2^- INFRAPUNASEST NEELDUMISEST
LEELISHALOGENIIDKRISTALLIDES

T. MAURING. ON THE INFRARED ABSORPTION OF MOLECULAR IONS BO_2^- IN ALKALI HALIDE CRYSTALS

В настоящей работе изучались спектры инфракрасного поглощения метаборатных ионов, введенных в щелочногалогидные кристаллы KCl, KBr и KJ, привлекающие к себе внимание некоторыми чрезвычайно узкими линиями поглощения [1].

Кристаллы выращивались по методу Киропулоса в открытой атмосфере из солей марки «о.ч.» и «х.ч.» (для KJ) с добавкой в шихту борного ангидрида (B_2O_3) в концентрации 0,7 мол.%. При температуре выращивания кристаллов борный ангидрид разлагается, давая борсодержащие анионные примеси, в том числе и молекулярные ионы BO_2^- .

Молекула BO_2^- является линейной и имеет точечную группу симметрии $D_{\infty h}$ [2]. Для такой молекулы возможны следующие основные частоты: валентное полносимметричное колебание $\nu_1(\Sigma_g^+)$, дважды вырожденное деформационное колебание $\nu_2(\Pi_u)$ и асимметричное валентное колебание $\nu_3(\Sigma_u^+)$.

Спектры поглощения измерены на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре ИКС-14. На рисунке в качестве примера приведен спектр поглощения образца на основе KJ. Две очень узкие линии поглощения, принадлежащие частоте ν_3 изотопических молекул $\text{B}^{10}\text{O}_2^{16-}$ и $\text{B}^{11}\text{O}_2^{16-}$, наблюдаются при 2016 и 1946 см^{-1} . Аналогичные линии с несколько смещенными частотами наблюдаются также в основаниях KCl и KBr (см. табл. 1). По данным работы [1], полуширина этих линий составляет около 1 см^{-1} при комнатной температуре и 0,4 см^{-1} при 4°K. Их интенсивности, измеренные нами во всех трех основаниях, соотносятся как 1:4, что хорошо согласуется с природным изотопным составом бора (81% B^{11} и 19% B^{10}). Деформационное колебание ν_2 имеет полосу поглощения в районе 600 см^{-1} . Максимумы при 611, 609, 607 и при 591, 589, 587 см^{-1} соответственно для оснований KCl, KBr и KJ обязаны молекулам $\text{B}^{10}\text{O}_2^{16-}$ и $\text{B}^{11}\text{O}_2^{16-}$. Частота ν_1 не является активной в инфракрасных спектрах.

При введении молекулы BO_2^- в кристалл ее симметрия не изменяется. На это указывает отсутствие частот $2\nu_3$ и $\nu_2 + \nu_3$, запрещенных для симметричных линейных молекул. Локальная симметрия центра зависит от ориентации примесной молекулы в элементарной ячейке.

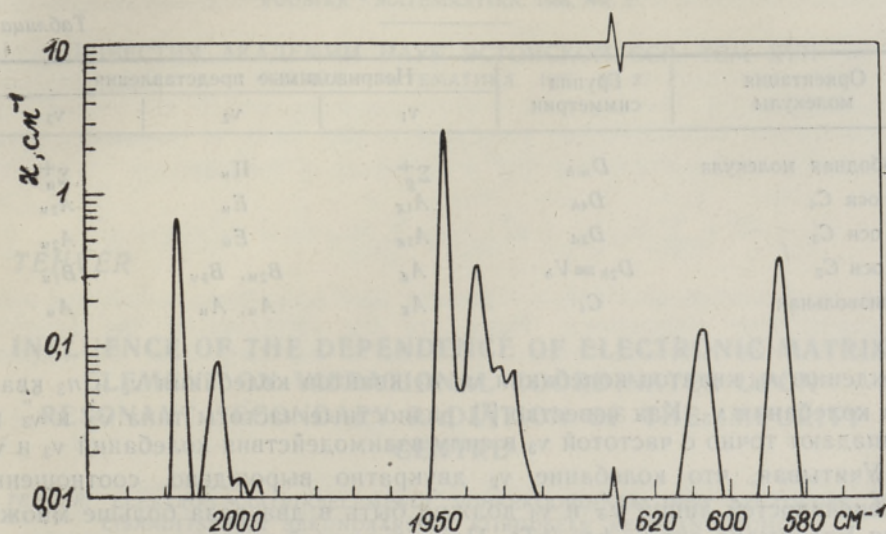
Спектр инфракрасного поглощения $KJ-VO_2^-$ при комнатной температуре.

Таблица 1

Максимумы поглощения (cm^{-1})			Интерпретация	
KCl	KBr	KJ	Молекула	Частоты
2048	2032	2016	$V^{10}O^{16}O^{16-}$	ν_3
2032	2017	2000	$V^{10}O^{16}O^{18-}$	ν_3
1977	1962	1946	$V^{11}O^{16}O^{16-}$	ν_3
1962	1949	1931	$V^{11}O^{16}O^{18-}$	ν_3
2038	2022	2006	$V^{10}O_2^{16-}$	ν_3
1967	1952	1937	$V^{11}O_2^{16-}$	ν_3
2028	2012	1996	$V^{10}O_2^{16-}$	ν_3
1957	1942	1927	$V^{11}O_2^{16-}$	ν_3
611	609	607	$V^{10}O_2^{16-}$	ν_2
591	589	587	$V^{11}O_2^{16-}$	ν_2

Возможные ориентации и соответствующие группы симметрии для линейных молекул типа XU_2 в кристаллах симметрии O_h приведены в табл. 2. Как следует из таблицы, ориентация VO_2^- вдоль оси C_2 или более произвольным образом влечет за собой снятие вырождения с колебания ν_2 , что в спектрах поглощения нами не наблюдалось. Таким образом, VO_2^- может располагаться по осям C_4 или C_3 . Отметим, что энергетически более выгодным кажется направление вдоль пространственной оси куба, т. е. вдоль оси C_3 .

Благодаря тому, что линия поглощения ν_3 очень узка уже при комнатной температуре, а частота ν_2 достаточно мала, удалось наблюдать разностные частоты типа $\nu'_3 = G(0, 1, 1) - G(0, 1, 0)$ и $\nu''_3 = G(0, 2, 1) - G(0, 2, 0)$, где колебательный уровень $G(n_1, n_2, n_3)$ соответствует воз-

Таблица 2

Ориентация молекулы	Группа симметрии	Неприводимые представления		
		ν_1	ν_2	ν_3
Свободная молекула	$D_{\infty h}$	Σ_g^+	Π_u	Σ_u^+
По оси C_4	D_{4h}	A_{1g}	E_u	A_{2u}
По оси C_3	D_{3d}	A_{1g}	E_u	A_{2u}
По оси C_2	$D_{2h} \equiv V_h$	A_g	B_{2u}, B_{3u}	B_{1u}
Произвольная	C_i	A_g	A_u, A_u	A_u

буждению n_1 квантов колебания ν_1 , n_2 квантов колебания ν_2 и n_3 квантов колебания ν_3 . Как известно [2], разностные частоты типа ν_3' и ν_3'' не совпадают точно с частотой ν_3 в силу взаимодействия колебаний ν_3 и ν_2 .

Учитывая, что колебание ν_2 двукратно вырождено, соотношение интенсивностей линий ν_3' и ν_3 должно быть в два раза больше множителя Больцмана $\exp(-hc\nu_2/kT)$. При комнатной температуре вычисленное значение $I_{\nu_3'}/I_{\nu_3}$ составляет 11,3%, что хорошо согласуется с опытными данными (14, 12 и 13% соответственно для KCl, KBr и KJ). Разностная частота ν_3'' , наблюдаемая нами впервые, имеет очень слабые полосы поглощения. Вычисленное значение соотношений интенсивностей составляет здесь 0,9%, если учесть, что состояние $G(0, 2, 0)$ является трехкратно вырожденным. С точностью эксперимента такое соотношение действительно наблюдается в спектрах.

Во всех трех основаниях обнаружены также слабые линии, принадлежащие изотопическим молекулам $V^{10}O^{18}O^{16-}$ и $V^{11}O^{18}O^{16-}$ (см. табл. 1 и рисунок). Так как природный кислород содержит 0,2% изотопа O^{18} , который может заменять в молекуле любой из двух атомов, то соотношение интенсивностей изотопических линий $VO^{18}O^{16-}$ и VO_2^{16-} должно равняться 1:250, что подтверждается на опыте.

Замечательным свойством спектров поглощения VO_2^- в щелочногалогенидных кристаллах является узость линий, свидетельствующая о слабом взаимодействии примесной молекулы с окружающей решеткой. Интересно отметить, что полуширина линии поглощения частоты ν_3 имеет тот же порядок, что и вращательные компоненты NO_2^- в щелочногалогенидных кристаллах при температуре жидкого гелия [3]. Кажется, что в случае VO_2^- вращение столь «заморожено», что оно не проявляется даже при комнатной температуре.

В заключение приношу искреннюю благодарность К. К. Ребане и А. Лайсаару за полезные советы при обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morgan H. W., Staats P. A., J. Appl. Phys., 33, 364 (1962).
2. Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М., ИЛ, 1949.
3. Narayanamurti V., Seward W. D., Pohl R. O., Phys. Rev., 148, 481 (1966).