

Т. МАУРИНГ

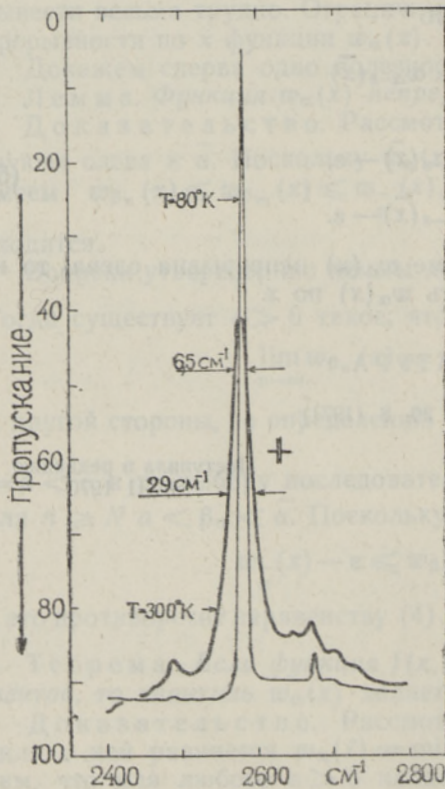
ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ИОНА ГИДРОСУЛЬФИДА В КВr

T. MAURING. HODROSULFIIDIOONI INFRAPUNANE NEELDUMINE KBr-s

T. MAURING. INFRARED ABSORPTION OF THE HYDROSULFIDE ION IN KBr

Молекулярные ионы SH^- , введенные в решетки разных щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК), подробно исследованы в ультрафиолетовой и видимой областях спектра [1-3]. В инфракрасной (ИК) области, как было отмечено в [3], наблюдается характеристическая линия иона SH^- в КВr при 2570 см^{-1} . В настоящем сообщении приводится спектр ИК пропускания и его более подробный анализ. В частности, впервые обнаружены фоновые крылья.

Типичный спектр пропускания образца КВr- SH^- , измеренный при комнатной температуре и 80°K , привлекает к себе внимание сильной температурной зависимостью линии поглощения при 2577 см^{-1} (см. рисунок). Изучение температурной зависимости линии показало, что при понижении температуры линия резко сужается и величина коэффициента поглощения в максимуме растет. Например, при комнатной температуре полуширина линии поглощения составляет примерно 30 см^{-1} , а при температуре 80°K — $6,5 \text{ см}^{-1}$. Очевидно, сильная температурная зависимость вызвана ангармонической связью внутримолекулярного колебания с фононами кристаллических колебаний. Механизм этой связи может быть трактован, к примеру, как размыв уровня локального (внутримолекулярного) колебания вследствие рассеяния на нем фононов, что, по всей вероятности, является также причиной уширения полос OH^- в ЩГК [4].



Спектр ИК пропускания КВr- SH^- при 80 и 300°K . Толщина образца 11 м.м.

Исследование формы линии поглощения показало, что линия слегка асимметрична, вытянута в сторону высоких частот. За меру асимметрии принималась величина $A = \frac{\Delta\nu - \Delta\nu_{\text{сим}}}{\Delta\nu_{\text{сим}}}$, где $\Delta\nu$ — полуширина истинного контура линии, а $\Delta\nu_{\text{сим}}$ — полуширина ее симмет-

ричной части. Для системы KBr-SH^- параметр $A \approx 0,05$ практически не зависит от температуры.

Нами было также установлено, что с точностью эксперимента интегральная интенсивность линии поглощения также не зависит от температуры, а частота внутримолекулярного колебания с ростом температуры немного уменьшается. Величина сдвига в диапазоне температур $300-80^\circ\text{K}$ составляла 1 см^{-1} .

Кроме того, при 80°K удалось наблюдать первый обертоном линии основного колебания при 5056 см^{-1} . Если в качестве центра принять упрощенную модель свободной двухатомной молекулы, то частота основного колебания и первого обертона дается соответственно выражениями $\nu_{\text{осн}} = \omega_e - 2\omega_e x_e$ и $\nu_{\text{обер}} = 2\omega_e - 6\omega_e x_e$. Отсюда можно было определить колебательные константы для молекулы SH^- в KBr следующим образом:

$$\omega_e x_e = \nu_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \nu_{\text{обер}} = 50\text{ см}^{-1}, \quad \omega_e = \nu_{\text{осн}} + 2\omega_e x_e = 2678\text{ см}^{-1} \quad \text{и} \\ x_e = 50/2678 \approx 1,8 \cdot 10^{-2}.$$

Кроме основной линии поглощения в спектре пропускания наблюдаются фоновые крылья — добавочные, малоинтенсивные полосы поглощения. Они простираются примерно на 170 см^{-1} в обе стороны по шкале частот от основной линии поглощения. Как известно, ангармоническое взаимодействие локальных колебаний с колебаниями фонового спектра может привести в ИК спектрах к появлению комбинированного поглощения. Такое комбинированное поглощение всегда сопровождается возбуждением или уничтожением фона непрерывного спектра кристаллической решетки с одновременным возбуждением локального колебания. Вероятности этих процессов пропорциональны соответственно $n_k + 1$ и n_k , где $n_k = [\exp(\hbar\omega_k/kT) - 1]^{-1}$, а отношение вероятностей, определяющее отношение интенсивностей низкочастотного сателлита к высокочастотному, имеет вид $n_k \cdot (n_k + 1)^{-1} = \exp(-\hbar\omega_k/kT)$. С точностью эксперимента такое соотношение в спектре наблюдалось. Таким образом, вышеназванные побочные максимумы действительно можно интерпретировать как комбинированные полосы типа $\nu_{\text{лок}} \pm \nu_{\text{кр}}$, где $\nu_{\text{лок}}$ является внутримолекулярной частотой и $\nu_{\text{кр}}$ — частотой фона.

Интересно еще отметить, что на расстоянии 92 см^{-1} в обе стороны от основной линии поглощения наблюдается острый пик, который четко выделяется среди широких максимумов побочного крыла. Если с максимумом основной полосы поглощения совместить точку $\nu = 0$ фонового спектра чистого кристалла KBr , то видно, что частота этих пиков совпадает с областью энергетической щели между акустическими и оптическими ветвями в фононном спектре чистого кристалла KBr [5]. Таким образом, острый пик при 92 см^{-1} можно считать обусловленным щелевым локальным колебанием иона SH^- . Природа этого колебания остается пока невыясненной.

В заключение выражаю глубокую благодарность К. Ребане за руководство работой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Facey O. E., Jacobs P. W. M., Phys. stat. sol., **19**, 565 (1967).
2. Fischer F., Gründig H., Z. Physik, **184**, 299 (1965).
3. Rolfe J., Appl. Phys. Lett., **6**, 66 (1965).
4. Wedding B., Klein M. V., Phys. Rev., **177**, 1274 (1968).
5. Dolling G., Cowley R. A., Schlittenhelm C., Thorson J. M., Phys. Rev., **147**, 577 (1966).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
10/XII 1970