

Т. ХАЛДРЕ, ЛЮБОВЬ РЕБАНЕ

### ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОЧНЫХ ИОНОВ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОНА $\text{NO}_2^-$ В КРИСТАЛЛЕ $\text{KCl}$

Сведения о том, что молекулярный ион  $\text{NO}_2^-$  в кристаллах  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  может образовывать сложные комплексные центры с двухвалентными ионами кальция и бария были получены в работах [1, 2] на основе изучения инфракрасных спектров поглощения. В кристалле  $\text{KCl-NO}_2^- \text{-Ca}^{2+}$  обнаружены три новые полосы поглощения [2] в области колебания  $\nu_3$ , которые были интерпретированы как изменение частоты колебания  $\nu_3$  иона  $\text{NO}_2^-$  в комплексных центрах разного типа.

В настоящей работе изучены электронно-колебательные спектры поглощения и люминесценции молекулярного иона  $\text{NO}_2^-$  в кристалле  $\text{KCl}$ , содержащем дополнительно катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  или  $\text{Rb}^+$  или анион  $\text{J}^-$ .

Спектры одиночного иона  $\text{NO}_2^-$  в кристалле  $\text{KCl}$  изучены и детально интерпретированы в [3-6].

Кристаллы  $\text{KCl}$  выращивались в открытой атмосфере с добавлением 1 мол. % соли  $\text{KNO}_2$  и 0,5—0,7 мол. % хлорида кальция, бария или свинца. Соль  $\text{RbCl}$  была введена в концентрациях 0,5 и 3 мол. %, а соль  $\text{KJ}$  — 1 мол. %. Все спектры измерены при температуре 4,2° К. Спектры поглощения фотографировались на спектрографе КС-55, спектры люминесценции регистрировались фотоумножителем ФЭУ-79 на спектрометре ДФС-12. Эксперименты с использованием селективного возбуждения проводились на установке с двумя спектрофотометрами ДФС-12, описанной в [7].

Ниже приводим краткое описание полученных результатов (подробное изложение дано в [8]).

1. Спектры поглощения  $\text{NO}_2^-$  в кристаллах с добавками двухвалентных катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  не содержали каких-либо дополнительных полос по сравнению со спектрами «чистых» кристаллов  $\text{KCl-NO}_2^-$ . Наблюдалось только уширение вращательных компонентов бесфононных линий. Вибронная структура спектра поглощения  $\text{NO}_2^-$  обязана внутримолекулярным колебаниям  $\nu_1$  и  $\nu_2$ . В спектрах инфракрасного поглощения в области частот  $\nu_1$  и  $\nu_2$  тоже не было обнаружено дополнительных полос. Возможно, что концентрация комплексных центров в кристалле недостаточна, чтобы в спектре могли проявиться линии поглощения этих центров.



2. Введение в кристалл  $\text{KCl-NO}_2^-$  чужеродных анионов  $\text{J}^-$  привело к изменениям в спектрах, которые касаются только вращательной структуры бесфононных линий и структуры фононного крыла. В таблице положение вращательных компонентов в спектрах поглощения и люминесценции и частоты максимумов в фононном крыле сравниваются со спектром одиночного иона  $\text{NO}_2^-$ .

Частоты вращательной структуры и структуры фононного крыла \*

	$\text{KCl-NO}_2^-$ «чистый»	$\text{KCl-NO}_2^-$ с $\text{J}^-$	$\text{KCl-NO}_2^-$ с $\text{Rb}^+$
Поглощение, группа (00)	-6,8	-8,2	-16,3
	25037	-5,7	25036
	+10	+8,5	+14,3
		+11,1	+30,4
$\nu'$		44	
$\nu_i'$	65	65	65
$2\nu'$		85	
$2\nu_i'$	125	125	125
$3\nu_i'$		180	
Люминесценция, группа (03)		-12	-12
	22627	22627	22626
	+7	+3,5	+5,5
		+8,6	+9,0
$\nu$		55	
$\nu_i$	75	77	75
$2\nu$		115	
$2\nu_i$	155	160	155
$3\nu_i$	230	225	230

\* Для наиболее интенсивного компонента вращательной структуры приведено волновое число; для остальных компонентов указаны направление и величина смещения (в  $\text{см}^{-1}$ ).

В спектре поглощения, в серии бесфононных линий, соответствующих возбуждению колебания  $\nu_2$ , наблюдается расщепление боковых компонентов, которые соответствуют переходам с вращательного подуровня  $K=1$  (переходы  $P(1)$  и  $R(1)$  [6]), на две составляющие с интервалом  $3 \text{ см}^{-1}$ . Понижение температуры кристалла с  $4,2$  до  $2^\circ \text{K}$  ведет к одинаковому «вымораживанию» длинноволновой составляющей расщепления, что указывает на принадлежность обеих составляющих переходам в одном и том же центре. В таком случае расщепление в  $3 \text{ см}^{-1}$  соответствует расщеплению уровня  $K=1$ . Согласно модели симметричного волчка, использованной в [6] для описания вращательной структуры спектра  $\text{NO}_2^-$  в кристаллическом поле симметрии  $C_4$ , которая соответствует «чистому» центру  $\text{NO}_2^-$ , уровень  $K=1$  дважды вырожден. Снятие вырождения свидетельствует о понижении симметрии поля по крайней мере до  $C_2$  [9], которое может быть вызвано анионом  $\text{J}^-$ , замещающим  $\text{Cl}^-$  в плоскости, перпендикулярной оси вращения молекулы.

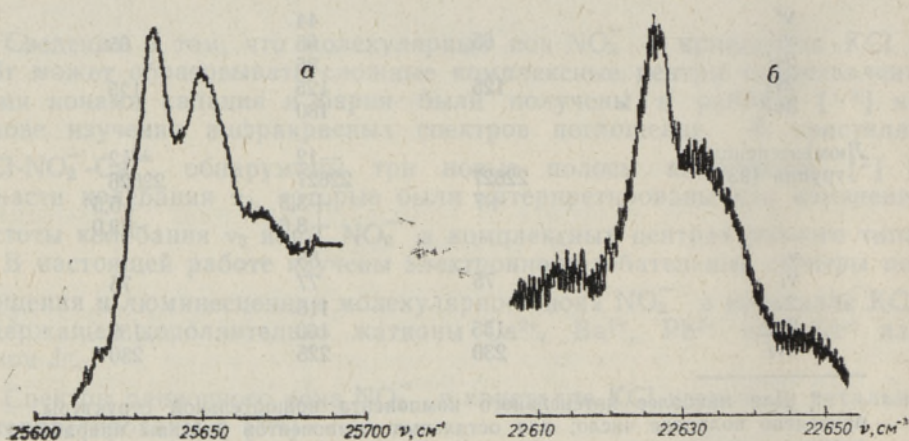
В спектре люминесценции, в серии бесфононных линий по колебанию  $\nu_2$ , наблюдаются три основных компонента (вместо двух компонентов в «чистом»  $\text{NO}_2^-$ -центре); положение компонентов хорошо согласуется с выводом о расщеплении уровня  $K=1$ . Кроме того, наблю-



дается уширение всех вращательных компонентов, которое может быть обусловлено влиянием йода, расположенного в более далеких координационных сферах.

Фононные крылья как в спектре поглощения, так и в спектре люминесценции содержат ряд максимумов, часть которых совпадает с максимумами в крыле «чистого» центра (см. таблицу). Частоты  $55 \text{ см}^{-1}$  в основном электронном состоянии и  $44 \text{ см}^{-1}$  в возбужденном электронном состоянии, по-видимому, характеризуют сложный центр  $\text{NO}_2^- \cdot \text{J}^-$ . Хотя наши кристаллы содержат достаточно большое число центров, в которых отчетливо проявляется влияние аниона  $\text{J}^-$  на вращение  $\text{NO}_2^-$  в кристалле, мы не наблюдали центров, в которых изменились бы частоты или ангармонизм колебаний  $\nu_1$  или  $\nu_2$ .

3. В спектрах поглощения и люминесценции кристалла  $\text{KCl} \cdot \text{NO}_2^- \cdot \text{Rb}^+$  (3 мол.%) также не было обнаружено новых вибронных полос, соответствующих комплексным центрам с измененными частотами или ангармонизмом колебаний  $\nu_1$  или  $\nu_2$ .



Структура бесфононной линии в спектре кристалла  $\text{KCl} \cdot \text{NO}_2^- \cdot \text{Rb}^+$  (3 мол.%) при температуре  $4,2^\circ \text{K}$ .

а — группа (01) в спектре поглощения (микрофотограмма); б — группа (03) в спектре люминесценции.

Однако вращательная структура бесфононных линий существенно изменилась (см. рисунок, а и [5]). В спектре поглощения, в серии по колебанию  $\nu_2$ , наблюдаются четыре примерно равноотстоящие друг от друга на  $15 \text{ см}^{-1}$  компонента, которые имеют полуширину около  $10 \text{ см}^{-1}$  и частично перекрываются. Бесфононные линии в серии  $(1, n_2)$  состоят из двух широких компонентов, отстоящих друг от друга на расстоянии  $20 \text{ см}^{-1}$ . В спектре люминесценции бесфононные линии в серии  $(0, n_2)$  состоят из четырех широких перекрывающихся компонентов.

Столь сложная структура спектра трудно поддается интерпретации. Были сделаны следующие предположения: 1) При концентрации ионов  $\text{Rb}^+$  3 мол. % в кристалле образуется набор различных структур центров  $\text{NO}_2^- \cdot \text{Rb}^+$ . 2) Среди разных структур есть центр, где ион  $\text{Rb}^+$  расположен в ближайшей катионной сфере, в плоскости перпендикулярной оси вращения молекулы  $\text{NO}_2^-$ . В результате сильного искажения кристаллического поля в таком центре вращение  $\text{NO}_2^-$  затормаживается и



вместо него имеет место либрация  $\text{NO}_2^-$  вокруг некоторого выделенного направления. 3) Равноотстоящие компоненты структуры бесфононных линий принадлежат либрационным переходам в этом центре.

Для проверки этих предположений на кристалле с концентрацией  $\text{Rb}^+$  0,5 мол. % была сделана попытка выделить центры с либратором, применяя селективное возбуждение. Наблюдалось перераспределение интенсивности между отдельными компонентами, свидетельствующее о неоднородном составе центров в кристалле, однако выделить среди них либратор не удалось.

Таким образом, изученные здесь вибронные спектры не позволяют делать вывод об образовании комплексных центров  $\text{NO}_2^-$  с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Rb}^+$  или  $\text{J}^-$ .

Изменение кристаллического поля в результате присутствия в окружении  $\text{NO}_2^-$  чужеродных ионов  $\text{Rb}^+$  или  $\text{J}^-$  изменяет прежде всего условия вращения  $\text{NO}_2^-$  в кристалле, что ведет к изменению вращательной структуры спектра; изменяется также колебание  $\text{NO}_2^-$  как целого в решетке, что приводит к появлению новых псевдолокальных колебаний.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kato R., Rolfe J., J. Chem. Phys., **47**, 6 (1967).
2. Мауринг Т., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **18**, 105 (1969).
3. Авармаа Р., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **17**, 78 (1968).
4. Ребане Л., Авармаа Р., Материалы XVII совещания по люминесценции, Иркутск, 1968.
5. Авармаа Р., Ребане Л., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **18**, 120 (1969).
6. Авармаа Р., Ребане Л., Phys. Stat. Sol., **35**, 107 (1969).
7. Саари П., Авармаа Р., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **19**, 115 (1970).
8. Халдре Т., Дипломная работа, ТГУ, Тарту, 1969.
9. Ребане К., Сильд О., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **19**, 311 (1970).

Институт физики и астрономии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
16/II 1970

T. HALDRE, LIUBOV REBANE

#### MONINGATE LISANDITE MÖJU MOLEKULAARIOONI $\text{NO}_2^-$ MADAL-TEMPERATUURISPEKTRITELE KCl KRISTALLIS

On uuritud  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Rb}^+$  ja  $\text{J}^-$  ioonide mõju KCl- $\text{NO}_2^-$  neeldumis- ja luminesentspektritele 4,2° K juures. Ühe mooli-% KJ lisamine kutsub esile  $\text{NO}_2^-$ -iooni pöörlemiskomponentide R(1) ja P(1) lõhenemise kaheks, intervalliga 3  $\text{cm}^{-1}$ . Seega põhjustabioon J- kristallivälja sümmeetria alanemise vähemalt  $\text{C}_2$ -ni. Foonontiival on registreeritud lisamaksimumid sagedustega 55  $\text{cm}^{-1}$  ja  $2 \times 55 \text{ cm}^{-1}$  põhielektronseisundis ja 44  $\text{cm}^{-1}$  ja  $2 \times 44 \text{ cm}^{-1}$  ergutatud elektronseisundis. Kolme mooli-% RbCl lisamine tingib pöörlemisstruktuuri olulise muutuse. Neeldumis- ja luminesentspektrites esinev iga foononivaba joon seeriast (0,  $n_2$ ) koosneb neljast laiast (kuni 10  $\text{cm}^{-1}$ ) üksteisega kattuvast komponendist, mida seostatakseiooni  $\text{NO}_2^-$  libratsiooniliikumisega, mis omakorda on tingitudiooni  $\text{Rb}^+$  poolt esilekutsutud kristallivälja moonutustest. Spektris ei ole leitud mingeid uusi vibroonribasid, mis vastaksid  $\text{NO}_2^-$  võnkumiste  $\nu_1$  ja  $\nu_2$  muutusele või anharmoonilisusele. Nende nähtuste olemasolu viitaks aga  $\text{NO}_2^-$ -iooni ja  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Rb}^+$  või  $\text{J}^-$  komplekside tekkele.



## T. HALDRE, LJUBOV REBANE

THE INFLUENCE OF THE SOME ADDITIONAL IONS ON THE LOW TEMPERATURE SPECTRA OF  $\text{NO}_2^-$  IN KCl

The absorption and emission spectra of  $\text{KCl}:\text{NO}_2^-$  crystals with additional impurities of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Rb}^+$  and  $\text{J}^-$  were investigated at 4.2°K. The addition of 1 mole per cent of KJ leads to a splitting of the rotational R(1) and P(1) components in absorption spectra of  $\text{NO}_2^-$  into two with an interval of 3  $\text{cm}^{-1}$ . It indicates the lowering of the crystal field symmetry at least up to  $\text{C}_2$  by the neighbouring  $\text{J}^-$ . The additional maxima in the vibronic sidebands at 55 and  $2 \times 55 \text{ cm}^{-1}$  in emission and also at 44 and  $2 \times 44 \text{ cm}^{-1}$  in absorption were observed. The addition of 3 mole per cent of  $\text{RbCl}$  leads to the essential distortion of the rotational structure. Each zero-phonon line in the series (0,  $n_2$ ) in absorption and emission spectra of  $\text{NO}_2^-$  consists of four rather broad (up to 10  $\text{cm}^{-1}$ ) components which are partly overlapped. It is assumed that they are connected with the liberation of  $\text{NO}_2^-$  near  $\text{Rb}^+$ . In the vibronic spectra of  $\text{KCl}:\text{NO}_2^-$  with additional  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Rb}^+$  and  $\text{J}^-$  impurities no new lines were observed which could correspond to the change in frequency or anharmonicity of vibrations  $\nu_1$  and  $\nu_2$  of  $\text{NO}_2^-$  ion and point to the formation of complexes of  $\text{NO}_2^-$  with these impurities.