

УДК 535.375

О. СИЛЬД

## МОДЕЛЬ ВРАЩЕНИЯ ПРИМЕСНОЙ МОЛЕКУЛЫ $\text{NO}_2^-$ В КРИСТАЛЛЕ KCl

(Представил К. К. Ребане)

Анализом данных по комбинационному рассеянию на примесных ионах  $\text{NO}_2^-$  в кристалле KCl, а также по поляризованной люминесценции, установлено вращение иона  $\text{NO}_2^-$  вокруг оси, параллельной оси симметрии третьего порядка кристалла.

### 1. Введение

Спектры поглощения, излучения и комбинационного рассеяния (КР) молекулярного иона  $\text{NO}_2^-$  в кристалле KCl интерпретировались, как правило, в рамках модели одномерного вращения иона вокруг молекулярной оси  $a$ , параллельной линии соединения атомов кислорода [1-7]. Но при этом в одних работах ось  $a$  считалась ориентированной по оси четвертого порядка кристалла ( $a \parallel C_4$ ), а в других — по оси второго порядка кристалла ( $a \parallel C_2$ ).

Последнее, наиболее полное пьезоспектроскопическое исследование поляризованных спектров поглощения  $\text{NO}_2^-$  в KCl привело к выводу об ориентации оси  $a \parallel C_2$  при одноосном сжатии [8]. Вопрос об ориентации оси  $a$  в кристалле без сжатия остался открытым.

В данной работе проведены модельные расчеты спектроскопических характеристик КР и поляризованной люминесценции для разных ориентаций оси одномерного вращения молекулярного иона  $\text{NO}_2^-$  в кубическом кристалле. Сравнение результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными приводит к выводу об ориентации оси  $a$  по оси третьего порядка кристалла KCl ( $a \parallel C_3$ ).

### 2. Поляризационная характеристика КР

Интенсивность рассеянного примесной молекулой света пропорциональна

$$\left| \sum_{\alpha\beta} n_{\alpha} R_{\alpha\beta} e_{\beta} \right|^2, \quad (1)$$

где  $n_{\alpha}$  и  $e_{\beta}$  — единичные векторы электрического поля рассеянного и падающего света, а  $R_{\alpha\beta}$  — тензор КР. Тензоры КР первого порядка на симметричном или антисимметричном внутримолекулярном колебаниях  $\text{NO}_2^-$ , записанные в молекулярной системе координат, равны соответственно

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad \text{или} \quad \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2)$$



В лабораторной системе тензор

$$R_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} O_{\alpha\gamma} R_{\gamma\delta} \tilde{O}_{\delta\beta}, \quad (3)$$

где  $R_{\gamma\delta}$  — тензор в молекулярной системе координат (тензоры (2)), а  $O_{\alpha\gamma}$  — матрица вращения молекулы.

Ориентация оси  $a$  примесной молекулы существенно влияет на поляризационные свойства колебательных линий КР. Поэтому для решения вопроса об ориентации оси  $a$  следует вычислить поляризационные характеристики для моделей разных ориентаций и затем их сравнить с экспериментальными данными.

В [6] при разных геометриях опыта были определены отношения интенсивностей поляризованных линий  $S = I_{\perp} / I_{\parallel}$ , где  $I_{\perp}$  измерена при  $\vec{n} \perp \vec{e}$  и  $I_{\parallel}$  — при  $\vec{n} \parallel \vec{e}$ . Были использованы следующие три геометрии опыта

$$\frac{[100][001]}{[100][100]}, \quad \frac{[110][001]}{[110][110]} \quad \text{и} \quad \frac{[\bar{1}\bar{1}0][110]}{[110][110]}, \quad (4)$$

где последовательно указаны направления поляризации  $\vec{e}$  и  $\vec{n}$  при измерении  $I_{\perp}$  (в числителе) и при измерении  $I_{\parallel}$  (в знаменателе). Эти отношения интенсивностей  $S$  (степени деполяризации) следует теперь и вычислить для разных ориентаций оси одномерного вращения. Мы рассмотрим следующие три возможные ориентации в кубическом кристалле:  $a \parallel C_2$ ,  $a \parallel C_3$  и  $a \parallel C_4$ . Обозначим отношения  $S$  для трех геометрий опыта (4) соответственно через  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$ . Ограничимся их расчетом для антисимметричного внутримолекулярного колебания, предполагая в соответствующем тензоре КР (см. (2))  $e = d$ , что хорошо оправдано в нерезонансном КР; в результате оставшийся один параметр  $d$  в отношениях  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  не входит.

Одномерное вращение молекулы вокруг оси  $a \parallel C_2$  происходит в кубическом кристалле в одном из шести направлений:  $[110]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[011]$ ,  $[01\bar{1}]$ ,  $[101]$  или  $[\bar{1}01]$ . Для первого из них, например, матрица вращения  $O_{\alpha\gamma}$  и тензор рассеяния  $R_{\alpha\beta}$  на антисимметричном колебании равны

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -\cos \varphi & -\sin \varphi \\ 1 & \cos \varphi & \sin \varphi \\ 0 & -\sqrt{2} \sin \varphi & \sqrt{2} \cos \varphi \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \frac{d}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -\sqrt{2} \cos \varphi & 0 & -\sin \varphi \\ 0 & \sqrt{2} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ -\sin \varphi & -\sin \varphi & 0 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Здесь угол вращения  $\varphi$  выбран таким, что при  $\varphi = 0$  стационарный дипольный момент молекулы  $\text{NO}_2^-$  направлен по оси  $C_2$  кристалла, а плоскость молекулы перпендикулярна оси  $C_4$  кристалла.

Степени деполяризации  $S$ , вычисленные по (1)–(5) в предположении равновероятного заселения всех шести ориентаций оси  $a \parallel C_2$ , равны для антисимметричного колебания

$$S_1 = \frac{0,5A}{1-A}; \quad S_2 = \frac{2A}{1+A}; \quad S_3 = \frac{3-3A}{1+A}. \quad (6)$$

Здесь  $A \equiv \langle \sin^2 \varphi \rangle$  — среднее значение функции  $\sin^2 \varphi$ ; в свободном одномерном вращении оно равно  $1/2$ .

Одномерное вращение вокруг оси  $a \parallel C_2$  происходит в кристалличе-



ском поле симметрии  $C_{2v}$  с двумя потенциальными ямами. Представим потенциал этого поля в виде

$$U(\varphi) = U_0 \cos 2\varphi. \quad (7)$$

С ростом торможения вращения кристаллическим полем (с ростом  $U_0$ ) вращение молекулы все больше и больше локализуется в потенциальных ямах; от степени локализации значительно зависит значение  $A$ , тем самым и отношения  $S$ . Проведен расчет последних в зависимости от степени локализации (от  $U_0$ ). Результат для антисимметричного колебания представлен на рис. 1, где заселенности вращательных уровней соответствуют температуре 5 К и величине вращательной постоянной  $B = 2 \text{ см}^{-1}$ . Из рис. 1 видно, что отношения  $S$  качественно различны для  $U_0 > 0$  и  $U_0 < 0$ . Объясняется это тем, что в случае  $U_0 > 0$  потенциальные ямы расположены около  $\varphi = \pi/2$  и  $3\pi/2$ , а в случае  $U_0 < 0$  — около  $\varphi = 0$  и  $\pi$ . Этому соответствует локализация стационарного дипольного момента молекулы  $\text{NO}_2^-$  или по оси  $C_4$  кристалла (при  $U_0 > 0$ ), или по оси  $C_2$  (при  $U_0 < 0$ ).

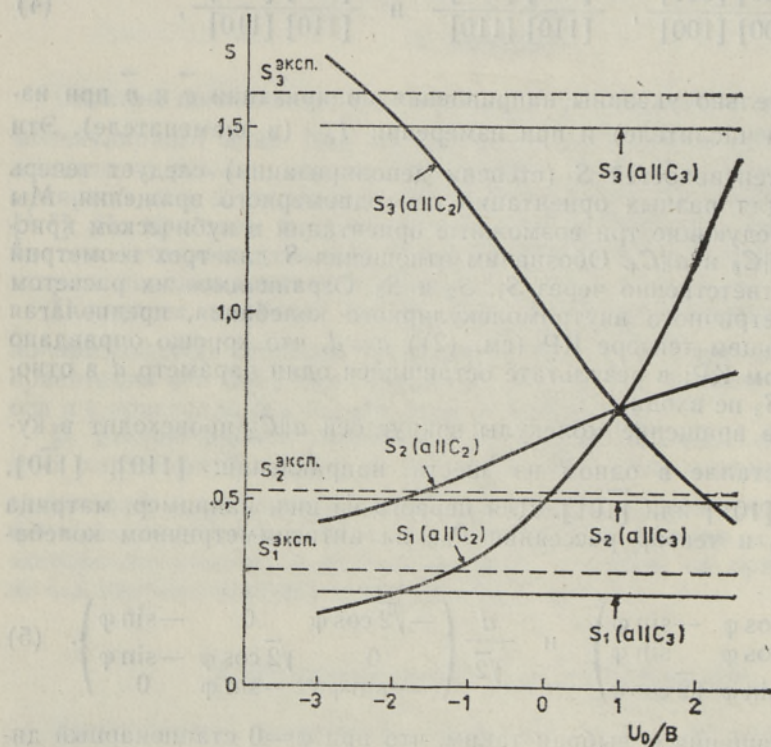


Рис. 1. Отношения интенсивностей  $S = I_{\perp} / I_{\parallel}$  поперечно и параллельно поляризованных линий комбинационного рассеяния на антисимметричном колебании иона  $\text{NO}_2^-$  по трем геометриям опыта (4), вычисленные для моделей  $a||C_2$  и  $a||C_3$  в зависимости от степени торможения вращения. Пунктир — результаты измерения.

Одномерное вращение молекулы вокруг оси  $a||C_3$  происходит в кубическом кристалле в одном из четырех направлений:  $[111]$ ,  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}1]$  или  $[11\bar{1}]$ . Для первого из них, например, матрица вращения  $O_{\alpha\gamma}$  и тензор рассеяния  $R_{\alpha\beta}$  равны



$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & -\sqrt{3} \cos \varphi + \sin \varphi & -\sqrt{3} \sin \varphi - \cos \varphi \\ \sqrt{2} & \sqrt{3} \cos \varphi + \sin \varphi & \sqrt{3} \sin \varphi - \cos \varphi \\ \sqrt{2} & -2 \sin \varphi & 2 \cos \varphi \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad (8)$$

$$\frac{d}{3\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -2\sqrt{3} \cos \varphi + 2 \sin \varphi & 2 \sin \varphi & -\sqrt{3} \cos \varphi - \sin \varphi \\ 2 \sin \varphi & 2\sqrt{3} \cos \varphi + 2 \sin \varphi & \sqrt{3} \cos \varphi - \sin \varphi \\ -\sqrt{3} \cos \varphi - \sin \varphi & \sqrt{3} \cos \varphi - \sin \varphi & -4 \sin \varphi \end{pmatrix}.$$

Степени деполяризации, вычисленные по (1)–(4) и (8) в предположении равновероятного заселения всех четырех ориентаций оси  $a||C_3$ , равны

$$S_1 = \frac{9-2A}{36-8A}; \quad S_2 = \frac{9-2A}{12+8A}; \quad S_3 = \frac{15-6A}{6+4A}. \quad (9)$$

Так как среднее значение  $A \equiv \langle \sin^2 \varphi \rangle$  от формы кристаллического поля симметрии  $C_{3v}$  не зависит и равно  $1/2$ , степени деполяризации  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$  здесь равны соответственно 0,25, 0,5 и 1,5.

Аналогичный расчет степеней деполяризации для ориентаций  $a||C_4$  приведет к значениям  $S_1 \rightarrow \infty$ ,  $S_2 = 1$  и  $S_3 = 0$ .

По измерениям КР на антисимметричном колебании  $\text{NO}_2^-$  в KCl  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$  равны соответственно 0,31, 0,52 и 1,59 [6]. Сравнение экспериментальных данных с результатами модельных расчетов (см. рис. 1) свидетельствует о согласии между ними в двух случаях — или в модели  $a||C_3$  или в модели  $a||C_2$ , если в последнем случае выбрать модельный потенциал (7) с отрицательной постоянной  $U_0$  величины порядка  $\sim 2B$ . Так как затормаживающий потенциал с  $U_0 < 0$  имеет ямы при  $\varphi = 0$  и  $\pi$ , стационарный дипольный момент молекулы  $\text{NO}_2^-$  в кристалле KCl следует считать в модели  $a||C_2$  локализованным в направлении оси  $C_2$  кубического кристалла. Упомянутое согласие можно считать удовлетворительным с учетом пределов точности экспериментальных данных (модель также приближенная — одномерная!); совершенно непригодна модель  $a||C_4$ .

### 3. Поляризованная люминесценция

Классическим методом определения ориентаций анизотропных центров в кристаллах является изучение угловых зависимостей поляризованной люминесценции [9]. В этом методе измеряется степень поляризации  $P_\Phi = (I_\parallel - I_\perp) / (I_\parallel + I_\perp)$  зависимости от угла  $\Phi$  между вектором поляризации возбуждающего света и осью  $C_4$  в случае кубического кристалла ( $I_\parallel$  и  $I_\perp$  — интенсивности люминесценции, поляризованной параллельно и перпендикулярно вектору поляризации возбуждающего света). Разным ориентациям дипольного момента поглощательного (излучательного) перехода относительно осей кристалла  $C_2$ ,  $C_3$  или  $C_4$  соответствует своя характерная угловая зависимость  $P_\Phi$ .

У молекулярного центра  $\text{NO}_2^-$  измеряется поглощательный (излучательный) переход  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^1B_2$ , дипольный момент которого направлен перпендикулярно плоскости молекулы [10]. Так как  $\text{NO}_2^-$  в кристалле KCl совершает одномерное вращение вокруг оси  $a$ , дипольный момент перехода  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^1B_2$  не ориентирован относительно кристаллических



осей, а вращается в плоскости, перпендикулярной оси  $a$ . Для самой оси  $a$  следует рассмотреть три ориентации  $a \parallel C_2$ ,  $a \parallel C_3$  или  $a \parallel C_4$ .

Для решения вопроса об ориентации оси  $a$  нужно теперь вычислить угловые зависимости  $P_\Phi$  в рамках модели одномерного вращения  $\text{NO}_2^-$  вокруг оси  $a$  для трех разных ориентаций оси  $a$  и затем их сравнить с измеренной  $P_\Phi$ .

Интенсивности поляризованной люминесценции  $I_\parallel$  и  $I_\perp$  считаются в модельных расчетах пропорциональными 1) квадрату проекции дипольного момента излучательного перехода на соответствующий вектор поляризации излучаемого света и 2) вероятности возбуждения молекулы. Последняя пропорциональна квадрату проекции дипольного момента поглощательного перехода данной молекулы на вектор поляризации возбуждающего света. Предполагается, что за время акта поглощения-излучения света молекулой не происходит переориентации оси  $a$ . Все ориентации оси  $a$  считаются равновероятно заселенными.

Угловая зависимость степени поляризации в модели  $a \parallel C_2$  следующая

$$P_\Phi = [4 - 12A + 9A^2 + \sin^2 2\Phi (-4 + 12A - 7A^2)] / (4 - 4A + 3A^2), \quad (10)$$

где  $A \equiv \langle \sin^2 \varphi \rangle$  — среднее значение  $\sin^2 \varphi$ , весьма значительно зависящее от формы кристаллического поля  $C_{2v}$ -симметрии, например, от параметра  $U_0$  модельного потенциала (7). В свободном одномерном

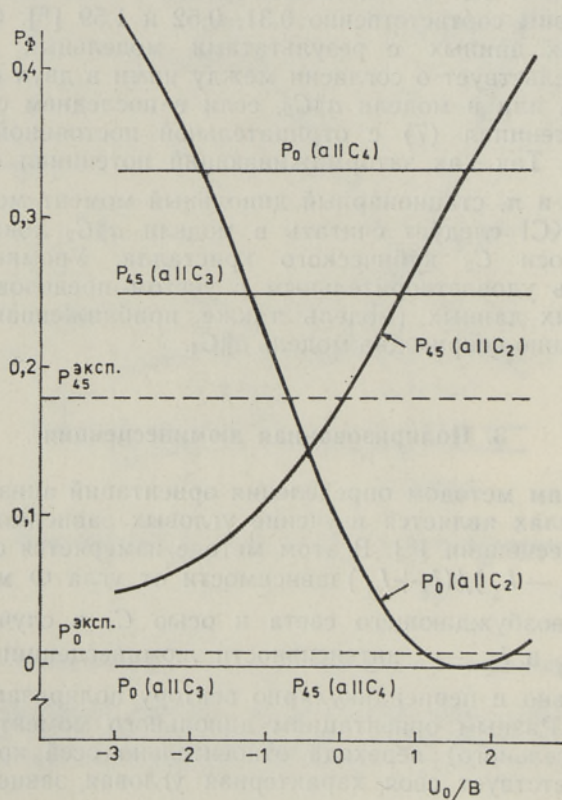


Рис. 2. Степени поляризации люминесценции примесного иона  $\text{NO}_2^-$ , вычисленные для моделей  $a \parallel C_2$ ,  $C_3$  и  $C_4$  при углах  $\Phi = 0^\circ$  и  $45^\circ$  между вектором поляризации возбуждения и осью  $C_4$  кристалла в зависимости от степени торможения вращения. Пунктир — результаты измерения.



вращении  $A=1/2$  и  $P_\Phi=(1+\sin^2 2\Phi)/11$ , т. е.  $P_0 \approx 0,09$  и  $P_{45} \approx 0,18$  (угол  $\Phi$  — в градусах). На рис. 2 приведена зависимость  $P_0$  и  $P_{45}$  от параметра  $U_0$  поля (7).

Степень поляризации в модели  $a\|C_3$

$$P_\Phi = \sin^2 2\Phi/4 \quad (11)$$

от формы кристаллического поля  $C_{3v}$ -симметрии не зависит. Ее частные значения  $P_0=0$  и  $P_{45}=0,25$ .

В модели  $a\|C_4$  угловая зависимость

$$P_\Phi = \cos^2 2\Phi/3, \quad (12)$$

частные значения которой  $P_0 \approx 0,33$  и  $P_{45}=0$ .

Измеренная степень поляризации люминесценции молекулы  $\text{NO}_2^-$  в KCl равна при  $\Phi=0$  и  $\Phi=45$  соответственно 0,01 и 0,18 [11]. С учетом точности измерений, а также приближенного характера модели, можно говорить об удовлетворительном согласии между данными измерения и результатами модельных расчетов (см. рис. 2) в двух случаях — или в модели  $a\|C_3$  или в модели  $a\|C_2$ , если в последнем случае выбрать модельный потенциал (7) с положительным параметром  $U_0$  величины порядка  $\sim B$ . Отметим, что такой потенциал локализует стационарный дипольный момент молекулы  $\text{NO}_2^-$  в направлении оси  $C_4$  кубического кристалла. Явно непригодна модель  $a\|C_4$ .

#### 4. Выводы

Сравнивая результаты расчета поляризованных характеристик люминесценции и КР для трех моделей ориентации оси  $a$  молекулы  $\text{NO}_2^-$  в KCl, с одной стороны, и соответствующие экспериментальные данные, с другой, приходим к выводу, что ось  $a$  ориентирована по оси  $C_3$  кубического кристалла.

Отметим, что измеренные поляризационные характеристики КР можно также согласовать с рассчитанными в рамках модели  $a\|C_2$ , если локализовать стационарный дипольный момент молекулы  $\text{NO}_2^-$  в направлении оси  $C_2$  кристалла. Однако измеренные поляризационные характеристики люминесценции согласуются с рассчитанными по модели  $a\|C_2$  только тогда, когда стационарный дипольный момент локализовать в направлении оси  $C_4$ . Поэтому модель  $a\|C_2$  следует отклонить.

Близость поляризационных характеристик (см. рис. 1 и 2), рассчитанных по моделям  $a\|C_2$  и  $a\|C_3$ , связана со следующим. Угловое распределение тензора рассеяния или дипольного момента электронного перехода в модели  $a\|C_3$  эффективно равносильно угловому распределению в модели  $a\|C_2$ , если в последней торможением вращения локализовать тензор рассеяния (или момент электронного перехода) в направлении оси  $C_2$  кристалла. Рассматриваемый тензор рассеяния (второй из тензоров (2)) имеет компонент, параллельный стационарному дипольному моменту молекулы, но рассматриваемый электронный переход  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^1B_2$  имеет момент, перпендикулярный стационарному дипольному моменту. Это и является причиной тому, что поляризационная характеристика модели  $a\|C_2$  согласуется с КР-измерениями при локализации стационарного дипольного момента по  $C_2$ , а согласие с люминесцентными измерениями получается при локализации этого момента по  $C_4$ .

Одномерное вращение в моделях  $a\|C_2$  и  $a\|C_3$  происходит в кристаллических полях  $C_{2v}$ - и  $C_{3v}$ -симметрии соответственно.  $C_{2v}$ -поле рас-



щепляет первый возбужденный уровень одномерного вращения  $K=1$ ,  $C_{3v}$ -поле — нет. Величина расщепления полем (7) равна  $\approx U_0$ . Таким образом, наличие или отсутствие расщепления вращательных спектральных линий, связанных с  $K=1$ , также помогает сделать выбор между моделями  $a\|C_2$  и  $a\|C_3$ . Такое расщепление в действительности наблюдается [4], но имеет величину, гораздо меньшую, чем величины  $U_0$ , нужные для упомянутых выше локализаций. В работе [4] оно связывается с диполь-дипольным взаимодействием между примесными молекулами в силу его зависимости от концентрации примесных молекул. Отсутствие расщепления у единичной примесной молекулы соответствует модели  $a\|C_3$ .

Вывод данной работы об ориентации оси  $a\|C_3$  отличается от вывода работы [8] об ориентации  $a\|C_2$  при одноосном сжатии. Отметим, что в работе [8] спектры измерялись при весьма немалых напряжениях одноосного сжатия ( $>1$  кГ/мм<sup>2</sup>). Поэтому следует заключить, что в области напряженностей сжатия до 1 кГ/мм<sup>2</sup> произошла переориентация оси  $a$  молекулы  $\text{NO}_2^-$  с направления оси  $C_3$  на направление оси  $C_2$  кубического кристалла KCl. Представляет интерес в дальнейшем подробнее исследовать процессы переориентации под одноосным сжатием, в том числе в зависимости от направления сжатия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Narayanamurti, V., Seward, W. D., Pohl, R. O. Phys. Rev., 148, № 1, 481—494 (1966).
2. Авармаа Р., Ребане Л. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 18, № 1, 117—120 (1969).
3. Авармаа Р., Ребане Л. Phys. status solidi., 35, № 1, 107—117 (1969).
4. Авармаа Р. А. Опт. и спектр., 29, вып. 4, 715—720 (1970).
5. Rebane, L. A., Zavt, G. S., Haller, K. E. Phys. status solidi (b), 81, № 1, 57—68 (1977).
6. Хальдре Т., Ребане Л., Сильд О., Ярвекюльг Э. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 24, № 4, 417—427 (1975).
7. Трещалов А. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 28, № 3, 233—242 (1979).
8. Долиндо И., Сильд О., Сильдос И. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., 36, № 4, 364—372 (1987).
9. Феофилов П. П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М., «Физматгиз», 1959.
10. McEwen, K. L. J. Chem. Phys., 34, № 2, 547—555 (1960).
11. Трещалов А. Б. Канд. дис. Тарту, 1977.

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
9/II 1987  
Переработанный вариант  
11/VI 1987

O. SILD

#### $\text{NO}_2^-$ LISANDIMOLEKULI PÖÖRLEMISE MUDEL KCl KRISTALLIS

$\text{NO}_2^-$  lisandimolekuli kombinatsioonhajumise, samuti polariseeritud luminesentsi spektrite analüüs näitab, et lisandimolekuli ühemõõtmeline pöörlemine KCl kristallis toimub kristalli kolmandat järku telje ümber.



THE MODEL OF ROTATION OF  $\text{NO}_2^-$  IMPURITY MOLECULE IN KCl CRYSTAL

The absorption, luminescence and Raman spectra of  $\text{NO}_2^-$  impurity molecules in KCl crystal have been interpreted in the model of one-dimensional rotation of the  $\text{NO}_2^-$  molecule around the molecular axis  $a$ , parallel to the O—O line [1-7]. But in different papers, different orientations of the axis  $a$  in the crystal were proposed.

In this paper, an analysis of the data available on the Raman scattering and luminescence spectra of the  $\text{NO}_2^-$  impurity molecule is carried out in order to determine the orientation of the axis  $a$  in KCl crystal.

In Part 2, the depolarization degrees  $S = I_{\perp} / I_{\parallel}$  of the Raman line of asymmetric molecular vibration have been calculated, the axis  $a$  of one-dimensional rotation being alternatively directed to the crystal axes  $C_2$ ,  $C_3$  or  $C_4$ . In Fig. 1, the resulting  $S_1$ ,  $S_2$  and  $S_3$  for three Raman geometries (4) are presented. In the model  $a \parallel C_2$  they strongly depend on the parameter  $U_0$  of hindering potential (7).

In Part 3, the degrees of polarized luminescence  $P_{\Phi} = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$  depending on the angle  $\Phi$  between the excitation polarization and crystal axis  $C_4$  have been calculated, the axis  $a$  being alternatively directed to the crystal axes  $C_2$ ,  $C_3$  or  $C_4$ . In Fig. 2, the  $P_0$  and  $P_{45}$  are presented, while in the model  $a \parallel C_2$  they strongly depend on the parameter  $U_0$ .

A comparison of the calculated depolarization degrees (Raman scattering) and the degrees of polarized luminescence with experimental data suggests that a model of one-dimensional rotation of the  $\text{NO}_2^-$  molecule around the crystal axis of three-fold symmetry should be preferred.