

МОДЕЛЬ ВРАЩЕНИЯ ПРИМЕСНОЙ МОЛЕКУЛЫ NO_2^- В КРИСТАЛЛЕ KCl

(Представил К. К. Ребане)

Анализом данных по комбинационному рассеянию на примесных ионах NO_2^- в кристалле KCl , а также по поляризованной люминесценции, установлено вращение иона NO_2^- вокруг оси, параллельной оси симметрии третьего порядка кристалла.

1. Введение

Спектры поглощения, излучения и комбинационного рассеяния (КР) молекулярного иона 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 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 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_{α} и e_{β} — единичные векторы электрического поля рассеянного и падающего света, а $R_{\alpha\beta}$ — тензор КР. Тензоры КР первого порядка на симметричном или антисимметричном внутримолекулярном колебаниях 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

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

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 отношении 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: $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[011]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$, $[101]$ 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 φ выбран таким, что при $\varphi = 0$ стационарный дипольный момент молекулы 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 π . Этому соответствует локализация стационарного дипольного момента молекулы NO_2^- или по оси C_4 кристалла (при $U_0 > 0$), или по оси C_2 (при $U_0 < 0$).

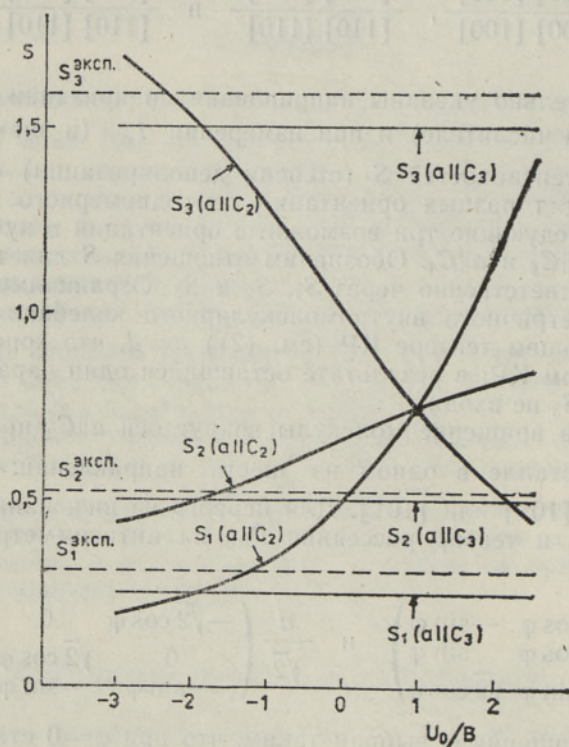


Рис. 1. Отношения интенсивностей $S = I_{\perp} / I_{\parallel}$ поперечно и параллельно поляризованных линий комбинационного рассеяния на антисимметричном колебании иона NO_2^- по трем геометриям опыта (4), вычисленные для моделей $a||C_2$ и $a||C_3$ в зависимости от степени торможения вращения. Пунктир — результаты измерения.

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

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

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

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 NO_2^- в КСI 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 $\sim 2V$. Так как затормаживающий потенциал с $U_0 < 0$ имеет ямы при $\varphi = 0$ и π , стационарный дипольный момент молекулы NO_2^- в кристалле КСI 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 Φ 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_Φ .

У молекулярного центра NO_2^- измеряется поглощательный (излучательный) переход ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^1B_2$, дипольный момент которого направлен перпендикулярно плоскости молекулы [10]. Так как NO_2^- в кристалле КСI 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_Φ в рамках модели одномерного вращения NO_2^- вокруг оси a для трех разных ориентаций оси a и затем их сравнить с измеренной P_Φ .

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

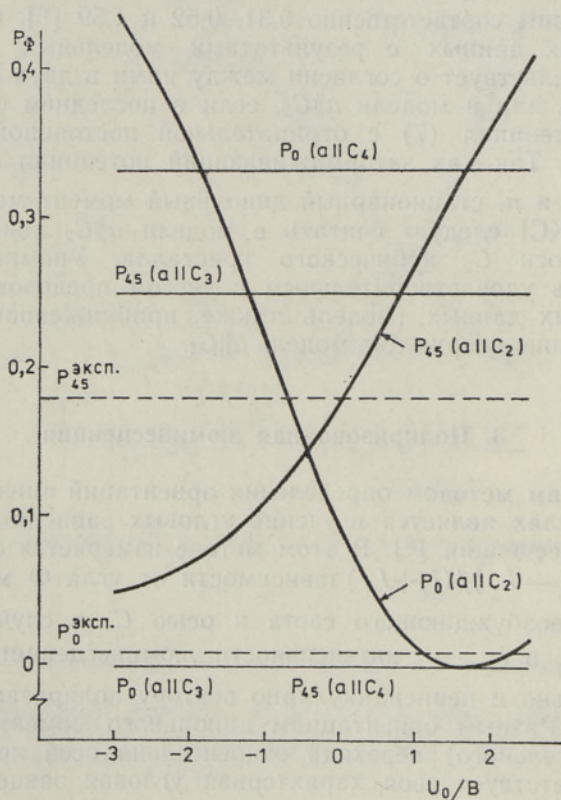


Рис. 2. Степени поляризации люминесценции примесного иона NO_2^- , вычисленные для моделей $a \parallel C_2$, C_3 и C_4 при углах $\Phi = 0^\circ$ и 45° между вектором поляризации возбуждения и осью C_4 кристалла в зависимости от степени торможения вращения. Пунктир — результаты измерения.

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 Φ — 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 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 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 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 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/мм²). Поэтому следует заключить, что в области напряженностей сжатия до 1 кГ/мм² произошла переориентация оси a молекулы 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., Zavi, 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

NO_2^- LISANDIMOLEKULI PÖÖRLEMISE MUDEL KCl KRISTALLIS

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 NO_2^- IMPURITY MOLECULE IN KCl CRYSTAL

The absorption, luminescence and Raman spectra of NO_2^- impurity molecules in KCl crystal have been interpreted in the model of one-dimensional rotation of the 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 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 Φ 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 NO_2^- molecule around the crystal axis of three-fold symmetry should be preferred.