

А. ТРЕЩАЛОВ

## СПЕКТРЫ ЛИНЕЙНОГО ДИХРОИЗМА И ПЕРЕОРИЕНТАЦИЯ $O_2^-$ - и $NO_2^-$ -ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ

(Представлена К. К. Ребане)

### Введение

Изучение поведения малых примесных ионов в кристаллах под действием одноосных возмущений, таких как электрическое поле и одноосное сжатие, представляет собой традиционный и весьма успешный метод исследования локальной симметрии центров [1-3] и определения характеристик переориентации примесей между направлениями равновесных ориентаций в кристалле [4-7].

Одноосное возмущение при «незамороженных» процессах переориентации примесей приводит к выстраиванию параэлектрических или параэластичных диполей в кристалле в соответствии с частичным снятием ориентационного вырождения. Время релаксации заселенностей равновесных ориентаций после исчезновения возмущения позволяет определить характеристики переориентации примеси в невозмущенном основном электронном состоянии.

В качестве примеров можно привести серию работ [4-6], где по изменению спектров ЭПР под действием одноосного сжатия изучена ориентационная релаксация  $O_2^-$ -центров в щелочногалогенидных кристаллах. В [3, 7] успешно исследована переориентация иона  $OH^-$  в щелочногалогенидных кристаллах по релаксации линейного дихроизма в полосе электронного поглощения  $OH^-$ -центров, при этом выстраивание диполей осуществлялось электрическим полем. Весьма деликатный метод исследования переориентации примесей в основном и возбужденном электронных состояниях, основанный на изучении температурных зависимостей поляризации люминесценции и кинетик фотостимулированной переориентации, предложен и применен в [8-11] для ионов  $O_2^-$ ,  $S_2^-$  и  $NO_2^-$ .

В данной работе изучены процессы переориентации примесных ионов  $O_2^-$  и  $NO_2^-$  в основном электронном состоянии по измерению релаксации наведенного одноосным сжатием кристалла линейного дихроизма в примесной полосе поглощения. Впервые такая методика была применена в [12] для изучения ориентационной релаксации ионов  $Se_2^-$  в KI. Принимая во внимание, что для ионов  $O_2^-$  процессы переориентации в основном электронном состоянии достаточно хорошо изучены, мы на примере этой примеси проверили общую применимость методики и затем получили интересующие нас характеристики переориентации ионов  $NO_2^-$ .

К настоящему времени установлено, что ион  $NO_2^-$ , имеющий три вращательные степени свободы, в кристаллах KCl, KBr, RbCl при



гелиевых температурах как в основном  $^1A_1$ , так и в возбужденном  $^1B_1$  состояниях квазисвободно вращается вокруг оси иона  $a$ , вокруг осей  $b$  и  $c$  совершает лишь малые либрационные колебания [13–15]. В кристаллах KI [14], CsI, CsBr [16] вращение  $\text{NO}_2^-$  вокруг всех трех осей в состояниях  $^1A_1$  и  $^1B_1$  заторможено. Информация о барьерах для переориентации иона  $\text{NO}_2^-$  вокруг осей  $a$  и  $b$  в кристаллах CsI и CsBr в релаксированном возбужденном электронном состоянии  $^1B_1$  получена в [11] из температурной деполяризации люминесценции.

Для всех перечисленных здесь кристаллов полностью отсутствуют данные о переориентации иона  $\text{NO}_2^-$  вокруг осей  $b$  и  $c$  в основном электронном состоянии  $^1A_1$ . Данная работа имеет своей целью в какой-то мере восполнить этот пробел.

### Методика эксперимента

Линейный дихроизм, создающийся в примесной полосе поглощения под действием одноосного сжатия кристалла, определяется как разница коэффициентов поглощения света с поляризацией, перпендикулярной и параллельной оси сжатия. Условиями для создания дихроизма являются: 1) способность примесных центров переориентироваться между направлениями равновесных ориентаций в кристалле, 2) наличие определенной анизотропии электронного перехода в конкретной полосе поглощения. Применение современных методов регистрации с помощью оптических модуляторов позволяет надежно измерять дихроизм на уровне  $\Delta D = D_{\perp} - D_{\parallel} \approx 10^{-5}$  (в единицах оптической плотности).

Спектры линейного дихроизма измерялись на «Дихрографе-III» фирмы «Jobin Yvon», предназначенном для регистрации циркулярного дихроизма. Чувствительность приборов такого рода к линейному дихроизму относится к «паразитным» эффектам и обусловлена, как это хорошо показано в [17], наличием незначительного статического двулучепреломления в оптическом модуляторе. Используя эту особенность «Дихрографа-III», удалось измерить с хорошей точностью спектры линейного дихроизма молекулярных ионов  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{S}_2^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  в ряде кристаллов.

Щелочногалоидные кристаллы под действием одноосного сжатия становятся двулучепреломляющими, причем разность хода, приобретаемая двумя прошедшими через кристалл лучами, поляризованными параллельно и перпендикулярно оси сжатия, пропорциональна давлению и толщине кристалла. Этим обуславливается значительный фоновый сигнал, величина и знак которого волнообразно меняются по всему спектральному диапазону (200–800 нм) «Дихрографа-III», при измерении подвергнутого сжатию кристалла. После снятия давления фоновый сигнал практически полностью исчезал, и спектры примесного линейного дихроизма измерялись в отсутствии осевых нагрузок на кристалл.

Было замечено, что у образцов, не подвергавшихся сжатию, также существует фоновый сигнал, обусловленный, по-видимому, напряжениями, оставшимися в кристалле после выращивания. Медленный отжиг кристаллов (со скоростью  $\approx 0,7$  К/мин) от температуры плавления до комнатной позволил в 5–10 раз снизить фон, так что он не превышал 5% от полезного сигнала линейного дихроизма.

Спектры и температурные зависимости релаксации наведенного сжатием дихроизма измерялись в криостате системы УТРЕКС. Температура образцов измерялась с помощью термопары Cu — Cu + 0,02 ат. % Fe и



поддерживалась с точностью  $\pm 0,01$  К. Давление на кристалл подавалось по стержню из нержавеющей стали из баллона со сжатым газом через сильфон с коэффициентом усиления 30. Эта конструкция, детальное описание которой дано в [18], позволяла за время  $\leq 10^{-1}$  сек прикладывать и сбрасывать любое давление на кристалл в пределах 0—6 кг/мм<sup>2</sup>.

### Спектры линейного дихроизма (СЛД)

СЛД измерялись для  $O_2^-$ -ионов в кристаллах CsBr, RbBr и для  $NO_2^-$ -ионов в кристаллах KCl, KBr, KI, CsBr, CsI. Одноосное сжатие ( $\leq 3$  кг/мм<sup>2</sup>) прикладывалось к кристаллу вдоль оси [001] при температуре, обеспечивающей быструю переориентацию примесных ионов. Затем температура понижалась обычно до 4,2 К, и после сбрасывания давления неравновесное распределение молекул по эквивалентным ориентациям в кристалле сохранялось «замороженным». Это позволяло измерять СЛД без возмущающего действия давления.

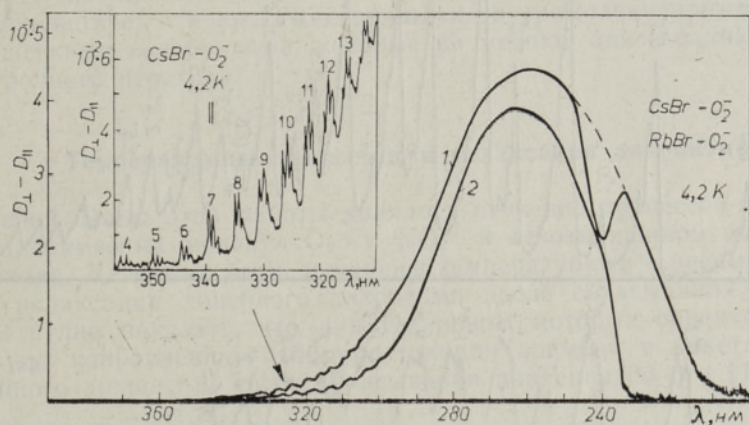


Рис. 1. Спектры линейного дихроизма кристаллов CsBr— $O_2^-$  (1) и RbBr— $O_2^-$  (2). Вверху выделена структурная часть спектра CsBr— $O_2^-$ .

На рис. 1 показаны СЛД для кристаллов CsBr— $O_2^-$  и RbBr— $O_2^-$ , измеренные при 4,2 К. Дихроизм был создан при 15 К давлением 2,5 кг/мм<sup>2</sup> вдоль оси [001]. Под его действием  $O_2^-$ -параэластичные диполи выстраиваются в плоскости, перпендикулярной оси сжатия, по направлениям равновесных ориентаций: это [100], [010] для  $O_2^-$  в CsBr [19] и [110],  $[1\bar{1}0]$  для  $O_2^-$  в RbBr [6]. Из знака измеренного линейного дихроизма ( $D_{\perp} > D_{\parallel}$ ) получаем преимущественное направление момента оптического перехода в пределах всей полосы вдоль оси  $O_2^-$ -иона.

Длинноволновой край СЛД в обоих кристаллах хорошо совпадает с соответствующей частью спектров возбуждения иона  $O_2^-$ , где слабо-выраженная вибронная структура обусловлена возбуждением внутри-молекулярного колебания (в кристалле — локального колебания) иона  $O_2^-$  в состоянии  $^2\Pi_u$ . Для CsBr— $O_2^-$  эта структура, измеренная с большей чувствительностью и разрешением, приведена вверху на рис. 1.

Максимумы спектров возбуждения  $O_2^-$ -ионов в обоих кристаллах лежат несколько краснее максимумов полос линейного дихроизма, что



объясняется поглощением ультрафиолетового света собственно кристаллом, а также побочными примесями. Искажение коротковолновой части полосы линейного дихроизма  $O_2^-$ -ионов в  $RbBr$  связано с поглощением  $OH^-$ -центров. Эти ионы имеют полосу поглощения 227 нм [3] с электронным моментом перехода, направленным перпендикулярно межъядерной оси  $OH^-$ , что обуславливает у полосы  $OH^-$ -центров обратный по сравнению с полосой  $O_2^-$ -ионов знак дихроизма. В  $CsBr-O_2^-$  отчетливо выделяется полоса поглощения ионов  $OH^-$  в виде провала с максимумом 240 нм на фоне СЛД от  $O_2^-$ -центров.

Изображенные на рис. 1 СЛД удалось получить также в результате облучения линейно поляризованным светом в полосе поглощения крис-

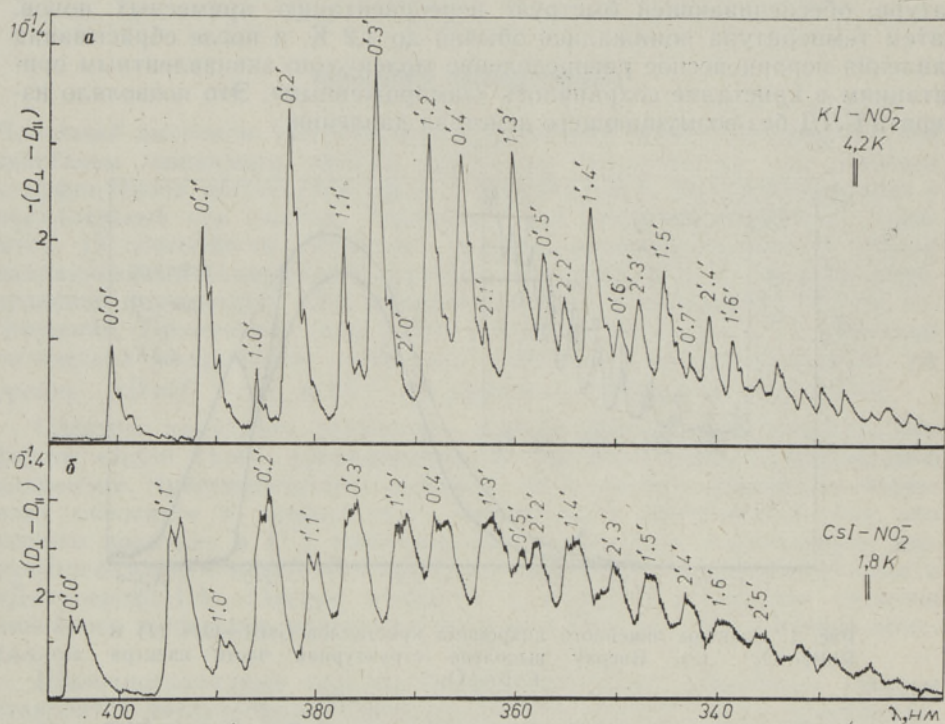


Рис. 2. Спектры линейного дихроизма кристаллов  $KI-NO_2^-$  (а) и  $CsI-NO_2^-$  (б). Нумерация вибронных групп идет по двум полносимметричным колебаниям  $\nu_1$  и  $\nu_2$   $NO_2^-$ -иона.

таллов  $CsBr-O_2^-$  и  $RbBr-O_2^-$  при 4,2 К. Возникновение дихроизма в этом случае обусловлено фотостимулированной переориентацией  $O_2^-$ -центров, сопровождающей их оптическое возбуждение [8, 19]. По своему конечному результату фотостимулированная переориентация равносильна действию одноосного сжатия, поскольку она ведет к высвечиванию  $O_2^-$ -центров на одних равновесных ориентациях и к накоплению их, соответственно, на других.

На рис. 2 показаны СЛД кристаллов  $KI-NO_2^-$  (а) и  $CsI-NO_2^-$  (б), первый измерен при 4,2 К, второй при 1,8 К. Дихроизм был создан давлением 3 кг/мм<sup>2</sup> вдоль оси [001] при 10 К для  $KI-NO_2^-$  и при 5 К для  $CsI-NO_2^-$ .

Линейный дихроизм  $NO_2^-$ -ионов в обоих кристаллах — обратного знака по сравнению с дихроизмом  $O_2^-$ -центров. Под действием сжатия



вдоль оси  $[001]$  молекулы  $\text{NO}_2^-$  выстраиваются в кристалле преимущественно так, что ось  $a$  ориентируется перпендикулярно оси сжатия. Поскольку дипольный момент оптического перехода  ${}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$  в ионе  $\text{NO}_2^-$  направлен перпендикулярно к плоскости молекулы, то поглощение составляющей с поляризацией параллельной оси давления, будет больше поглощения составляющей с перпендикулярной поляризацией, что и наблюдается на рис. 2

СЛД  $\text{KI}-\text{NO}_2^-$  имеет четкую вибронную структуру по двум полностью симметричным внутримолекулярным колебаниям  $\nu_1$  и  $\nu_2$  иона  $\text{NO}_2^-$ , причем начальные вибронные группы разделяются на бесфононную линию и фононное крыло. В случае  $\text{CsI}-\text{NO}_2^-$  вибронные группы в СЛД состоят из широких малонформативных полос, что объясняется, согласно [16], значительным неоднородным распределением  $\text{NO}_2^-$ -центров в кристалле.

Изображенные на рис. 2 СЛД хорошо коррелируют с соответствующими спектрами поглощения [16, 20], однако первые имеют более чистый вид благодаря разностной методике их регистрации. Постоянство знака линейного дихроизма  $\text{NO}_2^-$ -ионов в пределах всей полосы поглощения  ${}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$  вполне понятно, поскольку разрешенный дипольный переход взаимодействует с полностью симметричными внутримолекулярными и кристаллическими колебаниями, которые не меняют анизотропию момента электронного перехода.

### Температурные зависимости релаксации дихроизма

Основной целью этой работы являлось изучение процессов переориентации примесных молекул  $\text{O}_2^-$  и  $\text{NO}_2^-$  в невозмущенном электронном состоянии. Для этого были измерены температурные зависимости кинетики релаксации линейного дихроизма после сбрасывания давления.

Нетрудно показать, что для  $\text{O}_2^-$ -ионов, которые ориентированы в  $\text{CsBr}$  по направлениям  $\langle 100 \rangle$ , постоянная времени  $\tau$  кинетики спада линейного дихроизма после сбрасывания давления по оси  $[100]$  выра-

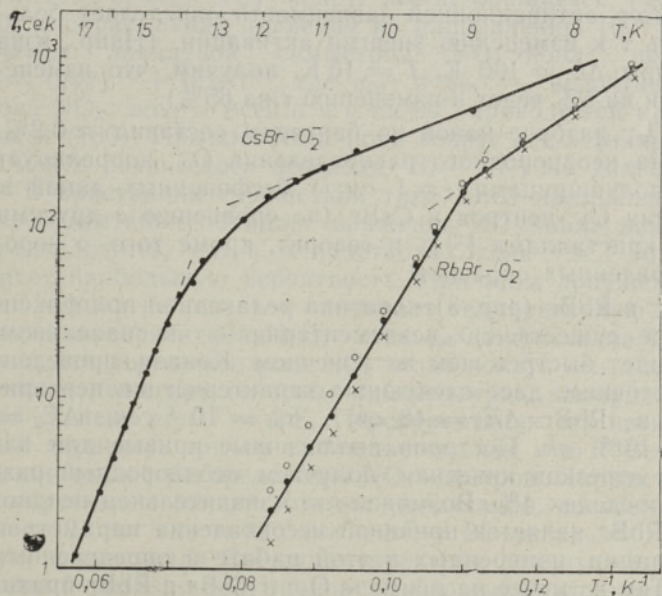


Рис. 3. Температурные зависимости времени релаксации линейного дихроизма кристаллов  $\text{CsBr}-\text{O}_2^-$  и  $\text{RbBr}-\text{O}_2^-$  после сбрасывания давления. Неоднородный разброс по барьерам составляет для них 0,2 и 4% соответственно. Обозначения:  $\times$  — значения  $\tau$  на начальном участке кинетики,  $\circ$  — на конечном участке кинетики,  $\bullet$  — усредненное значение  $\tau$ .



жается в виде  $\tau = (2q_{90})^{-1}$ , где  $q_{90}$  — вероятность переориентации  $O_2^-$ -иона на  $90^\circ$  с одного эквивалентного направления  $\langle 100 \rangle$  на другое.

Аналогичная кинетика релаксации дихроизма для  $O_2^-$ -ионов, ориентированных в RbBr по направлениям  $\langle 110 \rangle$ , описывается  $\tau = (6q_{60})^{-1}$ , где  $q_{60}$  — вероятность переориентации  $O_2^-$  на  $60^\circ$ .

На рис. 3 показаны измеренные температурные зависимости времени релаксации дихроизма для  $O_2^-$  в CsBr и RbBr. Проверено, что скорость релаксации не зависит от величины прикладываемого давления, а также от места регистрации в пределах всей дихроичной полосы, что четко указывает на принадлежность ее именно к  $O_2^-$ -центрам.

В обоих кристаллах переориентация  $O_2^-$ -ионов носит термоактивационный характер, причем отчетливо выделяются две самостоятельные области: низкотемпературная, описываемая активационным туннелированием  $O_2^-$ -ионов из возбужденного либрационного состояния, и высокотемпературная, соответствующая, по-видимому, надбарьерным прыжкам.

Для  $O_2^-$  в CsBr определены следующие параметры переориентации:  $\Delta E_1 = 28 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_{01} = 10^{-1} \text{ сек}$ ,  $\Delta E_2 = 175 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_{02} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ сек}$ . Эти результаты несколько расходятся с данными, полученными в [19] из кинетик фотостимулированной переориентации. Из этих двух методов, однако, предпочтение следует отдать методу прямого измерения релаксации, использованному в этой работе, поскольку в [19] искомая величина определялась как разница двух независимых измерений, что, очевидно, увеличивает погрешность.

Следует подчеркнуть, что кинетика релаксации дихроизма  $O_2^-$  в CsBr, измеренная при любой фиксированной температуре, хорошо описывается одной экспонентой (с точностью  $\approx 5\%$ ). В связи с этим интересно затронуть вопрос о неоднородном распределении примесных центров в узлах кристаллической решетки. Эта неоднородность, очевидно, должна проявляться в разбросе энергий потенциальных барьеров между соседними равновесными ориентациями примесного иона. Тем самым кинетика релаксации дихроизма в общем случае описывается линейной комбинацией экспонент с различными  $\tau$ , поэтому из неэлементарности кинетики можно оценить неоднородности распределения центров по барьерам. Сам характер активационной зависимости определяет большую чувствительность  $\tau$  к изменению энергии активации. (Напр., взяв характерные параметры  $\Delta E = 100 \text{ К}$ ,  $T = 10 \text{ К}$ , получим, что изменение энергии активации на 5% ведет к изменению  $\tau$  на 65%).

В случае CsBr— $O_2^-$  разброс ионов по барьерам составил  $\approx 0,2\%$ . Столь малая величина неоднородного распределения  $O_2^-$  коррелирует с рекордно узкими полуширинами ( $\approx 1 \text{ см}^{-1}$ ) бесфоновых линий в спектре люминесценции  $O_2^-$ -центров в CsBr (по сравнению с другими щелочногалогенидными кристаллами [21]) и говорит, кроме того, о хорошем качестве приготовленных образцов.

Напротив, для  $O_2^-$  в RbBr (рис. 3) кинетика релаксации при фиксированной температуре существенно неэлементарна — на начальном участке релаксация идет быстрее, чем на конечном. Кривая, проведенная по усредненным точкам, дает следующие характеристики переориентации  $O_2^-$ -ионов в RbBr:  $\Delta E_1 = 48 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_{01} = 10^{-1} \text{ сек}$ ,  $\Delta E_2 = 125 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_{02} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$ . Построив аналогичные кривые для начальных и конечных отрезков кинетики, получаем неоднородный разброс по барьерам в пределах 4%. Возможно, что значительная неоднородность для  $O_2^-$  в RbBr является причиной несовпадения параметров процессов переориентации, измеренных в этой работе и определенных методом ЭПР в [6]. Тем не менее на примере  $O_2^-$  в CsBr и RbBr прихо-



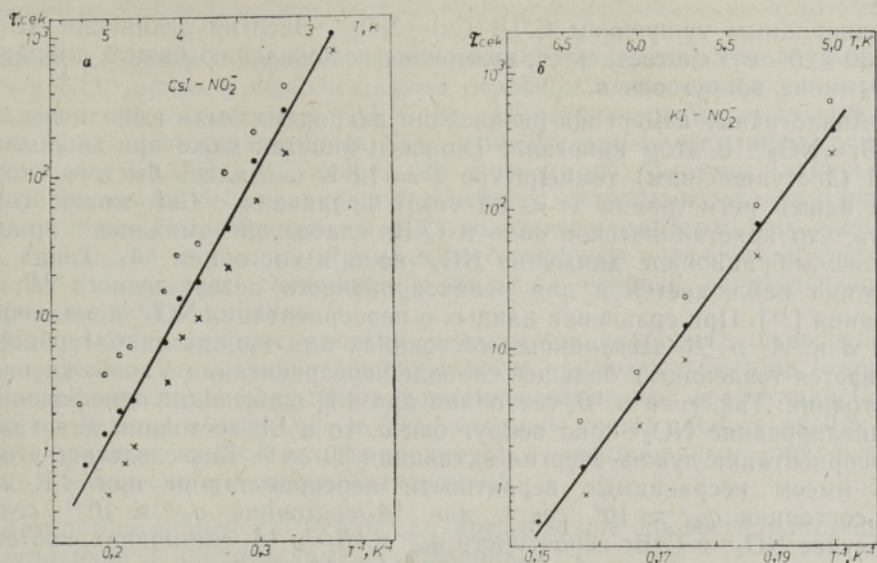


Рис. 4. Зависимость скорости релаксации линейного дихроизма от температуры в кристаллах  $CsI-NO_2^-$  (а) и  $KI-NO_2^-$  (б). Обозначения те же, что и на рис. 3. Прямые, проведенные по усредненным точкам, имеют параметры: для  $CsI-NO_2^-$   $\Delta E = 30$   $см^{-1}$ ,  $\tau_0 = 10^{-3}$  сек; для  $KI-NO_2^-$   $\Delta E = 90$   $см^{-1}$ ,  $\tau_0 = 3 \cdot 10^{-9}$  сек.

дим к выводу о работоспособности использованной методики для изучения переориентации примесных центров в основном электронном состоянии.

Перейдем к рассмотрению данных о релаксации линейного дихроизма  $NO_2^-$ -ионов в кристаллах  $CsI$ ,  $CsBr$ ,  $KI$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ . Равновесная ориентация  $NO_2^-$ -иона в кристаллах  $CsI$  и  $CsBr$  следующая [11]: плоскость иона лежит в плоскости (100) кристалла, ось  $a$  ориентирована по оси  $\langle 100 \rangle$ , причем  $NO_2^-$  вокруг нее не вращается. Релаксация дихроизма после сбрасывания давления по направлению  $[001]$  характеризуется, с учетом локальной симметрии  $NO_2^-$ -иона, постоянной времени  $\tau = (q_{90^a})^{-1} + (q_{90^b})^{-1}$ , где  $q_{90^a}$  и  $q_{90^b}$  — вероятности переориентации иона  $NO_2^-$  вокруг осей  $a$  и  $b$  на  $90^\circ$ , приводящей к выходу его из плоскости (100). Прыжки  $NO_2^-$ -иона вокруг оси  $c$  (направление дипольного момента оптического перехода  ${}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$ ) на дихроизм не влияют.

В кристаллах с решеткой типа  $NaCl$  наименьшими барьерами для переориентации обладает вращение  $NO_2^-$ -иона вокруг оси  $a$ . Логично предположить, что и в кристаллах типа  $CsCl$  такая переориентация имеет наибольшую вероятность. При этом допущении экспериментальная кривая на рис. 4, а описывает температурную зависимость вероятности переориентации  $NO_2^-$ -иона  $q_{90^a}$  в кристалле  $CsI$ . Из рис. 4, а следует, что переориентация  $NO_2^-$ -иона вокруг оси  $a$  имеет большую вероятность даже при гелиевых температурах, замораживаясь в значительной степени при  $T = 2$  К. Переориентация эта носит термоактивационный характер, причем наблюдается, как и в  $RbBr-NO_2^-$ , существенное неоднородное распределение  $NO_2^-$ -центров. Параметры переориентации, измеренные в начале и конце релаксации, соответственно, следующие:  $\Delta E = 34$   $см^{-1}$ ,  $\tau_0 = 10^{-5}$  сек и  $\Delta E = 25$   $см^{-1}$ ,  $\tau_0 = 10^{-3}$  сек. Таким образом, в кристалле  $CsI$  существует уже значительный ( $\approx 16\%$ ) неоднородный разброс  $NO_2^-$ -ионов по барьерам, что коррелирует с сильным



неоднородным уширением СЛД  $\text{CsI}-\text{NO}_2^-$ . Энергия активации  $\Delta E = 30 \pm 5 \text{ см}^{-1}$  соответствует, возможно, возбуждению кванта либрации  $\text{NO}_2^-$ -иона вокруг оси  $a$ .

Аналогичные измерения релаксации дихроизма были выполнены для  $\text{CsBr}-\text{NO}_2^-$ . В этом кристалле скорости кинетик даже при минимальной (доступной нам) температуре  $T = 1,8 \text{ К}$  оказались быстрее скорости нашей регистрации ( $\tau < 0,1 \text{ сек}$ ). Сравнивая с  $\text{CsI}$ , можно говорить, что кристаллическое поле в  $\text{CsBr}$  слабее затормаживает вращательно-либрационное движение  $\text{NO}_2^-$ -иона в состоянии  $^1A_1$ . Такая же картина наблюдается и для релаксированного возбужденного  $^1B_1$ -состояния [11]. При сравнении данных о переориентации  $\text{NO}_2^-$ -иона вокруг оси  $a$  в  $^1A_1$  и  $^1B_1$ -электронных состояниях для кристалла  $\text{CsI}$  обнаруживается тенденция к большей свободе переориентации в возбужденном состоянии. Так, если в  $^1B_1$ -состоянии при  $4 \text{ К}$  происходит однофононное туннелирование  $\text{NO}_2^-$ -иона вокруг оси  $a$ , то в  $^1A_1$ -состоянии для такой переориентации нужна энергия активации  $30 \text{ см}^{-1}$ . Как следствие этого, мы имеем несравнимые вероятности переориентации: при  $4 \text{ К}$  для  $^1B_1$ -состояния  $q_{90}^a \approx 10^7 \text{ сек}^{-1}$ , для  $^1A_1$ -состояния  $q_{90}^a \approx 10^{-1} \text{ сек}^{-1}$ . В случае  $\text{NO}_2^-$  в  $\text{CsBr}$  вероятности  $q_{90}^a$  в  $^1B_1$ - и  $^1A_1$ -состояниях, соответственно, следующие:  $q_{90}^a \geq 10^8 \text{ сек}^{-1}$ ,  $q_{90}^a \geq 10 \text{ сек}^{-1}$ .

Для объяснения кинетик релаксации дихроизма в кристаллах  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$  считаем, согласно [22], что ось  $a$  иона  $\text{NO}_2^-$  ориентирована в этих кристаллах по оси  $\langle 110 \rangle$ , причем в  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  молекула квазисвободно вращается вокруг нее в плоскости  $(110)$ , а в  $\text{KI}$  это вращение заторможено. Под действием сжатия по направлению  $[100]$   $\text{NO}_2^-$ -ионы переориентируются на две эквивалентные плоскости  $(110)$ , в которых ось  $a$  перпендикулярна к оси сжатия. После сбрасывания давления переориентация  $\text{NO}_2^-$ -иона вокруг оси  $a$  в плоскости  $(110)$  не влияет на релаксацию дихроизма. То же относится и к переориентации вокруг оси  $c$ . Единственный вклад в релаксацию дихроизма дают прыжки иона на  $60^\circ$  вокруг оси  $b$  с переходом  $\text{NO}_2^-$  из одной плоскости  $(110)$  в другую. Обозначим вероятность этого процесса через  $q_{60}^b$ .

Для  $\text{KCl}-\text{NO}_2^-$  и  $\text{KBr}-\text{NO}_2^-$  сжатие по оси  $[100]$  создает сильный дихроизм, однако даже при  $T = 1,8 \text{ К}$  скорость релаксации его превышала возможности нашей методики регистрации. Отсюда можно оценить сверху величину потенциального барьера, если считать, что переориентация  $q_{60}^b$  носит характер надбарьерных прыжков. Барьер по этой оценке должен быть не более  $25-30 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 4, б показана температурная зависимость скорости релаксации дихроизма для  $\text{KI}-\text{NO}_2^-$ . Активационная зависимость с параметрами  $\Delta E = 90 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$  описывает надбарьерные прыжки  $\text{NO}_2^-$ -иона на  $60^\circ$  вокруг оси  $b$ . Эта переориентация практически полностью заморожена при  $T = 4,2 \text{ К}$ . В  $\text{KI}-\text{NO}_2^-$ , как и в других кристаллах, наблюдается неоднородный ( $\approx 6\%$ ) разброс ионов по барьерам. Сравнивая  $\text{KI}-\text{NO}_2^-$  и  $\text{CsI}-\text{NO}_2^-$ , можно утверждать, что меньшему неоднородному уширению СЛД соответствует меньший неоднородный разброс по барьерам.

### Заключение

С помощью высокочувствительной методики регистрации измерены индуцированные одноосным давлением спектры линейного дихроизма  $\text{O}_2^-$ - и  $\text{NO}_2^-$ -ионов в ряде щелочногалогенидных кристаллов.

Из температурных зависимостей релаксации дихроизма после сбрасывания



сывания давления получены характеристики процессов переориентации  $O_2^-$ - и  $NO_2^-$ -ионов в невозмущенном основном электронном состоянии. Показано, что в кристаллах CsI, CsBr релаксация линейного дихроизма обусловлена переориентациями  $NO_2^-$  относительно молекулярной оси  $a$ , тогда как в KI, KBr, KCl вокруг оси  $a$  происходит быстрая надбарьерная переориентация и релаксация линейного дихроизма связана с переориентациями  $NO_2^-$  вокруг оси  $b$ . Определены параметры этих процессов. Сравнение их с параметрами в возбужденном электронном состоянии  $^1B_1$  показывает тенденцию к большей свободе переориентации  $NO_2^-$ -иона в  $^1B_1$ -состоянии.

Из неэлементарности кинетик релаксации дихроизма непосредственно оценено неоднородное распределение примесных центров в кристалле по барьерам между направлениями равновесных ориентаций. Разброс по барьерам для  $O_2^-$ - и  $NO_2^-$ -центров, составляющий от 0,2 до 16% в разных кристаллах, коррелирует с неоднородным уширением спектра примесного линейного дихроизма.

Автор благодарен Л. Ребане за предложение провести настоящее исследование и плодотворные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каплянский А. А., Оптика и спектроскопия, **16**, вып. 4, 602—614 (1964).
2. Ikezawa, M., Rolfe, J., J. Chem. Phys., **58**, № 5, 2024—2038 (1973).
3. Kapphan, S., Lüty, F., J. Phys. Chem. Solids, **34**, № 6, 969—989 (1973).
4. Känzig, W., J. Phys. Chem. Solids, **23**, № 5, 479—501 (1962).
5. Pfister, G., Känzig, W., Phys. Kondens. Materie, **10**, № 2, 231—264 (1969).
6. Bösch, M., Dreyer, M., Muggli, J., Känzig, W., Solid State Commun., **12**, № 10, 1027—1031 (1973).
7. Lüty, F., Suppl. J. phys., **34**, № 11—12, 9—49 (1973).
8. Трещалов А., Сильдос И., Ребане Л., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **22**, № 4, 451—454 (1973).
9. Rebane, L., Treshchalov, A., J. Luminescence, **12—13**, 425—430 (1976).
10. Трещалов А. Б., Ребане Л. А., Физ. твердого тела, **20**, вып. 2, 469—475 (1978).
11. Фрейберг А. М., Трещалов А. Б., Сильд О. И., Ж. прикладной спектроскопии, **28**, вып. 5, 808—813 (1978).
12. Bossaga, A., Duran, I., Briat, B., Stephens, P., Chem. Phys. Lett., **19**, № 2, 187—190 (1973).
13. Narayanaswurti, V., Seward, W. D., Pohl, R. O., Phys. Rev., **148**, № 1, 481—494 (1966).
14. Avarmaa, R., Rebane, L., Phys. status solidi, **35**, № 1, 107—111 (1969).
15. Rebane, L. A., Zavi, G. S., Haller, K. E., Phys. status solidi (b), **81**, № 1, 57—68 (1977).
16. Freiberg, A., Kuk, P., Chem. Phys., (в печати).
17. Davidsson, A., Norden, B., Spectrochim. acta, **32A**, № 2, 717—722 (1975).
18. Лыхмус А. Э., Приборы и техн. эксперимента, **5**, № 1, 227—229 (1977).
19. Трещалов А., Фрейберг А., Ребане Л., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **24**, № 4, 406—416 (1975).
20. Evans, A. R., Fitchen, D. B., Phys. Rev., **B2**, № 4, 1074—1091 (1970).
21. Freiberg, A. M., Rebane, L. A., Phys. status solidi (b), **81**, № 1, 359—369 (1977).
22. Трещалов А. Б., Поляризация люминесценции и переориентация примесных молекулярных центров в щелочногалогенных кристаллах. Автореф. канд. дисс., Тарту, 1978.



A. TRESTSALOV

# **O<sub>2</sub><sup>-</sup>- JA NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-IOONIDE REORIENTATSIOON JA LINEAARSE DIKROISMI SPEKTRID LEELISHALOGENIIDKRISTALLIDES**

Artiklis on esitatud ühesuunalise rõhuga indutseeritud O<sub>2</sub><sup>-</sup>- ja NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-ioonide lineaarse dikroismi spektrid, mis on mõõdetud vedela heeliumi temperatuuril. Pärast rõhu kõrvaldamist tekkiva dikroismi relaksatsiooni kiiruse temperatuurist sõltuvuse uurimise alusel on saadud O<sub>2</sub><sup>-</sup>- ja NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-ioonide reorientatsiooni iseloomustavad parameetrid põhielektronseisundis. Dikroismi relaksatsiooni kineetika mitteelementaarsusest lähtudes on hinnatud lisanditsentrite mittehomoogeenset jaotust orientatsioonidevaheliste energiabarjääride korguste järgi kristallis. Saadud tulemused on kooskõlas lineaarse dikroismi spektrite järgi määratud mittehomoogeense laienemise hinnangutega.

A. TRESHCHALOV

# **SPECTRA OF LINEAR DICHROISM AND RE-ORIENTATION OF IMPURITY IONS O<sub>2</sub><sup>-</sup> AND NO<sub>2</sub><sup>-</sup> IN ALKALI HALIDES**

High-sensitivity measurements of stress-induced linear dichroism spectra of the impurities O<sub>2</sub><sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in several alkali halides have been carried out at helium temperatures. All species are shown to exhibit paraelastic behaviour.

The characteristics of the re-orientational processes for O<sub>2</sub><sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in the ground electronic state have been obtained from the dichroism relaxation after the removal of the stress. It is shown that the relaxation of linear dichroism in crystals CsBr, CsI is caused by the re-orientations of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> around the *a*-molecular axis. In KCl, KBr, KI there are fast rotations of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> around the *a*-axis and linear dichroism relaxation is connected with the re-orientations of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> around the *b*-axis. The re-orientational probabilities of O<sub>2</sub><sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> are found to be much greater in the excited than in the ground electronic state.

The inhomogeneous distribution of impurities in the heights of barriers between the equilibrium orientations is obtained from the non-exponentiality of dichroism relaxation kinetics. The dispersion of this inhomogeneity (from 0.2 to 16% for O<sub>2</sub><sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> impurities in different crystals) is correlated with the inhomogeneous broadening of linear dichroism spectra.