

Т. ХАЛЬДРЕ, Любовь РЕБАНЕ, О. СИЛЬД, Э. ЯРВЕКЮЛЬГ

ВРАЩАТЕЛЬНО-ЛИБРАЦИОННОЕ ДВИЖЕНИЕ ИОНА NO_2^- В НЕКОТОРЫХ ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПО ДАНЫМ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

1. Введение

Молекулярные примесные ионы (O_2^- , OH^- , CN^- , NO_2^- и др.) частично сохраняют в щелочногалоидных кристаллах вращательные степени свободы, совершая заторможенное вращение и либрации [1-6]. Исследование кристаллов с молекулярными центрами методом комбинационного рассеяния (КР) показало присутствие наряду с линиями КР внутримолекулярных колебаний некоторых дополнительных линий, которые были предположительно отнесены за счет либрационного движения молекул [3, 5].

Изучение тонкой структуры вибронных спектров поглощения и люминесценции центров NO_2^- позволило прийти к выводу, что в кристаллах KCl , KBr , RbCl ион NO_2^- совершает слабо заторможенное одномерное вращение вокруг молекулярной оси инерции a (ось a параллельна линии, соединяющей атомы кислорода) в кристаллическом поле с четырьмя эквивалентными минимумами, что соответствует ориентации оси параллельно направлениям $\langle 100 \rangle$ кристалла [6, 7].

Уже первые измерения спектров КР иона NO_2^- в щелочногалоидных кристаллах показали [8, 9], что они содержат богатую информацию о вращательно-либрационном движении примесной молекулы. В [10] при геометриях опыта, когда векторы электрического поля падающего и рассеянного света параллельны $\langle 100 \rangle$, в спектре КР иона NO_2^- в кристаллах KCl , KBr и RbCl была зафиксирована преимущественно параллельная поляризация полосы антисимметричного колебания ν_3 и обнаружена некоторая структура в полосах ν_3 и ν_1 . Исследование поведения полосы при изменении температуры ($T = 10, 80$ и 300 К) показало, что эта структура связана с переориентациями иона NO_2^- . Лишь в кристалле KI поляризация полос молекулярных колебаний соответствовала фиксированной ориентации центра (см. также [11, 12]).

Как было выяснено в [10], для объяснения параллельно поляризованной составляющей и структуры полосы ν_3 оказываются непригодными как модель неподвижно ориентированного центра, так и модель центра, испытывающего одномерное вращение вокруг оси a .

Целью данной работы явился детальное исследование поляризации полос молекулярных колебаний NO_2^- в спектре КР при 5 К и гео-

метриях опыта, включающих ориентацию электрического вектора по $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ направлениям. Тщательно промерен контур полосы ν_3 . Рассмотрены правила отбора и поляризация в спектрах КР для трех моделей центра: примесная молекула совершает свободное вращение вокруг оси a , фиксированной в направлении $\langle 100 \rangle$; одномерное вращение вокруг оси a сопровождается либрацией вокруг осей b и c ; примесная молекула совершает либрации вокруг всех трех осей инерции. Обсуждается вращательно-либрационное движение иона NO_2^- .

2. Экспериментальные результаты

Для измерения спектров КР использовалась установка, включающая лазер непрерывного действия (мощность генерации на линии $4879,87 \text{ \AA}$ около $0,5 \text{ вт}$), двойной решеточный монохроматор модели «Srex 1402» и систему счета фотонов (установка подробно описана в [10]). Спектры обрабатывались на автоматизированном комплексе, разработанном на базе многоканального анализатора NTA-512B и ЭВМ «Наири-2». Кристаллы помещались в парах гелия в термостатированной камере криостата; температура кристалла во время эксперимента поддерживалась с точностью $0,1 \text{ К}$. Образцы выкалывались из моноблока по плоскостям (100) или вырезались по плоскостям (110) с точностью не хуже $0,5^\circ$ и поверхности образца шлифовались.

Были измерены спектры КР при следующих четырех геометриях опыта (где последовательно указаны направления лазерного луча, поляризации лазерного \vec{e} и рассеянного \vec{n} света и направление рассеянного света):

$$\begin{aligned} & [001]\{\{110\}[110]\}[\bar{1}\bar{1}0] \\ & [001]\{\{1\bar{1}0\}[110]\}[\bar{1}\bar{1}0] \\ & [001]\{\{110\}[001]\}[\bar{1}\bar{1}0] \\ & [001]\{\{1\bar{1}0\}[001]\}[\bar{1}\bar{1}0]. \end{aligned}$$

Из этих геометрий три являются независимыми, а четвертая взята для проверки. Оказалось, однако, что количественное сопоставление интенсивностей в разных спектрах связано с большими ошибками, т. к. вследствие неравномерности кристалла абсолютная интенсивность спектра изменяется в пределах 50% в зависимости от конкретного места кристалла, куда фокусируется лазерный луч.

В табл. 1 собраны результаты по поляризации полос внутримолекулярных колебаний. Приведены отношения интегральных интенсивностей полос в перпендикулярной и параллельной поляризациях при неизменном положении кристалла, в которые внесены также поправки на поляризующее действие спектрального прибора. Данные последних трех рядов таблицы получены при неизменном положении кристалла. Индексы показывают направления векторов падающего и рассеянного света. В случае равной заселенности эквивалентных ориентаций молекулы данные рядов 2 и 4 должны совпадать, что и наблюдается в таблице (кроме случая полосы ν_3 в RbCl).

На рис. 1. изображены участки спектра КР иона NO_2^- в кристаллах KCl (а), KBr (б) и RbCl (в) при разных геометриях опыта и температуре 5 К . Видно, что линия ν_3 имеет во всех основаниях структуру: в KCl сложную структуру с расстоянием между максимумами $5\text{--}6 \text{ см}^{-1}$, в KBr видна ступенька на расстоянии 8 см^{-1} в высокочастотную сторону от основного максимума, в RbCl линия ν_3 узкая и имеет две слабые ступеньки со стоковой и антистоковой сторон.

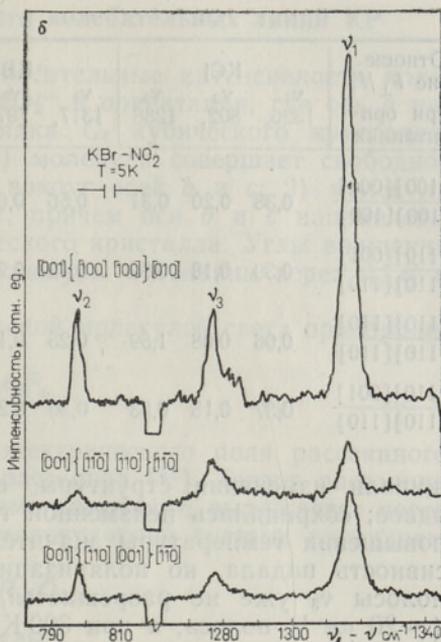
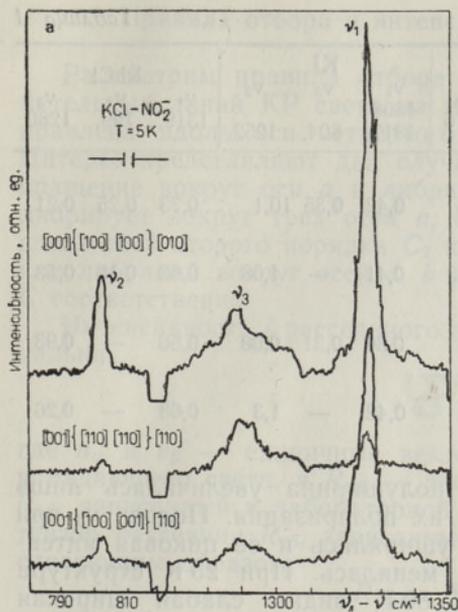


Рис. 1. Спектр КР внутримолекулярных колебаний иона NO_2^- в кристаллах KCl (а), KBr (б) и RbCl (в) при разных геометриях опыта. Температура 5 К, спектральная ширина щели 2 см^{-1} , время накопления сигнала на канал для кристаллов KCl и KBr 11 сек, для RbCl 6 сек.

Видно, что при разных геометриях контур полосы ν_3 практически не меняется, что указывает на одинаковую поляризацию всех компонентов полосы. Линии ν_1 и ν_2 симметричны; в KBr и KCl они имеют слабые максимумы на расстояниях 13 и 25 см^{-1} от основного.

Контур полосы ν_3 был измерен точнее, т. к. здесь наблюдаются наибольшие расхождения с моделью одномерного ротатора.

На рис. 2 показан участок спектра КР в области ν_3 для кристалла $\text{KCl}-\text{NO}_2^-$, полученный суммированием и сглаживанием шести спектров. Там же приведен контур ν_3 , вычисленный с учетом вращательно-либрационного движения молекулы (см. ниже). Кроме двух отмеченных выше максимумов, с низкочастотной стороны от основного виден еще один слабый максимум на расстоянии 6 см^{-1} .

Далее, была прослежена зависимость от температуры полос КР для NO_2^- в KCl . В области 5—300 К полосы колебаний ν_1 и ν_2 не обнару-

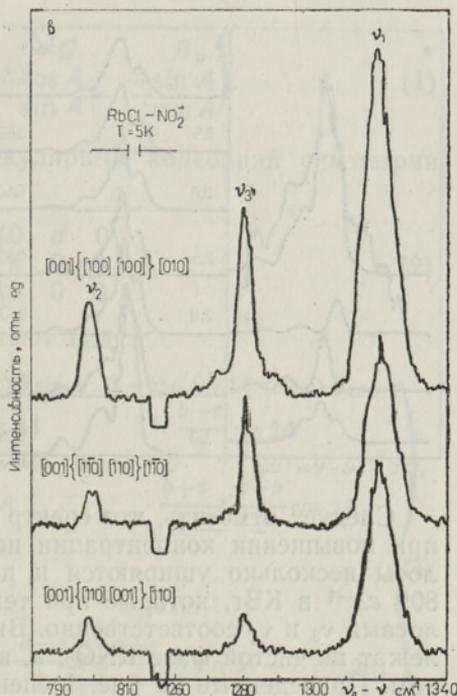


Таблица 1

| Отноше- ние I_{\perp}/I_{\parallel} при ори- ентациях | КСl | | | КВг | | | Кl | | | RbCl | | |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_1 | ν_2 | ν_3 |
| | 1326, | 802, | 1288 | 1317, | 797, | 1276 | 1308 1317, | 804, | 1252 | 1319, | 799, | 1280 |
| $\frac{[100][001]}{[100][100]}$ | 0,38 | 0,20 | 0,31 | 0,56 | 0,61 | 0,6 | 0,42 | 0,35 | 10,1 | 0,73 | 0,25 | 0,21 |
| $\frac{[110][001]}{[110][110]}$ | 0,39 | 0,18 | 0,52 | 0,45 | 0,27 | 0,73 | 0,41 | — | 1,08 | 0,63 | 0,15 | 0,53 |
| $\frac{[110][110]}{[110][110]}$ | 0,06 | 0,08 | 1,59 | 0,25 | 0,11 | 1,4 | 0,30 | 0,31 | 0,08 | 0,56 | — | 0,93 |
| $\frac{[110][001]}{[110][110]}$ | 0,37 | 0,15 | 0,53 | 0,36 | 0,23 | 0,6 | 0,42 | — | 1,3 | 0,68 | — | 0,26 |

живали изменения структуры, а их полуширина увеличилась лишь вдвое; сохранялась неизменной также их поляризация. Полоса ν_3 при повышении температуры значительно уширялась и ее пиковая интенсивность падала, но поляризация не менялась. При 25 К структура полосы ν_3 уже не разрешается, при 80 К видна слабая широкая ($\sim 20 \text{ см}^{-1}$) полоса, а при 300 К полоса ν_3 не выделяется над фоном.

В КВг линия ν_3 уширяется с температурой в меньшей степени, структура замазывается, пиковая интенсивность убывает, но интегральная интенсивность и положение максимума не меняется до 80 К. При

повышении температуры интенсивность линии в параллельной поляризации растет, а в перпендикулярной убывает, так что соотношение изменяется от 0,6 при 5 К до 0,25 при 35 К.

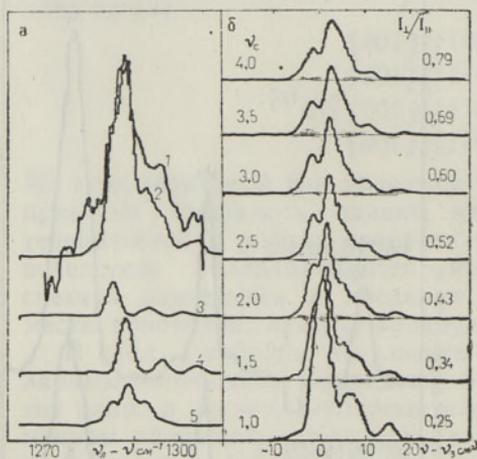


Рис. 2. Анализ контура полосы ν_3 в спектре КР иона NO_2^- в КСl при 5 К; а) 1 — экспериментальная кривая, получена при спектральной ширине щели 2 см^{-1} и общем времени накопления на канал 21 сек; 2 — теоретический контур; 3—5 — составляющие теоретического контура (начиная с нижнего: ν_3 с вращательной структурой $\Delta K = \pm 1$, $\nu_3 + \nu_c^{\text{либ}}^{\text{Р}}$ и $\nu_3 - \nu_c^{\text{либ}}^{\text{Р}}$ с вращательной структурой $\Delta K = 0, \pm 2$). б) зависимость поляризации и теоретического контура полосы ν_3 от частоты $\nu_c^{\text{либ}}^{\text{Р}}$.

Следует отметить, что спектр КР в кристаллах КСl и КВг меняется при повышении концентрации ионов NO_2^- до 10^{20} см^{-3} . Основные полосы несколько уширяются и появляются новые на частотах 1261 и 809 см^{-1} в КВг, которые при температуре выше 80 К сливаются с полосами ν_3 и ν_2 соответственно. Выяснено, что эти новые полосы принадлежат не чистой фазе KNO_2 , а, вероятно, комплексным (парным) центрам. Приведенные на рис. 1 спектры КР измерены на кристаллах, для которых контролировались спектры люминесценции. (Бесфононная линия люминесценции (см. [6]) состоит из двух компонентов, которые хорошо разрешены в кристаллах с концентрациями до $2 \cdot 10^{19}$, но полностью замазаны при концентрации 10^{20} см^{-3} . При этом падает и интенсивность люминесценции.)

3. Правила отбора и интенсивности колебательных линий КР

Рассмотрим правила отбора и относительные интенсивности колебательных линий КР света на ионе NO_2^- в ориентации, где ось a направлена вдоль оси четвертого порядка C_4 кубического кристалла. Интерес представляют два случая: 1) молекула совершает свободное вращение вокруг оси a и либрирует вокруг осей b и c ; 2) молекула либрирует вокруг трех осей a , b и c , причем оси b и c направлены вдоль осей второго порядка C_2 кубического кристалла. Углы вращения или либраций вокруг осей a , b и c молекулы обозначим через A , B и C соответственно.

Интенсивность I рассеянного примесной молекулой света пропорциональна

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

где n_{α} и e_{β} — единичные векторы электрического поля рассеянного и падающего света, а $R_{\alpha\beta}$ — тензор рассеяния [13]. Тензор рассеяния $R_{\alpha\beta}$, записанный в лабораторной системе координат, выражается через тензор рассеяния $R_{\gamma\delta}$, записанный в молекулярной системе координат, следующим образом:

$$R_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma, \delta} O_{\alpha\gamma} R_{\gamma\delta} O_{\delta\beta},$$

где $O_{\alpha\gamma}$ — матрица вращения молекулы.

Например, ограничиваясь линейными членами разложения $O_{\alpha\gamma}$ по либрационным координатам B и C , имеем для одной из трех ориентаций оси a вращающейся молекулы

$$O = \begin{pmatrix} 1 & -C & B \\ C \cos A + B \sin A & \cos A & -\sin A \\ C \sin A - B \cos A & \sin A & \cos A \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Если тензоры $R_{\gamma\delta}$ для внутримолекулярных колебаний симметрии A_1 и B_1 записать

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

то в лабораторной системе они принимают вид

$$\begin{pmatrix} a & (a-b)C \cos A + (a-c)B \sin A & (a-b)C \sin A + (c-a)B \cos A \\ (a-b)C \cos A + (a-c)B \sin A & \frac{b+c}{2} + \frac{b-c}{2} \cos 2A & \frac{b-c}{2} \sin 2A \\ (a-b)C \sin A + (c-a)B \cos A & \frac{b-c}{2} \sin 2A & \frac{b+c}{2} + \frac{c-b}{2} \cos 2A \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$\begin{pmatrix} -(d+e)C & d \cos A & d \sin A \\ e \cos A & \frac{d+e}{2}(C+C \cos 2A+B \sin 2A) & \frac{d-e}{2}B + \frac{d+e}{2}(C \sin 2A - B \cos 2A) \\ e \sin A & \frac{e-d}{2}B + \frac{d+e}{2}(C \sin 2A - B \cos 2A) & \frac{d+e}{2}(C - C \cos 2A - B \sin 2A) \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Последний тензор был получен в [14] в предположении, что $d = e$,

Тензоры (3) и (4) определяют правила отбора, относительные интенсивности и поляризацию колебательных линий КР. Последняя определена как отношение I_{\perp}/I_{\parallel} , где I_{\perp} и I_{\parallel} — интенсивности колебательной линии при $\vec{n} \perp \vec{e}$ и $\vec{n} \parallel \vec{e}$. Усреднение по ориентациям молекулы проведем в предположении равновероятного распределения по ним.

В табл. 2—5 приведены относительные интенсивности и правила отбора для линий КР внутримолекулярных колебаний иона NO_2^- и их комбинаций с либрационным колебанием вокруг оси c . Из них табл. 2 и 3 относятся к случаю свободного вращения вокруг оси a и либраций вокруг осей b и c , а табл. 4 и 5 — к случаю трехмерной либрации молекулы. Табл. 2 и 4 описывают опыт с поляризацией падающего и рассеянного света по осям четвертого порядка C_4 кубического кристалла, а табл. 3 и 5 — с поляризацией по осям второго порядка C_2 .

Рассмотрим табл. 2 (случай свободного одномерного вращения и геометрии опыта с $\vec{n}, \vec{e} \parallel C_4$). Здесь без учета либрации колебательная линия типа A_1 имеет $I_{\perp} \neq 0$ и $I_{\parallel} \neq 0$, причем правило отбора для квантового числа K свободного вращения вокруг оси a — $\Delta K = 0, \pm 2$; колебательная линия типа B_1 имеет $I_{\perp} \neq 0$ и $I_{\parallel} = 0$, причем $\Delta K = \pm 1$. Учет либраций придаст колебательной линии типа A_1 либрационную структуру, причем только в интенсивности I_{\perp} и с правилом отбора $\Delta K = \pm 1$; колебательная линия типа B_1 приобретает в интенсивности I_{\perp} либрационную структуру с правилом отбора вращения $\Delta K = \pm 2$, а в интенсивности I_{\parallel} имеются колебательно-либрационные переходы с правилом отбора $\Delta K = 0, \pm 2$. Через $S(c)$ обозначена интенсивность либрационного перехода. Так как зависимости от либрационных координат в данной модели линейные, то правило отбора для либрационного квантового числа $\Delta l_c = \pm 1$. При низких температурах $S(c) \approx \sqrt{K/16V}$, где K — постоянная вращения молекулы вокруг оси c и V — высота потенциального барьера в либрации вокруг оси c . Отметим, что при высоких барьерах квант либрационного колебания равен приблизительно $4\sqrt{KV}$ и может быть величины порядка нескольких десятков см^{-1} и больше.

Таким образом, для данной модели линия типа B_1 имеет параллельную поляризацию только благодаря либрации оси a ; в линию типа A_1 эта либрация даст вклад только в перпендикулярной поляризации.

В случае геометрии опыта с $\vec{n}, \vec{e} \parallel C_2$ (табл. 3) правила отбора для K прежние, но интенсивности и поляризация другие. Линия типа B_1 имеет и $I_{\perp} \neq 0$ и $I_{\parallel} \neq 0$, причем, вероятно, $I_{\parallel} > I_{\perp}$ (симметричный тензор $d = e$ дал бы $I_{\perp} = 0$). Учет либраций придаст линии типа A_1 либрационную структуру не в интенсивности I_{\perp} , а в I_{\parallel} .

Итак, из-за различных правил отбора ожидаются различия в структурах линий разного типа симметрии и линий параллельной и перпендикулярной поляризации.

В случае трехмерных либраций (табл. 4 и 5) вместо правила отбора для K следует установить правило отбора для квантового числа l_a либрации вокруг оси a (здесь $S(a)$ — суммарная интенсивность либрационных переходов по либрации вокруг оси a). Если правило отбора для свободного одномерного вращения было или $\Delta K = 0, \pm 2$ или $\Delta K = \pm 1$, то для либрационного квантового числа l_a такого определенного правила отбора не существует. Другие выводы в основном сохраняются. В случае геометрии опыта с $\vec{n}, \vec{e} \parallel C_4$ по-прежнему линия

Таблица 2

| Частота линии | $\vec{n} \perp \vec{e}$ | | $\vec{n} \parallel \vec{e}$ | |
|------------------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------------------------|--------------------|
| | I_{\perp} | Правило отбора | I_{\parallel} | Правило отбора |
| $\nu(A_1)$ | $\frac{1}{24}(b-c)^2$ | $\Delta K = \pm 2$ | $\frac{1}{3}a^2 + \frac{1}{6}(b+c)^2$ | $\Delta K = 0$ |
| $\nu(B_1)$ | $\frac{1}{6}(d^2+e^2)$ | $\Delta K = \pm 1$ | 0 | — |
| $\nu(A_1) + \nu_c$ ^{либр} | $\frac{1}{3}(a-b)^2 S(c)$ | $\Delta K = \pm 1$ | 0 | — |
| $\nu(B_1) + \nu_c$ ^{либр} | $\frac{1}{24}(d+e)^2 S(c)$ | $\Delta K = \pm 2$ | $\frac{1}{2}(d+e)^2 S(c)$ | $\Delta K = 0$ |
| | | | $\frac{1}{12}(d+e)^2 S(c)$ | $\Delta K = \pm 2$ |

Таблица 3

| Частота линии | $\vec{n} \perp \vec{e}$ | | $\vec{n} \parallel \vec{e}$ | |
|------------------------------------|----------------------------|--------------------|--|--------------------|
| | I_{\perp} | Правило отбора | I_{\parallel} | Правило отбора |
| $\nu(A_1)$ | $\frac{1}{24}(2a-b-c)^2$ | $\Delta K = 0$ | $\frac{1}{24}(2a+b+c)^2 +$ $+\frac{1}{12}(b+c)^2$ | } $\Delta K = 0$ |
| | $\frac{1}{16}(b-c)^2$ | $\Delta K = \pm 2$ | $\frac{1}{16}(b-c)^2$ | |
| $\nu(B_1)$ | $\frac{1}{12}(d-e)^2$ | $\Delta K = \pm 1$ | $\frac{1}{12}(d+e)^2$ | $\Delta K = \pm 1$ |
| $\nu(A_1) + \nu_c$ ^{либр} | 0 | — | $\frac{1}{3}(a-b)^2 S(c)$ | $\Delta K = \pm 1$ |
| $\nu(B_1) + \nu_c$ ^{либр} | $\frac{3}{8}(d+e)^2 S(c)$ | $\Delta K = 0$ | $\frac{1}{8}(d+e)^2 S(c)$ | $\Delta K = 0$ |
| | $\frac{1}{16}(d+e)^2 S(c)$ | $\Delta K = \pm 2$ | $\frac{1}{16}(d+e)^2 S(c)$ | $\Delta K = \pm 2$ |

типа B_1 имеет параллельную поляризацию только благодаря либрации оси a ; в линию типа A_1 эта либрация даст вклад только в перпендикулярной поляризации. При геометрии опыта с $\vec{n}, \vec{e} \parallel C_2$ линия типа B_1 имеет и $I_{\perp} \neq 0$ и $I_{\parallel} \neq 0$, причем, вероятно, $I_{\parallel} > I_{\perp}$; учет либрации

Таблица 4

| Частота линии | $\vec{n} \perp \vec{e}$ | | $\vec{n} \parallel \vec{e}$ | |
|----------------------------------|-------------------------------|----------------------|---------------------------------------|----------------------|
| | I_{\perp} | Правило отбора | I_{\parallel} | Правило отбора |
| $\nu(A_1)$ | $\frac{1}{12}(b-c)^2$ | $\Delta I_a = 0$ | $\frac{1}{3}a^2 + \frac{1}{6}(b+c)^2$ | $\Delta I_a = 0$ |
| | | | $\frac{2}{3}(b-c)^2 S(a)$ | $\Delta I_a = \pm 1$ |
| $\nu(B_1)$ | $\frac{1}{6}(d^2+e^2)$ | $\Delta I_a = 0$ | 0 | — |
| | $\frac{1}{6}(d^2+e^2)S(a)$ | $\Delta I_a = \pm 1$ | | |
| $\nu(A_1) + \nu_c^{\text{либр}}$ | $\frac{1}{3}(a-b)^2 S(c)$ | $\Delta I_a = 0$ | 0 | — |
| | $\frac{1}{3}(a-b)^2 S(c)S(a)$ | $\Delta I_a = \pm 1$ | | |
| $\nu(B_1) + \nu_c^{\text{либр}}$ | $\frac{1}{12}(d+e)^2 S(c)$ | $\Delta I_a = 0$ | $\frac{1}{2}(d+e)^2 S(c)$ | $\Delta I_a = 0$ |
| | | | $\frac{2}{3}(d+e)^2 S(c)S(a)$ | $\Delta I_a = \pm 1$ |

оси a даст вклад в колебательную линию типа A_1 не в интенсивности I_{\perp} , а в I_{\parallel} .

Кроме различия в правилах отбора, определяющих структуру линий, переход от вращения вокруг оси a к либрации приводит к различию в поляризационных характеристиках и в их изменениях с изменением геометрии опыта.

4. Обсуждение

Начнем обсуждение с данных табл. 1, так как изменение ориентации осей молекулы относительно кристалла прежде всего сказывается на поляризации линий. Кроме того, данные о поляризации более надежны, тогда как разрешение структуры полос встречает большие экспериментальные трудности вследствие слабости сигнала КР.

Поляризация полос молекулярных колебаний NO_2^- в кристаллах KCl , KBr и RbCl , как уже отмечалось в [10], находится в противоречии с требованиями моделей фиксированного иона и иона, совершающего одномерное вращение вокруг фиксированной оси a , так как в обоих случаях полоса $\nu_3(B_1)$ в параллельной поляризации при геометрии $\vec{n}, \vec{e} \parallel \langle 100 \rangle$ (табл. 2 и 4, вторая строка) должна бы отсутствовать. С моделью одномерного ротатора не согласуется и поведение полосы $\nu_1(A_1)$: ее положение в спектре при разных геометриях опыта остается неизменным (рис. 1), хотя переход с $\Delta K = 0$ в перпендикулярной поляризации должен быть запрещен (табл. 2, первая строка).

Введение в модель переориентации оси a в виде учета переходов с возбуждением частоты ν_c либрации вокруг оси c позволяет объяснить

Таблица 5

| Частота линии | $\vec{n} \perp \vec{e}$ | | $\vec{n} \parallel \vec{e}$ | |
|----------------------------------|--------------------------------|----------------------|---|----------------------|
| | I_{\perp} | Правило отбора | I_{\parallel} | Правило отбора |
| $\nu(A_1)$ | $\frac{1}{24}(2a-b-c)^2$ | $\Delta l_a = 0$ | $\frac{1}{24}(2a+b+c)^2 +$ $+\frac{1}{6}(b^2+c^2)$ | $\Delta l_a = 0$ |
| | $\frac{1}{2}(b-c)^2 S(a)$ | $\Delta l_a = \pm 1$ | | |
| $\nu(B_1)$ | $\frac{1}{12}(d-e)^2$ | $\Delta l_a = 0$ | $\frac{1}{12}(d+e)^2$ | $\Delta l_a = 0$ |
| | $\frac{1}{12}(d-e)^2 S(a)$ | $\Delta l_a = \pm 1$ | $\frac{1}{12}(d+e)^2 S(a)$ | $\Delta l_a = \pm 1$ |
| $\nu(A_1) + \nu_c^{\text{либр}}$ | 0 | — | $\frac{1}{3}(a-b)^2 S(c)$ | $\Delta l_a = 0$ |
| | | | $\frac{1}{3}(a-b)^2 S(c) S(a)$ | $\Delta l_a = \pm 1$ |
| $\nu(B_1) + \nu_c^{\text{либр}}$ | $\frac{3}{8}(d+e)^2 S(c)$ | $\Delta l_a = 0$ | $\frac{1}{8}(d+e)^2 S(c)$ | $\Delta l_a = 0$ |
| | $\frac{1}{2}(d+e)^2 S(c) S(a)$ | $\Delta l_a = \pm 1$ | $\frac{1}{6}(d+e)^2 S(c) S(a)$ | $\Delta l_a = \pm 1$ |

появление полосы ν_3 в параллельной составляющей спектра КР: это может быть комбинированный переход $\nu_3 + \nu_c^{\text{либр}}$ и принадлежащая ему вращательная структура с $\Delta K = 0, \pm 2$ (табл. 2 и 4, последняя строка) или комбинированный переход $\nu_3 + \nu_c^{\text{либр}}$, сопровождающийся возбуждением кванта либрации вокруг оси a с правилом отбора $\Delta l_a = 0, \pm 1$ (табл. 4 и 5, последняя строка). Однако модель трехмерного либратора противоречит данным [1, 6], свидетельствующим о вращении вокруг a , и не может быть принята.

Детальная интерпретация структуры полосы ν_3 в спектре КР требует знания частоты $\nu_c^{\text{либр}}$. Поскольку в спектре КР имеется только одна полоса колебания ν_3 , то следует принять частоту либрации малой, чтобы иметь возможность интерпретировать эту полосу как наложение полосы ν_3 с вращательной структурой $\Delta K = \pm 1$ и полосы $\nu_3 + \nu_c^{\text{либр}}$ с $\Delta K = 0, \pm 2$. На рис. 2, а экспериментальный контур полосы ν_3 сопоставлен с вычисленным для $\nu_c^{\text{либр}} = 1,5 \text{ см}^{-1}$. Отдельные составляющие полосы взяты гауссовыми с шириной 2 см^{-1} , использована определенная в [6] схема вращательных термов и заселенность уровней для температуры 5 К. Интенсивность либрационного перехода $S(c)$, которая входит в табл. 2—5 как параметр, определяется средним значением либрационной координаты [12] $\bar{q}_c = \sqrt{2A_c/\nu_c^{\text{либр}}}$, где A_c — постоянная вращения вокруг оси c , $A_c = 0,43 \text{ см}^{-1}$. При конструировании теоретического контура была взята $S(c) = 0,53$, что хорошо согласуется как с принятой величиной $\nu_c^{\text{либр}}$, так и с поляризацией полосы, вычисленной согласно табл. 2. Зависимость расчетных контура и поляризации

полосы от частоты либрации $\nu_c^{\text{либр}}$ демонстрирует семейство кривых на рис. 2, б.

Необходимость принять столь малые значения для частоты либрации показывает, что сама модель либрирующего ротатора работает плохо. Эта модель не дает также полного количественного объяснения поляризации линий: при геометрии $\vec{n}, \vec{e} \parallel \langle 110 \rangle$ поляризация полосы ν_3 оказывается больше вычисленной; не удается найти набор компонентов тензора a , b и c для колебания ν_1 , дающий правильные поляризации этой полосы в разных геометриях.

Частоте $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ может соответствовать туннельное расщепление уровня $l_c = 0$. Значительное туннельное расщепление при переориентации оси a (что соответствует либрациям вокруг оси c) согласуется с фактом почти полного упорядочения в ориентации NO_2^- в KCl, которое наблюдается при весьма малых упругих деформациях кристалла [7] и гелиевых температурах. Предположение о туннельном расщеплении уровня $l_c = 0$ согласуется также с наблюдаемой независимостью поляризации и структуры полосы ν_3 от температуры — при столь малой либрационной частоте должно было отчетливо проявляться изменение с температурой заселенности возбужденного либрационного уровня.

Проведенное обсуждение касалось лишь основных особенностей спектра КР и динамического поведения иона NO_2^- в кристалле KCl. В двух других кристаллах — KBr и RbCl — общий характер вращательно-либрационного движения NO_2^- сохраняется, но резко отличается в кристалле KI. Для более глубокого понимания динамического поведения молекулярного иона NO_2^- в различных основаниях необходимо последовательно учесть взаимодействие с кристаллическими колебаниями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане Л. А., Физика примесных центров в кристаллах, Таллин, 1972, с. 353.
2. Bron W. E., Dreyfus R. W., Phys. Rev. Letters, **16**, 165 (1966).
3. Callender R., Pershan P. S., Phys. Rev. A, **2**, 672 (1970).
4. Klein M. V., Wedding B., Levine M. A., Phys. Rev., **180**, 902 (1969).
5. Klein M. V., Peascoe J. G., J. Chem. Phys., **59**, 2394 (1973).
6. Авармаа Р., Ребане Л., Phys. Stat. Sol., **35**, 107 (1969).
7. Авармаа Р., Опт. и спектр., **29**, 715 (1970).
8. Evans A. R., Fitch D. B., Phys. Rev. B, **2**, 1074 (1971).
9. Rebane K. K., Rebane L. A., Haldre T. J., Gorokhovski A. A., Adv. Raman Spectroscopy, **1**, 379 (1972).
10. Ребане Л. А., Хальдре Т. Ю., Новик А. Е., Гороховский А. А., ФТТ, **15**, 3188 (1973).
11. Хальдре Т. Ю., Ляпцев А. В., Киселев А. А., Ребане Л. А., ФТТ, **17**, 635 (1975).
12. Haldre T. J., Rebane L. A., Liapzev A. V., Kiselev A. A., Phys. Stat. Sol. (b), **70**, No. 1 (1975).
13. Ребане Л., Халлер К., Хальдре Т., Новик А., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **24**, 107 (1975).
14. Киселев А. А., Ляпцев А. В., ФТТ, **16**, 2426 (1974).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2/VI 1975

T. HALDRE, Ljubov REBANE, O. SILD, E. JARVEKÜLG

NO_2^- -IOONI PÖÖRLEMIS-LIBRATSIOONLIHKUMINE MÖNEDES LEELIS-HALOGENIIDKRISTALLIDES KOMBINATSIOONHAJUMISSPEKTRITE PÕHJAL

Uurit NO_2^- -iooni molekulisestest võnkumiste polarisatsiooni ja joonte struktuuri KCl, KBr ja RbCl kristallide kombinatsiooni hajumisspektrites. Mõõtmised teostati temperatuuril 5 K, valguse elektrivektor oli katsetes suunatud piki $\langle 100 \rangle$ või $\langle 110 \rangle$ suunda. Vaadeldi ülemineku valikureegleid ja polarisatsiooniastet kolmel juhul: 1) lisandimolekul pöörleb kristallis $\langle 100 \rangle$ suunas fikseeritud a -telje ümber; 2) ühemõõtmelise pöörlemisega kaasneb pöörlemistelje libratsioon ümber b - ja c -telje; 3) molekul libreerib ümber kõigi kolme telje. Näidatakse, et mitte ükski neist mudeleist ei anna joonte polarisatsiooni ja struktuuri täielikku interpretatsiooni. Arutatakse a -telje tunnelüleminekute võimalusi.

T. HALDRE, Lyubov REBANE, O. SILD, E. JARVEKÜLG

ROTATIONAL-LIBRATIONAL MOTION OF THE NO_2^- -ION IN SOME ALKALI HALIDES ACCORDING TO RS SPECTRA

A detailed investigation of the polarization and contours of the inframolecular vibration bands in RS spectra of the NO_2^- ion in the KCl, KBr and RbCl crystals has been carried out at 5 K and orientations of the electric vector in $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ directions. The polarization and selection rules in RS spectra have been studied for three centre models: (1) the impurity molecule performing free rotation around the a -axis which is fixed in $\langle 100 \rangle$ direction; (2) one-dimensional rotation around the a -axis, accompanied by libration around the c -axis; (3) the impurity molecule performing librations around all three axes of inertia.

It has been shown that in none of these models the polarization and structure of the line in RS spectrum can be fully interpreted. The tunnel reorientation of the rotation axis a has been discussed.