

1987, 36, 4

УДК 535.34 : 548.0

И. ДОЛИНДО, О. СИЛЬД, И. СИЛЬДОС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ПРИМЕСНОЙ МОЛЕКУЛЫ NO_2^- В КРИСТАЛЛЕ KCl ИЗ ПЬЕЗОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

(Представил К. К. Ребане)

Исследована трансформация вращательной структуры примесей NO_2^- в поляризованных электронных спектрах поглощения под одноосным сжатием кристалла KCl . Сделан вывод, что при сжатии примесь совершает одномерное заторможенное вращение вокруг оси второго порядка кубического кристалла. Предложена модель, находящаяся в хорошем согласии с экспериментом.

1. Введение

Ион NO_2^- в щелочногалоидных кристаллах уже более двадцати лет является одним из модельных объектов спектроскопии кристаллов с малыми молекулярными примесями. На примеси NO_2^- изучены: электронно-колебательные спектры поглощения и люминесценции [1], комбинационное рассеяние [2, 3], горячая люминесценция, процессы релаксации [4], теплофизические свойства примесных кристаллов [5, 6]. Полученный богатый экспериментальный материал является прекрасным подтверждением результатов теории вторичного свечения [7]. Такой успех достигнут благодаря высокоинформативным электронным спектрам иона NO_2^- с богатой колебательно-вращательной структурой, позволяющим изучать и моделировать столь обширный круг явлений.

Однако до последнего времени оставались дискуссионными некоторые вопросы, связанные с моделью примеси NO_2^- в щелочногалоидных кристаллах. Например, остались невыясненными каналы релаксации энергии с возбужденных электронных состояний [8] и локальная симметрия примеси NO_2^- в основном электронном состоянии.

Рассмотрим последнюю проблему подробнее, так как ее решение является основной задачей нашей работы. Впервые тонкая энергетическая структура была обнаружена в низкотемпературных колебательных спектрах поглощения примеси NO_2^- в KCl [5]. Позже тонкая структура была обнаружена и в электронно-колебательных линиях поглощения и люминесценции [1, 9], а также в спектрах комбинационного рассеяния [2]. В этих работах для выяснения природы наблюдаемой структуры и для определения локальной симметрии иона NO_2^- в кристалле спектроскопические методы сочетались с одноосным сжатием. Все модели в вышеуказанных работах схожи тем, что тонкая структура в них объясняется квазисвободным вращением молекулы NO_2^- вокруг оси a (см. рис. 1), т. е. применяется модель одномерного заторможенного кристаллическим полем ротатора. Но в определении локальной симметрии не достигнуто единого вывода. В [5] принята модель, в ко-

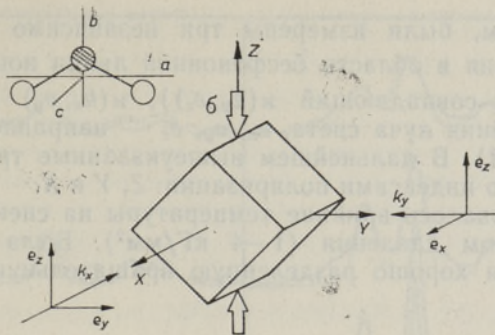


Рис. 1. Схема измерения линейно поляризованных спектров поглощения примеси NO_2^- с приложением одноосного сжатия σ в направлении оси второго порядка кубического кристалла KCl. k_x, k_y — направления светового луча; e_x, e_y, e_z — векторы поляризации светового луча. a, b, c — оси инерции иона NO_2^- .

торой ротатор движется в поле симметрии C_{2v} . Следовательно, ось a молекулы расположена по одному из шести эквивалентных направлений $\langle 110 \rangle$ кубического кристалла. В [1, 2] получено лучшее объяснение эксперимента в предположении, что $a \parallel \langle 100 \rangle$, тем самым вращение происходит в кристаллическом поле симметрии C_{4v} .

Для определения ориентации примеси NO_2^- в возбужденном электронном состоянии 1B_1 в [10] были измерены азимутальные зависимости степени поляризации люминесценции при возбуждении линейно поляризованным светом. Вид этих зависимостей, согласно теории, развитой для примесных центров в кубических кристаллах [11], указывает, что в состоянии 1B_1 иона ось вращения направлена не по оси $\langle 100 \rangle$, а скорее по оси $\langle 111 \rangle$, хотя, в принципе, возможен и вывод из [10]: $a \parallel \langle 110 \rangle$. Эта модель была успешно применена также для объяснения спектров поглощения линейного дихроизма [12]. Целью нашей работы было непосредственное экспериментальное установление локальной симметрии примеси NO_2^- в KCl и построение модели для количественного описания затормаживающего действия кристалла на вращение примеси.

2. Экспериментальные результаты, обсуждение

Мы использовали традиционную методику, сочетая низкотемпературные измерения поляризованных спектров поглощения с одноосным сжатием кристалла. Спектры поглощения в области бесфононных линий примеси NO_2^- измерялись при помощи лазерного спектрометра в комплекте сканируемого лазера на красителе FL 2000 и XeCl эксимерного лазера EMG-101. Полуширина лазерной линии в используемой нами ближней ультрафиолетовой области составляла $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Использовались кристаллы KCl с концентрацией примеси $\text{NO}_2^- \sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, где образцы имели дополнительно отшлифованные плоскости (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$ соответственно для сжатия и корректного пропускания луча через кристалл.

Для получения более полной информации мы дополнили схему эксперимента, реализованную в [13], направляя линейно поляризованный луч света в измерениях поглощения не только в направлении оси четвертого порядка кристалла, но и в направлении оси второго порядка. Направление сжатия σ было выбрано $\sigma \parallel \langle 011 \rangle$, т. е. перпендикулярно направлению падения света k_x или k_y соответственно (см. рис. 1).

Таким образом, были измерены три независимо поляризованных спектра поглощения в области бесфононной линии иона NO_2^- $\kappa(k_x, e_z)$ (или практически совпадающий $\kappa(k_y, e_z)$), $\kappa(k_x, e_y)$ и $\kappa(k_y, e_x)$, где k_x, k_y — направления луча света, e_x, e_y, e_z — направления вектора поляризации (рис. 1). В дальнейшем вышеуказанные три спектра будут обозначены просто индексами поляризации: Z, Y и X.

Также исследовалось влияние температуры на спектры поглощения при фиксированном давлении (1—4 кГ/мм²). Была выбрана линия (0.1.0), имеющая хорошо разделенную вращательную структуру.

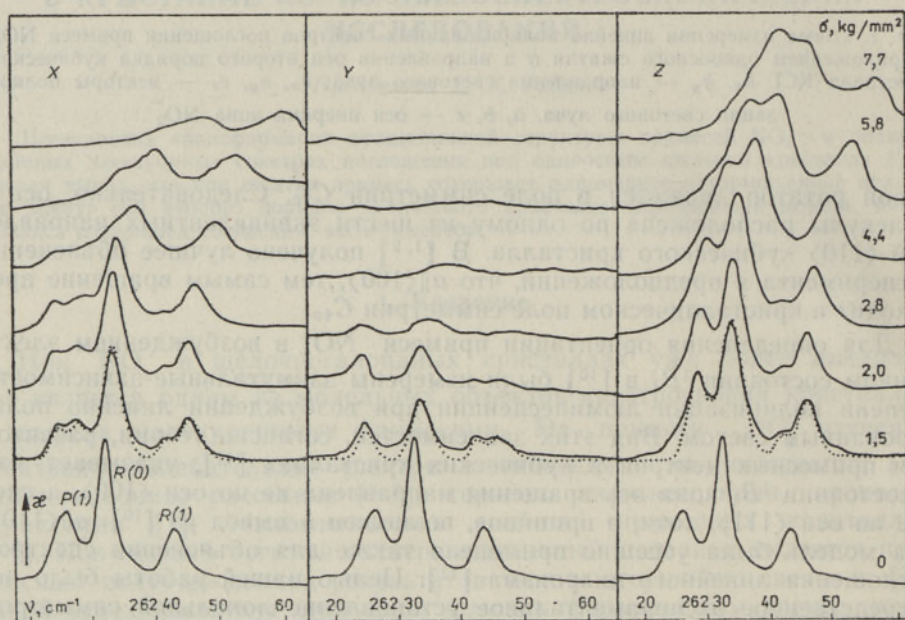


Рис. 2. Влияние одноосного сжатия на вращательную структуру бесфононной линии (0.2.0) в спектрах поглощения примеси NO_2^- при 5 К; X, Y или Z — направления векторов поляризации (e_x, e_y или e_z соответственно) при регистрации спектров. Пунктир — результат модельного расчета вращательной структуры.

Проанализируем измеренные спектры (рис. 2, 3). Прежде всего, как видно из рис. 2, примесь NO_2^- сохраняет вращательное движение еще при достаточно высоких напряженностях одноосного сжатия ($\sigma \sim 3$ кГ/мм²), но при этом Y-спектр подавлен по сравнению с X- и Z-спектрами. Для количественного анализа этой зависимости на рис. 4 приведены суммарные интенсивности поглощения Σ_k X-, Y- и Z-спектров как функции напряжения сжатия. Учитывая, что дипольный момент \vec{d} рассматриваемого электронного перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ направлен перпендикулярно плоскости молекулы, исчезновение Y-спектра ($\sigma \gtrsim 3$ кГ/мм²) при сохранении вращательной структуры в X- и Z-спектрах может быть объяснено моделью, где все примеси ориентированы по Y, т. е. по оси второго порядка кристалла. При меньших напряженностях сжатия, где Y-спектр еще не подавлен, вращательная структура X-спектра содержит в себе элементы как Y-, так и Z-спектра. Это указывает на то, что здесь кроме ориентации $a \parallel Y$ заселена и ориентация $a \parallel Z$, направленная также по оси второго порядка кристалла.

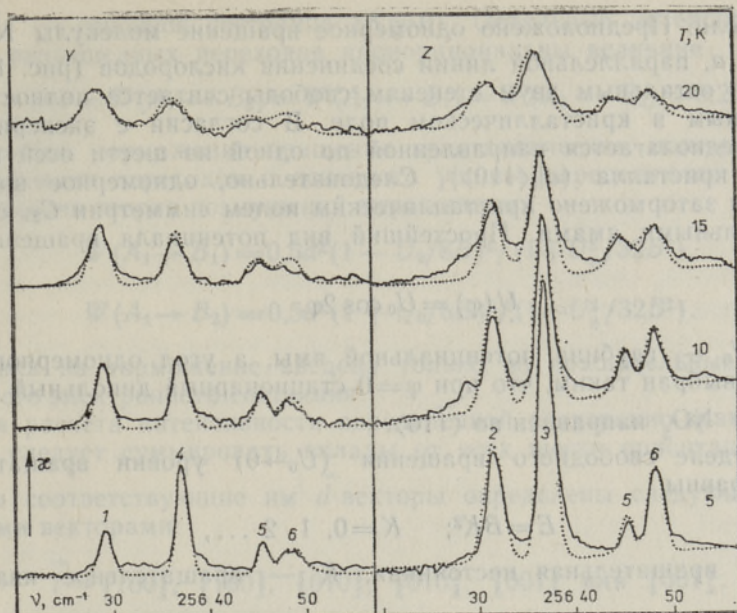


Рис. 3. Влияние температуры на вращательную структуру в спектрах поглощения линии (0.1.0) примеси NO_2^- при сжатии $\sigma = 1 \text{ кГ/мм}^2$. Пунктиром отмечены расчетные спектры. Нумерация линий находится в соответствии с рис. 5.

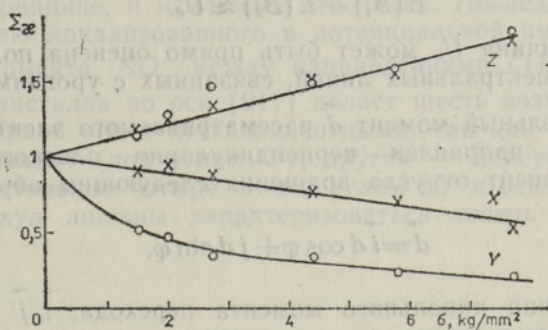


Рис. 4. Зависимость интегральной (по вращательным компонентам) интенсивности поглощения $\Sigma\alpha$ от напряжения сжатия σ в X-, Y- и Z-спектрах (см. также рис. 2).

Крестики — результат измерений лучом k_y , кружочки — лучом k_x .

Кроме того, отметим, что в серии измерений зависимости спектров от температуры (рис. 3) обращает на себя внимание anomальное поведение отношения интенсивностей в Y-спектрах, где при $T \geq 10 \text{ К}$ R-линия приобретает большую интенсивность, чем R(0)-линия. Этот факт не имеет тривиального объяснения, так как в модели свободного вращения упомянутое отношение сводится к отношению заселенностей исходных уровней, которое в термическом равновесии меньше единицы. Ниже будет показано, что такое температурное поведение закономерно при учете поправки на торможение вращения.

3. Модель

Ниже проведен расчет вращательной структуры электронного спектра поглощения молекулярной примеси NO_2^- в рамках следую-

щей модели. Предположено одномерное вращение молекулы NO_2^- вокруг оси a , параллельной линии соединения кислородов (рис. 1); вращение по остальным двум степеням свободы считается полностью замороженным в кристаллическом поле. В согласии с экспериментом ось a предполагается направленной по одной из шести осей второго порядка кристалла ($a \parallel \langle 110 \rangle$). Следовательно, одномерное вращение молекулы заторможено кристаллическим полем симметрии C_{2v} с двумя потенциальными ямами. Простейший вид потенциала вращения следующий:

$$U(\varphi) = U_0 \cos 2\varphi. \quad (1)$$

Здесь $2U_0$ — глубина потенциальной ямы, а угол одномерного вращения φ выбран таким, что при $\varphi=0$ стационарный дипольный момент молекулы NO_2^- направлен по $\langle 110 \rangle$.

В пределе свободного вращения ($U_0 \rightarrow 0$) уровни вращательной энергии равны

$$E = BK^2; \quad K = 0, 1, 2, \dots, \quad (2)$$

где B — вращательная постоянная, K — вращательное квантовое число.

В кристаллическом поле C_{2v} -симметрии уровни $K > 0$ расщепляются на уровни $A_1 + A_2$ при четных K и $B_1 + B_2$ при нечетных K (A_1, A_2, B_1, B_2 — неприводимые представления группы симметрии C_{2v}). Величина расщепления полем (1), например, уровни $K=1$ равна

$$E(B_1) - E(B_2) \approx U_0. \quad (3)$$

Тем самым величина U_0 может быть прямо оценена по расщеплению вращательных спектральных линий, связанных с уровнями B_1 и B_2 .

Так как дипольный момент \vec{d} рассматриваемого электронного перехода ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^1B_2$ направлен перпендикулярно плоскости молекулы (рис. 1), он зависит от угла вращения следующим образом:

$$\vec{d} = \vec{i} d \cos \varphi + \vec{j} d \sin \varphi, \quad (4)$$

где d — величина дипольного момента перехода; \vec{i}, \vec{j} — единичные векторы, перпендикулярные оси a молекулы и направлены по осям четвертого и второго порядка кристалла соответственно.

Правилами отбора для поляризованных по \vec{i} электронно-вращательных переходов разрешены вращательные переходы $A_1 \leftrightarrow B_1$ и $A_2 \leftrightarrow B_2$, в \vec{j} -поляризации разрешены вращательные переходы $A_1 \leftrightarrow B_2$ и $A_2 \leftrightarrow B_1$.

На рис. 5 приведена схема вращательных уровней и разрешенных электронно-вращательных переходов для модели одномерного заторможенного вращения, где переходы пронумерованы по возрастанию энергии перехода (K и K' — квантовые числа свободного вращения в основном и возбужденном электронном состояниях соответственно). Схема соответствует потенциалу (1) с $U_0 > 0$; в случае $U_0 < 0$ $E(B_2) > E(B_1)$.

Интенсивность электронно-вращательного перехода пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента перехода (4). Например, в пределе свободного вращения ($U_0 \rightarrow 0$)

$$W(A_1 \leftrightarrow B_1) = |\langle A_1 | d \cos \varphi | B_1 \rangle|^2 = 0,5d^2, \quad (5a)$$

$$W(A_1 \leftrightarrow B_2) = |\langle A_1 | d \sin \varphi | B_2 \rangle|^2 = 0,5d^2,$$

если A_1 — основное состояние ($K=0$). Остальные интенсивности (с $K>0$) разрешенных переходов пропорциональны величине

$$W(A_1 \leftrightarrow B_1) = W(A_1 \leftrightarrow B_2) = W(A_2 \leftrightarrow B_1) = W(A_2 \leftrightarrow B_2) = 0,25d^2. \quad (5б)$$

С учетом торможения вращения кристаллическим полем вида (1) интенсивности переходов с основного уровня определяются в первом приближении теории возмущений выражениями

$$\begin{aligned} W(A_1 \rightarrow B_1) &= 0,5d^2(1 - U_0/8B)^2/(1 + U_0^2/32B^2), \\ W(A_1 \rightarrow B_2) &= 0,5d^2(1 + U_0/8B)^2/(1 + U_0^2/32B^2). \end{aligned} \quad (5в)$$

Поправка на торможение введена только во вращательные функции основного электронного состояния.

Для расчета интенсивности определенной электронно-вращательной линии следует суммировать вклады от всех шести ориентаций оси a , причем соответствующие им \vec{d} -векторы определены следующими единичными векторами:

$$\begin{aligned} \vec{i} &\rightarrow [100], [100], [010], [010], [001] \text{ или } [001]; \\ \vec{j} &\rightarrow [0\bar{1}1], [011], [10\bar{1}], [101], [\bar{1}10] \text{ или } [110]. \end{aligned} \quad (6)$$

Далее в нашей модели предположено, что влияние одноосного сжатия кристалла на потенциал (1) сводится к изменению параметра U_0 , включая, в принципе, и изменение его знака. Последнее означало бы переориентацию локализованного в потенциальной яме стационарного дипольного момента NO_2^- между направлениями $\langle 110 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$.

Сжатие кристалла по оси $[011]$ делает шесть возможных ориентаций молекулярной оси a неэквивалентными, так как одна ориентация будет параллельно (под углом 0°), другая — перпендикулярно (под углом 90°), остальные четыре — под углом 60° к оси сжатия. Эти три группы молекул должны характеризоваться теперь различными по-

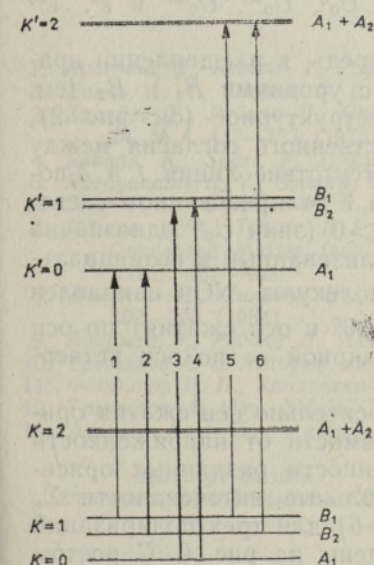


Рис. 5. Схема уровней одномерного ротатора в кристаллическом поле симметрии C_{2v} , а также переходов, ответственных за вращательную структуру электронного перехода ${}^1B_2 \rightarrow {}^1A_1$ примеси NO_2^- в кристалле KCl.

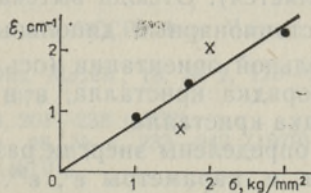


Рис. 6. Сдвиг $\epsilon = \epsilon^0 - \epsilon^{90}$ энергетических уровней молекул, ориентированных поперечно и параллельно оси сжатия, в зависимости от напряженности сжатия.

тенциалами тормозящего кристаллического поля (обозначим параметры потенциалов через U_0^0 , U_0^{90} и U_0^{60} соответственно); различны также энергии основных состояний (обозначим их через ϵ^0 , ϵ^{90} и ϵ^{60} соответственно). Из-за последнего обстоятельства различные ориентации оси a заселены не равновероятно, а пропорционально больцмановским множителям $\exp(-\epsilon^0/kT)$, $\exp(-\epsilon^{90}/kT)$ и $\exp(-\epsilon^{60}/kT)$ соответственно.

В рамках описанной выше модели вычислены относительные интенсивности электронно-вращательных спектральных линий поглощательных переходов, поляризованных по осям лабораторной системы $X\parallel[100]$, $Y\parallel[01\bar{1}]$, $Z\parallel[011]$ (см. рис. 1).

Вклад от молекул данной ориентации в интенсивность определенного электронно-вращательного перехода, поляризованного по X , пропорционален 1) квадрату проекции соответствующего данной ориентации вектора $\vec{i}(j)$ на X -ось (по (6)), 2) величине W по (5), если переход в i -поляризации (j -поляризации) разрешен и 3) вероятности заселения данной ориентации. Предполагается, что в рассматриваемой области температур практически заселены только три нижних вращательных уровня A_1 , B_1 и B_2 (в пределе свободного вращения это уровни $K=0$ и 1).

Приведем, к примеру, относительные интенсивности Y -поляризованных линий 1 и 4 (см. рис. 5):

$$\begin{aligned} I_1 &\sim 0,5d^2 \exp(-\epsilon^0/kT) \exp(-E^0(B_2)/kT + \\ &\quad + 0,5d^2 \exp(-\epsilon^{60}/kT) \exp(-E^{60}(B_2)/kT, \\ I_4 &\sim 0,5d^2 \exp(-\epsilon^0/kT) (1 + U_0^0/8B)^2 / (1 + (U_0^0)^2/32B^2) + \\ &\quad + 0,5d^2 \exp(-\epsilon^{60}/kT) (1 + U_0^{60}/8B)^2 / (1 + (U_0^{60})^2/32B^2). \end{aligned} \quad (7)$$

Рассчитанные интенсивности спектральных линий сравнивались с измеренными с целью определения параметров модели. Параметры определялись методом наименьших квадратов в серии спектров по изменению температуры (рис. 3), а также при разных напряженностях сжатия до величины $\sigma=3$ кГ/мм², при которой еще сохраняется вращательная структура спектра (рис. 2). Так как схема вращательных уровней получается непосредственно из вращательной структуры спектра, то остается определить параметры U_0^0 , U_0^{90} , U_0^{60} и ϵ^0 , ϵ^{90} и ϵ^{60} .

Параметры U_0 проявляются, в первую очередь, в расщеплении вращательных спектральных линий, связанных с уровнями B_1 и B_2 (см. формулу (3)). Так как это расщепление бесструктурное (см. рис. 2), считаем $|U_0^0| \approx |U_0^{90}| \approx |U_0^{60}|$. Но для качественного согласия между рассчитанными и измеренными спектрами (отсутствие линии 1 в Z -поляризованном спектре и отсутствие линии 2 в Y -поляризованном спектре; см. рис. 2) следует принять $U_0^0 < 0$ и $U_0^{90} > 0$ (знак U_0^{60} однозначно не определяется). Отсюда вытекает, что локализованный в потенциальной яме стационарный дипольный момент молекулы NO_2^- направлен в параллельной ориентации (ось a под углом 0° к оси сжатия) по оси второго порядка кристалла, а в перпендикулярной — по оси четвертого порядка кристалла.

Далее определены энергии различных относительно оси сжатия ориентаций, т. е. параметры ϵ^0 , ϵ^{90} , ϵ^{60} в зависимости от напряженности сжатия, тем самым и относительные заселенности различных ориентаций. Достаточно здесь сравнивать интегральные интенсивности Σ_x (суммарные для всех спектральных линий 1—6) для трех поляризаций (рис. 4). Разности энергий $\epsilon = \epsilon^0 - \epsilon^{90}$ приведены на рис. 6. С ростом

напряженности сжатия молекулы все больше переориентируются в перпендикулярную ориентацию. При $\sigma=3$ кг/мм² ориентации под углом 60° практически опустошены, а соотношение вероятностей заселения параллельной и перпендикулярной ориентаций при $T=5$ К равно 0,5 : 1.

С использованием определенных таким образом параметров модели была рассчитана вращательная структура (пунктир на рис. 2), демонстрирующая вполне хорошее согласие между модельными и измеренными спектрами. Ширины рассчитанных спектральных линий при этом считались равными измеренным ширинам. Также было рассчитано температурное поведение интенсивностей линий $I-6$ Y- и Z-спектров (см. рис. 3). Как видно, учет поправки на торможение вращения (см. формулы (7)) вполне объясняет при $U_0^0 < 0$ преобладание интенсивности линии I над 4 при достаточно высокой температуре.

4. Заключение

Таким образом, для удовлетворительной интерпретации пьезоспектроскопических данных по вращательной структуре электронного спектра поглощения молекулярной примеси NO_2^- требуется применить следующую модель:

1. Примесная молекула NO_2^- совершает одномерное вращение вокруг молекулярной оси a , направленной по оси второго порядка кубического кристалла.

2. Под одноосным сжатием кристалла по $[011]$ молекулы переориентируются преимущественно в две ориентации: ось a поперечна оси сжатия или, с меньшей вероятностью, параллельна оси сжатия.

3. Одномерное вращение значительно заторможено кристаллическим полем, расщепляющим вращательные уровни (см. формулу (3)), а также существенно определяющим вероятности вращательных переходов (см. формулу (5в)).

ЛИТЕРАТУРА

1. Avarmaa, R., Rebane, L. Phys. Status solidi, **35**, 107—117 (1969).
2. Evans, A. R., Filchen, D. B. Phys. Rev., **B2**, 1074—1091 (1970).
3. Хальдре Т., Ребане Л., Сильд О. Ярвекюльг Э. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., **24**, № 4, 417—427 (1975).
4. Rebane, K., Saari, P. J. Luminescence, **16**, 223—234 (1978).
5. Narayanamurti, V., Seward, W. D., Pohl, R. O. Phys. Rev., **148**, 481—497 (1966).
6. Завт Г. С., Сильдос Р. И., Долиндо И. И. ФТТ, **26**, 1424—1430 (1984).
7. Rebane, K. K., Tehver, I. J., Hizhnyakov, V. V. In: Theory of Light Scattering in Condensed Matter (eds V. M. Agranovich, J. L. Birman). Moscow, «Nauka», 1975, 467—482.
8. Долиндо И., Сильдос И., Ребане Л. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., **33**, № 3, 302—308 (1984).
9. Авармаа Р., Ребане Л. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., **18**, № 2, 120—129 (1969).
10. Трещалов А. Б. Автореф. канд. дис., Тарту, 1978.
11. Феофилов П. П., Каплянский А. А. УФН, **76**, 201—238 (1962).
12. Трещалов А. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., **28**, № 4, 233—242 (1979).
13. Авармаа Р. А. Опт. и спектр., **29**, 715—720 (1970).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/II 1987

NO₂⁻ LISANDIMOLEKULI ORIENTATSIOONI MÄÄRAMINE KCl KRISTALLIS PIESOSPEKTROSKOOPILISTE UURINGUTE PÕHJAL

On uuritud NO₂⁻ lisandi polariseeritud neeldumise elektron-spektrite rotatsiooni-struktuuri transformeerimist KCl kristalli ühesuunalisel kokkusurumisel ning jõutud järeldusele, et KCl kristallis toimub lisandi NO₂⁻ ühemöötmeline pidurdatud pöörlemine kristalli teist järku telje ümber. Mudelarvutuste tulemused on heas kooskõlas eksperimen-di tulemustega.

I. DOLINDO, O. SILD, I. SILDOS

DETERMINATION OF THE ORIENTATION OF NO₂⁻ IMPURITY MOLECULE IN KCl CRYSTAL BASED ON PIEZOSPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS

The transformation of the rotational structure of the polarized electronic spectra of light absorption by NO₂⁻ impurities due to the uniaxial pressure of the KCl crystal was investigated. The one-dimensional hindered rotation of the NO₂⁻ impurity around the crystal axis of two-fold symmetry was concluded. The model proposed accords well with the experimental results.