

В заключение авторы выражают благодарность А. В. Франиву за помощь, оказанную им при выполнении эксперимента.

Литература

- [1] Н. А. Романюк, А. М. Костецкий. ФТТ, 18, 1489, 1976.
- [2] К. Н. Баранский, Л. А. Грибов, В. П. Приходько. Кристаллография, 1, 368, 1956.
- [3] И. Ф. Вибль. ФТТ, 14, 2464, 1972.
- [4] Н. Р. Иванов, В. Ф. Зотов. Кристаллография, 11, 925, 1966.
- [5] С. Д. Бендерский, Н. Р. Иванов, И. Т. Тухтасупов. Уч. зап. Душанбинского госпединститута, 83, 3, 1972.
- [6] H. Mueller. Phys. Rev., 47, 175, 1935; 58, 805, 1940.
- [7] A. M. Verroux. Compt. Rend., 244, 580, 1957.
- [8] Н. А. Романюк, А. М. Костецкий. Опт. и спектр., 43, 507, 1977.
- [9] Л. Г. Сомова, А. С. Сонин. ФТТ, 12, 3331, 1970; А. С. Сонин, А. С. Василевская. Электрооптические кристаллы. М., 1971.
- [10] Н. А. Романюк, А. М. Костецкий. Изв. вузов, Физика, 1978, № 3; деп. в ВИНТИ 25.01.1978, 297.

Поступило в Редакцию 15 апреля 1984 г.

УДК 535.34 : 548.0

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛА НИТРИТА НАТРИЯ

В. П. Федоров, В. А. Наумов и А. Я. Корец

Известно, что нитрит натрия имеет несколько кристаллических модификаций, две из которых в температурных интервалах III (437—178 К) и IV (178—0 К) являются ферроэлектрическими и имеют пространственную группу C_{2v}^{20} [1]. Фазовый переход III → IV сопровождается непрерывным изменением диэлектрической постоянной объема линейных размеров кристалла, незначительным изменением удельной теплоемкости ($C_p = 2 \cdot 10^{-2}$ кал/(моль·К)) [2] и не фиксируется по спектрам комбинационного рассеяния света в области решеточных колебаний [3]. В температурном интервале 77—200 К в спектрах ЯКР кристалла нитрита натрия авторами [4] обнаружены аномалии, которые могут быть отнесены за счет изменения состояния иона NO_2^- в основном электронном состоянии.

Нами были проведены исследования электронных спектров поглощения кристалла нитрита натрия в поляризованном свете на свободных и деформированных (выращены в кварцевых кюветах заданной толщины) образцах при 4.2—200 К.

Ранее электронные спектры поглощения кристалла NaNO_2 изучались рядом авторов [5—13]. Особое внимание уделялось исследованию температурного поведения интегральной интенсивности полос чисто электронного поглощения в окрестности $T_c = 435.8$ К. Было обнаружено, что интегральная интенсивность запрещенного вдоль b- и c-осей и разрешенного вдоль a-оси кристалла чисто электронного перехода увеличивается и уменьшается соответственно с повышением температуры по закону $I(T) = I(0) \text{cth}(h\nu/2kT)$, где ν — частота колебаний иона NO_2^- . Наблюдаемые вибронные полосы поглощения, обязанные частотам симметричных валентных колебаний (1020 см^{-1} в поглощении и 1328 см^{-1} в люминесценции [11]) и деформационных колебаний (630 см^{-1} в поглощении и 826 см^{-1} в люминесценции) ранее детально не изучались.

Поэтому особое внимание нами было уделено исследованию интенсивности поглощения первого и второго вибронных переходов, связанных с деформационным колебанием иона NO_2^- (это наиболее изолированные полосы в спектре поглощения кристалла). Спектры получены на спектрографе ДФС-8-2 с использованием лампы ДКСШ-150 в качестве сплошного источника излучения

и гелиевого кристалла с плавной регулировкой температуры. Температурное поведение пиковой интенсивности указанных выше полос поглощения в свободных и деформированных кристаллах представлены на рисунке (свободный кристалл, $E \parallel b$ и $E \parallel c$).

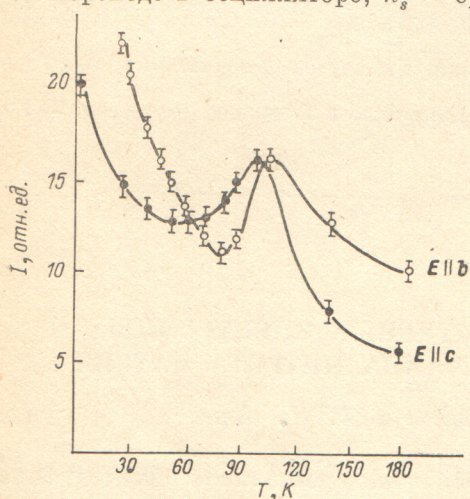
Известно, что интенсивность колебательных повторений линии для запрещенных чисто электронных переходов определяется выражением [14]

$$I(T) = \left[\sum_s \frac{d_s}{q_{s0}} \left(k_s - \frac{q_{s0}^2}{2} \right) \right]^2 \exp \left\{ - \sum_s q_{s0}^2 \left(\bar{n}_s + \frac{1}{2} \right) \right\} \prod_s \left(1 + \frac{1}{\bar{n}_s} \right)^{k_s/2} I_{k_s}(y_s),$$

$I_{k_s}(y_s)$ — функция Бесселя порядка k_s от мнимого аргумента $y_s = q_{s0}^2 \sqrt{\bar{n}_s(1+\bar{n}_s)}$; k_s — число квантов колебаний, возникающих или исчезающих при электронном переходе в осцилляторе; \bar{n}_s — среднее число квантов колебаний осциллятора; d_s — входит в разложение электронного матричного элемента по безразмерным нормальным координатам кристалла q_s и описывает отклонение от приближения Кондона

$$D(x) = d_0 + \sum_s d_s q_s + \dots$$

Из выше приведенного выражения для $I(T)$ трудно усмотреть его соот-



Температурная зависимость пиковой интенсивности вибронного перехода $(\nu_{0-0} + 630) \text{ см}^{-1}$ в свободном кристалле нитрита натрия для поляризаций света $E \parallel b$ и $E \parallel c$.

ветствие наблюдаемому температурному поведению интенсивности, приведенному на рисунке для b - и c -компонент вибронного перехода с частотой $\nu_{0-0} + 630 \text{ см}^{-1}$. При $h\nu \gg kT$ в нашем случае можно показать, что для $s=1$ $I(T) = A_0 \frac{q_{10}^2}{T}$, где $A_0 = \frac{d_1^2}{2k} h\nu$, q_{10} — нормальная координата кристалла в основном состоянии.

Если предположить, что $q_{10} \sim \sin \alpha T$, то формула $I(T) = A \frac{\sin^2 \alpha T}{T}$ качественно описывает наблюдаемую температурную зависимость интенсивности первого и второго вибронных переходов с участием $\nu = 630 \text{ см}^{-1}$ в b - и c -компонентах спектра поглощения. Такое предположение не лишено оснований. Оказывается, что изменение состояния иона NO_2^- четко фиксируется по данным ЯГР в температурном интервале 80—110 К [4]. В этой же области температур мы обнаруживаем аномальное поведение интенсивности вибронных переходов. Эти аномалии естественно связать с характером ориентационного упорядочения ионов NO_2^- , зависящим от температуры. Действительно, поскольку ионы NO_2^- — асимметричные структурные единицы, то их переориентация с температурой повлечет смещение их центров тяжести и соответственно изменение направления дипольного момента перехода. Таким образом, можно предположить, что в температурном интервале 4.2—178 К структура кристалла NaNO_2 синусоидально модулирована в соответствии с теоретической моделью авторов работ [15, 16] для молекулярных кристаллов [17, 18]. Естественно, предлагаемая модель только качественно объясняет необычное температурное поведение интенсивности вибронных переходов в нитрите натрия, не обнаруженное ранее.

Литература

- [1] E. Raporport. J. Chem. Phys., 45, 2721, 1966.
- [2] K. Gesi. J. Phys. Soc. Japan, 26, 953, 1969.
- [3] С. К. Asawa, М. К. Barnoski. Phys. Rev., B3, 205, 1970.

- [4] G. Peterson, P. J. Bray. *J. Chem. Phys.*, *64*, 522, 1976.
[5] J. W. Sidman. *J. Am. Chem. Soc.*, *79*, 2669, 1957.
[6] Ю. А. Кулюпин, А. Ф. Яценко. *ФТТ*, *5*, 2017, 1964.
[7] W. Dietrich, F. Priessler, D. Schmid, H. C. Wolf. *Z. Naturforsch.*, *28A*, 248, 1973.
[8] M. Kamada, M. Yoshikawa, R. Kato. *J. Phys. Soc. Japan*, *39*, 1004, 1975.
[9] M. Kamada, R. Kato. *J. Luminesc.*, *12/13*, 485, 1976.
[10] Р. Като, М. Камада. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, *41*, 623, 1977.
[11] M. Kamada, R. Kato. *J. Phys. Soc. Japan*, *40*, 1078, 1976.
[12] M. Kamada, T. Yoshimura, R. Kato. *J. Phys. Soc. Japan*, *42*, 1660, 1977.
[13] D. Jumeau. *Phys. St. Sol.(b)*, *106*, 149, 1981.
[14] К. К. Ребане. *Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов*, 143. Наука, М., 1968.
[15] С. Я. Ветров, А. Я. Корец. *Препринт ИФ СО—112Ф, ИФ СО АН СССР, Красноярск*, 1979.
[16] С. Я. Ветров, А. Я. Корец. *Опт. и спектр.*, *49*, 551, 1980.
[17] А. Я. Корец, В. П. Федоров. *Опт. и спектр.*, *40*, 26, 1976.
[18] V. P. Fedorov, V. V. Kind, A. V. Korshunov. *Phys. St. Sol.(b)*, *100*, K173, 1980.

Поступило в Редакцию 1 июля 1981 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЫ