

XXII CONGRESSO NAZIONALE  
DI CHIMICA FISICA

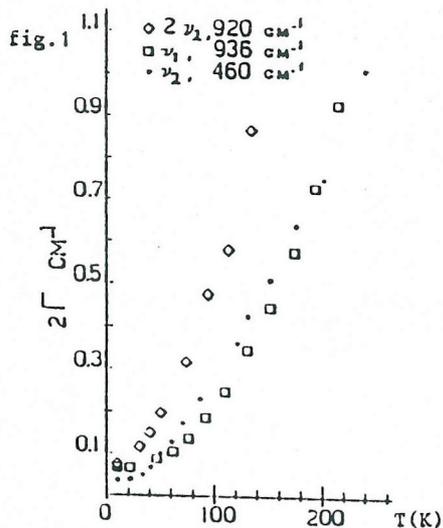
Centro di Cultura Scientifica "A. Volta" - Como  
Villa Olmo, Como 20 - 23 Ottobre 1987

Rilassamenti vibrazionali nel cristallo di  $\text{KClO}_4$  attraverso la spettroscopia CARS risolta nel tempo.

R. Righini, A. Angeloni, P. Foggi, E. Castellucci  
Dip. Chimica, Università di Firenze, 50121 Firenze

I cristalli ionico-molecolari costituiscono sistemi particolarmente adatti per lo studio dei processi di rilassamento dell'energia vibrazionale nei solidi. Infatti i livelli vibrazionali di ioni quali  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  ecc., a causa del ridotto numero di atomi e dell'alta simmetria, risultano ben separati tra di loro anche negli spettri del cristallo. Risulta così semplificata l'interpretazione dei tempi di vita (o larghezze di riga) misurati, in termini di processi di decadimento dovuti a scattering di tre o più fononi. In questo lavoro vengono riportate le misure dei tempi di vita dei modi di vibrazione interni dello ione  $\text{ClO}_4^-$  nel cristallo di  $\text{KClO}_4$ , ottenuti attraverso misure CARS risolte nel tempo. Il sistema sperimentale è costituito da un laser ad  $\text{Ar}^+$  "mode-locked" e da due laser a coloranti pompati in modo sincrono.

La tabella 1 riporta i tempi di vita e le larghezze di riga misurati a 10 K per 7 transizioni totalsimmetriche, e la figura 1 riporta la dipendenza dalla temperatura delle larghezze di riga per i modi a vita più lunga. L'insieme di questi dati può essere interpretato, sulla base dello schema dei livelli vibrazionali del cristallo, in termini di processi di scattering a tre fononi.



tab. 1

$\text{KClO}_4$ : tempi di decadimento a 10 K di fononi interni di specie  $A_g$ .

$\nu_1$	938 $\text{cm}^{-1}$	134 ps
$2\nu_2$	920 "	85 "
$\nu_2$	460 "	81 "
$\nu_3$	{ 1088 "	< 5 "
	{ 1118 "	
$\nu_4$	{ 626 "	< 5 "
	{ 533 "	

Oltre alla conferma del ruolo fondamentale svolto dal decadimento di popolazione nel determinare la larghezza di riga delle transizioni vibrazionali nei solidi, due altri aspetti delle misure qui descritte sono di particolare interesse:

- a) La misura della larghezza di riga della transizione armonica  $2\nu_2$ : in questo caso, essendo l'anarmonicità intramolecolare trascurabile, non si ha uno stato legato, e le due eccitazioni  $\nu_2$  sono pressoché indipendenti. Come previsto dalla teoria, la dipendenza dalla temperatura della larghezza di riga di  $2\nu_2$  è circa doppia rispetto a quella del modo fondamentale.
- b) L'osservazione di battimenti quantici nel profilo di decadimento della  $\nu_2$ , in opportune condizioni di orientazione del cristallo e di polarizzazione dei campi (fig.2). Dal fit del decadimento osservato con la funzione di risposta Raman

$$|R(t)|^2 \propto \exp(-2\Gamma_1 t) + A^2 \exp(-2\Gamma_2 t) + 2A \exp(-(\Gamma_1 + \Gamma_2)t) \cos \Delta\omega t$$

si è potuto calcolare la differenza di frequenza ( $\Delta\omega = 0.08 \text{ cm}^{-1}$ ) delle due componenti ( $A_g$  e  $B_{2g}$ ) che danno luogo ai battimenti, nonché il tempo di vita della componente  $B_{2g}$  (95 ps); tale tempo è stato confermato da una misura diretta CARS per tale componente, ottenuta utilizzando polarizzazioni incrociate per i raggi laser  $\omega_1$  e  $\omega_2$ .

