

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

ISTITUTO DI METODOLOGIE AVANZATE INORGANICHE

E

AREA DELLA RICERCA DI ROMA

X MEETING

DEL

**GRUPPO NAZIONALE DI DISCUSSIONE
PER LE SPETTROSCOPIE RAMAN E
GLI EFFETTI NON LINEARI**

29 - 30 NOVEMBRE 1990

AREA DELLA RICERCA DI ROMA

RILASSAMENTO VIBRAZIONALE NEL CRISTALLO SINGOLO DI SO_2

P.Procacci, A.Tafi, L.Angeloni, E.Castellucci,
R.Righini e P.R.Salvi

Dipartimento di Chimica, Università' di Firenze
via G.Capponi 9, 50121 Firenze

Lo studio del rilassamento vibrazionale in cristalli di molecole con un numero piccolo di vibrazioni, come N_2 , CO_2 , CS_2 , SO_2 , presenta numerosi motivi di interesse. I meccanismi di decadimento vibrazionale sono di due tipi, di depopolamento e di defasamento. Nel primo caso diminuisce il numero di fononi ed energia e' trasferita da essi al bagno termico. Questo processo avviene con conservazione di energia e momento. Nel secondo caso si ha soltanto perdita di coerenza di fase dei fononi mentre rimane invariato il loro numero. In cristalli molecolari semplici, a causa del ridotto numero di livelli vibrazionali non e' sempre possibile attivare processi di depopolamento, assai frequenti in sistemi cristallini piu' complessi. I meccanismi di defasamento, pur essendo dipendenti da termini anarmonici quartici, diventano piu' efficienti.

Il cristallo di SO_2 e' polare, avendo modi sia Raman che infrarosso attivi. La frequenza di questi modi dipende dalla direzione della luce incidente rispetto agli assi cristallografici, andando dal valore minimo trasversale (TO) al valore massimo longitudinale (LO). I valori intermedi corrispondono a modi obliqui. Nel caso del cristallo di SO_2 si puo' quindi studiare rilassamenti vibrazionali di fononi LO, TO e obliqui. Sperimentalmente e' necessario che il cristallo sia singolo e non un aggregato di microcristalli. A tale scopo e' stata sviluppata una tecnica di crescita che ha permesso la preparazione del cristallo singolo di SO_2 .

Sono stati studiati mediante le tecniche CARS a picosecondi e Raman ad alta risoluzione le larghezze di banda di fononi interni e reticolari del cristallo di SO_2 nell'intervallo di temperatura 30- 170 K.

Da un punto di vista teorico, il rilassamento vibrazionale e' legato alla anarmonicita' del potenziale del cristallo e al numero di fononi in interazione con quello che rilassa. Mediante calcoli e' possibile valutare i contributi di depopolamento e di defasamento alla larghezza di banda fononica. E' stato sviluppato un potenziale intermolecolare per il cristallo di SO_2 consistente di una parte atomo-atomo e di una parte multipolare che rende conto bene di molte proprieta' come le frequenze reticolari, la loro simmetria, la densita' di stati reticolari e l'intensita' Raman. Per mezzo di questo potenziale sono stati calcolati sia i termini di depopolamento che quelli di defasamento per i fononi sperimentalmente studiati.

I risultati del calcolo aiutano a capire i principali meccanismi di decadimento nel cristallo di SO_2 . Essi sono:

- a) per i fononi reticolari (76 e 102 cm^{-1}) processi di depopolamento a tre e quattro fononi;
- b) per i fononi interni $\omega_1(\text{obl})$ e $\omega(\text{A}_2)$ processi di defasamento mediante fononi reticolari.