

Найти соответствующую подгруппу можно следующим образом. Неприводимое представление исследуемого неполносимметричного колебания разлагается по неприводимым представлениям подгрупп группы симметрии молекулы в равновесном состоянии. Среди возможных разложений по представлениям подгрупп следует выбрать разложение, содержащее тождественное представление и соответствующее подгруппе максимального порядка.

Найдя таким образом соответствующую подгруппу, можно оценить характер смещений атомов из положений равновесия для данного нормального колебания. Смещения атомов должны быть такими, чтобы получившаяся конфигурация удовлетворяла операциям симметрии найденной подгруппы.

В качестве примера рассмотрим плоскую пятиатомную молекулу XU_4 симметрии D_{4h} . На рисунке представлены формы нормальных колебаний [1]. В табл. 1 дано разложение неприводимых представлений группы D_{4h} по неприводимым представлениям ее подгрупп. В табл. 2 дано сопоставление представлений нормальных колебаний и найденных из табл. 1 групп симметрии, соответствующих симметрии неравновесных положений колеблющихся атомов. Имеется полное соответствие между формами колебаний, изображенных на рисунке и табл. 2.

Литература

- [1] К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, 158. Изд. «Мир», 1966.

Поступило в Редакцию 10 октября 1972 г.

УДК 535.84-15+539.194

ИК СПЕКТР TiJ_4 В ИНТЕРВАЛЕ 380—900 cm^{-1}

В. А. Лапин и И. Н. Годнев

Предсказанные ранее в нашей лаборатории частоты колебаний TiJ_4 [1] оказались в очень хорошем согласии с недавно определенными экспериментально [2, 3] (табл. 1). Несколько лет назад мы сделали попытку найти частоты TiJ_4 из снятого нами его ИК спектра в растворе CS_2 , но эти данные нами опубликованы не были. В связи с появлением работ [2, 3] целесообразно привести и сравнить наши результаты.

Четырехиодистый титан был получен нами путем прямого синтеза из металлического титана и кристаллического иода [4]. Полученное вещество очищалось путем трехкратной перегонки в вакууме, промывалось в CCl_4 и растворялось в CS_2 до насыщения.

ИК спектр снимался на двухлучевом спектрографе ИКС-14 с призмами KBr и $NaCl$. Для исключения линий, принадлежащих CS_2 и иоду, спектр раствора TiJ_4 , снятый по двухлучевой схеме, сравнивался со спектром CS_2 и раствора иода в CS_2 .

Результаты наших измерений приведены в табл. 2 вместе со сделанным нами отнесением. При отнесении мы руководствовались правилами разрешимости [5], сделанной оценкой частоты ν_3 в [1], аналогией с другими молекулами и порядком величин основных частот ($\nu_3 > \nu_1 > \nu_4 > \nu_2$).

Таблица 1

Частоты нормальных колебаний TiJ_4
(в обратных сантиметрах)

Источник	$\nu_1 (A)$	$\nu_2 (E)$	$\nu_3 (F_2)$	$\nu_4 (F_2)$
[1]	163	51	318	67
[2] {	КР	51	324	—
	ИК	—	322	67
[3]	—	—	—	64
Наши данные	157	56	324	64

Таблица 2

ИК спектр TiJ_4

Частота, cm^{-1}	Интенсивность	Отнесение
762	ср.	$2\nu_2 + 2\nu_3$
583	оч. сл.	$2\nu_3 - \nu_4$
500	ср.	ν_3
481	с.	$\nu_1 + \nu_3$
452	ср.	$\nu_3 + 2\nu_4$
425	ср.	$\nu_1 - \nu_2 + \nu_3$
388	сл.	$\nu_3 + \nu_4$

Из большого числа рассмотренных вариантов отбирался наименее противоречивый. На основании найденного отнесения были вычислены основные частоты TiJ_4 , средние значения которых приведены в последней строке табл.1. Они согласуются с данными работ [1-3].

Литература

- [1] Н. И. Ушанова, И. Н. Годнев, И. В. Орлова. Опт. и спектр., 5, 567, 1958.

- [2] R. J. Clark, C. J. Willis. J. Chem. Soc., (A), № 6, 838, 1971.

[3] Г. К. Селиванов. Канд. дисс. МГУ, 1972.

[4] Г. Брауер. Руководство по препаративной неорганической химии, ИЛ, М., 1956.

[5] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.

Поступило в Редакцию 9 ноября 1972 г.

УДК 535.37 : 548.0

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЦЕНТРОВ ТИПА $KCl-Sn^{2+}$

Н. Н. Кристофель и В. В. Хижняков

Целью настоящей заметки является рассмотреть особенности проявления эффекта Яна—Теллера (ЭЯТ) в температурном ходе поляризации люминесценции двухвалентных активаторов с зарядокомпенсирующей вакансией в щелочно-галогидных кристаллах (системы типа $KCl-Sn^{2+}$). Экспериментальную ситуацию см. в [1, 2]. Будем считать, что ЭЯТ в возбужденном ($^1F_{1u}$ или $^3F_{1u}$) состоянии приводит к тетрагональному искажению центра — взаимодействие с E_g -колебаниями сильнее, чем с F_{2g} -колебаниями [3, 4]. Вакансия расположена, согласно [1], в четвертой координационной сфере и оказывает возмущение также тетрагональной симметрии. При этом x -, y -, z -листы адиабатического потенциала (АП) получают различные добавки $\varphi_z = -2\varphi/3$, $\varphi_{x,y} = \varphi/3$ (ось z направлена к вакансии). Считаем, что $|\varphi| < \Delta E$, где ΔE — ян-теллеровская энергия стабилизации. В этих предположениях будет показано, что а) в области высоких температур $T > 300^\circ K$ статический дефект может привести к наблюдаемой поляризации, б) в некоторой области температур возможен аномальный ход зависимости $P(T)$: $|P|$ увеличивается, либо даже P меняет знак с ростом T . После фотовозбуждения в центре происходит быстрая колебательная релаксация. Она сопровождается обусловленными F_{2g} -колебаниями переходами между x -, y -, z -компонентами АП — депполяризацией во время колебательной релаксации [5].¹ После быстрых процессов депполяризации во время колебательной релаксации будут происходить сравнительно медленные безызлучательные переходы между минимумами АП. Вызываемое ими изменение P мы и рассмотрим ниже, основываясь, как и в [6] для простых центров, на элементарных уравнениях баланса.

Если обозначить вероятности безызлучательных уходов из i -го минимума АП в j -й U_{ij} , а вероятность радиационного распада γ , то заселенности минимумов АП (одного центра) подчиняются системе уравнений

$$\dot{n}_i = \sum_{j \neq i} [U_{ji}n_j - (U_{ij} + \gamma)n_i]; \quad i, j = x, y, z, \quad (1)$$

причем $\sum_i n_i = \exp(-\gamma t)$. С точностью до $(\varphi/\Delta E)^2$ $U_{xy} = U_{yx} = U$, $U_{xz} = U_{yz} = QU$,

$U_{zx} = U_{zy} = Q^{-1}U$, где при не слишком низких T [5] $U = CT^{1/2} \exp(-\Delta/kT)$, $Q = \exp(\varphi/2kT)$, а $\Delta = 3\Delta E/4$. Для определения степени поляризации P учтем, что полоса поглощения расщеплена на два (z - и x -, y -) перекрывающихся компонента, а в кристалле имеется шесть типов центров, отличающихся ориентацией. Пусть P_z относится к возбуждению на практически «чистом» спаде z -полосы, а P_{xy} — на чистом спаде x -, y -полосы. Отметим, что речь идет о степени поляризации суммарного излучения (расщеплением полосы излучения пренебрегаем). В обоих случаях для стационарного свечения

$$P = \frac{3n_{||} - 1}{n_{||} + 1}, \quad (2)$$

где для P_z $n_{||} = \bar{n}_z$, а для P_{xy} $n_{||} = \bar{n}_x$. Здесь $\bar{n}_i = \gamma \int_0^\infty n_i dt$, а n_i определены из (1) с начальными условиями: а) для P_z $n_x(0) = n_y(0) = (1-w)/2$, $n_z(0) = w$, для P_{xy} $n_x(0) = w$, $n_y(0) = n_z(0) = (1-w)/2$ (w — вероятность сохранения поляри-

¹ Эти процессы, а тем самым и возникающее после релаксации распределение систем по минимумам АП возбужденного электронного состояния, зависят не только от поляризации, но и частоты возбуждающего света. Последняя зависимость здесь не рассматривается.