

О ПРАВИЛАХ ОТБОРА В ТУННЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛ

Н. И. Богатина

В настоящей работе обсуждаются особые правила отбора в туннельной спектроскопии, существенные для молекул высокой симметрии (бензола, четыреххлористого углерода, ацетона), ориентированных определенным образом внутри туннельного барьера относительно границы металл—диэлектрик. Произведен расчет частот, активных в туннельном спектре при различных ориентациях этих молекул.

Как справедливо отмечалось в работе [1], одни и те же матричные элементы ответственны как за инфракрасное поглощение и комбинационное рассеяние света, так и за неупругое туннелирование с различными механизмами взаимодействия между туннелирующим электроном и молекулой. В общем случае эти два оптических процесса подчиняются различным правилам отбора. До сих пор в туннельной спектроскопии экспериментально изучался лишь такой случай, когда молекулы вносимых примесей не обладали высокой степенью симметрии (например, уксусная CH_3COOH , пропионовая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}$, цианоуксусная CNCOOH кислоты, этиловый и метиловый спирты) [2] и определенной ориентацией относительно поверхности раздела между металлом и диэлектриком в туннельном контакте. Поэтому оба процесса взаимодействия туннелирующего электрона с молекулой (электрон-дипольное и электрон-дипольное, индуцированное электронами) разрешены.

Недавно были получены туннельные спектры высокосимметричных молекул [3], таких, как бензол, ацетон, четыреххлористый углерод, причем в некоторых случаях эти молекулы были ориентированы в туннельном контакте определенным образом.

В настоящей работе произведен подробный расчет активных в туннельном спектре частот для этих молекул (C_6H_6 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, CCl_4) в зависимости от их ориентации внутри туннельного барьера.

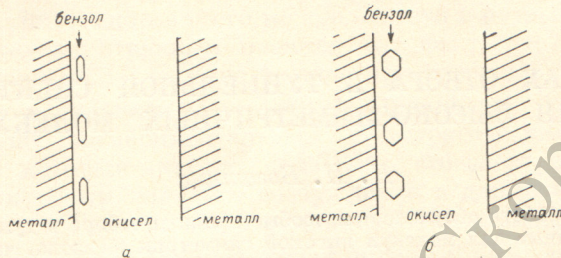
1. Молекула бензола, ее туннельный спектр и правила отбора

Молекула бензола относится к классу высокосимметричных молекул D_{6h} , так как она обладает осью симметрии шестого порядка. Примем, что ось z направлена перпендикулярно плоскости молекулы, оси x и y находятся в плоскости молекулы.

Как известно [1], взаимодействие между туннелирующим электроном и дипольным моментом колеблющейся молекулы (или наведенным дипольным моментом) происходит лишь в том случае, если он (дипольный момент или наведенный дипольный момент) имеет отличную от нуля проекцию на направление туннелирования.

Теперь можно рассмотреть два возможных случая (см. рисунок): а) молекула бензола расположена так, что ее ось шестого порядка совпадает с направлением туннелирования (молекула находится в плоскости барьера); б) плоскость молекулы параллельна направлению туннелирования.

В первом случае, учитывая классификацию 30 нормальных колебаний молекулы бензола по типам симметрии группы D_{6h} и типы симметрии компонент вектора дипольного момента P и тензора дипольной поляризуемости α [4], а также тот факт, что поле туннелирующего электрона всегда направлено перпендикулярно к границе раздела металл—диэлектрик, т. е. по направлению туннелирования, активными в туннельном спектре будут колебания, обладающие симметрией A_{1g} и A_{2u} . Аналогично во втором случае активны колебания, обладающие симметрией A_{1g} , E_u^- , E_g^+ . Теперь, учитывая, что колебания типа A_{2u} и E_u^- активны в ИК спектре



Различное расположение примесных молекул бензола в туннельном контакте на границе между металлом и окислом.

a — ось z параллельна направлению туннелирования; b — ось z перпендикулярна направлению туннелирования.

поглощения C_6H_6 , A_{1g} и E_g^+ — в спектре комбинационного рассеяния, а также тот факт, что составные частоты в спектре ИК поглощения могут иметь значительную интенсивность, а в рамановском спектре их интенсивность в основном значительно меньше интенсивности характеристических частот и, используя ИК [5] и КР [6] спектры C_6H_6 , получим табл. 1 активных в туннельном спектре частот для двух различных ориентаций молекулы C_6H_6 (нумерацию частот см. в [5]).

Необходимо отметить, что, вообще говоря, колебания в табл. 1 имеют самые разнообразные интенсивности, так, например, колебания 1406 см^{-1} ($2\nu_4$, A_{1g}) и 2624 см^{-1} ($2\nu_{14}$, A_{1g}) имеют в 300 раз меньшую интенсивность, чем колебание 992 см^{-1} (ν_1 , A_{1g}) и в 200 раз меньшую интенсивность, чем колебание 3062 см^{-1} (ν_2 , A_{1g}), а колебание 2970 см^{-1} ($2\nu_{19}$, A_{1g}) — лишь в 25 раз меньшую интенсивность, чем 992 см^{-1} и в 12 раз меньшую, чем 3062 см^{-1} .

Вообще говоря, соотношение интенсивностей между колебаниями, встречавшимися ранее в одном и том же спектре, должно сохраняться [1], если к этим колебаниям не примешивается частота, наблюдавшаяся ранее в другом спектре или не наблюдавшаяся вообще.

II. Молекула четыреххлористого углерода, ее туннельный спектр и правила отбора

Молекула CCl_4 относится к тетраэдрическому классу симметрии T_d . Теперь, используя типы симметрии и характеры представлений группы T_d и типы симметрии вектора дипольного момента P и тензора поляризуемости α [4], легко показать, что при любой ориентации молекулы CCl_4 внутри потенциального барьера в туннельном спектре будут активны все колебания: как наблюдаемые обычно в ИК спектре поглощения, так и активные в спектре комбинационного рассеяния.

III. Молекула ацетона, ее туннельный спектр и правила отбора

Примем, что в молекуле ацетона, которая относится к классу симметрии C_{2v} , ось z направлена по оси второго порядка, вдоль связи $C=O$, а ось x делит угол CCC пополам. Используя типы симметрии и характеры

Таблица 1

Зависимость активных частот в туннельном спектре (расчетных)
от ориентации молекулы C_6H_6 в барьере

Плоскость C_6H_6 параллельна границе металл—диэлектрик					Плоскость C_6H_6 перпендикулярна границе металл—диэлектрик				
частота	тип симметрии	энергия		где ранее наблюдалась	частота	тип симметрии	энергия		где ранее наблюдалась
		cm^{-1}	мэв				cm^{-1}	мэв	
ν_{11}	A_{2u}	687	84.5	ИК	ν_6	E_g^+	607	75.2	КР
$\nu_{11} + \text{кру-}$ тильные колебания решетки	{	769	95.5	{	ν_1	A_{1g}	992	123	КР
		788	98.0		ν_{18}	E_u^-	1038	129	ИК
		818	102		$\nu_{16} + \nu_4$	E_u^-	1108	137	ИК
ν_1	A_{1g}	992	123	КР	ν_9	E_g^+	1178	146	КР
$3\nu_{16}$	A_{2u}	1220	151	ИК	$\nu_{16} + \nu_{10}$	E_u^-	1249	155	ИК
$2\nu_6$	A_{1g}	1212	150	Нигде	$\nu_{16} + \nu_5$	E_u^-	1405	174	ИК
$2\nu_4$	A_{1g}	1406	174	КР	$2\nu_4$	A_{1g}	1406	174	КР
$2\nu_{10}$	A_{1g}	1708	212	Нигде	ν_{19}	E_u^-	1478	183	ИК
$\nu_2 + \nu_4$	A_{2u}	1713	213	ИК	$\nu_{11} + \nu_{10}$	E_u^-	1551	192	ИК
$\nu_8 + \nu_{10}$	A_{2u}	1877	234	ИК	ν_8	E_g^+	1587	197	КР
$\nu_{12} + \nu_5$	{	A_{2u}	2011	ИК	$\nu_1 + \nu_6$	E_g^+	1606	198	КР
$\nu_{16} + \nu_8$									
$2\nu_9$	A_{1g}	2356	293	Нигде	$\nu_{12} + \nu_6$	E_u^-	1618	201	ИК
$\nu_{19} + \nu_{10}$	A_{2u}	2347	292	ИК	$\nu_{18} + \nu_6$	E_u^-	1645	204	ИК
$2\nu_{14}$	A_{1g}	2624	325	КР	$\nu_{17} + \nu_4$	E_u^-	1680	208	ИК
$2\nu_{19}$	A_{1g}	2970	365	КР	$\nu_{15} + \nu_6$	E_u^-	1754	218	ИК
ν_2	A_{1g}	3062	380	КР	$\nu_{17} + \nu_{10}$	E_u^-	1825	226	{
$\nu_{16} + \nu_7$	A_{2u}	3455	425	ИК	—	—	1839	228	
$\nu_{20} + \nu_{10}$	A_{2u}	3935	490	ИК	—	—	1850	229	
					$\nu_{17} + \nu_5$	E_u^-	1959	243	ИК
					$\nu_{18} + \nu_9$	E_u^-	2210	274	ИК
					$\nu_{15} + \nu_9$	E_u^-	2323	288	ИК
					$\nu_{18} + \nu_3$	E_u^-	2382	295	ИК
					$\nu_{12} + \nu_8$	E_u^-	2608	321	ИК
					$2\nu_{14}$	A_{1g}	2624	325	КР
					$\nu_{19} + \nu_9$	E_u^-	2647	329	ИК
					$\nu_3 + \nu_{19}$	E_u^-	2816	350	ИК
					$\nu_{14} + \nu_8$	E_u^-	2907	360	ИК
					$2\nu_{14}$	A_{1g}	2970	365	КР
					ν_{20} в резо- нансе с	E_u^-	3030	376	{
					$\nu_{19} + \nu_8$	E_u^-	3085	382	
					ν_2	A_{1g}	3062	380	КР
					$\nu_{20} + \nu_6$	E_u^-	3630	450	{
						E_u^-	3688	458	

представлений группы C_{2v} и типы симметрии вектора дипольного момента P и тензора поляризуемости α [4], получим, что в туннельном спектре колебания типа A_1 активны при любой ориентации молекулы ацетона в барьере, а типа A_2 — всегда неактивны, колебания же типа B_1 неактивны в том случае, если ось x лежит в плоскости барьера, а B_2 — если ось y лежит в плоскости барьера. Таким образом, различимы три случая: 1) ось z параллельна направлению туннелирования; 2) ось x параллельна направлению туннелирования; 3) ось y параллельна направлению туннелирования.

В табл. 2 приведены все частоты, активные в туннельном спектре в зависимости от расположения молекулы $(CH_3)_2CO$ в барьере, для их получения использованы данные по ИК и КР спектрам ацетона [4, 7].

Колебания с симметрией A_2 (1039, 1423 и 2968 cm^{-1}) не должны наблюдаться ни при какой ориентации молекулы $(CH_3)_2CO$, но так как две

Таблица 2

Зависимость активных частот в туннельном спектре от ориентации молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ в барьере

$z \parallel$ направлению туннелирования				$x \parallel$ направлению туннелирования				$y \parallel$ направлению туннелирования			
тип симметрии	энергия		где ранее наблюдалась	тип симметрии	энергия		где ранее наблюдалась	тип симметрии	энергия		где ранее наблюдалась
	см^{-1}	мэв			см^{-1}	мэв			см^{-1}	мэв	
A_1	399	49.5	ИК, КР	A_1	399	49.5	ИК, КР	B_2	109	13.6	КР
								A_1	399	49.5	ИК, КР
								B_2	483	60.0	КР
A_1	787	97.5	ИК, КР	B_1	530	65.8	ИК, КР	A_1	787	97.5	ИК, КР
				A_1	787	97.5	ИК, КР				
				B_1	902	112	ИК, КР				
A_1	1070	133	ИК, КР	A_1	1070	133	ИК, КР	A_1	1070	133	ИК, КР
								B_2	1111	138	ИК, КР
				B_1	1221	151	ИК, КР				
				B_1	1357	169	ИК, КР				
A_1	1357	169	ИК, КР	A_1	1357	169	ИК, КР	A_1	1357	169	ИК, КР
A_1	1423	176	ИК, КР	A_1	1423	176	ИК, КР	A_1	1423	176	ИК, КР
				B_1	1438	179	ИК, КР	B_2	1438	179	ИК, КР
				A_1	1710	212	ИК, КР	A_1	1710	212	ИК, КР
A_1	1710	212	ИК, КР	A_1	1710	212	ИК, КР	A_1	2923	362	ИК, КР
A_1	2923	362	ИК, КР	A_1	2923	362	ИК, КР	B_2	2968	368	ИК, КР
								A_1	3005	372	ИК, КР
A_1	3005	372	ИК, КР	A_1	3005	372	ИК, КР				

последние частоты совпадают, одна с частотой 1423 см^{-1} (A_1), другая с частотой 2968 см^{-1} (B_2), то выводы можно делать только о частоте 1039 см^{-1} . Таким образом, согласно табл. 2, в туннельном спектре ацетона имеется восемь частот, не совпадающих с другими частотами, по наличию или отсутствию которых можно судить об ориентации молекулы относительно границы металл—диэлектрик.

В заключение хотелось бы отметить, что все приведенные выше расчеты верны лишь в том случае, если примесные молекулы находятся точно на границе металл—диэлектрик (см. рисунок, а), т. е. если толщина слоя молекул много меньше ширины туннельного барьера, так как только в этом случае электрическое поле туннелирующего электрона направлено строго перпендикулярно границе металл—диэлектрик по направлению туннелирования.

Литература

- [1] R. C. Jaklevic, J. Lambe. Сб. «Туннельные явления в твердых телах». Изд. «Мир», М., 1973.
- [2] R. C. Jaklevic, J. Lambe. Phys. Rev., 165, 821, 1968.
- [3] Н. И. Богатина, И. К. Янсон, Б. И. Веркин, А. Г. Батрак. ЖЭТФ, 65, 2327, 1973.
- [4] Л. М. Сverdlov, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.
- [5] R. D. Mair, D. F. Hornig. J. Chem. Phys., 17, 1236, 1949.
- [6] К. Кольрауш. Спектры комбинационного рассеяния. ИЛ, М., 1952.
- [7] P. Cossee, J. H. Schachtschneider. J. Chem. Phys., 44, 97, 1966.

Поступило в Редакцию 23 июля 1973 г.