

костями без потерь, параллельными плоскости XOZ и пересекающими ось OY в точках

$$y_m = \frac{\pi}{z_0} \left(\frac{1}{2} + m \right), \quad (13)$$

где m — любое целое число. Отсюда расстояние между пластинами

$$H = \frac{M\pi}{z_0} = M\pi \frac{c}{\omega_0 \sqrt{\varepsilon_0 - n^2}}, \quad (14)$$

где M — целое положительное число. Мощность входящего в резонатор светового луча одной из частот равна $W = PH$; мощность на частоте ω_0 , выделяемая на единицу длины резонатора, равна тогда

$$w_{\max} = \bar{w}_{\max} H = \frac{\sqrt{\varepsilon_0 - n^2}}{M c \varepsilon_1 \varepsilon_0} \left(\frac{8\pi\omega_0 \chi W}{c} \right)^2. \quad (15)$$

Для оценки эффекта подставим ориентировочные значения: $\varepsilon_0 = 10$, $\varepsilon_1 = 10^{-2}$, $M = 10$, $n = 1.7$, $\omega_0 = 10^{13}$, $\chi = 10^{-9}$ СГСЕ, $W = 10^7$ вт = 10^{14} эрг/сек. Тогда $W_{\max} = 10$ вт.

Отметим, что в отличие от хорошо известного метода выделения разностной частоты с помощью фазового синхронизма, метод, описанный выше, позволяет реализовать условие максимальной эффективности преобразования (7) практически в любой нелинейной среде и не ограничивает рабочее пространство длиной синхронизма.

Литература

- [1] Г. А. Аскаръян. ЖЭТФ, 42, 1360, 1962; 45, 643, 1963.
 [2] Л. С. Корниенко, Н. В. Кравцов, А. К. Шевченко. Письма в ЖЭТФ, 18, 211, 1973.

Поступило в Редакцию 1 февраля 1974 г.

УДК 535.375.5 : 548.0

СПЕКТР МАЛЫХ ЧАСТОТ МОНОКРИСТАЛЛА 1,3,5-ТРИХЛОРБЕНЗОЛА

В. Ф. Шабанов, В. Г. Подопригора и В. П. Спиридонов

Интерпретация спектра малых частот является одной из наиболее важных задач при изучении предельных решеточных колебаний, поскольку лишь при верном отношении линий возможно получить основные микро- и макроскопические параметры кристалла из спектральных данных.

Целью настоящей работы является теоретическое и экспериментальное исследование спектра малых частот 1,3,5-трихлорбензола.

Это вещество кристаллизуется в орторомбической пространственной группе симметрии $P2_12_12_1 (D_2^5)$ с четырьмя молекулами в элементарной ячейке [1]. Внешние колебания молекул ячейки описываются 12 трансляционными и 12 ориентационными координатами. Из них 3 трансляционных являются акустическими. Теоретико-групповое рассмотрение позволяет классифицировать оптические колебания по типам симметрии следующим образом:

$$\Gamma_{\text{ор.}} = 3A + 3B_1 + 3B_2 + 3B_3,$$

$$\Gamma_{\text{тр.}} = 3A + 2B_1 + 2B_2 + 2B_3.$$

Все они активны в спектре комбинационного рассеяния.

Спектр комбинационного рассеяния 1,3,5-трихлорбензола изучался ранее в неполяризованном свете в работе [2], где приводятся 6 линий. В работе [3] проведены поляризационные съемки монокристалла данного соединения, что дало возможность выявить 16 линий и разнести их по типам симметрии. Однако авторами [3] направления кристаллографических осей a и b выбраны произвольно, и поэтому, естественно, их интерпретация антисимметричных колебаний является неоднозначной.

Необходимые для исследований в настоящей работе монокристаллы были выращены из расплава в трубке с оттянутым капилляром. Ориентировка их производилась на рентгеноспектрометре с точностью до $10'$.

В качестве источника возбуждения спектра использовался лазер на ионизированном аргоне с керамическим капилляром и ртутным катодом. Длина волны возбуждаю-

пей линии 4880 Å. Съемка спектров производилась на спектрографе ИСП-67. Было получено шесть спектров при различных ориентациях осей монокристалла относительно вектора электрического поля падающего луча. Рассеянный свет анализировался призмой Волластона.

Учитывая вид тензора КР для кристаллов орторомбической сингонии класса D_2 [4], все наблюдаемые линии спектра разделены по типам симметрии и представлены в таблице.

Спектр предельных решеточных колебаний 1,3,5-трихлорбензола

Тип симметрии		Частота, cm^{-1}					
A	эксперимент	22	32	35	42	47	60
	теория	21	27	33	42	46	55
B_1	эксперимент	0	—	30	45	47	56
	теория	0	16	39	44	52	57
B_2	эксперимент	0	24	35	39	49	56
	теория	0	28	34	41	49	56
B_3	эксперимент	0	22	32	37	47	55
	теория	0	22	27	34	40	46

Расчет частот внешних предельных колебаний производился без учета взаимодействия их с внутримолекулярными колебаниями, т. е. в предположении абсолютной жесткости молекул. Для 1,3,5-трихлорбензола это приближение вполне оправдано, поскольку самая высокая частота внешнего колебания (см. таблицу) и самая низкая внутримолекулярного [5] значительно различаются между собой. А отношение этих величин как раз и характеризует жесткость молекулы в кристалле. Необходимые для расчета спектра силовые постоянные (вторые производные от потенциальной энергии в ее минимуме по смещениям и поворотам молекул) находились по методу численного дифференцирования. Энергия кристаллической решетки представлялась как сумма парных взаимодействий атомов различных молекул, находящихся в сфере радиусом 15 Å. Межатомный потенциал записывался в виде $(6-\text{exp})^{[6-8]}$.

Константы потенциала A , B и α для парных взаимодействий взяты из тех же работ [6-8], но с равновесными радиусами, равными 3.85, 2.46 и 3.54 Å для взаимодействий пар С—С, Н—Н и Сl—Сl соответственно. При этом глубина потенциальной кривой выбиралась равной 0.073, 0.034 и 0.264 ккал./моль соответственно для взаимодействий С—С, Н—Н и Сl—Сl. Эти параметры находятся в узком интервале значений равновесных энергий, специально подобранных для расчета межмолекулярных взаимодействий в кристаллах [6-9]. Коэффициенты парного взаимодействия разноименных атомов вычислялись по формулам

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2}, \quad B_{ij} = (B_i B_j)^{1/2}, \quad \alpha_{ij} = \frac{1}{2} (\alpha_i + \alpha_j),$$

где индексы i и j обозначают сорта атомов.

Форма колебательного уравнения получается наиболее простой, если движение каждой молекулы описывать в системе координат, совпадающей с осями ее главных моментов инерции. Однако расстояния между атомами и их изменение при колебании определяются в одной системе. Переход же от системы координат, связанной с ребрами элементарной ячейки, к собственной системе координат молекулы осуществляется в общем случае через динамические уравнения Эйлера для твердого тела [10].

Таким образом, матрица динамических коэффициентов вычислялась в декартовой системе координат и затем преобразовывалась в собственную молекулярную систему через углы Эйлера. Координаты центра тяжести первой молекулы и ее атомов известны из структурных данных [1]. Углы Эйлера легко находятся и имеют следующие значения для первой молекулы ячейки: $\varphi = 9^\circ 15'$, $\theta = 25^\circ 48'$ и $\psi = 79^\circ 45'$. В минимуме потенциальной энергии кристалла они изменились незначительно и стали равными: $\varphi = 9^\circ 15'$, $\theta = 25^\circ$ и $\psi = 79^\circ$.

Весь расчет производился на ЭВМ. Полученные значения частот представлены в таблице. Из сопоставления рассчитанных и экспериментально полученных результатов видно, что между ними имеется достаточно удовлетворительное согласие. Этот факт указывает на возможность применения используемой в работе потенциальной функции для определения упругих и термодинамических характеристик кристалла.

Литература

- [1] H. J. Mollgaard, L. Pant. Acta Cryst., 13, 285, 1960.
- [2] А. В. Коршунов, В. Е. Волков. Ж. структ. хим., 2, 151, 1961.
- [3] D. E. Waller, T. Jaese, R. H. Larkin, H. D. Stidham. Spectrochim. Acta, 22, 45, 1961.

- [4] М. М. Су щ и н с к и й. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Изд. «Наука», М., 1969.
 [5] J. R. She rer, J. C. E v a n s, W. E. M u e l d e r, J. O v e r e n d. Spectrochim. Acta, 18, 57, 1962.
 [6] В. Г. Д а ш е в с к и й. Ж. структ. хим., 7, 93, 1966.
 [7] А. И. К и т а й г о р о д с к и й, К. В. М и р с к а я, А. В. Т о в б и с. Кристаллография, 13, 225, 1968.
 [8] А. И. К и т а й г о р о д с к и й. Молекулярные кристаллы. Изд. «Наука», М., 1971.
 [9] D. E. W i l l i a m s. J. Chem. Phys., 47, 11, 1967.
 [10] Л. Д. Л а н д а у, Е. М. Л и ф ш и ц. Механика. Изд. «Наука», М., 1965.

Поступило в Редакцию 20 февраля 1974 г.

УДК 539.194

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ВРЕМЕН КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛЫ CO_2 С УЧЕТОМ ЭФФЕКТА ТРАНСЛЯЦИОННОГО НАГРЕВАНИЯ

Т. М. Гуляева и П. И. Домнин

Определение скоростей переноса внутренней энергии в кинетическую из данных оптико-акустических измерений требует установления определенной зависимости между измеряемой величиной (сдвиг фазы сигнала от микрофона, регистрирующего изменение давления в оптико-акустической камере, относительно опорного сигнала, фиксирующего начальный момент возбуждения) и релаксационными параметрами исследуемой системы. Существует два подхода для установления подобной зависимости. В первом из них она выводится из кинетических уравнений для заселенностей различных колебательных состояний [1, 2]. Второй метод состоит в решении феноменологических уравнений, описывающих изменение энергии асимметричного, симметричного и деформационного колебаний на базе уравнений неравновесной термодинамики [3-5]. При этом, несмотря на тождественность теоретической модели релаксации, в обоих случаях окончательные выражения не совпадают. В [6] указывается, что подобное различие может быть объяснено неучетом так называемого «эффекта трансляционного нагрева» в кинетическом рассмотрении релаксационного процесса. Суть его заключается в разогревании поступательных степеней свободы газовой системы, вследствие чего скорости прямых и обратных переходов будут меняться в течение процесса релаксации.

В данной работе сделана попытка учесть этот эффект при рассмотрении релаксации молекулы CO_2 из состояния 00^0_1 , пользуясь методикой, использованной в [7].

1. Чистый CO_2

Будем предполагать, что процесс передачи внутренней энергии из состояния (00^0_1) в кинетическую происходит в 2 этапа. В течение первого имеет место колебательно-колебательный обмен ($V-V$) между асимметричным и деформационно-симметричным колебаниями, характеризующийся временем релаксации τ_{VV} . При этом из одного асимметричного кванта может образоваться один или несколько деформационных квантов. На втором этапе происходит колебательно-поступательный ($V-T$) перенос энергии, характеризующийся параметром τ_{VT} .

Пользуясь тем, что $V-V$ -обмен внутри данного типа колебаний происходит практически мгновенно, учитывая резонансный обмен между вторым обертоном деформационного колебания (030) и комбинационным уровнем (11^0_0), а также между основным симметричным состоянием (10^0_0) и первым обертоном деформационного колебания (020), можно свести систему колебательных уровней молекулы CO_2 к трехуровневой модели, представленной на рисунке.

Здесь уровень 0 соответствует невозбужденному колебательному состоянию молекулы CO_2 , уровень 1 — состояниям (010), (020), (100), (030), (110); уровень

