

Сравнение силовых постоянных в точных естественных координатах  
для молекулы HCN (в ед.  $10^5$  дн/см,  $10^{13}$  дн/см<sup>2</sup>,  $10^{21}$  дн/см<sup>3</sup>)

$\bar{i}, ijk,$ $ijkl$	[ <sup>1</sup> ]	[ <sup>8</sup> ]	Данная работа	
			естественные координаты	нормальные * координаты
11	18.77	18.71	18.723	2129.642
12	-0.21	-0.21	-0.205	0
22	6.23	6.24	6.241	3439.898
33	0.21	0.21	0.211	727.147
111	-115.36	-125.08	-125.954	-101.775
112	-2.67	0.09	10.000	55.350
122	-0.64	-0.99	-12.701	-330.033
222	-36.51	-33.76	-25.935	-174.015
133	-0.44	-0.53	1.046	167.527
233	-0.22	-0.09	-1.651	298.694
1111	420.39	650.16	679.425	5.169
1112	28.29	4.38	-128.469	-7.725
1122	4.69	4.28	48.610	42.558
1222	6.32	8.10	73.570	22.708
2222	210.85	153.12	52.409	4.284
1133	-0.61	-0.03	-18.252	-37.947
1233	0.32	0.22	6.300	-46.262
2233	0.65	-0.35	4.711	-110.168
3333	0.05	0.02	2.366	20.178

Примечание. \* В обратных сантиметрах.

ляется выбранным приближением, точностью входных данных и т. п. (см. 1—4). Тем не менее мы вычислили с нашим полем для проверки его надежности поправку на центробежное растяжение к постоянной  $l$ -удвоения по уточненной формуле [5]. Вычисленное значение  $q'_r = -9.07 \cdot 10^{-8}$  см<sup>-1</sup> хорошо согласуется с экспериментальным  $-9.24 \cdot 10^{-8}$  см<sup>-1</sup>, полученным как среднее для 7 уровней по данным [6]. Вычисленное в [7] с силовыми постоянными из [8] значение  $q'_r = -7.96 \cdot 10^{-8}$  см<sup>-1</sup>.

#### Литература

- [1] Susuki I., Pariseau M. A., Overend J. — J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 3561.
- [2] Nielsen H. H. — Rev. Mod. Phys., 1951, v. 23, p. 90; Handbuch der Physik/Ed. by S. Flügge. 1958, v. 38; Amat G., Nielsen H. H., Tarrao G. Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules. N. Y., 1971.
- [3] Ноу А. Р., Миллс И. М., Стрей Г. — Mol. Phys., 1972, v. 24, p. 1265.
- [4] Гостеминская Т. В., Морозов В. П. — Опт. и спектр., 1979, т. 47, в. 5, с. 813.
- [5] Watson J. K. G. — J. Mol. Spectr., 1983, v. 101, p. 83.
- [6] Maki A. G. — J. Mol. Spectr., 1975, v. 58, p. 308.
- [7] Nakagawa T., Morino Y. — J. Mol. Spectr., 1969, v. 31, p. 208.
- [8] Nakagawa T., Morino Y. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 2212.

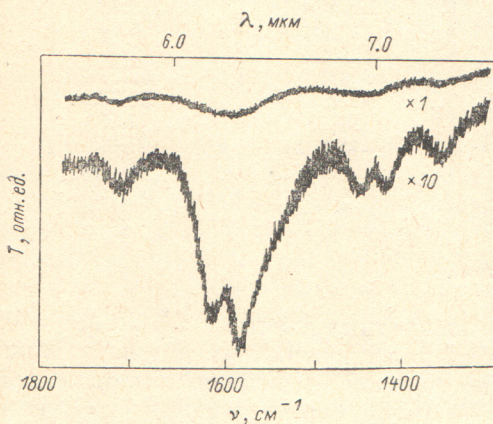
Поступило в Редакцию 21 сентября 1983 г.

## ПРОЯВЛЕНИЕ ДИНАМИКИ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ УГЛЕРОДА В ИК СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО ГРАФИТА

Бехтерев А. Н.

Графит является типичным примером слоистого кристалла и относится к точечной группе симметрии  $D_{6h}^4$ . В модельных расчетах фононного спектра идеального и реального графитов актуальным является вопрос о соответствии теоре-

тических выводов наблюдаемым на опыте колебательным модам, активным в спектрах поглощения, комбинационного рассеяния (КР) и внешнего отражения (ВО). Согласно теоретико-групповым представлениям, в ИК спектре поглощения первого порядка идеального графита должны проявляться колебательные моды, обусловленные внутри- и межплоскостными перестановками атомов углерода в кристаллической решетке [1]. Экспериментально наиболее изучены спектры КР и ВО графитов [1-4]. Положение, интенсивность, полуширина полос фонового поглощения находятся в прямой зависимости от степени совершенства кристаллической структуры образцов [1, 4]. Анализ спектров ВО с использованием уравнений Френеля [5, 6] и соотношений Крамерса—Кронига [3, 5] позволяет рассчитать спектральную зависимость действительной и мнимой части показателя преломления изучаемых графитов. Данная задача решается количественно точно, если удастся методически учесть влияние неплоскостности и несплошности поверхности образцов на точность фотометрических измерений. Одно из возможных решений проблемы при исследовании поверхности твердых тел *in situ* предложено в [7], в том числе для графитов — в [5], с применением специальной технологии приготовления элементов нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). При исследовании спектров ВО и НПВО в различных углах падения излу-



чения в различных углах падения излу-

Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента пропускания образца графита ОСЧ-7-4 в области проявления колебательной моды  $E_{1u}$ .

ния на поверхность образцов появляется возможность расчета оптических постоянных и определения колебательных мод фонового спектра объема и приповерхностной области графита [5, 8].

На практике во многих случаях возникает проблема точного определения положения, полуширины, относительной интенсивности полос поглощения оптической ветви фонового спектра графита и содержащихся в нем примесей [8-10]. Наиболее простым способом прямого экспериментального наблюдения спектра поглощения дисперсных поглощающих материалов служит метод прессования в матрице галогенида щелочного металла [11]. Однако названный метод практически не применим к графитам, обладающим существенно большими значениями показателя преломления, чем вещество матрицы [6, 9]. Этим, очевидно, можно объяснить тот факт, что метод прессования в его традиционной форме практически не применялся к графитам [12]. С разработкой новых высокопреломляющих оптических материалов, прозрачных в широкой области спектра  $3500-600 \text{ см}^{-1}$  [13], появилась возможность применения метода взвесей в прозрачной матрице для прямого экспериментального регистрирования спектров поглощения дисперсного графита. Решение данной задачи и явилось целью работы.

Образцом для исследования служил мелкодисперсный порошок графита ОСЧ-7-4, который, согласно литературным данным [14], обладает минимальным количеством примесей — около  $1 \cdot 10^{-6}$  мас%. Рентгеноструктурные исследования показывают наличие трехмерной упорядоченности даже у самой мелкой фракции образцов. Среднестатистические размеры кристаллитов вдоль осей  $a$  и  $c$  решетки графита в поликристаллическом образце соответственно равны  $L_a=680 \text{ \AA}$ ,  $L_c=320 \text{ \AA}$  [15]. Именно эта фракция, размеры зерен которой составили менее  $50 \text{ мкм}$ , и была выбрана для исследования. Подготовка образцов и регистрация спектров проводились по методу [16]. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре «Перкин Элмер-283» в естественном свете. Положение регистрируемых максимумов воспроизводилось с точностью

$\pm 2.5 \text{ см}^{-1}$ . Контролируя размер, концентрацию, массу частиц, можно добиться воспроизводимости спектров по интенсивности.

На рис. 1 приведены типичные спектры поглощения образца в области спектра  $1800\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ . Именно в этой области, согласно литературным данным, ожидалось наблюдение максимума поглощения, соответствующего колебательной моде  $E_{1u}$ , наиболее интенсивной в спектре графита [10, 17]. При записи спектра использовалась электрическая десятикратная растяжка шкалы пропускания. В спектре можно явно выделить полосы избирательного поглощения в областях  $1720, 1615, 1585, 1460, 1410$  и  $1350 \text{ см}^{-1}$ . Практически все зарегистрированные максимумы отмечались ранее в спектрах КР и ВО поликристаллических графитов [1-5, 9]. Интенсивный максимум поглощения на  $1585 \text{ см}^{-1}$  можно отнести, согласно литературным данным [1, 9, 17], к проявлению внутри-

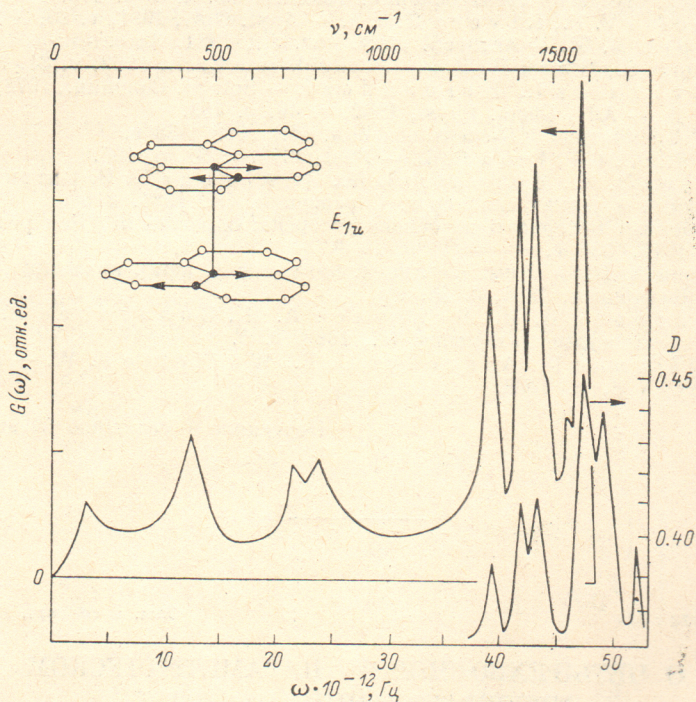


Рис. 2. Частотное распределение оптической плотности  $D(\omega)$  образца графита ОСЧ-7-4 и функции плотности фоновых состояний графита  $G(\omega)$  [17].

плоскостных колебаний атомов углерода в решетке графита симметрии  $E_{1u}$ . В поликристаллических графитах названная полоса проявляется как дублет с максимумами в областях  $1620$  и  $1590 \text{ см}^{-1}$  [1, 2]. Оба максимума зарегистрированы в спектре поглощения исследуемого образца. На рис. 2 проведено сопоставление спектрального распределения оптической плотности  $D = -\lg T$  образца ОСЧ-7-4 с функцией плотности фоновых состояний  $G(\omega)$ , согласно одной из последних работ по динамике кристаллической решетки графита [17]. На графике отчетливо проявляются точки в областях  $1580, 1440, 1400, 1340, 800, 750, 460$  и  $130 \text{ см}^{-1}$ , которым соответствуют локальные максимумы функции  $G(\omega)$ . Сопоставляя положение, относительные интенсивности максимумов в спектре оптической плотности графита ОСЧ-7-4 с особенностями в графике функции  $G(\omega)$ , можно прийти к выводу об их хорошем соответствии. Слабовыраженный максимум при  $1720 \text{ см}^{-1}$ , согласно [8, 12], можно отнести к поглощению карбонильных групп, хемисорбированных на поверхности графитовых частиц.

Прямое экспериментальное наблюдение колебательных мод в спектре поглощения графитов позволит существенно уменьшить фотометрические и расчетные погрешности определения положения, относительной интенсивности, полуширины полос поглощения, соответствующих фоновому спектру графита, пре-

доставит возможность проводить идентификацию и определять содержание примесей в образце.

В заключение автор выражает глубокую признательность Золотареву В. М. за создание условий для проведения экспериментов, постоянный интерес к работе и методическую помощь.

#### Литература

- [1] Nemanich R., Solin S. A. — Phys. Rev. B, 1979, v. 20, N 2, p. 392.
- [2] Vidano R., Fischbach D. B. — J. Am. Ceram. Soc., 1978, v. 61, N 12, p. 13.
- [3] Philipp H. R. — Phys. Rev. B, 1977, v. 16, N 6, p. 2896.
- [4] Elman B. S., Shayeagan M., Dresselhaus M. S. e. a. — Phys. Rev. B, 1982, v. 25, p. 4142.
- [5] Бехтерев А. Н., Золотарев В. М., Яковлев В. Б. — В кн.: Тез. докл. XIX Всесоюз. съезда по спектроскопии. Томск, 1983, ч. 4, с. 379.
- [6] Tomasselli V. P., Rivera R. e. a. — Appl. Opt., 1981, v. 20, N 22, p. 3961.
- [7] Золотарев В. М. — Автореф. докт. дис. Л., 1981. 32 с.
- [8] Mattson J. S., Mark H. B. — J. Colloid. Interf. Sci., 1969, v. 31, N 1, p. 131.
- [9] Tsu R., Gonzalez J., Hernandez I. — Sol. St. Commun., 1978, v. 27, p. 507.
- [10] Solin S. A. — Adv. Chem. Phys., 1982, v. 49, p. 455.
- [11] Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М., 1982. 328 с.
- [12] Friedel R. A., Carlson G. L. — Fuel, 1972, v. 51, p. 194.
- [13] Золотарев В. М., Морозов В. Н., Смирнова Е. В. Оптические постоянные природных и технических сред: Справочник. Л., 1984. 216 с.
- [14] Конструкционные материалы на основе углерода: Справочник / Под ред. В. П. Соседова. М., 1975. 336 с.
- [15] Бехтерев А. Н. — В кн.: Тез. докл. науч.-практ. конф. по физике и химии твердого тела. Челябинск, 1981, с. 28.
- [16] Александрова И. И., Вангонен А. И., Золотарев В. М. — В кн.: Алмазы и сверхтвердые материалы. М., 1983, с. 5.
- [17] De Rouffignac E., Aldredge G. P., We Wette F. W. — Phys. Rev. B, 1981, v. 23, N 8, p. 4208.

Поступило в Редакцию 24 апреля 1985 г.

УДК 535.2+621.373 : 535

Опт. и спектр., т. 60, в. 3, 1986

### О ЧЕТЫРЕХВОЛНОВОМ ПАРАМЕТРИЧЕСКОМ ПРЕОБРАЗОВАНИИ ЧАСТОТЫ В УСЛОВИЯХ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СИГНАЛА И НАКАЧКИ

Корниенко Н. Е., Корниенко М. Ф., Науменко А. П., Федорченко А. М.

Для визуализации ИК сигналов и изображений с успехом используется четырехфотонная генерация суммарных и разностных частот (ГСЧ и ГРЧ)  $\omega_4 = 2\omega_1 \pm \omega_2$  ( $\omega_1$  и  $\omega_2$  — частоты накачки и сигнала) в газообразных средах при двухфотонном резонансе (ДФР)  $2\omega_1 = \omega_{21}$  ( $\omega_{21}$  — частота дипольного запрещенного перехода между состояниями 2 и 1) [1-6]. ДФР может выполняться и для бигармонической накачки  $\omega_{1,3}$  ( $\omega_1 + \omega_3 = \omega_{21}$ ,  $\omega_4 = \omega_1 + \omega_3 \pm \omega_2$ ) [7, 9]. Двухчастотная накачка позволяет, в частности, выполнить условия фазового синхронизма (ФС) без использования согласующей добавки [7]. Однако высокоэффективное преобразование частоты в условиях ДФР для вырожденной или невырожденной по частоте накачки при реальных длинах и концентрациях нелинейной среды и умеренных интенсивностях накачек можно получить только при близости частоты ИК сигнала  $\omega_2$  и генерируемого излучения  $\omega_4$  к разрешенным однофотонным резонансам [1, 2, 5, 8, 9], что сильно сужает частотный диапазон преобразуемых сигналов. Эту трудность удается преодолеть в случае использования ДФР для суммы частот накачки и сигнала ( $\omega_1 + \omega_2 = \omega_{21}$ ). При этом частота другой накачки выбирается из условий квазирезонанса с разрешенным однофотонным переходом из состояния 2. Частоту преобразуемого