

Оптические постоянные	KMnF ₃	KCoF ₃	Оптические постоянные	KMnF ₃	KCoF ₃
ω_{T_1} , см ⁻¹	117	142	$\Delta\epsilon_1$	4.12	1.39
ω_{L_1} , см ⁻¹	144	156	$\Delta\epsilon_2$	2.53	2.45
ω_{T_2} , см ⁻¹	195	228	$\Delta\epsilon_3$	0.84	0.54
ω_{L_2} , см ⁻¹	270	300	ϵ_∞	2.07	2.25
ω_{T_3} , см ⁻¹	412	450	e_1^*/e	1.14	0.75
ω_{L_3} , см ⁻¹	500	533	e_2^*/e	0.84	0.92
ϵ_0	9.49	6.66	e_3^*/e	1.02	0.86

зующим ионность связи, является эффективный динамический заряд ионов, определяемый по формуле Сигетти

$$e_i^*/e = \frac{3\omega_{T0}}{(\epsilon_\infty + 2)e} \left(\frac{\Delta\epsilon M}{4\pi N_0} \right)^{1/2},$$

где M — приведенная масса ионов, N_0 — число пар ионов в единице объема.

В кристаллах со сложной структурой может существовать несколько предельных оптических колебаний и в этом случае необходимо вводить эффективный динамический заряд для каждого оптического колебания. Тогда в формуле Сигетти необходимо использовать $\Delta\epsilon_i$, соответствующее этому колебанию. Известно, что

$$\Delta\epsilon = \sum_i \Delta\epsilon_i,$$

где

$$\Delta\epsilon_i = \frac{S_i}{\omega_i^2},$$

а S_i — сила перехода — определяется из уравнения [6]

$$S_i = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \epsilon'' \nu d\nu.$$

Определив силу перехода для каждого колебания, можно найти $\Delta\epsilon_i$, а затем эффективный динамический заряд, соответствующий этому колебанию. Как видно из таблицы, значения эффективных динамических зарядов для кристаллов KMnF₃ и KCoF₃ близки к единице. Следовательно, можно говорить об ионном характере связей в этих кристаллах.

Литература

- [1] I. Nakagawa, A. Tsuchida, T. Shimanouchi. J. Chem. Phys., 47, 982, 1967.
- [2] C. H. Perry, E. F. Young. J. Appl. Phys., 38, 4616, 1967.
- [3] А. И. Стеханов, А. А. Карамян. Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1104, 1967.
- [4] H. P. Baltés, M. Tosi, F. K. Kneubühl. J. Phys. Chem. Solids, 31, 321, 1970.
- [5] А. И. Стеханов, К. Л. Менч. Вакуумный длинноволновый инфракрасный спектрометр. Проспект ВДНХ, 1959.
- [6] G. Andermann, D. A. Dows. J. Phys. Chem. Solids, 28, 1307, 1967.
- [7] А. А. Карамян. Опт. и спектр., 30, 578, 1971.
- [8] А. И. Стеханов, А. А. Карамян, Н. И. Астафьев. ФТТ, 7, 157, 1965.

Поступило в Редакцию 20 июля 1971 г.

УДК 539.194.01

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

А. М. Губанов и Е. К. Ероценков

При определении колебательной и вращательной температур спектральными методами экспериментаторы часто сталкиваются с задачей учета переналоженных электронно-колебательных полос. С этой целью используются различные методически необоснованные способы графической экстраполяции наблюдаемой интенсивности в «хвостах» электронно-колебательных полос молекул [1, 2].

Произвол такой операции, по-видимому, не очень сильно сказывается на измерении колебательной полосы, а $\gamma(x, T_j)$ по «площадям» полос, однако при нахождении вращательной температуры T_j влияние переналожений может быть существенно.

Предлагается способ определения T_j с учетом переналожений полос и постоянного фона по наблюдаемой интенсивности электронно-колебательных полос молекул с неразрешенной вращательной структурой без использования какой-либо графической экстраполяции наблюдаемой интенсивности в «хвостах» полос. Наблюдаемую интенсивность электронно-колебательной полосы можно представить в общем виде [3, 4].

$$I(x) = K\gamma(x, T_j), \quad (1)$$

где $K \sim |\text{Re}|^2 q_v^2 N_v B_v \nu^4$ — практически постоянная величина для электронно-колебательной полосы, а $\gamma(x, T_j)$ [3, 4] некоторая функция, зависящая от координаты x на бумаге или фотопластинке и вращательной температуры. В случае переналожения двух полос — «основной» (1), по которой производится измерение, и «соседней» (2)

$$\left. \begin{aligned} I_1(x^{(1)}) &= K_1\gamma_1(x^{(1)}, T_j) + K_2\gamma_2(\tilde{x}, T_j), \\ I_2(x^{(2)}) &= K_2\gamma_2(x^{(2)}, T_j), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где $\tilde{x} = x^{(1)} + \Delta x_{12}$, Δx_{12} — расстояния между началами полос, $x^{(1)}$ и $x^{(2)}$ — координата x , отсчитываемая от начала соответствующей полосы. Переходя к относительным интенсивностям,

$$\left. \begin{aligned} I_1(x^{(1)}) &= K\gamma_1(x^{(1)}, T_j) + \gamma_2(\tilde{x}, T_j), \\ I_2(x^{(2)}) &= \gamma_2(x^{(2)}, T_j), \end{aligned} \right\} \quad (2')$$

где $K = K_1/K_2$, $K_2 = 1$.

Для нахождения T_j из системы (2') можно воспользоваться методом последовательных приближений. Прибегая к разностной схеме, разобьем координату $x^{(1)}$ «основной» полосы на N точек, а «соседней» $x^{(2)}$ — на M . В нулевом приближении по K $\gamma_2(\tilde{x}, T_j)$ полагается равной нулю, т. е. переналожение не учитывается, и определяется T_j^0 методом [3, 4].

Используя известные из эксперимента отношения наблюдаемых интенсивностей в точках разбиения $I_1(x_n^{(1)})/I_2(x_m^{(2)}) = A_{nm}$, можно найти

$$K_{nm}^{(1)} = \frac{A_{nm}\gamma_2(x_m^{(2)}, T_j^{(0)}) - \gamma_2(\tilde{x}_n, T_j^{(0)})}{\gamma_1(x_n^{(1)}, T_j^{(0)})} \quad (3)$$

и среднее значение $K(1) = \sum_n \sum_m \frac{K_{nm}^{(1)}}{NM}$. В $(i+1)$ -м приближении вращательная температура T_j и K определяются из выражений

$$K_{nm}^{(i+1)} = \frac{A_{nm}\gamma_2(x_m^{(2)}, T_j^{(i)}) - \gamma_2(\tilde{x}_n, T_j^{(i)})}{\gamma_1(x_n^{(1)}, T_j^{(i)})}, \quad K^{(i+1)} = \frac{1}{NM} \sum_n \sum_m K_{nm}^{(i+1)}, \quad (4)$$

$$\gamma_1(x_n^{(1)}, T_j^{(i+1)}) = \frac{1}{K^{(i+1)}} [I_1(x_n^{(1)}) - \gamma_2(\tilde{x}_n, T_j^{(i)})]. \quad (5)$$

Предлагаемый способ использовался нами для нахождения температуры газа в вихревом ВЧ разряде в аргоне, содержащем малую примесь молекулярного азота (~0.01%), при давлениях $P=0.05-0.1$ тор по экспериментальным данным [5]. «Основная» электронно-колебательная полоса — переход $1-4$ 2^+ системы $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$, $\lambda_{канта} = 3998$ Å. Расчеты проводились на ЭВМ БЭСМ-4. N и M равнялись 16 и 3 соответственно. Для нахождения T_j и K с расчетной точностью ~1% было достаточно 3 приближений. Так, например, при $P=0.1$ 0.05 тор расчетные температуры составляли 1100 и 1250° К, а значения K равнялись 1.1 и 1.2 соответственно.

Необходимо отметить, что при неучете переналожения вращательная температура T_j в рассматриваемых условиях оказывается завышенной на 30—40%.

Дополнительная информация при расчете T_j данным способом — оценочное значение колебательной температуры, полученное из рассчитанного значения K , так как

$$K = \frac{N_{v1}}{N_{v2}} \cdot \frac{|\text{Re}|^2 q_1 B_{v1} \nu_1^4}{|\text{Re}|^2 q_2 B_{v2} \nu_2^4}.$$

Предлагаемый способ позволяет определить вращательную температуру T_j и при наличии некоторого постоянного фона f вдоль полосы. В этом общем случае система уравнений (2') будет иметь вид

$$\left. \begin{aligned} I_1(x_n^{(1)}) &= K\gamma_1(x_n^{(1)}, T_j) + \gamma_2(\tilde{x}_n, T_j) + f, \\ I_2(x_m^{(2)}) &= \gamma_2(x_m^{(2)}, T_j) + f, \\ I_2(x_p^{(2)}) &= \gamma_2(x_p^{(2)}, T_j) + f, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots, N; m = 1, 2, \dots, M; p = 1, 2, \dots, P.$$

Здесь P — дополнительное число точек, независимого от M — разбиения «соседней» полосы (2), необходимое для решения системы (6). Решение системы (6) можно проводить аналогичным способом, т. е. вводя дополнительно A_{np} , кроме A_{nm} , и получая выражения, подобные (4) и (5), и найти T_j , K и f в любых приближениях.

Литература

- [1] P. N. Stanton, R. M. St. John. J. Opt. Soc. Am., 59, 252, 1969.
 [2] А. Н. Варгин, Л. М. Пасынкова, Е. С. Трехов. Сб. «Физика газоразрядной плазмы», вып. 2, стр. 87. Атомиздат, М., 1969.
 [3] А. М. Губанов. Ж. прикл. спектр., 12, 794, 1970.
 [4] А. М. Губанов. Опт. и спектр., 30, 244, 1971.
 [5] Е. К. Ерощенков, О. А. Малкин. Тр. IV Всес. конф. по физике и генераторам низкотемпературной плазмы, Алма-Ата, стр. 29, 1970.

Поступило в Редакцию 20 июля 1971 г.

УДК 535.375.5

О РЕЗОНАНСНЫХ СПЕКТРАХ СПОНТАННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ (СКР) НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

М. Я. Центер, Я. С. Бобович и Н. М. Беляевская

Растворы полиметиновых красителей в последние годы широко используются как рабочие среды, генерирующие мощное излучение [1]. Поэтому получение новых сведений об их колебательных спектрах, в частности о спектрах СКР, может представлять определенный интерес. С другой стороны, в работах [2-6] были обнаружены дискретные спектры таких красителей при возбуждении гигантским импульсом рубинового генератора. Они были отнесены к резонансному вынужденному комбинационному рассеянию (РВКР) возбужденными молекулами. Проверить правильность такой интерпретации можно путем сопоставления полученных в цитированных выше работах дискретных спектров со спектрами СКР. В настоящей заметке излагаются первые результаты проведенных исследований в данном направлении.

Спектры СКР псевдоизоцианина и неоцианина

Псевдоизоцианин				Неоцианин		
настоящая работа		Мейер и Дорр [7]		настоящая работа		
частота линий, см ⁻¹	интенсивность в условной шкале	частота линий, см ⁻¹	интенсивность в условной шкале	частота линий, см ⁻¹	интенсивность в условной шкале	
206	}	—	—	516	}	
221		сл.	—	529		сл.
271	}	—	—	586	оч. сл.	
421		сл.	—	602	оч. сл.	
464		оч. сл.	—	650	оч. сл.	
491		сл.	—	691	оч. сл.	
528		сл.	—	706	оч. сл.	
544		сл.	—	726	оч. сл.	
573		оч. сл.	—	781	оч. сл.	
604		сл.	—	806	сл.	
650		сл.	—	1116	сл.	
670		сл.	—	1156	сл.	
706		сл.	—	1201	сл.	
731		сл.	—	1232	сл.	
786		сл.	—	1281	сл.	
845		сл.	—	1346	сл.	
890		сл.	876	—	—	—
1128	сл.	—	—	1381	сл.	
1171	сл.	1140	—	1542	оч. сл.	
1221	сл.	1176	—	—	—	
1237	сл.	1235	7.46	1610	оч. сл.	
1350	}	—	—	—	—	
1365		инт.	1365	}	46.1	—
1386		инт.	1395		—	—
1513		сл.	1519	7.1	—	—
1607		сл.	—	—	—	—
1628	сл.	1632	10.7	—	—	

Примечание. Сокращение в условной шкале интенсивности линий: инт. — интенсивная, сл. — средняя, сл. — слабая, оч. сл. — очень слабая.