

## Литература

- [1] А. Н. Теренин, В. В. Рыльков, В. Е. Холмогоров. *Photochemistry and Photobiology*, **5**, 543, 1966; В. В. Рыльков, В. Е. Холмогоров, А. Н. Теренин. *ДАН СССР*, **165**, 365, 1965.
- [2] М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, Ю. Б. Шекк. *Spectrochim. Acta*, **A27**, 329, 1971.
- [3] М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, В. А. Смирнов. *ДАН СССР*, **185**, 13, 626, 1969.
- [4] G. Porter, M. W. Windsor. *Proc. Roy. Soc., A-245*, 238, 1958.
- [5] D. P. Graig, I. G. Ross, J. Chem. Soc., 1589, 1954.
- [6] В. Henry, M. Kasha. *J. Chem. Phys.*, **47**, 3318, 1967.
- [7] Т. Н. Болотникова, Т. М. Наумова, Ю. Ф. Тимофеева. *Опт. и спектр.*, **32**, в. 6, 1972.

Поступило в Редакцию 9 июля 1971 г.

УДК 535.32+535.34 : 548.0

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР И ДИСПЕРСИЯ ОПТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ $KMnF_3$ И $KCoF_3$

А. А. Карамн

В последнее время появился ряд работ [1-4] по изучению колебательного спектра кристаллов со структурой перовскита типа  $ABF_3$  (где А — щелочной металл, В=Mg, Zn, Mn, Co, Ni).

В настоящей работе исследовались инфракрасные спектры отражения кристаллов  $KMnF_3$  и  $KCoF_3$  в широком диапазоне длин волн (от 2 до 300 мкм). В области  $2 \div 25$  мкм измерения проводились на инфракрасном спектрометре ИКС-12 с приставкой для отражения ИПО-12. В далекой инфракрасной области спектра использовался длинноволновый вакуумный спектрометр [5]. Угол падения света на кристалл составлял  $\sim 10^\circ$ . Количество рассеянного света не превышало  $1 \div 2\%$ .

Из данных по отражению при помощи анализа Крамерса—Кронига были вычислены частоты предельных оптических колебаний  $\omega_{TO}$  и  $\omega_{LO}$ , а также дисперсия

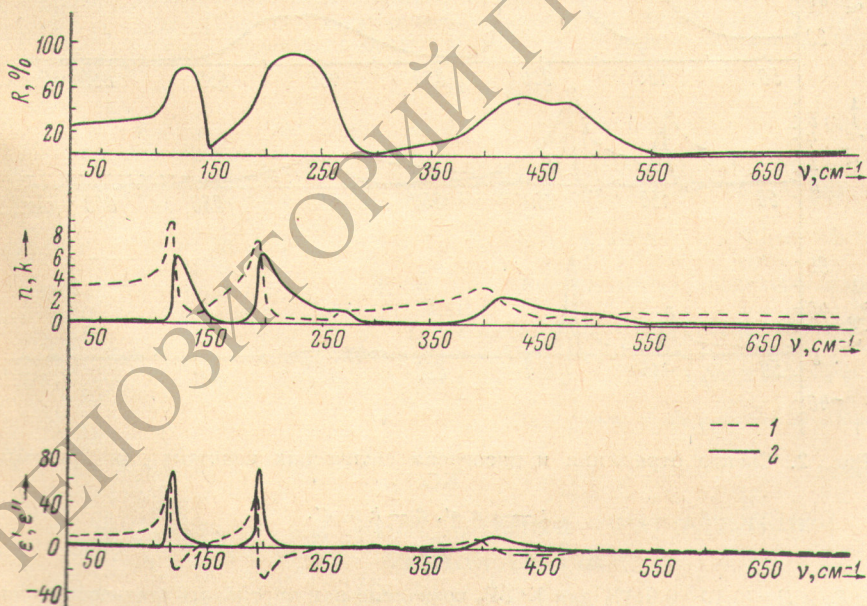


Рис. 1. Спектр отражения и дисперсия оптических констант для кристалла  $KMnF_3$ .

1 —  $n$  и  $\epsilon'$ , 2 —  $k$  и  $\epsilon''$ .

действительной и мнимой частей показателя преломления ( $n$ ,  $k$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ). Все вычисления выполнялись на ЭВМ. В анализе Крамерса—Кронига фазовый угол  $\theta$  для отражения определялся из уравнения [6]

$$\theta(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln[r(\omega') - r(\omega)]}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'$$

где  $r = \sqrt{R}$ ,  $\omega$  — частота,  $R$  — коэффициент отражения.

После вычисления  $\theta(\omega)$  оптические константы определялись из соотношений

$$n = \frac{1 - r^2}{1 + r^2 - 2r \cos \theta}, \quad k = \frac{2r \sin \theta}{1 + r^2 - 2r \cos \theta},$$

$$\varepsilon' = n^2 - k^2, \quad \varepsilon'' = 2nk.$$

Полученные спектры отражения, а также вычисленные оптические константы в широком спектральном диапазоне для кристаллов  $\text{KMnF}_3$  и  $\text{KCoF}_3$  представлены соответственно на рис. 1 и 2. Спектр отражения монокристаллов  $\text{KMnF}_3$  и  $\text{KCoF}_3$  состоит из трех интенсивных полос, положение и интенсивность которых хорошо коррелируют со спектром поглощения [7].

Исследованные нами кристаллы  $\text{KMnF}_3$  и  $\text{KCoF}_3$  принадлежат к пространственной группе симметрии  $O_h$  и имеют одну молекулу в ячейке. Согласно теоретико-групповому анализу [8], в инфракрасном спектре таких кристаллов должны быть активны 3 трижды вырожденные колебания типа  $F_{1u}$ . Этот вывод хорошо подтверждается результатами эксперимента.

Анализируя кривые  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$ , можно найти значения предельных оптических частот  $\omega_{T0}$  и  $\omega_{L0}$  для каждого из исследованных кристаллов. Величины оптической  $\varepsilon_{\infty}$  и статической  $\varepsilon_0$  диэлектрических постоянных определялись непосредственно из спектров отражения. Экстраполируя коэффициент отражения  $R$  к  $\lambda=0$  (где  $\lambda$  — длина волны), мы получили  $R = (0.033 \pm 0.001)\%$  для  $\text{KMnF}_3$  и  $R = (0.040 \pm 0.001)\%$  для  $\text{KCoF}_3$ , а затем по формуле

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

полагая  $k=0$ , вычислили высокочастотную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_{\infty} = n^2$ . Получили значения  $\varepsilon_{\infty} = 2.07$  для  $\text{KMnF}_3$  и  $\varepsilon_{\infty} = 2.25$  для  $\text{KCoF}_3$ . В далекой инфракрасной области спектра постоянство коэффициента отражения  $R = (0.26 \pm 0.01)\%$  для

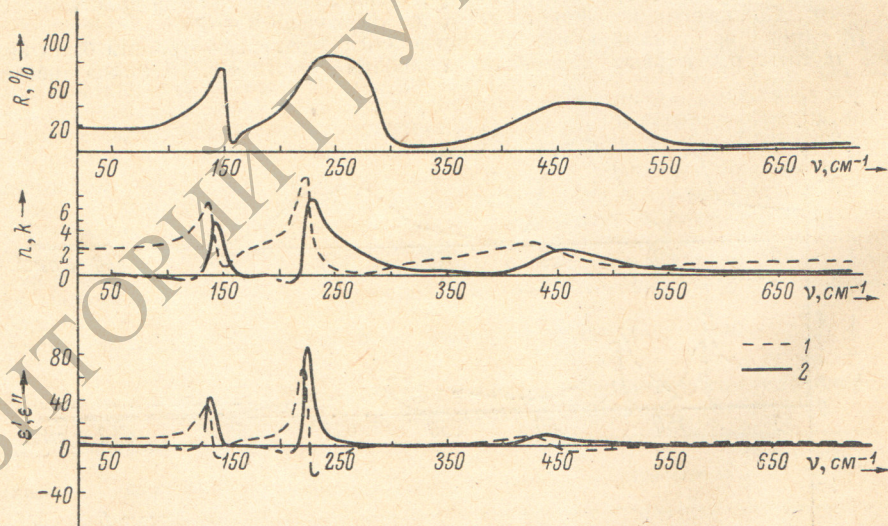


Рис. 2. Спектр отражения и дисперсия оптических констант для кристалла  $\text{KCoF}_3$ .

1 —  $n$  и  $\varepsilon'$ , 2 —  $k$  и  $\varepsilon''$ .

$\text{KMnF}_3$  и  $R = (0.19 \pm 0.01)\%$  для  $\text{KCoF}_3$  позволило нам определить статическую диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_0 = 9.49$  для  $\text{KMnF}_3$  и  $\varepsilon_0 = 6.66$  для  $\text{KCoF}_3$  соответственно. Все измеренные и вычисленные величины для исследованных кристаллов приведены в таблице.

Из полученных оптических констант можно оценить степень ионности химических связей в кристаллах  $\text{KMnF}_3$  и  $\text{KCoF}_3$ . Качественная оценка может быть сделана из разности  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$ , которая характеризует вклад поляризации ионов в диэлектрическую проницаемость. Эта разность, как известно, имеет большее значение для ионных кристаллов и меньшее — для ковалентных. Количественным критерием, характери-

Оптические постоянные	KMnF <sub>3</sub>	KCoF <sub>3</sub>	Оптические постоянные	KMnF <sub>3</sub>	KCoF <sub>3</sub>
$\omega_{T_1}$ , см <sup>-1</sup>	117	142	$\Delta\varepsilon_1$	4.12	1.39
$\omega_{L_1}$ , см <sup>-1</sup>	144	156	$\Delta\varepsilon_2$	2.53	2.45
$\omega_{T_2}$ , см <sup>-1</sup>	195	228	$\Delta\varepsilon_3$	0.84	0.54
$\omega_{L_2}$ , см <sup>-1</sup>	270	300	$\varepsilon_\infty$	2.07	2.25
$\omega_{T_3}$ , см <sup>-1</sup>	412	450	$e_1^*/e$	1.14	0.75
$\omega_{L_3}$ , см <sup>-1</sup>	500	533	$e_2^*/e$	0.84	0.92
$\varepsilon_0$	9.49	6.66	$e_3^*/e$	1.02	0.86

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

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

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  $\Delta\varepsilon_i$ , соответствующее этому колебанию. Известно, что

$$\Delta\varepsilon = \sum_i \Delta\varepsilon_i,$$

где

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

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

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

Определив силу перехода для каждого колебания, можно найти  $\Delta\varepsilon_i$ , а затем эффективный динамический заряд, соответствующий этому колебанию. Как видно из таблицы, значения эффективных динамических зарядов для кристаллов KMnF<sub>3</sub> и KCoF<sub>3</sub> 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. Ерощенко

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].