

Это выражение без члена с  $k_{331}$  строго применимо для линейной симметричной трехатомной молекулы. Дипольные переходы между компонентами  $l$ -удвоения в молекулах, имеющих центр симметрии, запрещены. Формула (4) справедлива при отсутствии резонанса Ферми.

Интенсивность переходов между компонентами  $l$ -удвоения определяется квадратом матричного элемента дипольного момента

$$|\langle J, +|\hat{\mu}|J, -\rangle|^2 = \mu^2 l^2 / J(J+1), \quad (7)$$

где  $\mu$  — дипольный момент молекулы. Разложив  $\mu$  в ряд по нормальным координатам, ограничившись первыми двумя членами и учитывая центробежное искажение первого порядка, методом контактных преобразований получаем

$$\begin{aligned} |\langle J, +|\hat{\mu}^{(1)}|J, -\rangle|^2 &= |\langle J, +|\hat{\mu} + i[S_1, \hat{\mu}]|J, -\rangle|^2 = \\ &= \mu_e^2 \left\{ 1 + \left[ (4B^2/\mu_e) \sum_n (\partial\mu/\partial q_n)_e \frac{a_n}{\omega_n^{3/2}} \right] [J(J+1) - l^2] \right\} l^2 / J(J+1). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь  $\mu_e$  — равновесный дипольный момент,  $(\partial\mu/\partial q_n)_e$  — производные дипольного момента по полносимметричным координатам, отнесенные к равновесной конфигурации ядер.

Таким образом, частоты переходов между компонентами  $l$ -удвоения могут быть использованы при расчете коэффициентов ангармоничности, а их интенсивности — при расчете электрооптических параметров линейных молекул.

### Литература

- [1] J. E. Wollarb. Rotational Spectra and Molecular Structure, Academic Press, 1967.
- [2] W. Gordy, R. L. Cook. Microwave Molecular Spectra, New York, 1970.
- [3] T. Nakagawa, Y. Morino. J. Mol. Spectr., 31, 208, 1969.
- [4] М. Р. Алиев, В. Т. Александян. Опт. и спектр., 24, 520 (а), 695 (б), 1968.
- [5] М. Р. Алиев. Автореф. канд. дисс., ИХФ, 1967.
- [6] М. Р. Алиев. Опт. и спектр., 26, 851, 1969.

Поступило в Редакцию 8 октября 1971 г.

## ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНОГО КВАРЦА В ОБЛАСТИ 1400—200 $\text{см}^{-1}$

С. И. Попова, Т. С. Толстых и В. Т. Воробьев

В последние годы для определения оптических характеристик сильнопоглощающих веществ успешно применяется метод Крамерса—Кронига. Он позволяет вычислить спектры  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$  по измеренному спектру отражения  $R(\nu)$  ( $\hat{n} = n - ik$ ).

Основные трудности при применении этого метода связаны с тем, что область измерений  $R(\nu)$  всегда ограничена, тогда как дисперсионные соотношения требуют интегрирования в полном частотном интервале. Кроме того, область минимума в спектре  $R(\nu)$  вносит большой вклад в значения фазы  $\theta(\nu_0)$  [1], а измерения  $R(\nu)$  в этой области имеют обычно большие погрешности. По этим причинам вычисления  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$  из спектров  $R(\nu)$  могут приводить к большим ошибкам, а иногда и к отрицательным значениям  $k(\nu)$  [2, 3].

В данной работе на примере определения спектров  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$  аморфного  $\text{SiO}_2$  в области 1400—900  $\text{см}^{-1}$  показано, что при соблюдении некоторых условий указанные трудности можно преодолеть и получить методом Крамерса—Кронига надежные результаты, хорошо согласующиеся с данными, полученными другими методами. Кроме того, в работе получены оптические постоянные аморфного  $\text{SiO}_2$  в менее изученной области спектра 900—200  $\text{см}^{-1}$ .

Спектры отражения исследовались на образцах  $\text{SiO}_2$  различных марок (КУ и КИ). Общее содержание примесей в них ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и окислов  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}$ ) не превышало  $7 \cdot 10^{-3}\%$ .

Измерения спектра  $R(\nu)$  проводились в области 4000—200  $\text{см}^{-1}$ . Этот интервал охватывает все наиболее интенсивные полосы поглощения аморфного  $\text{SiO}_2$  в инфракрасной области спектра. Интенсивные ультрафиолетовые полосы расположены достаточно далеко от рассматриваемого интервала. Так как при  $\nu \approx 4000 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu \approx 200 \text{ см}^{-1}$  значения показателя поглощения малы, то из данных по отражению можно определить значения  $n(\nu)$  на краях рассматриваемого интервала. Эти значения затем использовались для учета вклада в значение фазы  $\theta(\nu_0)$  от участков спектра  $R(\nu)$ , лежащих за пределами интервала измерений.

Измерения  $R(\nu)$  выполнены при угле падения  $\varphi=12^\circ$  для  $S$ -компоненты. Поляризатором служила подложка из хлористого серебра, напыленная золотом [4]. Для повышения точности измерений в качестве эталонов использовалось отражение от передней поверхности клиньев из следующих материалов:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $KRS-5$ , бескислородное стекло ИКС-25, Ge. Значения коэффициентов отражения эталонных поверхностей вычислялись по формулам Френеля на основе значений  $n(\nu)$ , взятых из монографии [5]. Они лежат в интервале 0.02—0.36, что позволяло для каждой области спектра подбирать эталонную поверхность, обеспечивающую наилучшую точность определения  $R(\nu)$ .

Измерения проводились на инфракрасном спектрофотометре Хитачи-225. При измерениях в области минимума спектров отражения рассеянный свет устранялся

Таблица 1

$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$k$	$n$	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$k$	$n$
1400	0.012	1.08	900	0.15	1.90
1350	0.023	0.95	880	0.19	1.84
1300	0.065	0.74	860	0.20	1.77
1280	0.17	0.62	840	0.24	1.71
1260	0.29	0.47	820	0.32	1.72
1250	0.42	0.40	800	0.37	1.82
1240	0.54	0.41	780	0.31	1.93
1220	0.72	0.45	760	0.20	1.92
1200	0.87	0.50	740	0.12	1.86
1190	0.93	0.52	720	0.08	1.77
1180	1.00	0.51	700	0.08	1.72
1160	1.18	0.47	680	0.08	1.67
1140	1.52	0.41	660	0.08	1.60
1130	1.77	0.41	640	0.10	1.54
1120	2.13	0.52	620	0.13	1.47
1100	2.82	1.50	600	0.14	1.41
1090	2.60	2.12	580	0.19	1.35
1080	2.33	2.40	560	0.24	1.30
1070	2.03	2.62	540	0.32	1.12
1060	1.77	2.83	520	0.42	0.99
1050	1.43	2.98	500	0.87	0.64
10.40	1.13	3.01	490	1.39	0.52
1020	0.61	2.87	480	2.16	0.98
1000	0.28	2.62	475	2.39	1.37
980	0.19	2.36	470	2.30	1.84
960	0.14	2.20	460	1.92	2.45
940	0.12	2.06	450	1.52	2.68
920	0.14	1.96	440	1.18	2.77
430	0.94	2.79	350	0.16	2.33
420	0.71	2.77	300	0.11	2.19
410	0.54	2.71	250	0.05	2.12
400	0.41	2.62	200	0.03	2.06

применением узкополосных фильтров. Собственное излучение образца устранялось предохранением образца от нагревания во время измерения (измерения в области минимума  $R(\nu)$  проводились по точкам).

Все эти меры обеспечили проведение измерений с относительной погрешностью определения  $R(\nu)$ , не превышающей 1% при измерении значений  $R(\nu)$  в интервале 0.005—0.8. Коэффициент отражения в исследуемой области спектра для образцов различных марок  $\text{SiO}_2$  совпадал в пределах ошибки фотометрической шкалы прибора (0.5%).

Значения оптических постоянных в интервале 1400—200  $\text{cm}^{-1}$ , вычисленные методом Крамерса—Кронига, представлены в табл. 1. В табл. 2 полученные максимальные значения  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$  сопоставлены с соответствующими значениями по данным различных авторов. Как видно из табл. 2, значения  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$ , по данным работ [3, 6-9], в области полосы поглощения при  $\nu \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  отличаются от величин, полученных в настоящей работе, как в меньшую, так и в большую сторону. Сравнение спектров в области 1400—900  $\text{cm}^{-1}$  показывает наилучшее согласие значений  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$ , рассчитанных нами с данными работы [6]. Однако в области максимума дисперсионной кривой величины  $n(\nu)$ , приведенные в работе [6], занижены, так как проведенный нами расчет спектра  $n(\nu)$  по спектру  $k(\nu)$ , взятому из работы [6], дал значение  $n_{\text{max}}=3.1$ .

Следует отметить значительные отклонения от данных работ [6-9] и настоящей работы результаты, приведенные автором [3], особенно в области 1400—1150

и 1000—900 см<sup>-1</sup>. Так, например, при  $\nu=1250$  см<sup>-1</sup> вместо  $k(\nu)=0.4-0.5$  [6-9] расчет, проведенный методом Крамерса—Кронига автором работы [3], дает  $k(\nu)=-0.5$ . В связи с этим значения оптических постоянных работы [3] и в области 900—300 см<sup>-1</sup>

Таблица 2

$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$k$	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$n$	Литература
1100	2.95	1040	2.79	[6]
1120	3.5	1060	3.4	[7]
1090	2.60	1055	2.88	[8]
1088	2.24	1075	2.71	[9]
1061	2.50	1030	3.30	[3]
1100	2.82	1040	3.01	*
800	0.2	790	1.77	[7]
810	0.5	770	2.	[3]
800	0.37	780	1.93	*
443	2.20	405	2.9	[3]
475	2.39	430	2.79	*

\* Данные настоящей работы.

представляются нам сомнительными. Появление отрицательных значений  $k(\nu)$  и большие погрешности в определении  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$  являются, вероятно, следствием завышенных значений  $R(\nu)$  в минимумах (при  $\nu=1370$  см<sup>-1</sup> вместо  $R=0.1\%$  получено  $R \approx 2\%$ ). Сравнение спектров  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$ , рассчитанных в настоящей работе в области 900—200 см<sup>-1</sup>, показывает существенные отклонения данных работы [3] как в положении максимумов (табл. 2), так и в значениях коэффициентов. В области 4000—2800 см<sup>-1</sup> полученные значения  $n(\nu)$  совпадают с данными, приведенными в монографии [5], а при  $\nu=200$  см<sup>-1</sup> с данными работ [10, 11] с точностью до 1%.

Таким образом, представленные значения показателей преломления и поглощения являются, по нашему мнению, достаточно надежными и могут быть рекомендованы при проведении расчетов в области атмосферной оптики.

В заключение выражаем глубокую благодарность В. М. Золотареву за внимание и интерес к работе.

#### Литература

- [1] В. Pirion, F. Calannes. *Optica Acta*, 15, 271, 1968; Wu Che-Kuang, G. Andermann. *J. Opt. Soc. Am.*, 58, 519, 1968.
- [2] F. Matossi, V. Honler. *Zs. Naturforsch.* 22a, 1516, 1967.
- [3] M. Miler. *Czechoslov. J. Phys.*, B-18, 354, 1968.
- [4] Э. А. Яковлев, Ф. М. Герасимов. *Опт.-мех. промышл.*, № 10, 28, 1964.
- [5] Е. М. Воронкова, Ф. М. Гречушников, Г. И. Дистлер, И. П. Петров. *Оптические материалы для инфракрасной техники*. Изд. «Наука», М., 1965.
- [6] N. Naugoth. *Zs. Phys.*, 144, 85, 1956.
- [7] I. Simon, H. O. McMahon. *J. Chem. Phys.*, 21, 23, 1953.
- [8] В. М. Золотарев. *Опт. и спектр.*, 29, 66, 1970.
- [9] О. П. Гирин, Ю. Н. Кондратьев, Э. Л. Раабен. *Опт. и спектр.*, 29, 745, 1970.
- [10] Р. К. Богенс, А. Г. Жуков. *Ж. прикл. спектр.*, 4, 68, 1966.
- [11] H. Rubens. *Sitzber. Kgl. Preuss. Acad. Wiss.*, 45, 1280, 1916.

Поступило в Редакцию 16 июля 1971 г.