

вероятность спонтанного излучения в единицу времени при переходе молекулярного иона с n -го колебательного уровня на $(n - 1)$ -й

$$w(n \rightarrow n - 1) = \frac{\omega^2 e^2 z^2 (m_A - m_B)^2 n}{6c^3 m_A m_B (m_A + m_B)}, \quad (3)$$

ω — колебательная частота молекулярного иона, c — скорость света. Для перехода с первого колебательно-возбужденного уровня на основной иона HD^+ эта вероятность составляет 19.5 с^{-1} ,² т. е. сравнима с вероятностями наиболее интенсивных колебательно-вращательных переходов двухатомных гетероядерных и многоатомных молекул. Таким образом, при достаточно высокой концентрации рассматриваемых молекулярных ионов в плазме (например, в газовом разряде) их инфракрасное излучение превалирует над инфракрасным излучением соответствующих нейтральных молекул, индуцируемым столкновениями с частицами газа.

Как видно из формулы (2), рассматриваемые молекулярные ионы обладают средним дипольным моментом, равным $\pm \frac{ez(m_A - m_B)}{2(m_A + m_B)} R_0$ (R_0 — равновесное межъядерное расстояние). Следовательно, у них имеется и чисто вращательный спектр. Согласно [1], вероятность спонтанного излучательного перехода в единицу времени из состояния с вращательным моментом J в состояние с моментом $J - 1$ равна

$$w(J \rightarrow J - 1) = \frac{8B^3 e^2 z^2 R_0^2 (m_A - m_B)^2}{3\hbar^4 c^3 (m_A + m_B)^2} \frac{J^2 (J^2 - \Omega^2)}{2J + 1}. \quad (4)$$

Здесь B — вращательная постоянная молекулярного иона, Ω — проекция момента электронов на межъядерную ось. В случае иона HD^+ , у которого в основном электронном состоянии $\Omega = 0$, формула (4) дает $w(J \rightarrow J - 1) = 2.1 \cdot 10^{-2} \frac{J^2}{2J + 1} \text{ с}^{-1}$.

Рассмотренный здесь эффект указывает на возможность изотопически селективного колебательного возбуждения молекулярных ионов, что представляет интерес для оптического разделения изотопов.

Литература

- [1] В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. Релятивистская квантовая теория, ч. 1. «Наука», М., 1968.
- [2] Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. ИЛ, 1949.
- [3] А. С. Давыдов. Квантовая механика. ФМ, М., 1963.
- [4] Б. М. Смирнов. Ионы и возбужденные атомы в плазме. Атомиздат, 1974.

Поступило в Редакцию 8 декабря 1976 г.

УДК 535.34 + 535.39

АНАЛИЗ КРАМЕРСА—КРОНИГА СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ДИСПЕРСИОННЫМ АНАЛИЗОМ

М. В. Белоусов и Д. Е. Погарев

Основными методами извлечения количественной информации из спектров отражения являются дисперсионный анализ (ДА) и анализ Крамерса—Кронига (АКК). В основе ДА лежит описание спектра диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}(\omega)$ в рамках модели лорентцовских осцилляторов. Поэтому получаемые в результате ДА величины (параметры осцилляторов) имеют очевидный физический смысл. Дополнительными преимуществами ДА являются возможность анализа в сравнительно узкой спектральной области и устойчивость к погрешностям измерения.

Сложность реализации ДА, обусловленная нелинейным характером задачи оптимизации варьируемых параметров, может быть значительно уменьшена соответствующим выбором их [1], что позволяет легко реализовать быстрый и полностью автоматический ДА (ДАА). Принципиальный недостаток ДА, связанный с ограниченностью модели лорентцовских осцилляторов, в ряде случаев можно устранить переходом к физически более адекватной модели [2, 3]. Возможно также использование факторизованной формы представления $\hat{\epsilon}(\omega)$ [4] или увеличение числа учитываемых при ДА осцилляторов [5].

² Параметры молекулярного иона HD^+ взяты из монографии [4].

Однако в общем случае при невозможности модельного описания $\tilde{\epsilon}(\omega)$ необходимо использовать АКК, который применим для спектров произвольного вида. Недостатками АКК являются необходимость измерения в широкой спектральной области и большая, чем при ДА, чувствительность к погрешностям эксперимента. Способы уменьшения этих недостатков известны [6-8]. Отметим, что в их основе лежит учет априорной для АКК информации о спектре $R(\omega)$ за пределами области измерения. Причем, увеличение априорной информации (в частности, использование значений $\tilde{\epsilon}(\omega)$ в привязочных точках [8]) позволяет не только сузить область измерения, но и контролировать (а в принципе и устранить) наличие систематических ошибок.

В данной работе для уменьшения недостатков АКК предлагается использовать информацию, полученную в результате предварительного ДА. Целесообразность такой процедуры следует из того, что при некорректности модели лоренттовских осцилляторов отступления от нее приводят главным образом к отклонению экспериментальной кривой отражения от вычисленной на основе ДА только в области максимума полос, в то время как отражение на крыльях по-прежнему хорошо согласуется с расчетом

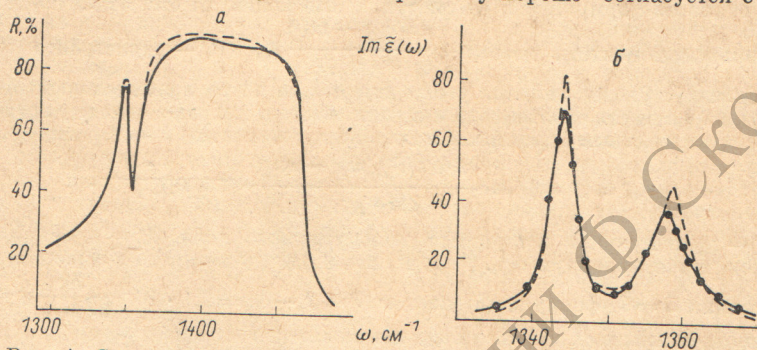


Рис. 1. Спектр отражения (а) и спектр мнимой части диэлектрической проницаемости $\text{Im } \tilde{\epsilon}(\omega)$ (б) для колебания ω_3 в кристалле $\text{Na}^{15}\text{N}_{0.1}\text{N}_{0.9}\text{O}_3$.

Сплошная линия — модельный спектр, штриховая — результат ДА, точки — результаты АКК.

в рамках этой модели. Учитывая это, можно записать интегральное соотношение Крамера—Кронига для спектра фазы $\Theta(\omega)$ отраженной волны в следующем виде:

$$\Theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(x)}{\omega^2 - x^2} dx \equiv \Theta^g(\omega) + \Delta\Theta(\omega), \quad (1)$$

$$\Theta^g(\omega) = \text{arc ctg} \left[\frac{|\tilde{\epsilon}^g(\omega) - 1|}{2 \text{Im}(\sqrt{\tilde{\epsilon}^g(\omega)})} \right], \quad (2)$$

$$\Delta\Theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int \frac{\ln(R(x)/R^g(x))}{\omega^2 - x^2} dx. \quad (3)$$

Здесь $R(\omega)$ — экспериментальный, а $R^g(\omega)$ — вычисленный при ДА спектры отражения, $\Theta^g(\omega)$ — спектр фазы, полученный при ДА, $\Delta\Theta(\omega)$ — спектр поправки к фазе, $\tilde{\epsilon}^g(\omega)$ — комплексная диэлектрическая проницаемость, полученная при ДА. Соответственно, что интеграл поправки к фазе вычисляется только по тем областям спектра, где разность $R(\omega)$ и $R^g(\omega)$ лежит за пределами погрешности эксперимента.

Программа, реализующая предлагаемый метод, работает следующим образом. Вначале производится ДА (в автоматическом режиме [1]) с минимально необходимым числом осцилляторов. Оптимизируемый функционал невязки D задается в виде, увеличивающем вес точек на крыльях полосы отражения: $D = (1/N) \left[\sum_i (R(\omega_i) - \right.$

$\left. - R^g(\omega_i))^2 (c - R(\omega_i))^2 \right]^{1/2}$, где $c \leq 1$. Результатами ДА являются значения параметров

осцилляторов, спектр $R^g(\omega)$ и $\Theta^g(\omega)$. После этого по формуле (3) вычисляется поправка к фазе и далее, согласно (1), истинный спектр фазы $\Theta(\omega)$. Затем обычным образом [6-8] из $\Theta(\omega)$ и $R(\omega)$ вычисляются спектры комплексных показателей преломления и диэлектрической проницаемости.

Работа программы проверялась на модельном спектре $R^M(\omega)$, при вычислении которого использовалось аналитическое выражение для $\tilde{\epsilon}^M(\omega)$, описывающее спектр кристалла с изотопическими примесями [9]. Это выражение учитывает зависимость затухания от частоты из-за рассеяния на примесях. Поэтому форма спектров $\tilde{\epsilon}^M(\omega)$ и $R^M(\omega)$ отличается от дисперсионной.

На рис. 1, а изображен модельный спектр отражения, вычисленный для колебания ω_3 кристалла $\text{Na}^{15}\text{N}_{0,1}\text{N}_{0,9}\text{O}_3$ и выступающий в данном случае в качестве экспериментального спектра,¹ а также спектр $R^g(\omega)$, полученный в результате ДА. На рис. 1, б приведены спектры мнимой части $\tilde{\epsilon}^M(\omega)$ и $\tilde{\epsilon}^g(\omega)$. Кривая $\text{Im } \tilde{\epsilon}^g(\omega)$ состоит из двух лорентцовских контуров, тогда как высокочастотная полоса $\text{Im } \tilde{\epsilon}^M(\omega)$ имеет асимметричную форму. Кривые $R^M(\omega)$ и $R^g(\omega)$ заметно отличаются только в области максимума отражения, а отличие на крыльях полосы составляет десятые доли процента. Поэтому АКК по формулам (1)–(5) производился только в области $1300 \div 1470 \text{ см}^{-1}$. Полученные в результате значения $\text{Im } \tilde{\epsilon}(\omega)$ совпадают с $\text{Im } \tilde{\epsilon}^M(\omega)$ (рис. 1, б).

Применение рассмотренного варианта АКК для численной обработки экспериментальных спектров проиллюстрируем на примере анализа измеренного спектра отражения колебания ω_3 смешанного кристалла $\text{Na}^{15}\text{N}_{0,7}\text{N}_{0,3}\text{O}_3$ (рис. 2). В отличие от спектра, вычисленного при ДА в одноосцилляторной модели, измеренный спектр отражения содержит отчетливую структуру в области максимума полосы. Полученная после АКК кривая $\text{Im } \tilde{\epsilon}(\omega)$ также заметно отличается от лорентцовской кривой $\text{Im } \tilde{\epsilon}^g(\omega)$. Ее полуширина составляет 6 см^{-1} (вместо 14 см^{-1} для $\text{Im } \tilde{\epsilon}^g(\omega)$), а на высокочастотном крыле появляется слабая дополнительная структура, соответствующая провалам в спектре отражения. Этот результат показывает, что спектры отражения весьма чувствительны к незначительным по интенсивности переходам, лежащим в области максимумов полос.

В заключение отметим, что предложенный вариант АКК позволил проводить измерения в области $1250 \div 1470 \text{ см}^{-1}$, тогда как обычная процедура АКК потребовала бы измерения в интервале не менее $1000 \div 1800 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, следует также отметить, что, согласно полученным результатам, даже при некорректности модели гармонических осцилляторов ДА дает удовлетворительные значения частот и интегральных интенсивностей переходов, а АКК необходим только для уточнения формы спектра.

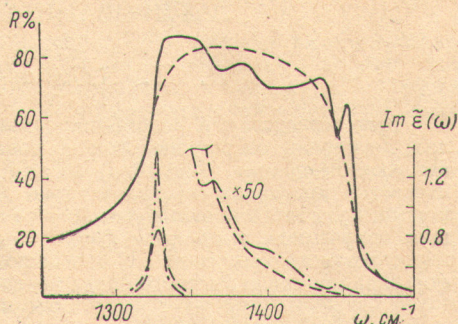


Рис. 2. Спектры отражения и $\text{Im } \tilde{\epsilon}(\omega)$ для колебания ω_3 в кристалле $\text{Na}^{15}\text{N}_{0,7}\text{N}_{0,3}\text{O}_3$.

Сплошная линия — эксперимент, штриховая — ДА, штрих-пунктир — АКК.

Литература

- [1] М. В. Белоусов, Д. Е. Погарев. *Опт. и спектр.*, 38, 1018, 1975.
- [2] A. S. Barker, T. T. Hopfield. *Phys. Rev.*, 135, 1732, 1964.
- [3] М. В. Белоусов, А. М. Вайнруб, Р. М. Власова. *ФТТ*, 18, 2637, 1976.
- [4] D. W. Verreman, F. S. Unterwald. *Phys. Rev.*, 174, 791, 1968.
- [5] A. Verleur. *J. Opt. Soc. Am.*, 53, 1356, 1968.
- [6] T. S. Robinson, W. C. Price. *Proc. Phys. Soc.*, 1365, 910, 1952.
- [7] G. Andermann, D. A. Dows. *J. Opt. Soc. Am.*, 55, 1210, 1965.
- [8] Л. И. Альперович. *Тез. XI ЕКМС*, № 232, Таллин, 1973.
- [9] R. J. Elliott, J. A. Krumhansl, P. L. Leath. *Rev. Mod. Phys.*, 46, 465, 1974.
- [10] М. В. Белоусов, Д. Е. Погарев, А. А. Шултин. *ФТТ*, 18, 521, 1976.

Поступило в Редакцию 3 января 1977 г.

¹ При расчете использовалась функция распределения плотности состояний для колебания ω_3 кристалла NaNO_3 , полученная в [10].