

ИНФРАКРАСНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ

Г. В. Шляпников

Инфракрасное излучение возникает при колебательно-вращательных и чисто вращательных излучательных переходах молекул. Двухатомные гомоядерные молекулы в отличие от гетероядерных имеют только инфракрасный спектр, индуцируемый соударениями с частицами газа. Это связано с тем, что при колебании и вращении таких молекул (изолированных) их дипольный момент остается неизменным.¹ У гомоядерных молекул, составленных из ядер одного изотопа, дипольные моменты электронов и ядер равны нулю и не меняются при движении ядер. Колебание и вращение молекул, составленных из ядер двух разных изотопов, приводит к изменению положения центра электронной плотности относительно центра инерции, т. е. к изменению дипольного момента электронов. Однако это изменение компенсируется изменением дипольного момента ядер, и в итоге полный дипольный момент молекулы остается неизменным и равным нулю. Иная ситуация имеет место для молекулярных ионов, составленных из двух ядер разных изотопов одного и того же элемента. Здесь при колебательном и вращательном движении ядер центр электронной плотности меняет свое положение относительно центра инерции, а из-за наличия неспаренного электрона изменение электронного дипольного момента не компенсируется изменением дипольного момента ядер. Таким образом, меняется полный дипольный момент молекулярного иона. Ниже получены выражения для вероятностей спонтанного излучения за счет колебательно-вращательных переходов таких молекулярных ионов. Конкретный расчет выполнен для иона ND^+ .

Рассмотрим молекулярный ион, составленный из ядер двух разных изотопов А и В одного элемента в приближении Борна—Оппенгеймера [2, 3]. Оператор его дипольного момента, усредненный по электронному состоянию, запишем в виде

$$\begin{aligned} d(\mathbf{R}) &= \int |\psi_{эл.}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})|^2 \mathbf{D} d\mathbf{r}_i = \\ &= -e \int |\psi_{эл.}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})|^2 \sum_i \mathbf{r}_i d\mathbf{r}_i + \frac{Ne(m_A - m_B)\mathbf{R}}{(m_A + m_B)}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь \mathbf{D} — оператор полного дипольного момента, $\psi_{эл.}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R})$ — электронная волновая функция молекулярного иона, e — заряд электрона, \mathbf{r}_i — координаты электронов в системе центра инерции молекулярного иона, \mathbf{R} — межъядерное расстояние, причем вектор \mathbf{R} направлен от ядра А к ядру В, m_A и m_B — массы ядер, N — их заряд. Выразим \mathbf{r}_i через радиусы-векторы электронов \mathbf{r}'_i в системе координат, начало которой находится в точке, делющей межъядерную ось пополам

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \frac{(m_A - m_B)}{2(m_A + m_B)} \mathbf{R}.$$

Подставляя это выражение в формулу (1), получаем соотношение

$$d(\mathbf{R}) = \frac{\pm ez(m_A - m_B)}{2(m_A + m_B)} \mathbf{R}, \quad (2)$$

в котором z — заряд молекулярного иона, а знаки \pm соответствуют положительному и отрицательному ионам. При этом мы учли, что

$$\int \sum_i \mathbf{r}'_i |\psi_{эл.}(\mathbf{r}'_i, \mathbf{R})|^2 d\mathbf{r}_i = 0.$$

Действительно, при операции инверсии ($\mathbf{r}'_i \rightarrow -\mathbf{r}'_i$) $\sum_i \mathbf{r}_i$ меняет знак, а $|\psi_{эл.}(\mathbf{r}'_i, \mathbf{R})|^2$ сохраняет свою величину, поскольку сама волновая функция $\psi_{эл.}(\mathbf{r}'_i, \mathbf{R})$ в зависимости от четности электронного термина либо меняет, либо не меняет знак. Следовательно, все подынтегральное выражение меняет знак, и интеграл равен нулю.

Используя выражения для вероятностей спонтанного излучения атомной системы [1] и считая колебания ядер гармоническими, получим с помощью формулы (2)

¹ У изолированных двухатомных гомоядерных молекул, составленных из ядер одного изотопа, отличная от нуля вероятность колебательно-вращательных переходов получается при учете взаимодействия электронов с ядерными спинами, а у молекул, составленных из ядер разных изотопов, — при учете взаимодействия электронов с вращением молекулы [1].

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

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

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 $w(J \rightarrow J - 1) = 2.1 \cdot 10^{-2} \frac{J^4}{2J + 1} \text{ с}^{-1}$.

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 электрической проницаемости $\tilde{\epsilon}(\omega)$ 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 $\tilde{\epsilon}(\omega)$ [4] или увеличение числа учитываемых при ДА осцилляторов [5].

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