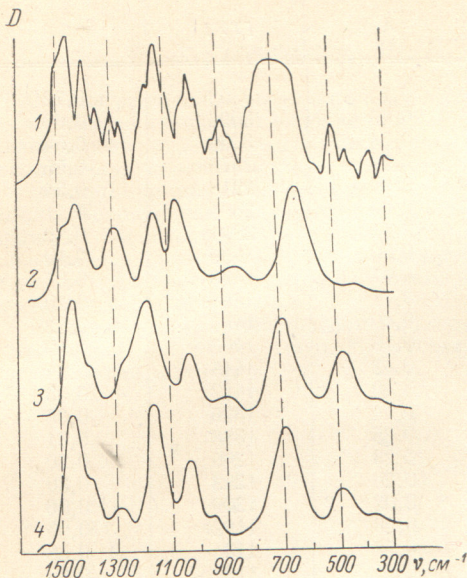


ментальной относительной интегральной интенсивности полос поглощения колебательного спектра диэтиламина.

В табл. 1 приведены расчетные значения частот и интенсивностей полос поглощения диэтиламина в трех конформациях. Окончательные значения электрооптических параметров представлены в табл. 2.



На основе описанной программы на ЭЦВМ «Мир-1» были построены графически контуры колебательных спектров моделей молекулы диэтиламина в трех конформациях. Рис. 2 показывает, что сравнение расчетной спектральной кривой с экспериментальным спектром значительно облегчает процесс отнесения частот. Нетрудно заметить, что две последние спектральные кривые дают наиболее удовлетворительное совпадение с экспериментальным ИК спектром, что позволяет считать конформации [TG] и [GG] реально существующими в конденсированной фазе диэтиламина.

Рис. 2. Экспериментальный спектр и рассчитанные спектральные кривые молекулы диэтиламина в трех конформациях.

1 — эксперимент, 2 — транс-транс,
3 — транс-гош, 4 — гош-гош.

Литература

- [1] В. А. Дементьев. Изв. Тимирязевск. с.-х. акад., № 6, 204, 1971.
- [2] Л. А. Грибов. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. М., АН СССР, 1963.
- [3] Е. М. Попов, В. Н. Желтова. Ж. прикл. спектр., 13, 1046, 1970.

Поступило в Редакцию
21 февраля 1972 г.

УДК 535.2

ПОГЛОЩЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ФОТОЭФФЕКТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Г. Г. Павлов

Рассмотрим фотоионизацию атома во внешнем магнитном поле. Пусть $\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{n}, \omega)$ элемент поляризационной матрицы плотности фотона ($\mathbf{n}$ и ω — направление распространения и частота излучения, α и β — поляризационные индексы). Коэффициент поглощения для этого элемента в результате фотоионизации есть произведение концентрации атомов в исходном состоянии на величину

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{n}, \omega) = \frac{2\pi}{\hbar c} \sum_f V_{\alpha}^{fi}(\mathbf{n}, \omega) [V_{\beta}^{fi}(\mathbf{n}, \omega)]^* \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega), \quad (1)$$

где i и f — квантовые числа начального и конечного состояний атома, ε_i — энергия атома в i -том состоянии, $V_{\alpha}^{fi}(\mathbf{n}, \omega)$ — матричный элемент перехода $i \rightarrow f$, соответствующий поглощению излучения. Величина $\sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{n}, \omega)$ есть сечение поглощения излучения с поляризацией типа α . Ограничимся практически важным случаем, когда орбитальный и спиновый моменты начального состояния равны нулю. Если энергия взаимодействия электронов с полем в начальном состоянии много меньше расстояния до ближайшего дискретного уровня (практически $B \ll 10^7 \div 10^8$ гаусс), то магнитное поле не влияет на исходное состояние атома. В качестве волновой функции конечного состояния выберем волновую функцию электрона в однородном магнитном поле с определенным значением проекции момента m на направление поля [1]. Это соответствует

борновскому приближению, которое применимо, если энергия фотона много больше потенциала ионизации, а также для отрицательных ионов [2].

Подставляя в (1) величину $\varepsilon_f = \hbar\omega_B \left(n + \frac{1}{2}\right) + p_z^2/2m_e$, где ω_B — ларморовская частота, p_z — импульс электрона в направлении поля, n — главное квантовое число, и интегрируя по p_z , легко получить в дипольном приближении

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi\omega e^2 m_e}{\hbar^2 c} \sum_{\mu=-1}^1 \sum_{n=0}^N \sum_{m=-\infty}^n D_{\mu\alpha}^{(1)}(0\theta 0) D_{\mu\beta}^{(1)*}(0\theta 0) q_n^{-1} |\langle nq_n m | r_\mu | i \rangle|^2, \quad (2)$$

где $\langle nq_n m | r_\mu | i \rangle$ — матричный элемент циклической координаты радиус-вектора; $q_n = [2m_e(\Delta\omega - n\omega_B)/\hbar]^{1/2}$, $\Delta\omega = \omega - \omega_B/2 - \varepsilon_i/\hbar$ — частота, отсчитанная от порога ионизации; $D_{\mu\alpha}^{(1)}(\varphi\theta, \gamma)$ — матрицы конечных вращений, ϑ — угол между магнитным полем и волновым вектором поглощения излучения, α и $\beta = \pm 1$ — индексы круговой поляризации. Верхний предел суммирования по n в (2) определяется из условия $p_z^2 \geq 0$ и равен целой части отношения $\Delta\omega/\omega_B$. Пусть a — борковский радиус. Матричные элементы в (2) нетрудно вычислить, если $(\hbar eB)^{1/2} \gg a$ ($B \ll 10^9$ гаусс) и $\Delta\omega \gg \omega_B$ ($B \ll 10^8$ гаусс в оптическом диапазоне). При этих условиях оказывается возможным также заменить в (2) суммирование по n интегрированием, выделяя сингулярное слагаемое с $n = N$. После вычисления матричных элементов и интегрирования по n получаем

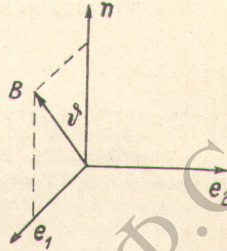


Рис. 1. Базисная система ортов линейной поляризации.

$$\sigma_{ik}(\omega) = \delta_{ik} \sigma^{(0)}(\omega) \left[1 + \frac{3}{4} \frac{\omega_B}{(\Delta\omega \delta\omega)^{1/2}} (\delta_{i1} \cos^2 \vartheta + \delta_{i2}) \right], \quad (3)$$

где i, k — индексы линейной поляризации (рис. 1), $\sigma^{(0)}(\omega)$ — сечение фотоэффекта в отсутствие магнитного поля, $\delta\omega = \Delta\omega - N\omega_B$.

Из (3) видно, что в присутствии магнитного поля в сечении фотоэффекта появляется дополнительное слагаемое, пропорциональное величине поля. Эта добавка приводит к появлению в сечении сингулярных пиков, расположенных на расстоянии ω_B друг от друга. Интегральный по частоте вклад одного пика [по отношению

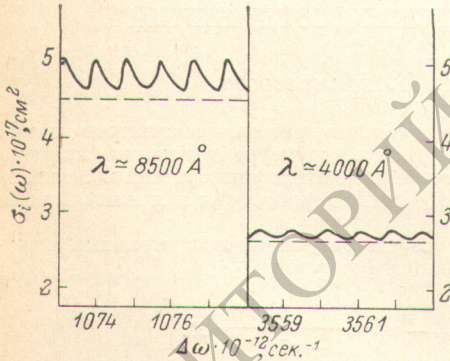


Рис. 2. Сечение фотоэффекта на ионе Н⁺ при $B = 5 \cdot 10^4$ гс, $T = 5000^\circ$, $\vartheta = 0$ в ближней инфракрасной и фиолетовой областях спектра (штриховые линии изображают сечение в отсутствие магнитного поля).

к $\sigma^{(0)}(\omega)$] $\sim (\omega_B/\Delta\omega)^{1/2} \ll 1$. Сечение (3) обращается в бесконечность при $\Delta\omega = n\omega_B$. Это связано с тем, что не учитываются различные процессы, приводящие к уширению пика. В реальных условиях наиболее существенным из таких процессов является тепловое движение атомов, испытывающих фотоионизацию. Учет теплового движения дает

$$\sigma_i(\omega) = \sigma^{(0)}(\omega) \left[1 + \frac{3}{4} \left(\frac{\omega_B}{\Delta\omega} \right)^{1/2} f \left(\frac{\delta\omega}{\omega_B} \right), \right. \\ \left. \frac{\Gamma_D}{\omega_B} \right] (\delta_{i1} \cos^2 \vartheta + \delta_{i2}), \quad (4)$$

где

$$f(x, a) = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp[-(x-y-k)^2/a^2]}{\sqrt{y}} dy,$$

$\Gamma_D = \omega(kT/Mc^2)^{1/2}$ — доплеровская ширина. Необходимым условием наблюдения пиков является малость Γ_D по сравнению с ω_B , причем при $\Gamma_D \ll \omega_B$ отношение разности между максимальным и минимальным значениями сечения в области пика к величине сечения без магнитного поля на той же частоте $\sim \omega_B/(\Gamma_D \Delta\omega)^{1/2}$.

Хотя формулы (3), (4) получены для одноэлектронного атома, анализ показывает, что они не изменятся и для многоэлектронных атомов (вернее, изменится только величина $\sigma^{(0)}(\omega)$).

Наличие пиков в сечении поглощения должно приводить к появлению «линий поглощения» в непрерывном спектре источников с достаточно сильным магнитным полем. Глубина их максимальна при продольном поле и в два раза меньше при поперечном, излучение в этих «линиях» имеет частичную линейную поляризацию, согласно

формулам (3), (4). Отметим, что результат качественно останется тем же и в том случае, когда борновское приближение неприменимо, — изменится лишь величина пиков и расстояния между ними.

Этот эффект легко может быть обнаружен экспериментально. Рассмотрим, например, сечение фотопоглощения отрицательным ионом водорода H^- ($\Delta\omega = \omega - 1.14 \times 10^{15} \text{ сек.}^{-1}$) в поле $B = 5 \cdot 10^4 \text{ гс}$ ($\omega_B = 8.80 \cdot 10^{11} \text{ сек.}^{-1}$) при $T = 5000^\circ$ ($G_D = 2.12 \times 10^{-5} \omega \text{ сек.}^{-1}$). В области спектра, где сечение в отсутствие магнитного поля максимумально ($\lambda = 8500 \text{ \AA}$), имеем $\Gamma_D/\omega_B = 0.0533$, $\omega_B/(\Gamma_D \Delta\omega)^{1/2} = 0.121$, т. е. пики заведомо не сливаются, а их относительная высота может достигать 12%. На рис. 2 изображена частотная зависимость сечения фотоионизации иона H^- при указанных условиях для $\vartheta = 0$ в участках спектра около $\lambda = 8500 \text{ \AA}$ и $\lambda = 4000 \text{ \AA}$ (фиолетовая граница видимой части спектра). Значение $\sigma^{(0)}(\omega)$ взято из работы [3].

Рассмотренный эффект может быть полезен при исследовании магнитных полей звезд и лабораторной плазмы.

Автор благодарен А. З. Долгинову за полезные обсуждения.

Литература

- [1] Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц. Квантовая механика, М., 1963.
- [2] Г. Бете и Э. Солпитер. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М., 1960.
- [3] S. Chandrasekhar. Astrophys. J., 102, 395, 1945.

Поступило в Редакцию
6 марта 1972 г.

УДК 535.375.5 : 548.0

ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ РАССЕЯНИЯ МАЛЫХ ЧАСТОТ КРИСТАЛЛОВ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. В. Коршунов и Л. И. Мамизерова

Изучение интенсивностей линий комбинационного рассеяния спектров малых частот кристаллов приносит ряд полезных сведений о структуре и динамике кристаллической решетки. Сопоставление интенсивностей комбинационных линий в спектрах малых частот может служить критерием для отнесения линий к тем или иным колебаниям кристаллической решетки.

Интенсивность комбинационных линий, соответствующих вращательным качаниям молекул в решетке кристалла, определяется формулой [1, 2]

$$I_{(L)} = \text{const} (\nu - \nu_k)^4 \frac{1}{\nu_k J_L} (\alpha_M - \alpha_N)^2 \frac{1}{1 - e^{-h\nu_k/kT}} A.$$

Данное выражение записано для вращательных качаний молекул относительно оси с моментом инерции J_L , α_M и α_N — поляризуемости молекул по двум другим молекулярным осям. Значения ориентационных множителей A для различных колебаний молекул в случае кристаллов пространственной группы симметрии C_{2h}^2 с двумя молекулами в элементарной ячейке имеются в [1], для кристаллов ромбической системы с четырьмя молекулами в ячейке в [2].

В настоящей работе проведено исследование распределения интенсивностей в спектрах КР малых частот кристаллов антрацена, дурола и *n*-диодбензола. Строение кристаллов антрацена и и дурола известно [3]. Они относятся к пространственной группе симметрии C_{2h}^2 , имеют по две молекулы в элементарной ячейке. По правилам отбора в спектрах КР малых частот этих кристаллов можно ожидать шесть частот, соответствующих вращательным качаниям молекул в решетке кристалла. Трансляционные колебания запрещены в спектре КР решеточных колебаний.

Как показали температурные исследования интенсивностей комбинационных линий [4], в спектре решеточных колебаний антрацена наблюдаются три полосы. Поляризационные исследования монокристалла антрацена [5] обнаружили, что каждая полоса состоит из двух частот разного типа симметрии колебания. Из табл. 1 видно, что для антрацена имеется хорошее согласие между расчетными и экспериментальными значениями интенсивностей комбинационных линий.