

К. РЕБАНЕ

## К ВОПРОСУ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ В ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Представляется небесполезным обратить внимание на следующее довольно тривиальное обстоятельство: в принципе нет необходимости в фурье-преобразовании измеренных в двухлучевой спектроскопии интерферограмм в «обычные спектры», а в ряде случаев это и практически не имеет смысла. Необходимое сравнение теории с экспериментом можно проводить непосредственно на основе сравнения измеренных и вычисленных фурье-образов спектра (временных корреляционных соотношений в поле излучения), без превращения их в «обычные» спектры.

Чтобы проиллюстрировать сказанное, вспомним вкратце общую схему вычисления спектров в современной теории и посмотрим результаты каких именно этапов расчета можно сравнивать с результатами, непосредственно измеряемыми в двухлучевой интерференционной спектроскопии.

Наиболее популярный способ нахождения теоретического спектра состоит в расчете его при помощи преобразования Фурье. Например, спектр поглощения примесных центров кристаллов определяется следующими формулами [1]:

$$\sigma(\nu) = A(\nu) I_{ba}(\nu), \quad (1)$$

$$I_{ba}(\nu) = \hbar^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i2\pi\nu t) I_{ba}(t) dt, \quad (2)$$

$$I_{ba}(t) = \langle M_{ba}^+ e^{\frac{iH_b t}{\hbar}} M_{ba} e^{-\frac{iH_a t}{\hbar}} \rangle = \quad (3)$$

$$= \left( \text{Sp} e^{-\frac{H_a}{kT}} \right)^{-1} \text{Sp} \left( M_{ba}^* e^{\frac{iH_b t}{\hbar}} M_{ba} e^{-\frac{iH_a t}{\hbar}} e^{-\frac{H_a}{kT}} \right).$$

Здесь  $\sigma(\nu)$  — эффективное сечение поглощения;  $M_{ba}$  — матричный элемент перехода из начального состояния  $a$  примесного электрона в его конечное состояние  $b$ ;  $H_a$  и  $H_b$  — колебательные гамильтонианы адиабатического приближения в электронных состояниях  $a$  и  $b$  соответственно;  $A(\nu)$  — слабо зависящий от частоты света  $\nu$  множитель; скобки  $\langle \dots \rangle$  в формуле (3) означают усреднение как по квантовомеханическим колебательным волновым функциям, так и по тепловому равновесию по колебаниям в исходном электронном состоянии (подробнее об адиабатическом приближении в теории примесных центров см., напр., [2]).

Задача заключается, таким образом, в вычислении согласно (3) фурье-образа  $I_{ba}(t)$ . Спектр  $\sigma(\nu)$  или  $I_{ba}(\nu)$  (слабой зависимостью  $A(\nu)$  от частоты либо просто пренебрегают, либо она учитывается отдельно) получается в результате выполнения фурье-преобразования (2). Очевидно, что последнее действие нужно только для того, чтобы получить информацию в ее привычном виде. Фактически все свойства модели примесного центра и предположения относительно его взаимодействия со светом уже содержатся (и обычно в достаточно явном и хорошо интерпретируемом виде) в  $I_{ba}(t)$  \*. Преобразование теоретического спектра к привычному виду  $I_{ba}(\nu)$  нужно лишь постольку, поскольку в эксперименте измеряются частотные спектры  $I_{ba}(\nu)$ . Если же прямой результат эксперимента тоже есть временной спектр  $I_{ba}(t)$  или близкая к нему функция, то целесообразно сравнивать теоретические и экспериментальные результаты непосредственно в виде  $I_{ba}(t)$ .

Например, «обратная задача» взаимодействия колебаний с электронным переходом в примесном центре — нахождение по экспериментальному спектру функции стоковых потерь — [3, 4] может быть решена по экспериментальной функции  $I_{ba}(t)$ .

В качестве второго примера рассмотрим моменты  $S_l$  спектральной кривой  $I_{ba}(\nu)$ , т. е. величины, эффективно описывающие контур сплошных бесструктурных спектров [1, 2] и сохраняющие смысл квантовомеханических правил сумм для всех спектров [5]. Так как момент  $l$ -го порядка просто выражается через  $I_{ba}(t)$  [1]:

$$S_l = \left[ \frac{d}{d(it/\hbar)} \right]^l I_{ba}(t) \Big|_{t=0}, \quad (4)$$

то достаточно аккуратное знание  $I_{ba}(t)$  около  $t=0$  позволяет найти несколько первых моментов.

Число примеров нетрудно увеличить. Хочется еще отметить, что сам фурье-образ  $I(t)$  \*\* или его актуальные части (например,  $f(t)$  в формуле (6)), непосредственно связанные с временными корреляторами, могут служить универсальными и глубокими характеристиками физических свойств моделей и процессов.

Приведенная выше схема расчета спектра (1) — (3) является весьма общей. Специфической чертой, внесенной адиабатическим приближением Борна—Оппенгеймера, является только наличие двух различных гамильтонианов. В ряду других спектральных задач фигурирует один единственный гамильтониан. Тогда в схеме расчета спектра  $I_{ba}(\nu)$  правую часть формулы (3) можно также записать в виде коррелятора

$$I_{ba}(t) = \langle P+P(t) \rangle, \quad (5)$$

где  $P(t) = e^{\frac{i\hbar t}{\hbar}} P e^{-\frac{i\hbar t}{\hbar}}$  — оператор  $P$  в представлении Гейзенберга. ( $P$  — оператор общего вида, выражающий реакцию системы на возмущение). Современная техника решения различных задач о спектрах сложных систем в своей основной части и есть техника вычисления операторных выражений типа (5) (см., напр., [1, 6, 7]).

\* Практическое преимущество спектров  $I_{ba}(\nu)$  заключается, конечно, еще в том, что в этом виде возможно привычное и наглядное сопоставление их со схемой термоз. Однако это не является принципиальным: ведь в эксперименте наблюдаются не энергетические уровни, а вероятности переходов. Это обстоятельство находит отражение и в современных схемах теоретических расчетов спектров: в отличие от традиционной схемы квантовой механики, по которой сначала вычислялись уровни энергии и затем вероятности переходов между ними, теперь вычисляются непосредственно именно вероятности переходов.

\*\* Мы будем опускать индексы у  $I(t)$ , когда речь идет о спектрах вообще.

Отметим еще, что оптические спектры второго порядка по взаимодействию света с веществом также могут быть выражены через (2) и (5), но вид оператора  $P$  соответственно сложнее, чем в спектрах первого порядка [8]. Вообще говоря, возможность записи различных спектров через (2) и (5) никак не зависит от возможности применять теорию возмущений: формула (2) является определением частотного спектра по временным корреляционным соотношениям. Дело просто в том, что применение гармонического анализа для характеристики различных физических процессов целесообразно там, где процессы линейны или приближенно линейны; в существенно нелинейных процессах гармоническое описание уже не имеет особых преимуществ и приходится искать иные базисы представления [9].

В предыдущих формулах мы полагали, что измеряемой в фурье-спектроскопии функцией  $I(t)$  является фурье-образ спектра комплексного преобразования (2). Фактически же в основном варианте эксперимента измеряется  $I_c(t)$  — фурье-образ преобразования только по косинусам [10-12]. Определение спектра  $I(\nu)$  однозначно благодаря добавочному условию  $I(\nu) = 0$  при  $\nu < 0$ . Ясно, что это приводит к ограничениям. Например, знание  $I_c(t)$  позволяет определить по (4) лишь четные моменты. Вообще с  $I_c(t)$  можно непосредственно сравнивать только четную часть фурье-образа  $I(t)$ .

В дальнейшем будет рассмотрен пример, в котором измеряемой величиной является именно  $I(t)$  — фурье-образ комплексного преобразования, а не  $I_c(t)$ , как в основном варианте фурье-спектроскопии.

Мы не будем в данной работе описывать и обсуждать другие уже реализованные (или принципиально возможные и реализуемые, вероятно, в будущем) варианты фурье-спектроскопии (см. [11]).

Для нашего рассмотрения важны два обстоятельства: 1) математическое преобразование экспериментальной кривой не может увеличить имеющейся в ней информации; 2) имеются пути для содержательного сравнения теории с экспериментом, обходящие весьма трудоемкое фурье-преобразование временных спектров в частотные.

Ясно, что реальные измерения разности хода не могут быть распространены до  $\pm\infty$ , они ограничены некоторыми конечными значениями длины  $L$  (если измеряется интенсивность в зависимости от разности хода лучей) или времени  $\tau$  (если аргументом  $I_c(t)$  является время). Длина  $L$  и определяет разрешающую способность измерения, а также, согласно теореме Котельникова [13], минимальное число точек, в которых должна быть измерена интерферограмма [10].\*\*\* Сравнительная эффективность измерений обычного спектра  $I(\nu)$  и его фурье-образа  $I(t)$  определяется вполне конкретно целью эксперимента (отсюда вытекает прежде всего необходимое разрешение и время, отведенное на измерение). В целом фурье-спектроскопия имеет преимущества в длинноволновой области — в длинноволновой инфракрасной спектроскопии (подробнее о сравнении методов см. [10-12], а также [14]).

Область актуальных частот в спектре  $I(\nu)$  обычно заранее известна. Характерные «опорные» частоты появляются в явном и хорошо интерпретируемом виде также в теории. Обратимся опять к примеру примесного центра кристалла.

Можно показать, что фурье-образ спектра поглощения записывается в виде

$$I_{ba}(t) = \exp [i2\pi\nu_0 t + f(t)], \quad (6)$$

\*\*\* В связи с этим возникает и любопытная теоретическая задача: найти эффективные способы вычисления значений  $I(t_n)$  в соответствующих дискретных точках  $t_n$  без нахождения всей функции  $I(t)$  (или  $I_c(t)$ ).

где  $\nu_0$  — частота чистоэлектронного перехода (частота перехода между уровнями нулевых колебательных энергий электронных состояний  $a$  и  $b$ );  $f(t)$  — функция, зависящая от характеристик системы колебания кристалла, от ее изменений при электронном переходе и от температуры. В случае простейших моделей примесного центра  $f(t)$  вычисляется точно (см., напр., [1]); в более сложных задачах приходится довольствоваться приближенным знанием  $f(t)$ , но запись в виде (6), где выделена актуальная частота — естественное начало отсчета спектра, является весьма общей. Актуальной для физических задач областью является окрестность частоты  $\nu_0$  и интерферограмма должна давать информацию именно об этой области. В случае электронно-колебательных спектров примесей в изоляторах частота  $\nu_0$ , выраженная в волновых числах, имеет порядок величины  $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$ .

Тривиальной возможностью является распространение обычного измерения разности хода  $I(t)$  до необходимого числа точек и величин  $L$ . Но это весьма затруднительно, так как максимально допустимый интервал измерения разности хода  $\Delta x$  становится малым. \*\*\*\*

В теоретических формулах нетрудно перевести начало отсчета частоты в точку  $\nu_0$ . Очевидные изменения войдут тогда и в формулы, связывающие  $I(\nu)$  с  $I(t)$ . В работе [10] показано, что частотный спектр с началом отсчета в  $\nu_0$  непосредственно связан при помощи комплексного преобразования Фурье с кривыми видимости Майкельсона  $V(x)$  [15]. Однако простое однозначное определение  $I(\nu - \nu_0)$  по измеренному  $V(x)$  оказывается возможным лишь тогда, когда спектр  $I(\nu - \nu_0)$  является четной функцией  $\nu$  относительно точки  $\nu_0$ .

Актуальные спектры колебательных переходов в кристаллах лежат в инфракрасной области и уже сегодня попадают в сферу влияния фурье-спектроскопии. Если речь идет о спектрах высокочастотного локального колебания, взаимодействующего с кристаллическими колебаниями, то спектр неплохо описывается формулами (1) — (3), где индексы  $a$  и  $b$  относятся теперь к состоянию локального осциллятора.

Представляется вероятным, что непосредственное сравнение теоретических и экспериментальных временных корреляционных функций может стать тем методом получения физической информации, который внесет дополнительный вклад в расширение области применения фурье-спектроскопии, в частности, в сторону более коротких длин волн.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лах М., J. Chem. Phys., 20, 1752 (1952). (Перевод в сб.: Проблемы физики полупроводников, М., 1957, с. 407).
2. Ребане К. К., Элементарная теория колебательной структуры примесных центров кристаллов, М., 1968.
3. Кукушкин С. Л., ЖЭТФ, 44, 703 (1963); ФТТ, 5, 2170 (1963).
4. Ребане К., Кристофель Н., Трифонов Е., Хижняков В., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., 13, 87 (1964); Трифонов Е. Д., Тамарченко В. И., Вестник ЛГУ, 16, 21 (1965); Лооритс В. А., Ребане К. К., Тр. ИФА АН ЭССР, 32, 3 (1967).
5. Ребане К. К., Сильд О. И., Опт. и спектр., 13, 465 (1962).
6. Kubo R., In: Lectures in Theoretical Physics, vol. 1, Ed. W. E. Brittin and L. G. Dunham, Interscience Publishers, inc. N. Y., 1959, p. 120.

\*\*\*\* Имеется связь  $\Delta x = (2\nu_0')^{-1}$ , где  $\nu_0'$  — такая частота в спектре, что интенсивность спектра можно считать равной нулю для всех  $\nu > \nu_0'$  [10]. Если  $\nu_0' = 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ , то «шаг» измерения интерферограммы  $\Delta x \leq 10^{-5} \text{ см}$ . Если еще требуется разрешение  $\Delta x = 1 \text{ см}^{-1}$ , то необходимо промерить  $L$  до 1 см, т. е. в  $10^5$  точках.

7. Зубарев Д. Н., УФН, 71, 71 (1960); Хижняков В. В., Диссертация, Тарту, 1966.
8. Ребане К., Хижняков В., Техвер И., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 16, 207 (1967).
9. Винер Н., Нелинейные задачи в теории случайных процессов, М., 1962.
10. Strong John, Vanasse G. A., J.O.S.A., 49, 844 (1959).
11. Gebbie H. A., Twiss R. Q., Repts Progr. Phys., 29, 729 (1966). (Перевод в УФН, 99, 87 (1969)).
12. Richards P. L., J.O.S.A., 54, 1474 (1964).
13. Котельников В. А., Материалы к I-му Всесоюзному съезду, ВЭК, 1933. (См. также в кн.: А. А. Харкевич, Спектры и анализ, М., 1962, с. 87).
14. Interferometry vs grating spectroscopy, Appl. Opt., 8, No. 3, 494—705 (1969).
15. Michelson A. A., Phil. Mag., Ser. 5, 31, 256 (1891); Studies in Optics, University of Chicago Press, Chicago, 1927.

Институт физики и астрономии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
22/III 1970

К. REBANE

### INFORMATSIOONI ESITAMISEST FOURIER-SPEKTROSKOOPIAS

Põhjendatakse seisukohta, et põhimõtteliselt ei ole vaja teisendada Fourier-spektroskoopias mõõdetavaid interferogramme  $I(t)$  «tavalisteks spektriteks»  $I(\nu)$  ( $t$  — aeg või kiirte käiguvahе interferomeetris;  $\nu$  — sagedus), kuna kaasaegsed spektrite arvutamise meetodid annavad teoorias ka kõigepealt  $I(t)$ . Teoreetilise ja eksperimentaalse korrelatsioonifunktsiooni  $I(t)$  vahetu võrdlemine võimaldab otsustada teooria seisukohtade õigsuse üle ja määrata parameetreid vähemalt niisama hästi kui sagedusspektrite võrdlemine. Illustratsiooniks esitatakse näiteid kristallide lisanditsentrite spektrite valdkonnast.

К. REBANE

### ON THE REPRESENTATION OF INFORMATION IN FOURIER SPECTROSCOPY

The viewpoint is grounded that in principle it is not necessary to transform interferograms  $I(t)$ , measured in Fourier-spectroscopy, into "ordinary spectra"  $I(\nu)$  ( $t$  — time or the path difference of beams in the interferometer;  $\nu$  — frequency), since contemporary methods of calculating spectra in theory suggest  $I(t)$  in the first place. Direct comparison of the theoretical and experimental correlation function  $I(t)$  enables to judge the correctness of theoretical viewpoints and determine all the parameters at least as well as by means of comparing frequency spectra. Examples in the field of the spectra of crystal impurity centres are given as an illustration.