Автор выражает искреннюю благодарность Ю. М. Кагану за предложенную задачу и обсуждения, В. А. Первееву за помощь в эксперименте, В. И. Протасевичу за интерес к работе.

Литература

[1] В. С. Кривченкова, А. Д. Хахаев. Опт. и спектр., *23*, 856, 1967; *24*, 141, 1968.
[2] Л. Л. Комарова. Автореф. канд. дисс., ЛГУ, 1972.
[3] А. Н. Зайдель, Г. В. Островская, Ю. И. Островский. ЖТФ, *38*, 1405, 1968.
[4] Ю. И. Островский. Голография. Изд. «Наука», Л., 1970; Голография и ее применение. Изд. «Наука», Л., 1973.
[5] Р. Кольер, К. Беркхарт, Л. Лин. Оптическая голография. Изд. «Мир», М., 1973.
[6] Л. А. Душин, О. С. Павличенко. Исследование плазмы с помощью лазеров. Изд. «Атом», М., 1968.
[7] В. Л. Грановский. Электрический ток в газе (установившийся ток). Изд. «Наука», М., 1971.
[8] К. С. Мустафин, В. И. Протасевич, В. И. Ржевский. Опт. и спектр., *30*, 406, 1971.

Поступило в Редакцию 17 октября 1973 г.

УДК 533.9

СТИМУЛИРОВАННОЕ СВЕТОВОЕ ЭХО И НЕУПРУГИЕ СТОЛКНОВЕНИЯ ЧАСТИЦ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Л. А. Нефедьев и *В. В. Самарцев*

Световое эхо [1, 2] может быть использовано как эффективный метод для исследования параметров столкновений рабочих частиц [3, 4]. Однако с помощью первичного светового эха невозможно разделение вкладов в релаксацию упругих и неупругих столкновений. В данной работе будет рассмотрен вопрос исследования параметров неупругих столкновений с помощью стимулированного светового эха (ССЭ) [5].

Поскольку неупругие столкновения приводят к изменению величины макроскопического электрического дипольного момента системы частиц посредством изменения заселенности рабочих уровней, то информацию о параметрах неупругих столкновений должны нести диагональные элементы матрицы плотности. Стимулированное эхо интересно тем, что образуется из той части матрицы плотности, которая была диагональна после двухимпульсного возбуждения. Следовательно, ССЭ несет информацию о параметрах неупругих столкновений.

Основные уравнения

Исследование неупругих столкновений требует рассмотрения многоуровневой задачи. Поэтому при расчете взаимодействия лазерных импульсов с системой частиц мы будем следовать результатам работ [6, 7]. Интенсивность дипольного спонтанного когерентного излучения системы N частиц, обладающих неэквидистантным спектром, описывается выражением

$$I_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = I^0_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \sum_{j\neq l} (\mathrm{Sp}\, \rho^j(t)\, P_{\alpha\beta} \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j\})\, (\mathrm{Sp}\, \rho^l(t)\, P_{\beta\alpha} \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l\}), \tag{1}$$

где $I^0_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ — интенсивность спонтанного излучения с волновым вектором $\mathbf{k}$ в единицу телесного угла изолированной частицы при переходе с уровня α на уровень β; $\rho^j(t)$ — матрица плотности j-й частицы в момент времени t; $\mathbf{r}_j$ — радиус-вектор местоположения j-й частицы; $P_{\alpha\beta}$ — проективные матрицы (имеет только $\alpha\beta$ матричный элемент, равный единице, остальные равны нулю).

Если пренебречь релаксацией во время действия лазерных импульсов, то [7]

$$\rho(t+\Delta t) = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \rho_{\alpha\beta}(t)\, P_{\alpha\beta} b_{\gamma\delta\alpha\beta}(H_1;\, \Delta t), \tag{2}$$

где Δt — длительность лазерного импульса; $\rho_{\alpha\beta}(t)$ — матрица плотности до начала действия импульса света; H_1 — гамильтониан взаимодействия излучения с j-й частицей; а коэффициенты $b_{\gamma\delta\alpha\beta}(H_1;\ \Delta t)$ определяются из уравнения

$$\sum_{\gamma\delta} b_{\gamma\delta\alpha\beta}(H_1;\ \Delta t)\, P_{\gamma\delta} = \exp\{-i\hbar^{-1}\Delta t H_1\}\, P_{\alpha\beta} \exp\{i\hbar^{-1}\Delta t H_1\}. \tag{3}$$

Матрицы

$$\left.\begin{aligned} \exp\{-i\hbar^{-1}\Delta t H_1\} &= \| A_{ij} \|, \\ \exp\{\ \ i\hbar^{-1}\Delta t H_1\} &= \| B_{ij} \| \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

можно вычислить, используя методы теории функций от матриц [8].

В промежутках между импульсами эволюция матрицы плотности происходит под действием внутреннего взаимодействия, обусловленного эффектом Доплера и столкновениями частиц. Пусть $V(t)$ — случайный оператор возмущения. Тогда в представлении взаимодействия

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[V'\rho], \tag{5}$$

где

$$V' = \exp\{i\hbar^{-1}H_0 t\}\, V(t) \exp\{i\hbar^{-1}H_0 t\},$$

H_0 — нулевой гамильтониан частицы газа.

Если ввести функции корреляции для элементов $V_{nn'}(t)$

$$C_{nn'n''n'''}(\tau) = \langle V_{nn'}(t)\, V^{*}_{n''n'''}(t-\tau)\rangle, \tag{6}$$

то из (5) можно получить [9]

$$\frac{d\rho_{nn'''}}{dt} = -\hbar^2 \sum_{n'n''} \left\{ \left[\int\limits_0^\infty C_{nn'n''n'}(\tau)\, e^{-i\omega_{n'n''}\tau} d\tau \right] e^{i\omega_{nn''}t} \rho_{n''n'''}(t) + \ldots \right\}. \tag{7}$$

Отбрасывая в (7) все нерезонансные члены и вводя спектральные плотности

$$D_{nn'n''n'''}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} C_{nn'n''n'''}(\tau)\, e^{-i\omega\tau} d\tau, \tag{8}$$

получим

$$\left.\begin{aligned} \dot\rho_{nn} &= \hbar^{-2} \sum_{n'} D_{nn'}(\omega_{nn'})\,(\rho_{n'n'} - \rho_{nn}), \\ \dot\rho_{nn'} + i\omega_{nn'}\rho_{nn'} &= -\tau^{-1}_{nn'}\rho_{nn'}\ (n' \neq n), \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

причем начальные условия при решении (9) задаются матрицей (2). В системе (9) величины $\tau_{nn'}$ определяют релаксацию фазы колебания, а величины $\hbar^{-2}D_{nn'}$ есть вероятности переходов между уровнями n и n' под действием случайного возмущения V, усредненные по параметрам столкновений и числу возмущающих частиц.

Влияние неупругих столкновений с электронами на интенсивность ССЭ в плазме

Рассмотрим ССЭ на переходах в атомах (ионах), находящихся в газовой плазме [10, 11]. Исследуем влияние столкновений рабочих частиц с электронами плазмы на интенсивность ССЭ. Так как в случае неводородоподобных атомов электроны и атомы (ионы) испытывают квадратичное штарковское взаимодействие, то очень часто основной вклад в сумму (9) дает ближайший уровень (возмущающий уровень). Ниже будут рассмотрены два случая: а) релаксация происходит между уровнями, на которых наблюдается ССЭ; б) имеется возмущающий уровень вне уровней, на которых наблюдается ССЭ.

а. Имеем два уровня $E_1 = 0$; $E_2 = E$.
Матрица плотности при $t = 0$ имеет вид

$$\rho_0 = \left(1 + \exp\left\{-\frac{E}{k_Б T}\right\}\right)^{-1} \left(P_{11} + \exp\left\{-\frac{E}{k_Б T}\right\} P_{22}\right),$$

где $k_Б$ — постоянная Больцмана, T — температура. Гамильтониан взаимодействия с η-м лазерным импульсом ($\eta = 1, 2, 3$)

$$H_1^\eta \doteq \begin{pmatrix} 0 & a^*_\eta \\ a_\eta & 0 \end{pmatrix}.$$

Коэффициенты $b_{\gamma\delta\alpha\beta}$ найдем из (3)

$$b_{\gamma\delta 11} = \| A_{\gamma 1} B_{1\delta} \|; \quad b_{\gamma\delta 12} = \| A_{\gamma 1} B_{2\delta} \|;$$
$$b_{\gamma\delta 21} = \| A_{\gamma 2} B_{1\delta} \|; \quad b_{\gamma\delta 22} = \| A_{\gamma 2} B_{2\delta} \|,$$

где

$$A_{11} = \cos\Theta; \quad A_{12} = -i\,(a^*/|\,a\,|)\sin\Theta; \quad A_{21} = -i\,(a/|\,a\,|)\sin\Theta; \quad A_{22} = \cos\Theta;$$

$$B_{11} = \cos\Theta; \quad B_{12} = i\,(a^*/|\,a\,|)\sin\Theta; \quad B_{21} = i\,(a/|\,a\,|)\sin\Theta; \quad B_{22} = \cos\Theta; \quad \Theta = \hbar^{-1}\Delta t\,|\,a\,|.$$

Решение системы (9) в этом случае имеет вид

$$\rho_{11} = \hbar^{-2} D_{12} C_1 + C_2,$$
$$\rho_{12} = C_3 \exp\{(-i\omega_{12} - \tau_{12}^{-1})\,t\},$$
$$\rho_{21} = C_4 \exp\{(-i\omega_{21} - \tau_{21}^{-1})\,t\},$$
$$\rho_{22} = \hbar^{-2} D_{12} C_1 - D_{21} D_{12}^{-1} C_2,$$

где C_i — некоторые константы.

Производя расчет по вышеописанной схеме, найдем множитель Г в формуле для интенсивности ССЭ, описывающий влияние столкновений,

$$\Gamma = \exp\{-2\hbar^{-2}(D_{12} + D_{21})(\tau_1 - \tau) - 2(\tau_{12}^{-1} + \tau_{21}^{-1})\,\tau\}, \qquad (10)$$

где τ — промежуток между первым и вторым импульсами, а τ_1 — время подачи третьего импульса. В квазиклассическом приближении эффективное сечение для перехода с уровня α на уровень β равно [12]

$$\sigma_{\alpha\beta} = 2\pi \int_0^\infty W(\rho;\ v)\,\rho\,d\rho,$$

где $W(\rho;\ v)$ — вероятность перехода при столкновении с прицельным параметром ρ и относительной скоростью v. Поэтому

$$\Gamma = \exp\{-2N_e v\,(\sigma_{12} + \sigma_{21})(\tau_1 - \tau) - 2(\tau_{12}^{-1} + \tau_{21}^{-1})\,\tau\},$$

где N_e — концентрация электронов. Таким образом, варьируя τ_1, можно (при известных N_e и v) определить $\sigma_{12} + \sigma_{21}$.

б. Имеем уровни $E_1 = 0$, $E_2 = E$, между которыми наблюдается ССЭ. Имеется возмущающий уровень $E_3 = E'$, причем отличны от нуля лишь D_{23}, D_{32}, τ_{23}^{-1}, τ_{32}^{-1}. В этом случае аналогично рассмотренному выше имеем

$$\rho_0 = \left(1 + \exp\left\{-\frac{E}{k_Б T}\right\} + \exp\left\{-\frac{E'}{k_Б T}\right\}\right)^{-1} \left(P_{11} + \exp\left\{-\frac{E}{k_Б T}\right\} P_{22} + \right.$$
$$\left. + \exp\left\{-\frac{E'}{k_Б T}\right\} P_{33}\right),$$

$$H_1^\eta = \begin{pmatrix} 0 & a_\eta^* & 0 \\ a_\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$B_{13} = B_{23} = B_{31} = B_{32} = A_{13} = A_{23} = A_{31} = A_{32} = 0, \quad A_{33} = B_{33} = 1,$$

а остальные матричные элементы имеют тот же вид, что и в рассмотренном случае а).

Производя расчет, получаем

$$\Gamma = \exp\{-2(\tau_{32}^{-1} + \tau_{23}^{-1})\,\tau\}(\sigma_{32} + \sigma_{23})^{-2}\left[\sigma_{32}^2 + \sigma_{32}\sigma_{23} + \frac{1}{4}\sigma_{23}^2 + \right.$$
$$+ \left(\sigma_{23}\sigma_{32} + \frac{1}{2}\sigma_{23}^2\right)\exp\{-N_e v\,(\sigma_{32} + \sigma_{23})(\tau_1 - \tau)\} +$$
$$\left. + \frac{1}{4}\sigma_{23}^2 \exp\{-2N_e v\,(\sigma_{23} + \sigma_{32})(\tau_1 - \tau)\}\right]. \qquad (11)$$

Таким образом, полученное выражение для Γ в случае возмущающего уровня существенно отличается от соответствующего множителя для случая двухуровневой системы частиц (10). Одной из особенностей выражения (11) по сравнению с (10) является то, что оно уже не стремится к нулю при увеличении τ_1, что объясняется тем, что «уход» частиц за счет неупругих столкновений происходит лишь с одного из рабочих уровней и не разрушает полностью когерентного состояния системы.

Авторы благодарны В. Р. Нагибарову за ценные советы.

Литература

[1] У. Х. Копвиллем, В. Р. Нагибаров. ФММ, *15*, 313, 1963.
[2] I. D. Abella, N. A. Kurnit, S. R. Hartmann. Phys. Rev. Lett., *13*, 567, 1964.
[3] В. В. Самарцев. УФЖ, *14*, 1045, 1969; *15*, 160, 1970; Опт. и спектр., *28*, 178, 1970.
[4] C. H. Wang. Phys. Rev., *B1*, 156, 1970.
[5] У. Х. Копвиллем. Сб. «Некоторые вопросы магнитной радиоспектроскопии и квантовой акустики», 99. Казань, 1968.
[6] Н. К. Соловаров, В. Р. Нагибаров. ФТТ, *11*, 1136, 1969.
[7] V. R. Nagibarov, N. K. Solovarov. Phys. Stat. Sol., *37*, 889, 1970.
[8] Ф. Р. Гантмахер. Теория матриц. Изд. «Наука», М., 1967.
[9] Ф. Бертен. Основы квантовой электроники. Изд. «Мир», М., 1971.
[10] И. А. Нагибарова, В. В. Самарцев, З. М. Кавеева, Л. А. Нефедьев, А. М. Шегеда. ВИНИТИ № 4322-72, Деп., Казань, 1972.
[11] V. R. Nagibarov, V. V. Samartsev, L. A. Nefediev. Phys. Lett., *A43*, 195, 1973.
[12] И. И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. ГИФМЛ, М., 1963.

Поступило в Редакцию 22 ноября 1973 г.

УДК 541.6+535.212

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ФОТОХРОМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СПИРОПИРАНОВ

В. А. Мурин, В. Ф. Манджиков и *В. А. Барачевский*

Расширение областей применения органических фотохромных материалов зависит от успехов в разработке систем с высокой светостойкостью к необратимым фотохимическим процессам, с повышенной светочувствительностью, термически и фотохимически стабильных в фотоиндуцированном состоянии, а также от выявления новых свойств фотохромных веществ [1]. В связи с этим особое значение приобретают исследования элементарных фотофизических и фотохимических процессов, протекающих в фотохромных системах. Большие возможности в исследовании фотохромизма органических соединений открываются с появлением метода лазерного фотолиза, впервые примененного нами к изучению фотохромных превращений спиропиранов [2].

В данной работе представлены новые результаты исследования фотохромизма растворов спиропиранов методом лазерного фотолиза, проводимого с целью выяснения природы и роли короткоживущих промежуточных продуктов фотохимических реакций окрашивания и обесцвечивания спиропиранов.

Методика эксперимента

Спектрально-кинетические исследования фотохромизма растворов 1,3,3-триметил-6′-нитро-8′-аллил-спиро [(2′*H*,1′-бензопиран)-2,2′-индолина] (СПП) в бензоле, ацетонитриле и этаноле при температурах (—30)$\div$(+50)° С проводились на установке лазерного фотолиза, включающей рубиновый [2] и неодимовый лазеры. Излучение рубинового ($\lambda^{p_1}_{изл.} = 694$ нм, $E = 2$, 4 дж, $\tau = 40$ нсек.,) и неодимового ($\lambda^{н_1}_{изл.} = 1060$ нм, $E = 2.0$ дж, $\tau = 40$ нсек.) лазеров, работающих в режиме модулированной добротности преобразовывалось с помощью кристаллов KDP в активирующее излучение вторых ($\lambda^{p_2}_{возб.} = 347$ нм, $E = 0.06$ дж, $\tau = 30$ нсек; $\lambda^{н_2}_{возб.} = 530$ нм, $E = 0.15$ дж, $\tau = 40$ нсек.) и третьей ($\lambda^{н_3}_{возб.} = 353$ нм, $E = 0.02$ дж, $\tau = 30$ нсек.) гармоник. Методики измерения спектров поглощения и кинетики фотохромных превращений не отличались от ранее описанных [2].

Результаты и их обсуждения

Результаты спектрально-кинетического исследования фотохромных превращений растворов СПП представлены на рис. 1, 2 и в таблице.

Как и в случае бензольного раствора [2], в спектре поглощения СПП в этаноле, полученном при активации раствора лазерным УФ импульсом ($\lambda^{p_2}_{возб.} = 347$ нм) и длительности зондирующего импульса $\tau_{зонд.} = 40$ нсек., присутствуют три интенсивных полосы поглощения при 445, 540 и 610 нм, а также перегибы при 520 и 580 нм (рис. 1,