

Спектральные параметры полос ν_1 и ν_4 фтороформа приведены в табл. 1. Необычным является значительное уменьшение интегральной интенсивности полос ν_1 CHF_3 и CDF_3 при образовании ВС. Качественно эту аномалию можно объяснить, если принять, как это уже предполагалось [5], что знаки электрооптических параметров μ'_1 и $\mu''_{\text{C-H}}$ ($\mu''_{\text{C-D}}$) противоположны, т. е. дипольный момент связи уменьшается при уве-

Таблица 2
Стандартные энтальпии ΔH^0 и ΔS^0
реакции комплексообразования
 CHF_3 и CDF_3 с $\text{N}(\text{CH}_3)_3$

Молекула	ΔH^0 ккал./моль	ΔS^0 кал./моль·град.
CHF_3	3.5 ± 0.2	15 ± 2
CDF_3	3.8 ± 0.2	18 ± 2

По интегральной интенсивности полос ν_1 и ν_4 CHF_3 и полосы ν_1 CDF_3 были определены константы равновесия процесса ассоциации фтороформа с триметиламином при шести исходных концентрациях в указанном интервале температур. Несмотря на очень широкий интервал концентраций, эти константы оставались практически постоянными при данной температуре. Термодинамические параметры процесса определялись по формулам

$$\Delta H^0 = -R \frac{\partial \ln K^0}{\partial (1/T)} + R \frac{\partial \ln \rho}{\partial (1/T)},$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T} + R \ln K^0,$$

где ΔH^0 и ΔS^0 — стандартные энтальпия и энтропия реакции, ρ — плотность растворителя. При этом прямая $(\ln K^0 + \ln \rho) \cdot T^{-1}$ проводилась с помощью метода наименьших квадратов. В этом случае учет зависимости плотности от температуры обязателен и соответствующий вклад в ΔH^0 составляет 30% от полной величины. Результаты приведены в табл. 2. По-видимому, фтороформ как донор протона в ВС заметно слабее хлороформа. Большой изотопный эффект в энергии ВС, отмеченный [1] для систем CHF_3 —диоксан и CDF_3 —диоксан, в нашем случае не наблюдался.

Литература

- [1] С. J. Creswell, A. L. Allred. J. Am. Chem. Soc., 84, 3966, 1962.
- [2] В. В. Берцев, М. О. Буланин, Т. Д. Коломийцова. Опт. и спектр., 35, 277, 1973.
- [3] М. Г. Малков. Справочник по физико-техническим основам глубокого охлаждения, 72. Госэнергоиздат, М., 1963.
- [4] В. В. Берцев, М. О. Буланин, Т. Д. Коломийцова, Л. А. Жигула. Сб. «Молекулярная спектроскопия», вып. 2, стр. 81. Изд. ЛГУ, 1973.
- [5] R. M. Leroy. J. Am. Chem. Soc., 98, 2191, 1970.
- [6] С. M. Huggins, G. S. Pimentel. J. Phys. Chem., 60, 1615, 1956.

Поступило в Редакцию 25 марта 1975 г.

УДК 539.184

О ПРАВИЛАХ ОТБОРА ДЛЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПЕРЕХОДОВ АТОМА В СИЛЬНОМ СВЕТОВОМ ПОЛЕ

Б. А. Зон и Б. Г. Кацнельсон

Возникшая в последние годы нелинейная многоквантовая спектроскопия интенсивно изучает электромагнитные переходы в атомах и молекулах, недоступные для исследования с помощью традиционных некогерентных источников излучения. В связи с этим в литературе обсуждались правила отбора для многофотонных переходов. Для атомов этот вопрос обсуждался, в частности, в работах [1-3].

В указанных работах, однако, не было обращено внимание на то обстоятельство, что в сильных полях, с которыми приходится иметь дело при изучении многофотонных процессов, взаимодействие атома с полем может оказаться большим по сравнению, скажем, с той частью взаимодействия атомных электронов, которое ответственно за мультиплетное расщепление термов свободного атома. В этих условиях энергетические уровни атома в поле, а говоря точнее, квазиэнергетические состояния системы «атом + поле», будут характеризоваться совершенно другими квантовыми числами, нежели состояния свободного атома. Очевидно, что при этом и правила отбора для электромагнитных переходов оказываются зависящими от напряженности поля волны.

В случае постоянных полей соответствующие правила отбора для LS -связи обсуждались Бете и Солпитером [4], как переход в эффекте Штарка от слабого электрического поля к полю очень сильному. Электрическое поле разрывает LS -связь, спиновая волновая функция при электромагнитных переходах не изменяется, и правила отбора для квантовых чисел всего атома определяются правилами отбора одной пространственной части волновой функции.

В работе [5] было показано, что аналогичное положение имеет место и в переменном поле. При большой напряженности поля атом состоит как бы из двух независимых подсистем: спиновой и пространственной, причем разрешенные электромагнитные переходы не затрагивают спиновой подсистемы. В [5] приведен пример того, как в атоме Cs разрыв LS -связи и обусловленное этим изменение правил отбора радикально изменяют дисперсионную кривую вероятности многофотонного поглощения.

Подобным же образом можно рассмотреть и другие типы связи. В приводимой таблице дана сводка правил отбора для связей LS , jj и jl . V обозначает энергию взаимодействия атома с полем, определяемую штарковским сдвигом уровней, J — полный момент атома, M — его 3-ю проекцию, V_{LS} — энергию LS -взаимодействия, определя-

	$V \ll V_{LS}$		$V \gg V_{LS}$
LS -связь	$\Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta L = 0, \pm 1$ $\Delta S = 0$ $\Delta M = 0, \pm 1$		$\Delta L = 0, \pm 1$ $\Delta S = 0$ $\Delta m_s = 0$ $\Delta M = \Delta m_L = 0, \pm 1$
	$V \ll V_{jj_0}$	$V_{jj_0} \ll V \ll V_{LS}$	$V \gg V_{LS}$
jj -связь	$\Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta j = 0, \pm 1$ $\Delta M = 0, \pm 1$	$\Delta j = 0, \pm 1$ $\Delta m = \Delta m_j = 0, \pm 1$ $\Delta m_{j_0} = 0$	$\Delta l = \pm 1$ $\Delta S = 0$ $\Delta M = \Delta m_l = 0, \pm 1$ $\Delta m_{j_0} = 0$ $\Delta m_s = 0$
	$V \ll V_{KS}$	$V_{KS} \ll V \ll V_{j_0l}$	$V \gg V_{j_0l}$
jl -связь	$\Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta K = 0, \pm 1$ $\Delta M = 0, \pm 1$ $\Delta S = 0, \pm 1$	$\Delta K = 0, \pm 1$ $\Delta S = 0$ $\Delta M = \Delta m_K = 0, \pm 1$ $\Delta m_s = 0$	$\Delta l = \pm 1$ $\Delta S = 0$ $\Delta M = \Delta m_l = 0, \pm 1$ $\Delta m_s = 0$ $\Delta m_{j_0} = 0$

ются мультиплетным расщеплением. Остальные обозначения аналогичны. Для связи jj рассмотрение проводилось для наиболее интересного случая, когда один из электронов атома сильно возбужден; j_0 — момент атома, j, l, s — квантовые числа возбужденного электрона. Этот же случай рассматривался и для связи $j, K = j_0 + l$. Все данные — для однофотонных переходов. Обобщение на многофотонные переходы представляется очевидным.

Данные таблицы приведены для линейно поляризованного поля. Если поле поляризовано циркулярно, результаты не изменяются, исключая в этом случае сохранение проекция момента на направление распространения излучения. Это же направление является осью квантования и для полностью неполяризованного светового луча. При магнитической, а также частичной поляризации все правила отбора по магнитным квантовым числам снимаются. Примеры, относящиеся к этому случаю, даны в работе [5].

Обсудим теперь особенности электромагнитных переходов при наличии постоянного магнитного поля. Наиболее простым является случай линейно поляризованного

света, электрический вектор которого параллелен магнитному полю. В слабом световом поле расщепление магнитных подуровней атома определяется эффектом Зеемана (слабое магнитное поле) или эффектом Пашена—Бака (сильное магнитное поле, разрывающее связь угловых моментов атома). В сильном световом поле возможно наблюдение спектров типа Пашена—Бака и в слабом магнитном поле, когда связь угловых моментов разрывается за счет поля волны.

Ввиду этого внешнее магнитное поле может оказаться полезным для определения квантовых чисел резонансов, наблюдаемых при многофотонной ионизации благородных газов [8]. В частности, в работах [9] наблюдался резонанс в вероятности 13-фотонной ионизации атома Ne в поле рубинового лазера напряженностью $5 \cdot 10^7$ В/см. Авторы работ приписывают наблюдавшийся резонанс уровню $11p$ [3/2] (расстройка с 12-ю квантами ~ 10 см⁻¹). Простые оценки показывают, однако, что взаимодействие с полем значительно превышает расстояние между уровнями невозмущенного атома в этой области спектра, поэтому вопрос об идентификации резонанса является далеко не очевидным. Нельзя, например, исключить возможность возникновения резонанса на водородоподобных уровнях $n \approx 25$ и $l \approx 10$, находящимися в этой же области спектра, которые из-за больших моментов методами одноквантовой спектроскопии не наблюдались и потому в таблицах атомных уровней отсутствуют. Включение магнитного поля параллельно электрическому полю волны позволило бы расщепить резонанс, а число наблюдаемых пиков может быть однозначно связано с моментом уровня. Так, если резонанс действительно связан с уровнем $11p$, в магнитном поле он должен расщепиться на 5 подуровней, из которых один дважды вырожден, поскольку световое поле в данном случае разрывает связь l и j_0 , имеющую величину ~ 10 см⁻¹. Сведения о моменте резонанса можно также получить, изучая процесс в эллиптическом поле. Оба метода могут оказаться дополняющими друг друга.

Литература

- [1] А. М. Бонч-Бруевич, В. А. Ходовой. Усп. физ. наук, 85, 3, 1965.
- [2] A. Gold, V. Webb. Phys. Rev., 143, 1, 1966.
- [3] Д. А. Варшавич. Опт. и спектр., 25, 162, 1968.
- [4] Г. Бете, Э. Солпитер. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. ФМ, М., 1958.
- [5] Б. А. Зон, Б. Г. Кацнельсон. ЖЭТФ, 65, 947, 1973.
- [6] В. А. Гринчук, Г. А. Делоне, К. Б. Петросян. Кр. сообщ. по физике (ФИАН), 1975.
- [7] Б. А. Зон. Опт. и спектр., 36, 838, 1974; 38, 420, 1975.
- [8] Н. Б. Делоне. Усп. физ. наук, 115, 361, 1975.
- [9] G. Baravian, R. Venattar et al. Appl. Phys. Lett., 18, 387, 1971.

Поступило в Редакцию 5 мая 1975 г.

УДК 535.32 : 548.0

ОСОБЕННОСТИ α - β -ПЕРЕХОДА В СИНТЕТИЧЕСКОМ КВАРЦЕ С ПРИМЕСЬЮ Fe

И. Т. Боднарь и В. К. Семенченко

Методом наименьшего отклонения были измерены показатели преломления призм, изготовленных из искусственного кварца с примесью Fe. Кварц был двух видов: со структурной примесью Fe (аметист) и зеленовато-бурый с неструктурной примесью Fe.

Согласно литературным данным [1], примесь Fe может входить в решетку кварца в виде ионов замещения или внедрения. Железо, подобно алюминию, в частности, замещающее атомы Si в решетке кварца, стремится концентрироваться в определенных зонах роста. Примесь Fe³⁺ чаще всего является внедренной и находится в междоузлиях. При нагревании эта примесь осаждается в виде отдельной фазы голубого цвета, что наблюдалось также и при наших измерениях. Нагревание призм, изготовленных из искусственного кварца с примесью Fe, окрашенного в зеленовато-бурый цвет, вызывало изменение окраски: призмы становились ярко-голубыми и мутными, т. е. наблюдался тиндаль-эффект.

В кварце с примесью Fe²⁺ ионы Fe могут иметь следующее окружение в решетке [2]: Fe²⁺-ион замещения сопровождается двумя внедренными щелочно-галогидными ионами; Fe²⁺-ион замещения сопровождается кислородной вакансией; Fe²⁺ внедренный ион помещается вблизи и уменьшает зарядовую компенсацию для двух ионов замещения Fe³⁺; Fe²⁺-ион замещения сопровождается внедренным ионом Fe²⁺ для компен-