

Электронная структура кластеров AsO_4^{3-} и SeO_4^{2-}

	q_C	q_L	$-\varepsilon_i$, эВ	$I_{\text{расч.}}$, эВ	$I_{\text{эксп.}}$, эВ	q'_C	q'_L	$-\varepsilon_i^*$, эВ
AsO_4^{3-}								
$1t_1$	1	59	6.98	10.12	11.4	0	100	9.43
$3t_2$	5	68	7.44	10.61		17	83	10.43
$1e_2$	1	49	8.19	11.31		18	82	13.84
$2t_2$	8	45	9.62	12.78	14.2	26	74	14.20
$2a_1$	25	47	13.09	16.27	18.0	40	60	16.97
$1t_2$	4	63	22.33	25.50	28.7	16	84	32.06
$1a_1$	12	52	24.44	27.61	31.0	23	77	31.68
SeO_4^{2-}								
$1t_1$	1	59	7.27	10.84	11.8	0	100	10.74
$3t_2$	4	66	8.03	11.60		19	81	12.76
$1e$	1	49	8.53	12.05		22	78	16.14
$2t_2$	14	46	10.61	14.17	15.4	30	70	16.93
$2a_1$	27	46	15.33	18.91	19.6	35	65	19.02
$1t_2$	5	62	22.97	26.54	29.4	18	82	34.30
$1a_1$	21	44	25.98	29.52	32.7	24	76	34.32

Примечание. Величины q'_C и q'_L получены путем суммирования заселенностей атомных орбиталей, относящихся к одному сорту атомов.

Кластеры AsO_4^{3-} и SeO_4^{2-} (с межатомными расстояниями 3.21 и 3.02 ат. ед.) были рассчитаны также в работе [6] на основе ППДП варианта метода МО ЛКАО. Соответствующие уровни энергии (ε_i^*) приведены в таблице. Для удобства сравнения совокупность уровней [6] сдвинута для кластеров AsO_4^{3-} и SeO_4^{2-} на -23.18 и -16.72 эВ соответственно. Полученный в работе [6] порядок уровней совпадает с нашим, за исключением относительного положения соседних уровней $1a_1$ и $1t_2$ для AsO_4^{3-} . Распределения электронного заряда для отдельных орбиталей, полученные в нашей работе и работе [6], качественно согласуются между собой. Как следует из таблицы, в особенности если принять во внимание необходимость сдвига системы уровней ε_i^* [6], метод РВ позволяет получить существенно лучшее согласие с экспериментом, чем данная реализация метода ППДП.

Авторы выражают благодарность Н. В. Старостину за обсуждение результатов настоящей работы.

Литература

- [1] K. H. Johnson. Adv. Quant. Chem., 7, 143, 1973.
- [2] Д. Е. Онопко, С. А. Титов. ФТТ, 18, 1413, 1976.
- [3] K. Schwarz. Phys. Rev., B5, 2466, 1972.
- [4] J. C. Slater, K. H. Johnson. Phys. Rev., B5, 484, 1972.
- [5] В. И. Нефедов и др. Изв. АН СССР, сер. физ., 38, 844, 1974.
- [6] G. Höjer, S. Meza-Höjer. Chem. Phys. Lett., 37, 301, 1976.

Поступило в Редакцию 5 декабря 1977 г.

УДК 535.317.1

ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРФЕРОГРАММ
В РЕЗОНАНСНОЙ СРЕДЕ
НЕПЕРЕКРЫВАЮЩИМИСЯ ИМПУЛЬСАМИ
КОГЕРЕНТНОГО СВЕТА

Е. И. Штырков

Как известно, для получения устойчивой в пространстве интерференционной решетки в какой-либо среде необходимо подать на эту среду одновременно по крайней мере два пучка когерентного света. При этом сложное интерференционное поле будет стационарно в пространстве в случае равенства частот интерферирующих полей.

Можно, однако, показать, что требование одновременности подачи воздействующих на среду полей не является обязательным. Другими словами, интерферограмма может быть получена последовательными воздействиями коротких импульсов когерентного света, которые проходят через среду в разное время и поэтому не могут непосредственно интерферировать друг с другом. При создании определенных условий интерферограмма в этом случае может быть сформирована в результате суперпозиции атомных колебаний, возникших в среде после воздействия обоими импульсами. Эти колебания «запоминают» начальные фазы импульсных воздействий. Такое запоминание обусловлено созданием в среде неравновесной электрической поляризации, характеристики которой связаны непосредственно с параметрами возбуждающих полей. Условием для получения интерферограммы является требование, чтобы второй импульс был задержан относительно первого на время, не больше чем время релаксации неравновесной поляризации системы, в течение которого происходит необратимая потеря фазовой «памяти». Это время, как известно, определяется характером однородного уширения поглощающего перехода и имеет порядок 10^{-6} — 10^{-12} с для различных сред и условий.

Для простоты рассмотрим систему атомов, имеющих пару невырожденных собственных состояний с разностью энергии $\hbar\omega_0$, находящуюся в термодинамическом равновесии. Определим поведение разности населенности верхнего и нижнего состояний этой системы при последовательном воздействии на нее двумя короткими прямоугольными импульсами лазерного света с энергией кванта $\hbar\omega \simeq \hbar\omega_0$. Пусть возбуждающие поля имеют вид

$$\left. \begin{aligned} E_1(t) &= E_{01} \exp i [\mathbf{k}_1 \mathbf{r} + \varphi_1(\mathbf{r}) - \omega t] + \text{к. с.} \quad (0 \leq t \leq \Delta t_1), \\ E_2(t) &= E_{02} \exp i [\mathbf{k}_2 \mathbf{r} - \omega t] + \text{к. с.} \quad (\tau \leq t \leq \tau + \Delta t_2), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где Δt_1 , Δt_2 , τ — длительности импульсов и их задержка относительно друг друга, \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 — волновые векторы, $\varphi_1(\mathbf{r})$ — слабое фазовое возмущение волнового фронта плоской волны.

Потребуем выполнения условия переходного процесса

$$\Delta t_1, \Delta t_2 \ll \tau < T_2 \quad (2)$$

Здесь T_2 — время релаксации неравновесной поляризации системы, в течение которого она находится в динамическом состоянии когерентной суперпозиции нижнего и верхнего энергетических уровней. Как известно, развитие разности населенности этих уровней во времени можно определить через изменение усредненного по ориентациям частиц среднего значения продольной компоненты энергетического спина $\langle R_z \rangle$ [1]

$$\Delta N(t) = N_1 - N_2 = 2N_0 \langle R_z \rangle, \quad (3)$$

где N_0 , N_1 , N_2 — концентрации активных центров, верхнего и нижнего состояний соответственно. Поведение $\langle R_z \rangle$ при таких условиях возбуждения может быть найдено в соответствии с хорошо разработанными методами ядерного магнитного резонанса [2] и методами расчета различных явлений оптического сверхизлучения [3]. Поскольку нас интересует результат совместного воздействия обоих мощных импульсов света, приведем решение только для интервала времени $t > \tau$ при предположении сильного поля возбуждения

$$E_{01}, E_{02} \gg \hbar/pT_2, \quad (4)$$

где $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, p — модуль вектора дипольного момента перехода. Разность населенностей уровней может быть найдена из (3), если воспользоваться значениями $\langle R_z \rangle$, полученными в [4] путем решения уравнений типа Блоха при выполнении условий (2) и (4). Эти решения нужно применять поэтапно, принимая за начальные значения на последующем этапе возбуждения конечные значения решений, полученных на предыдущем интервале времени. В частности, когда оба импульса одинаковы ($E_{01} = E_{02} = E_0$, $\Delta t_1 = \Delta t_2 = \Delta t_0$), а $\hbar\omega_0 \gg kT$ (например, в случае оптических переходов), поэтапное решение для временного интервала $t > \tau$ приводит к

$$\Delta N(t) = N_0 [1 + (A - 1)e^{-(t-\tau)/T_1}]. \quad (5)$$

Здесь $A = \cos^2 \theta \{1 - (\text{tg}^2 \theta) e^{-\tau/T_2} \cos [\Delta \mathbf{k} \mathbf{r} + \varphi_1(\mathbf{r}) + \omega_0 \tau]\}$, $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ — вектор решетки, $\theta = \sqrt{2} \hbar^{-1} p E_0 \Delta t_0$ — импульсная «площадь», T_1 — время продольной релаксации (эффективное время жизни возбужденных частиц).

Как видно из этого выражения, при возбуждении резонансной системы двумя перекрывающимися импульсами света в среде формируется интерференционная решетка с шагом $\Lambda = 2\pi/|\Delta \mathbf{k}|$, которая со временем распадается, как и в случае одновременного возбуждения двумя импульсами [5].

Непосредственно сразу после второго импульса ($t - \tau \ll T_1$) выражение (5) имеет вид

$$\Delta N(\tau) = N_0 \{ \cos^2 \theta - \sin^2 \theta e^{-\tau/T_2} \cos [\Delta \mathbf{k} \mathbf{r} + \varphi_1(\mathbf{r}) + \omega_0 \tau] \}. \quad (6)$$

В случае неоднородного характера уширения ω_0 для различных частиц будут неодинаковы. Поэтому при большом разбросе частот разброс фаз $\delta\omega_0 \tau$ в (6) может привести к полному отсутствию локализованной в пространстве решетки. Если смещение полос не превышает 0.1 Λ , как это обычно принимают для интерферограмм,

то решетка будет локализована. В нашем случае это приводит к условию $\delta\omega_0\tau < \pi/5$. Контраст этой пространственной решетки максимален для малых задержек ($\tau \ll T_2$) и вместе с тем зависит от величины поля накачки, т. е. от Θ . Как следует из выражения (6), при $0 < \Theta < \pi/4$, т. е. $\Delta N > 0$ ($N_1 > N_2$) мы имеем поглощающую решетку, глубина модуляции которой достигает 100% для 45-градусных импульсов. При более мощной накачке ($\Theta > \pi/4$) разность населенностей периодически изменяет знак по пространству, т. е. появляются области с отрицательным поглощением ($\Delta N < 0$). Следовательно, излучение с частотой ω_0 может в этих областях усиливаться [6]. Контраст инверсной решетки максимален для $\Theta = m\pi/2$ ($m=1, 3, 5, \dots$). Так как решетка формируется во время подачи второго импульса, то в это время на ней может происходить самодифракция [5] этого же луча при выполнении условия векторного синхронизма $\mathbf{k}_g = \mathbf{k}_2 + \Delta\mathbf{k}$. Из этого условия следует, что второй пучок должен дифрагировать в направлении первого пучка ($\mathbf{k}_g = \mathbf{k}_1$) и в направлении $\mathbf{k}_g = 2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$. Первое будет иметь место для любых углов между \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 , а второе только при коллинейрном расположении векторов \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 ($\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2 \approx 0$), как это имеет место при обычной самодифракции [7]. Дифракционная эффективность самодифрагированной волны зависит от глубины модуляции и, следовательно, от T_2 . Это дает возможность применить данное явление для измерения времени поперечной релаксации по интенсивности самодифракции. Отметим еще один интересный факт. Как видно из (6), интерферограмма содержит информацию о пространственном законе распределения фазы первой волны $\varphi_1(\mathbf{r})$, т. е. решетка представляет собой динамическую голограмму. Если на эту решетку послать считывающую волну с плоским волновым фронтом, то после дифракции на решетке волновой фронт рассеянной волны будет иметь такое же фазовое пространственное распределение, как и первая волна $E_1(\mathbf{r}, t)$. Информация о характере волнового фронта первой волны, таким образом, может быть восстановлена в любой момент времени, пока не распалась решетка (5). В случае $\varphi_1(\mathbf{r}) = 0$ решетка будет иметь ровные штрихи и при условии возбуждения 90-градусными импульсами ($\Theta = \pi/2$), направленными навстречу друг другу ($\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$), будет иметь максимальную инверсию в периодических областях с шагом $\Delta = \pi c/\omega_0$. Такая решетка может быть использована в качестве среды для усилителей с распределенной обратной связью. Таким образом, возможность образования интерференционной картины в веществе при последовательном воздействии на него кратковременными импульсами необходимо учитывать при интерпретации различных экспериментов, связанных с получением интерферограмм.

Литература

- [1] В. М. Файн, Я. И. Ханин. Квантовая радиофизика. «Советское радио», М., 1965.
- [2] А. Леше. Ядерная индукция. ИЛ, М., 1963.
- [3] R. Dicke. Phys. Rev., 93, 99, 1954.
- [4] В. А. Самарцев, А. Г. Шагидуллин. В сб.: Электромагнитное сверхизлучение, Казань, 1975.
- [5] Е. И. Штырков. Письма ЖЭТФ, 12, 1334, 1970.
- [6] Р. Пантел, Г. Путхоф. Основы квантовой электроники. «Мир», М., 1972.
- [7] Е. И. Штырков. В сб.: Проблемы голографии, 2, 258, 1973.

Поступило в Редакцию 4 января 1978 г.

УДК 535.375+535.34=15+535.372

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ, ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И СПЕКТРОВ ШПОЛЬСКОГО ИНДИГОИДНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

И. В. Александров, Я. С. Бобович и А. Т. Вартамян

Исследование структуры молекул индигоидных красителей в кристаллическом состоянии и их растворов по спектрам ИК поглощения предпринимались неоднократно в связи с проблемой цветности этих соединений. Для индигоидов удалось получить и квазилинейчатые спектры поглощения и испускания [1, 2]. В литературе, однако, отсутствует достаточно полная интерпретация колебательных спектров индигоидов. Целью настоящей работы является изучение спектров резонансного комбинационного рассеяния (КР) ряда индигоидных красителей [тиондиго, индиго (индиго синего) и индирубина], сопоставление их с ИК спектрами и квазилинейчатыми спектрами с учетом особенностей строения молекул этих красителей.