

Определив $\delta_0 = 11 \text{ см}^{-1}$ (полоса 1097 см^{-1}), по (2) находим барьер вращения группы CH_3 : $V_{\text{вн. вр.}} = 0.4 \pm 0.02 \text{ ккал./моль}$. Как и для CH_3SnCl_3 , пределы ошибки определяются возможной ошибкой в определении δ_0 .

В заключение выражаем благодарность И. Я. Курамшину за предоставление CH_3SnCl_3 .

Литература

- [1] R. C. Leech, D. B. Powell, N. Sheppard. Spectrochim. Acta, 21, 559, 1965; 22, 1931, 1966.
- [2] A. V. Dempster, D. B. Powell, N. Sheppard. Spectrochim. Acta, 28A, 103, 1972; 28A, 373, 1972.
- [3] J. M. Janik, J. A. Janik, A. Migdal, G. Pytasz. Acta physica Pol., 440, 741, 1971.
- [4] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.
- [5] М. И. Дахис. Автореф. канд. дисс., М., 1973.
- [6] W. F. Edgell, C. H. Ward. J. Mol. Spectry., 8, 343, 1962.
- [7] P. Cahill, S. S. Butcher. J. Chem. Phys., 35, 2255, 1961.
- [8] C. Trinquecoste, M. Rey-Lafon, M.-T. Forel. Spectrochim. Acta, 30A, 813, 1974

Поступило в Редакцию 25 июня 1974 г.

УДК 539.184.27 + 548.0

КВАДРАТИЧНЫЙ ЭФФЕКТ ШТАРКА И СИММЕТРИЯ ЦЕНТРА ОКРАСКИ $\text{LiF } 3932 \text{ \AA}$

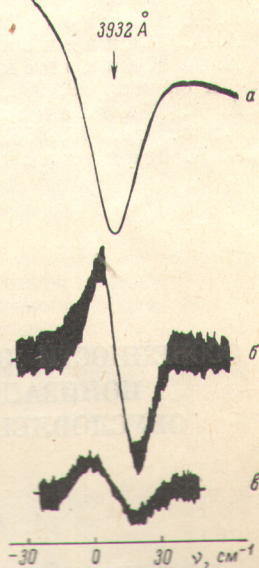
А. А. Каплянский, В. Н. Медведев и А. П. Скорцов

В работах [1-3] указывается на появление в низкотемпературном спектре поглощения кристалла LiF , подвергнутого жесткому облучению, относительно слабой узкой бесфонной линии поглощения 3932 \AA . Линия принадлежит агрегатному центру окраски, природа которого пока не выяснена. Из пьезоспектроскопических наблюдений [1, 3] следует, что линия соответствует электронному переходу в центрах тетрагональной симметрии (переход между невырожденным A и дважды вырожденным E электронными состояниями).

Для дальнейшего уточнения свойств симметрии центра 3932 \AA нами исследовано влияние внешнего электрического поля на линию. Поскольку при приложении статического поля к кристаллу никакого эффекта на линии 3932 \AA на спектрограмме обнаружить не удалось [4], была использована дифференциальная методика [5], позволяющая исследовать малое изменение контура линии в переменном поле. Исследования проводились при 77° K на монокристаллических образцах LiF , окрашенных γ -облучением; в качестве спектрального прибора использовался спектрометр ДФС-12.

В полях $\mathcal{E}_0 \approx 120 \text{ кв/см}$ удалось наблюдать заметное влияние поля на контур линии. На рисунке изображен относительный дифференциальный сигнал пропускания в области линии $\Delta I(\nu)/I(\nu)$ в электрическом поле $\mathcal{E} \ll 100$. $[I(\nu) = I_0 e^{-k(\nu)}$ — пропускание без поля, $k(\nu)$ — спектральный коэффициент поглощения в линии, $\Delta I(\nu)$ — изменение пропускания в поле]. Спектральный ход $\Delta I(\nu)/I(\nu)$ имеет вид первой производной контура по частоте $k'(\nu)$, что указывает на смещение центра тяжести линии в поле [3]. Этот факт, как и наблюдаемая квадратичная зависимость сигнала $\Delta I(\nu)$ от поля, характерны для квадратичного эффекта Штарка [5]. При этом различие в сдвигах центра тяжести линии в двух состояниях поляризации $E \parallel \mathcal{E}$ и $E \perp \mathcal{E}$ говорит о расщеплении линии в поле.

Квадратичное штарковское расщепление линии перехода $A \rightarrow E$ в тетрагональных центрах феноменологически должно быть подобно рассмотренному в [3] деформационному расщеплению линии (так как подобны трансформационные свойства компонент тензора деформации u_{ik} и произведений $\mathcal{E}_i \mathcal{E}_k$). В декартовой системе координат, где z совпадает с тетрагональной осью



Спектральные кривые пропускания (а) и дифференциального сигнала (б, в) в электрическом поле $\mathcal{E}_0 = 126 \text{ кв/см}$ в области линии 3932 \AA .

б — $\mathcal{E} \parallel \langle 100 \rangle$, $E \parallel \mathcal{E}$, в — $\mathcal{E} \parallel \langle 100 \rangle$, $E \perp \mathcal{E}$.

центра, сдвиг и расщепление частоты перехода $A \rightarrow E$ в отдельном центре по аналогии с [3] можно записать в виде решения уравнения с матрицей

$$\begin{vmatrix} A_1 \varepsilon_x^2 + A_2 (\varepsilon_x^2 + \varepsilon_y^2) + B (\varepsilon_x^2 - \varepsilon_y^2), C \varepsilon_x \varepsilon_y \\ C \varepsilon_x \varepsilon_y, A_1 \varepsilon_x^2 + A_2 (\varepsilon_x^2 + \varepsilon_y^2) - B (\varepsilon_x^2 - \varepsilon_y^2) \end{vmatrix},$$

где параметры B и C описывают расщепление частоты перехода (вследствие расщепления вырожденного уровня E), A_1 и A_2 — ее сдвиг (происходит из-за сдвига уровней E и A). При расчете полного спектра центров в кристалле в нужное дополнение учесть наличие нескольких групп центров, оси z которых ориентированы вдоль трех эквивалентных направлений [100], [010], [001] (т. е. учесть снятие «ориентационного» вырождения в поле [5]).

Усредненный по трем состояниям поляризации сдвиг центра тяжести линии (дифференциальный 1-й момент) $\overline{\Delta\nu} = (1/3) (\Delta\nu_{\parallel} + 2\Delta\nu_{\perp})$, где $\Delta\nu_{\parallel}$ и $\Delta\nu_{\perp}$ — сдвиги при $E \parallel \varepsilon$ и $E \perp \varepsilon$, определяется только параметрами сдвига частоты: $\overline{\Delta\nu} = (1/3) (A_1 + 2A_2) \varepsilon_0^2$. Из экспериментальных значений $\Delta I(\nu)/I(\nu)$ для $\varepsilon \parallel \langle 100 \rangle$ (см. рисунок) были определены величины $\Delta\nu_{\parallel} = -6.7 \cdot 10^{-12}$ см $^{-1}$ /в 2 /см 2 и $\Delta\nu_{\perp} = -1.8 \cdot 10^{-12}$ см $^{-1}$ /в 2 /см 2 (они соответствуют длинноволновому направлению сдвига). Отсюда найдено значение $A_1 + 2A_2 = -10.3 \cdot 10^{-12}$ см $^{-1}$ /в 2 /см 2 . Оно близко к квадратичному Штарковскому сдвигу центра тяжести бесфононной линии агрегатных N_1 -центров окраски LiF [6].

Из расчета, аналогичного [5], следует, что для переходов $A \rightarrow E$ отношение $\Delta\nu_{\parallel} : \Delta\nu_{\perp} = (A_2 - B) : (1/2) (A_1 + A_2 + B)$. Если считать, что $A_1 < 0$ и $A_2 < 0$, то можно показать, что экспериментальное отношение $\Delta\nu_{\parallel} : \Delta\nu_{\perp} = 3.7$ удовлетворяется лишь при условии, что наряду со снятием ориентационного вырождения в электрическом поле происходит дублетное расщепление уровней E отдельных центров.

Наблюдение квадратичного эффекта Штарка позволяет уточнить группу симметрии центров 3932 Å, исключив из возможных тетрагональных точечных групп все безынерсионные группы, в которых может наблюдаться линейный эффект Штарка [7]. В результате возможными точечными группами симметрии для центра 3932 Å оказываются D_{4h} , C_{4h} , D_4 . Наиболее реальной группой представляется D_{4h} .

Литература

- [1] A. E. Hughes, W. A. Runciman. Proc. Phys. Soc., 86, 615, 1965.
- [2] Y. Kazumata, T. Kamikawa, K. Ozawa. Phys. Stat. Sol., 17, 131, 1966.
- [3] A. E. Hughes, W. A. Runciman. Proc. Phys. Soc., 90, 827, 1967.
- [4] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев. Письма в ЖЭТФ, 6, 893, 1967.
- [5] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, А. П. Скворцов. Опт. и спектр., 29, 905, 1970.
- [6] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев, А. П. Скворцов. Опт. и спектр., 35, 655, 1973.
- [7] А. А. Каплянский, В. Н. Медведев. Опт. и спектр., 23, 743, 1967.

Поступило в Редакцию 3 июля 1974 г.

УДК 537.36

ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО МНОГОФОТОННОЙ ИОНИЗАЦИИ ПАРОВ ЩЕЛОЧНЫХ АТОМОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ НАЛИЧИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПОНЕНТА

А. Н. Ключарев и Б. В. Добролеж

В литературе сообщалось о наблюдении двухфотонной ионизации паров щелочных атомов излучением рубинового лазера с $h\nu = 1.78$ эв [1-3]. В то же время величина K , оцененная из известного соотношения $K_0 \equiv \langle V_i / h\nu + 1 \rangle$, в этих условиях равнялась трем. Одна из причин подобного расхождения, широко обсуждаемая в специальной литературе, — возникновение квазирезонансов между энергией $K=2$ квантов излучения и энергией возбуждения уровней, вызываемое полевыми эффектами при увеличении плотности светового потока I . (В случае атомарного пучка цезия, облучаемого светом рубинового лазера при $I \geq 10^{10}$ вт см $^{-2}$ [4]). Двухфотонная ионизация моле-

¹ Узость линии 3922 Å позволяет думать, что соответствующий ей уровень E является нижайшим возбужденным состоянием центра. Квадратичный сдвиг такого уровня в электрическом поле отвечает отталкиванию от системы верхних уровней противоположной четности, т. е. A_1 и A_2 оба имеют один знак (отрицательный).