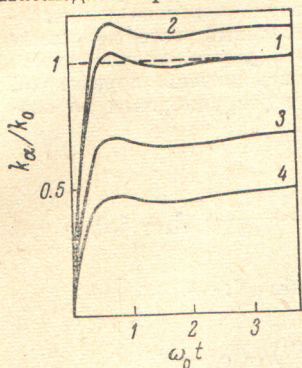


Результаты расчета, нормированные на значение k_α для случая 1 в точке $\omega_0 t = 3.75$, приведены на рисунке. Случай 1 и 2 соответствуют отсутствию перегруппировки. Наблюдается релаксационный выход k_α на стационарное значение. Из сравнения кривых 1 и 2 можно проследить влияние увеличения интервала между соседними частотами колебаний. Видно, что это влияние в выбранном промежутке значений невелико — увеличение интервала между соседними частотами в 4 раза приводит к изменению (увеличению) константы скорости на 10%. Гораздо более сильное влияние оказывает электронная перегруппировка. Это видно из сравнения кривых 3 и 4 с кривой 1 (или 2). Уже наличие небольшой перегруппировки приводит к значительному снижению константы скорости безызлучательного перехода (сопоставление кривых 1 и 3). Двукратное



Влияние параметров перегруппировки на константу скорости безызлучательного перехода.

кратное увеличение параметров $\gamma_q^\alpha, \gamma_q^{\alpha'}$ в выбранном интервале значений приводит к почти двукратному снижению k_α (переход от кривой 3 к кривой 4). Расчеты показывают, что при $\gamma_q^\alpha, \gamma_q^{\alpha'} \sim 0.05$ значение k_α уже составляет менее 0.1 от приведенного на кривой 1. Эти особенности весьма интересны с точки зрения изучения свойств безызлучательных переходов.

Литература

- [1] Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 32, 252, 1972; 32, 458, 1972; 32, 670, 1972; 32, 880, 1972.
 [2] Ю. И. Лысиков, О. А. Пономарев. Опт. и спектр., 40, 678, 1976.
 [3] S. Fischer. J. Chem. Phys., 53, 3195, 1970.

Поступило в Редакцию 4 апреля 1977 г.

УДК 539.194.01

О НЕРЕГУЛЯРНОСТИ В СУЖЕНИИ КРЫЛА ЛИНИИ РЭЛЕЯ ПРИ ПРИБЛИЖЕНИИ К КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ РАССЛАИВАНИЯ

И. А. Чабан

Первые результаты по сужению крыла линии Рэлея в расслаивающихся растворах [1] указывали на монотонное сужение крыла с критическим индексом 0.6—0.8. Однако дальнейшее исследование этого явления показало, что при приближении температуры T к критической T_k ширина крыла уменьшается не монотонно, а имеет ступеньки [3, 4]. Кроме того, позднее было обнаружено [4], что деполаризованные линии комбинационного рассеяния, ширины которых (за вычетом независящих от температуры составляющих) определяются тем же механизмом, что и ширина крыла [5-8], также сужаются при приближении T к T_k . В [4] сужение различных деполаризованных линий комбинационного рассеяния наблюдалось в различных температурных интервалах, что указывало на существование нескольких времен релаксации анизотропии, быстро растущих в различных областях температур. Эти времена должны проявляться и в крыле линии Рэлея. Если оставаться на позициях работ [9, 10], то каждое такое время релаксации соответствует определенному тензору анизотропии, и, следовательно, состояние системы описывается соответствующим числом тензоров анизотропии. Ниже будет показано, что при методе обработки спектров, использованном в [3, 4], наличие нескольких тензоров анизотропии, времена релаксации которых изменяются в соответствии с [2], может привести к немонотонности в сужении крыла линии Рэлея, близкой к наблюдавшейся.

Существование нескольких тензоров анизотропии связано, во-первых, с тем, что в двухкомпонентном растворе разные тензоры характеризуют анизотропию, вносимую молекулами 1-й и 2-й компоненты. Эти тензоры получаются при суммировании тензоров поляризуемостей молекул отдельно по молекулам 1-й и 2-й компоненты в элементарном объеме. Поскольку времена поворота молекул 1-й и 2-й компоненты

различны, то и эти два тензора будут иметь различные времена релаксации. Во-вторых, кроме них существует тензор, связанный с индуцированной анизотропией, созданной анизотропией поля, действующего на молекулу, и, возможно, другие тензоры анизотропии.

Напомним метод обработки спектров, использовавшийся в [3, 4]. После исключения вклада, связанного с аппаратной функцией, обратная интенсивность деполаризованного рассеянного света строилась как функция квадрата частоты. Эта функция аппроксимировалась ломаной. Рассматривался определенный прямолинейный участок этой ломаной и регистрировался тангенс его наклона при различных температурах, который считался равным τ^2 . Зависимость времени релаксации τ от $\varepsilon = (T - T_k) / T_k$, приводимая на графиках в [3, 4], и была получена в результате такой обработки.

В дальнейшем будем придерживаться данного в [2] объяснения сужения крыла. Это объяснение основывается на учете в свободной энергии члена четвертого порядка, пропорционального квадрату тензора анизотропии и квадрату флуктуаций концентрации. Если рассматривать рассчитанную в [2] новую линию, медленно меняющуюся с частотой, как фон, то время релаксации анизотропии, согласно [2], дается выражением

$$\tau = \left[\frac{1}{\tau_0} + d\varepsilon^\mu \right]^{-1}, \quad (1)$$

где τ_0 , d — постоянные, μ — критический индекс, близкий к 0.8.

В соответствии с вышесказанным предположим, что существуют три времени релаксации τ_1 , τ_2 , τ_3 , каждое из которых изменяется согласно (1). Выберем конкретный

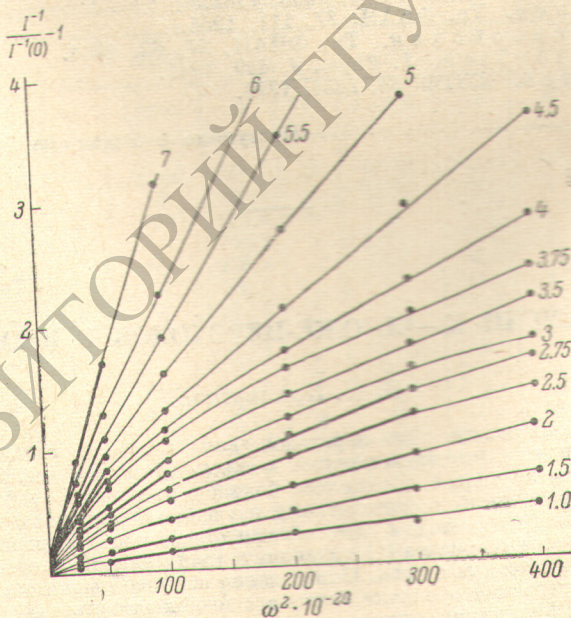


Рис. 2.

вид τ_1 , τ_2 , τ_3 , а также конкретный вид коэффициентов A_1 , A_2 , A_3 в выражении для интенсивности деполаризованного рассеянного (под углом 90°) света

$$I = \frac{A_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{A_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} + \frac{A_3}{1 + \omega^2 \tau_3^2} \quad (2)$$

и построим график зависимости $I^{-1}/I^{-1}(0)$ от квадрата частоты ω^2 [$I(0)$ — значение I при $\omega=0$]. Выделим прямолинейный участок на этом графике и будем регистрировать

его наклон при различных ϵ в соответствии с методом обработки спектров, использованном в [3, 4]. Считая, что этот наклон определяет τ , построим график зависимости τ от ϵ . Для $\tau_1 = [2 \cdot 10^{10} + 3 \cdot 10^{11} \epsilon^{0.8}]^{-1}$, $\tau^2 = [3 \cdot 10^{10} + 10^{12} \epsilon^{0.8}]^{-1}$, $\tau_3 = [5 \cdot 10^{11} + 5 \cdot 10^{12} \epsilon^{0.8}]^{-1}$, $A_2 = 10A_1 \tau_2^2 / \tau_1^2$, $A_3 = 100A_1 \tau_3^2 / \tau_1^2$ такой график изображен на рис. 1. Прямолинейные участки, по которым рассчитывалось τ , показаны «жирными» линиями на рис. 2. Цифры возле линий на этом рисунке указывают значения $-\ln \epsilon$. Точки на обоих рисунках расчетные. Как видно из рис. 1, зависимость $\ln \tau$ от $-\ln \epsilon$ немонотонная. Эта немонотонность того же типа, что и наблюдавшаяся в [3, 4] в растворах нитробензол-н-гексан и н.-додекан- $\beta\beta'$ -дихлордиэтиловый эфир: в областях наиболее быстрого роста угол наклона в 1.5—2.5 раза больше среднего в области до насыщения.

Следует обратить внимание на то, что при трех временах релаксации рассмотренного типа критический индекс μ может быть измерен лишь как некоторый средний наклон кривой зависимости $\ln \tau$ от $-\ln \epsilon$ в области до насыщения; его нельзя измерять как наклон кривой в областях быстрого роста (в ступеньках). Наилучшим образом этот критический индекс может быть измерен в растворах со слабо выраженными ступеньками и, следовательно, близкими временами релаксации всех тензоров анизотропии.

Поскольку тензоры анизотропии в различных комбинациях определяют ширину крыла и ширину деполаризованных линий комбинационного рассеяния, то графики зависимости $\ln \tau$ от $-\ln \epsilon$, найденные по крылу и по линиям комбинационного рассеяния, вообще говоря, должны быть различны, что и наблюдалось экспериментально в [4] в растворе нитробензол-н-гексан.

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность И. Л. Фабелинскому и В. С. Старунову за обсуждение работы.

Литература

- [1] И. А. Чабан, ЖЭТФ, 69, 1550, 1975.
- [2] А. К. Атаходжаев, Л. М. Кашаева, Л. М. Сабиров, В. С. Старунов, Т. М. Утарова, И. Л. Фабелинский. Письма ЖЭТФ, 17, 95, 1973.
- [3] I. L. Fabelinskii, V. S. Starunov, A. K. Atakhodjaev, L. M. Sabirov, T. M. Utarova. Opt. Commun., 15, 432, 1975.
- [4] Г. И. Колесников, В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский. Письма ЖЭТФ, 24, 73, 1976.
- [5] И. И. Собельман. Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 554, 1953.
- [6] К. А. Валеев. ЖЭТФ, 40, 1832, 1961.
- [7] А. В. Раков. Тр. ФИАН, 27, 111, 1964.
- [8] А. И. Соколовская. Тр. ФИАН, 27, 63, 1964.
- [9] M. Leontovitch. J. Phys., 4, 499, 1941.
- [10] С. М. Рытов. ЖЭТФ, 58, 2154, 1970.

Поступило в Редакцию 22 апреля 1977 г.

УДК 539.184.01 : 546.292

ЭНЕРГИИ K—LL ОЖЕ-ПЕРЕХОДОВ В НЕОНЕ

З. И. Купляускис

Широкое использование Оже-переходов для изучения столкновений атомов с ионами, электронами и фотонами явилось мощным стимулом для теоретических расчетов энергий этих переходов. Появилось большое количество работ, посвященных полужэмпирическому и чисто теоретическому изучению Оже-переходов. Значительная часть расчетов проведена методом самосогласованного поля Хартри—Фока. Однако использование теоремы Купманса [1] приводит к значительной погрешности, обусловленной эффектом релаксации остова. Определение волновой функции атома или иона с вакансией во внутренней оболочке связано с необходимостью обеспечить условия ортогональности с функциями нижележащих состояний, что невозможно непосредственно сделать по методу Хартри—Фока. В настоящее время для определения волновых функций атомов возбужденных состояний используются три метода: теорема Хиллераса—Ундгейма—Макдональда [2], метод оператора перехода [3] и неортогональные радиальные орбитали [4].

В работах [5] предложено определять волновые функции атомов с вакансиями с использованием неортогональных радиальных орбиталей. В [6] этот метод использован для определения энергий K—LL Оже-переходов в Ne^+ и Ne^{2+} . Энергии Оже-пере-

¹ Зависимость $A_i \sim \tau_i^2$ выбрана в соответствии со сделанным в [2] предположением о слабой зависимости от температуры коэффициента в диссипативной функции.