

ние светящегося шнура разряда в ранней послепробойной стадии является, по-видимому, проявлением гидродинамического процесса выноса газа под действием высокого электронного давления, развивающегося в узкой осевой области, и локального разогрева газа. Роль же ионизационного механизма выделить затруднительно.

С этой точки зрения представляется весьма естественным тот факт, что граница светящейся области при расширении не доходит до стенок трубки. Возникнув в приосевой области и двигаясь во время расширения канала вместе с газом как целое, заряженные частицы не могут прийти на стенку, что можно проиллюстрировать аналогией с поведением частиц среды в стоячей акустической волне в ограниченном объеме.

Литература

- [1] В. Н. Скребов, А. И. Эйхвальд. Опт. и спектр., *41*, 15, 1976.
- [2] О. А. Малкин. Импульсный ток и релаксация в газе. Атомиздат, М., 1974.
- [3] С. И. Драбкина. ЖЭТФ, *21*, 473, 1951.
- [4] С. И. Брагинский. ЖЭТФ, *34*, 1548, 1958.
- [5] Ю. М. Волков. ТВТ, *3*, 3, 1965.

Поступило в Редакцию 11 мая 1976 г.
В окончательной редакции 13 июня 1977 г.

УДК 548.4

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КЛАСТЕРОВ AsO_4^{3-} И SeO_4^{2-} В КРИСТАЛЛАХ Li_3AsO_4 И Li_2SeO_4

Д. Е. Оношко и С. А. Титов

В настоящей работе проведен самосогласованный расчет электронной структуры и спектров тетраэдрических кластеров AsO_4^{3-} и SeO_4^{2-} в кристаллах Li_3AsO_4 и Li_2SeO_4 . Для расчета был использован метод рассеянных волн X_α (PW). Этот метод, являющийся разновидностью метода MO, включает использование локального обмена и MT-потенциала [1, 2]. Для величины расстояния между центральным атомом и лигандами для обоих кластеров было использовано значение 3.0 ат. ед. Это значение соответствует кристаллической структуре Li_3AsO_4 . Существуют различные критерии выбора значений радиусов атомных сфер. В нашем расчете атомные радиусы для кластера AsO_4^{3-} определялись из условия равенства значений потенциала на границах атомных сфер ($R_{As}=1.72$ ат. ед., $R_O=1.28$ ат. ед.). Эти же значения радиусов атомных сфер были использованы и для кластера SeO_4^{2-} . Значения параметра обменного потенциала были взяты из работы [3].

Нами был произведен расчет основных состояний указанных кластеров. Были также вычислены значения потенциалов ионизации (энергий связи) для приведенных в таблице орбиталей с использованием переходного состояния Слатера [4], в рамках которого оказывается возможным в значительной степени учесть релаксацию орбиталей.

Результаты расчета кластеров AsO_4^{3-} и SeO_4^{2-} представлены в таблице. Для основного состояния приводятся одноэлектронные энергии ϵ_i и соответствующие им заряды внутри центральной и лигандных сфер q_C и q_L (в процентах от заряда электрона). Молекулярные орбитали $1a_1$ и $1t_2$ оказываются близкими $2s$ -орбиталям атома кислорода. Остальные из приведенных состояний соответствуют $2p$ -орбиталям кислорода. Все приведенные уровни полностью заполнены.

В таблице представлены экспериментальные значения потенциалов ионизации (I) для указанных кластеров в солях лития соответствующих анионов ($Li_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, $Li_2SeO_4 \cdot H_2O$), которые были получены методом рентгеноэлектронной спектроскопии [5], а также вычисленные нами значения этих величин. Между экспериментальными и теоретическими значениями имеется хорошее соответствие. Хорошо согласуются с экспериментом также расчетные значения величин расщепления уровней $O2s$ и $O2p$ (например, для AsO_4^{3-} расчет дает 2.11 и 6.15 эВ соответственно, а экспериментальные значения составляют 2.3 и 6.6 эВ). Расчет верно передает особенности изменения электронного спектра при переходе от As к Se [увеличение потенциалов ионизации для состояний лигандного типа, увеличение расщепления уровней $O2s$ и $O2p$, приближение самого глубокого из уровней $O2p$ -типа ($2a_1$) к верхнему из уровней $O2s$ -типа ($1t_2$)]. Следует отметить существенное различие орбитальных энергий для основного и переходного состояний.

Идентификация системы уровней в [5] дана по аналогии со спектрами тетраэдрических кластеров переходных элементов. Наш расчет подтвердил эту идентификацию. Таким образом, идентификацию уровней кластеров AsO_4^{3-} и SeO_4^{2-} можно теперь считать в основном установленной.

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 приврать 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] К. Н. Johnson. Adv. Quant. Chem., 7, 143, 1973.
- [2] Д. Е. Оношко, С. А. Титов. ФТТ, 18, 1413, 1976.
- [3] К. Schwarz. Phys. Rev., B5, 2466, 1972.
- [4] J. C. Slater, К. Н. 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.