

адиабатичности $\Delta\omega/\Omega$. При выполнении условий стохастической ионизации вероятность $W \gg \Delta\omega \sim n^{-5}$ ($\epsilon \gg n^{-5}$), и поэтому излучение с такой шириной спектра на времени τ можно считать монохроматическим. Из этого следует, что отсутствие двухзарядных ионов в экспериментах [15] с $\omega=14\,420\text{ см}^{-1}$, $\Delta\omega=0.1\text{ см}^{-1}$ будет иметь место и при $\Delta\omega=14\text{ см}^{-1}$.

Автор выражает искреннюю благодарность Б. В. Чирикову за внимание к работе и ценные замечания.

Литература

- [1] Н. Б. Делоне, В. П. Крайнов. Атом в сильном световом поле. Атомиздат, 1978.
- [2] Л. П. Рапопорт, Б. А. Зон, Н. Л. Манакон. Теория многофотонных процессов в атомах. Атомиздат, 1978.
- [3] J. E. Bayfield, P. M. Koch. Phys. Rev. Lett., 33, 258, 1974.
- [4] J. E. Bayfield, L. D. Gardner, P. M. Koch. Phys. Rev. Lett., 39, 76, 1977.
- [5] Б. И. Меерсон, Е. А. Окс, П. В. Сасоров. Письма ЖЭТФ, 29, 79, 1979.
- [6] J. G. Leorold, I. C. Percival. Phys. Rev. Lett., 41, 944, 1978.
- [7] Н. Б. Делоне, Б. А. Зон, В. П. Крайнов. ЖЭТФ, 73, 445, 1978; 30, 260, 1979.
- [8] Д. Л. Шепелянский. ДАН СССР, 256, 586, 1981.
- [9] В. В. Chirikov. Phys. Rev., 52, 265, 1979.
- [10] G. Casati, V. V. Chirikov, J. Ford, F. M. Izraelev. Stochastic Behaviour in Classical and Quantum Hamiltonian Systems, v. 93, Lecture Notes in Physics, Springer, B., 1979.
- [11] Ф. М. Израилев, Б. В. Чириков, Д. Л. Шепелянский. Препринт ИЯФ СО АН СССР, 80—210, Новосибирск, 1980.
- [12] Д. Л. Шепелянский. Препринт ИЯФ СО АН СССР, 81—55, Новосибирск, 1981.
- [13] Э. В. Шуряк. ЖЭТФ, 71, 2039, 1976.
- [14] D. A. Jones, J. G. Leorold, I. C. Percival. J. Phys. B, 13, 31, 1980.
- [15] И. С. Алексахин, Н. Б. Делоне, И. П. Запесочный, В. В. Суран. ЖЭТФ, 76, 887, 1979; И. И. Бондарь, И. П. Запесочный, Н. Б. Делоне, В. В. Суран. Письма ЖТФ, 7, 243, 1981.

Поступило в Редакцию 7 декабря 1981 г.

УДК 537.228.4

ТЕМПЕРАТУРНО ЗАВИСЯЩИЙ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ КЕРРА В МОЛЕКУЛАХ ТИПА СФЕРИЧЕСКОГО ВОЛЧКА

И. Я. Огурцов, В. Л. Островский и И. Б. Берсукер

Электрооптический эффект Керра в молекулярных системах обязан анизотропии гиперполяризуемости (механизм Фойгта), ориентирующему действию постоянного электрического поля на анизотропную молекулу (механизм Ланжевена) и межмолекулярному взаимодействию [1].

В разреженном газе, состоящем из молекул типа сферических волчков, эффективным считается только первый из указанных механизмов [2]. Это утверждение верно только в отсутствие электронного вырождения. В настоящей работе показано, что в случае молекул с симметрией T_d или O_h , электронное состояние которых вырождено, имеется существенный вклад в константу электрооптического эффекта Керра, зависящий от температуры, аналогичный вкладу, обязанному механизму Ланжевена для анизотропных молекул.

В пренебрежении квантованием вращения молекул мольная константа электрооптического эффекта Керра ${}_mK$ связана с компонентами тензора поляризуе-

мости молекул, находящихся в постоянном однородном электрическом поле \mathcal{E} , параллельном оси Z , α_{ik} ($\omega, \mathcal{E}, \Omega$) соотношением

$$mK = 2\pi N_A \lim_{\mathcal{E} \rightarrow 0} \frac{1}{\mathcal{E}^2} \operatorname{Re} [\overline{\alpha_{zz}(\omega, \mathcal{E}, \Omega)} - \overline{\alpha_{xx}(\omega, \mathcal{E}, \Omega)}], \quad (1)$$

где N_A — число Авогадро, $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ — набор углов Эйлера, чертой обозначена процедура усреднения по ориентациям молекулы ($\bar{A} = \int d\Omega A(\Omega)$), ω — частота света, распространяющегося в направлении, перпендикулярном электрическому полю. Для расчета $\alpha_{ik}(\omega, \mathcal{E}, \Omega)$ можно воспользоваться формулами [3], связывающими поляризуемость с фурье-образом корреляционной функции

$$J_{ki}(t) = \frac{1}{Z} \operatorname{Sp} \{ e^{(it-\beta)\hat{H}} \hat{d}_k e^{-it\hat{H}} \hat{d}_i \}, \quad (2)$$

в которой \hat{H} — гамильтониан молекулы в присутствии внешнего поля

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{d}_z \mathcal{E}, \quad (3)$$

\hat{H}_0 — гамильтониан изолированной молекулы, $\beta = 1/kT$, $Z = \operatorname{Sp} e^{-\beta\hat{H}}$ — статистическая сумма, \hat{d}_i — компонента оператора электрического дипольного момента в лабораторной системе координат. Полагая внешнее постоянное электрическое поле слабым, можно разложить (2) в ряд по \mathcal{E} и ограничиться первым исчезающим членом.

Рассмотрим молекулу с симметрией T_d или O_h , основное электронное состояние которой вырождено и преобразуется по представлению Γ . Для простоты ограничимся такими состояниями Γ , в которых нет линейного эффекта Штарка (т. е. из рассмотрения исключаются T_1 , T_2 и $G_{3/2}$ состояния в группе T_d) [4].

Тогда в пренебрежении электронно-колебательным взаимодействием и заселенностью возбужденных состояний зависящий от ориентации молекулы, квадратичный по полю вклад в корреляционную функцию имеет вид

$$J_{ki}^{(\text{orient})}(t) = \frac{\mathcal{E}^2}{[\Gamma]} \sum_{\substack{\xi, \eta, \gamma', \gamma'' \\ n', \Gamma', \Gamma''}} \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 e^{-(\beta_1 - \beta_2)\omega_{n'\Gamma'} - i\omega_{n''\Gamma''}t} \langle \Gamma\xi | \hat{d}_z | n'\Gamma'\gamma' \rangle \times \\ \times \langle n'\Gamma'\gamma' | \hat{d}_z | \Gamma\eta \rangle \langle \Gamma\eta | \hat{d}_k | n''\Gamma''\gamma'' \rangle \langle n''\Gamma''\gamma'' | \hat{d}_i | \Gamma\xi \rangle, \quad (4)$$

где $[\Gamma]$ — кратность вырождения основного состояния, $\omega_{n'\Gamma'}$ и $\omega_{n''\Gamma''}$ — энергии возбужденных состояний молекулы, отсчитываемые от энергии основного состояния; n' , n'' — нумеруют повторяющиеся представления Γ' , Γ'' ; ξ , η , γ' , γ'' — индексы строк соответствующих представлений. Переходя в (4) к системе координат, связанной с молекулой, и используя соотношения между $J_{ki}(t)$ и $\alpha_{ik}(\omega)$ [3], из (1) после проведения усреднения по ориентации молекул получаем [5]

$$mK = \frac{2\pi\beta N_A}{5[\Gamma]} \sum_{n', \Gamma', n'', \Gamma''} (-1)^{\Gamma_4 + \Gamma''} \frac{\omega_{n''\Gamma''}}{\omega_{n'\Gamma'}} \frac{|\langle \Gamma \| d_\Gamma \| n'\Gamma' \rangle|^2 \cdot |\langle \Gamma \| d_\Gamma \| n''\Gamma'' \rangle|^2}{\omega_{n''\Gamma''}^2 - \omega^2} Q_{n'\Gamma', n''\Gamma''}, \quad (5)$$

где $\langle \Gamma \| d_\Gamma \| n'\Gamma' \rangle$ — приведенный матричный элемент оператора дипольного момента, преобразующегося по представлению Γ ($\Gamma = T_2$ в группе T_d и T_{1u} в группе O_h),

$$Q_{n'\Gamma', n''\Gamma''} = \frac{1}{[\Gamma][\Gamma']^{1/2}[\Gamma'']^{1/2}} \sum_{\substack{\xi, \eta, \gamma', \gamma'' \\ m, l, s, p}} \langle \Gamma\xi | \Gamma'\gamma'\bar{\Gamma}m \rangle \langle \Gamma'\gamma' | \Gamma\eta\bar{\Gamma}l \rangle \langle \Gamma\eta | \Gamma''\gamma''\bar{\Gamma}s \rangle \times \\ \times \langle \Gamma''\gamma'' | \Gamma\xi\bar{\Gamma}p \rangle (-1)^{m+l} C_{1m1l}^{2, m+l} C_{1s1p}^{2, -m-l}, \quad (6)$$

$\langle \Gamma\gamma | \Gamma'\gamma'\bar{\Gamma}\bar{\gamma} \rangle$ и $C_{I_1 M_1 I_2 M_2}^{I M}$ — коэффициенты Клебша-Гордана точечной группы молекулы в тригональном базисе [5] и сферической группы соответственно.

Из (5) видно, что постоянная Керра пропорциональна T^{-1} . Для определения коэффициента пропорциональности рассмотрим в качестве примера газ молекул

¹ В случае состояний T_1 , T_2 и $G_{3/2}$ в тетраэдрических системах константа Керра помимо вклада (5) содержит слагаемые, обратно пропорциональные квадрату температуры. Их конкретное выражение ввиду громоздкости здесь не приводится.

VCl_4 с симметрией T_d , основным состоянием которых является 2E -терм [6]. В этом случае формула (5) упрощается и принимает вид

$${}_m K = \frac{\pi^3 N_A}{30} \sum_{\substack{n'\Gamma', n''\Gamma'' \\ (\Gamma', \Gamma'' = T_1, T_2)}} (-1)^{\Gamma'+\Gamma''} \frac{\omega_{n''\Gamma''}}{\omega_{n'\Gamma'}} \frac{|\langle E \| d_{T_2} \| n'\Gamma' \rangle|^2 \cdot |\langle E \| d_{T_2} \| n''\Gamma'' \rangle|^2}{\omega_{n''\Gamma''}^2 - \omega^2}, \quad (7)$$

где

$$(-1)^{\Gamma'+\Gamma''} = \begin{cases} 1, & \text{если } \Gamma' = \Gamma'', \\ -1, & \text{если } \Gamma' \neq \Gamma''. \end{cases}$$

Для оценки величины эффекта Керра в рассматриваемой системе ограничимся вкладом в (7) нижайшего состояния 2T_2 , для которого $\omega_{T_2} \approx 9000 \text{ см}^{-1}$ [6] и $\langle E \| d_{T_2} \| T_2 \rangle \sim 1D$ [7]. При комнатных температурах получаем значение ${}_m K \sim \sim 10^{-12}$ эсе, по порядку величины совпадающее с постоянными Керра для анизотропно поляризующихся молекул.

Таким образом, эффект Керра наряду с рассмотренным ранее чисто вращательным комбинационным рассеянием света [8] может служить средством исследования анизотропии поляризуемости сферических волчков в орбитально вырожденных состояниях. Заметим, что учет существенного при наличии электронного вырождения эффекта Яна-Теллера приводит к усложнению температурной зависимости постоянной Керра, не изменяя ее порядка величины.

Литература

- [1] И. Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. М., 1965.
- [2] A. D. Buckingham, B. I. Orr. Chem. Soc. Quant. Rev., 921, 195, 1967; Trans. Farad. Soc., 65, 673, 1969.
- [3] Д. Н. Зубарев. Неравновесная статистическая термодинамика. М., 1971.
- [4] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, т. 2. М., 1973.
- [5] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura. Multiplets of transition metal ions in crystals. N. Y., 1970.
- [6] К. Бальхаузен. Введение в теорию поля лигандов. М., 1964.
- [7] F. A. Blankenship, R. Belford. J. Chem. Phys., 36, 633, 1962; R. H. Clark, D. J. Machin. J. Chem. Soc., 4430, 1963.
- [8] И. Я. Огурцов, Ю. В. Шапарев, И. Б. Берсукер. Опт. и спектр., 45, 672, 1978.

Поступило в Редакцию 15 июля 1981 г.

УДК 535.375.5 : 548.0

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

Г. А. Бабонас, Ю. Г. Зарецкий, Г. А. Курбатов,
Ю. И. Уханов и Ю. В. Шмарцев

Монокристаллы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) обладают рядом важных для практического применения свойств. С их помощью, например, можно записывать голограммы [1]. Поскольку данные рентгеноструктурного анализа этих веществ [2, 3] не выявляют характера связей между атомами в этих соединениях, в ряде работ были проведены исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) [4-7] и спектров отражения инфракрасного (ИК) излучения от монокристаллов BSO и BGO [8]. Однако соответствие, которое было получено между спектрами КРС и спектрами отражения ИК излучения, оказалось далеко не полным. В данной работе продолжено изучение спектров КРС монокристаллов BSO и BGO.

Для получения спектров КРС была применена установка, созданная на базе двойного монохроматора ДФС-12, в котором были установлены решетки