

Полученная оценка при $|\Sigma \delta_n(r)|^2 \ll \lambda^2$ позволяет связать снижение числа Штреля и энергию крыльев углового распределения ($4\pi^2 |\Sigma \delta_n(r)|^2/\lambda^2$) с потерями на светорассеяние за один проход в резонаторе, характерным размером неоднородности и параметрами резонатора.

Рассмотрим структуру крыльев углового распределения. При $4\pi^2 |\delta_0|^2 \ll \ll \lambda^2$ формирование крыльев углового распределения можно рассматривать как простое сложение крыльев, формирующихся на каждом проходе, пренебрегая повторным рассеянием. Так как отношение ширины крыльев от последовательных проходов равно увеличению резонатора, то при локализации рассеивателя в одном сечении резонатора угловое распределение должно иметь ступенчатый вид типа, наблюдавшегося в [6]. В случае равномерного распределения источников рассеяния по длине резонатора (например, турбулентность среды) элементарное суммирование приводит к приближенной зависимости интенсивности крыльев от угла $I(\varphi) \sim \varphi^{-2}$, где φ — угол с осью резонатора [7].

В заключение пользуюсь случаем поблагодарить А. А. Мака, В. Е. Шерстобитова и Л. В. Ковальчука, привлечших внимание к задаче оценки роли мелкомасштабных возмущений в формировании крыльев углового распределения излучения неустойчивых резонаторов.

Литература

- [1] Ю. А. Ананьев. Сб.: Квантовая электроника, № 6, 3, Сов. Радио, М., 1971.
- [2] В. В. Любимов, И. Б. Орлова. В сб., посвященном 80-летию со дня рождения академика А. А. Лебедева, с. 207. Машиностроение, Л., 1973.
- [3] М. П. Ванюков, А. В. Горланов, В. В. Любимов, И. Б. Орлова, В. Ф. Петров. Сб.: Квантовая электроника, № 4, 117, Сов. Радио, М., 1971.
- [4] М. Борн, Е. Вольф. Основы оптики. Наука, М., 1970.
- [5] В. И. Татарский. Распространение волн в турбулентной атмосфере. Наука, М., 1967.
- [6] Ю. А. Ананьев, Г. Н. Винокуров, Л. В. Ковальчук, Н. А. Свентицкая, В. Е. Шерстобитов. ЖЭТФ, 58, 786, 1970.
- [7] Ю. А. Дрейзин, А. Я. Прудов. Тезисы I Всес. конф. «Оптика лазеров», с. 193, Л., 1976.

Поступило в Редакцию 16 июня 1981 г.

УДК 535.34 : 537.531 : 546.27

К-СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ АТОМА КИСЛОРОДА В МОЛЕКУЛЕ SO₂

В. Н. Акимов, А. С. Виноградов и Т. М. Зимкина

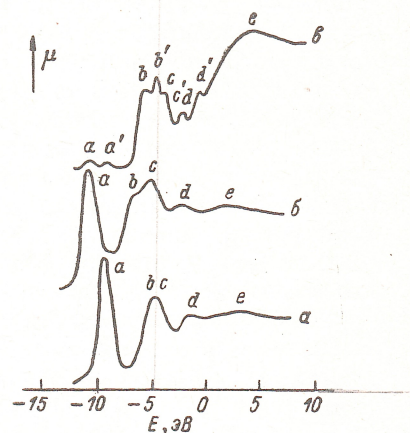
К-спектр поглощения атома кислорода в молекуле SO₂ исследован на спектрометре РСМ-500 с аппаратным разрешением ~ 0.5 эВ. Установлено большое сходство между тонкой структурой полученного в работе ОК-спектра и известных по литературным данным SK- и SL_{II,III}-спектров поглощения молекулы SO₂. Это позволяет интерпретировать все рентгеновские спектры поглощения молекулы в терминах переходов остовных электронов на единую систему возбужденных уровней, мало чувствительную к тому, в какой именно электронной оболочке локализована рентгеновская вакансия. Наблюдаемое при переходе от SK- и SL_{II,III}-спектров к ОК-спектру уменьшение энергии связи соответствующих возбужденных состояний указывает на наличие у атомов кислорода в молекуле SO₂ отрицательного эффективного заряда. Три первые дискретные полосы в спектрах поглощения молекулы на основе сопоставления с МО-расчетами идентифицированы как результат электронных переходов на орбитали валентного типа, более высокоэнергетическая дискретная полоса, вероятно, обусловлена суперпозицией переходов на орбитали, близкие по своим свойствам к ридберговскому типу. Широкую плавную полосу, расположенную

в спектрах в области непрерывного поглощения, можно связать с процессами резонансного рассеяния фотоэлектрона молекулярным потенциалом и с кратными электронными переходами.

Данная работа посвящена обсуждению тонкой структуры полученного нами К-спектра поглощения атома кислорода в молекуле SO_2 . Спектр поглощения был исследован с аппаратным разрешением ~ 0.5 эВ на рентгеновском спектрометре—монохроматоре РСМ-500, использовавшаяся при этом экспериментальная методика аналогична описанной нами ранее в работе [1].

Результаты исследования К-спектра поглощения атома кислорода в молекуле SO_2 представлены на рисунке, а, абсолютные энергетические положения деталей структуры спектра указаны в таблице. Спектр состоит из трех дискретных пиков, обозначенных на рисунке как $a-d$ в соответствии с дальнейшим обсуждением, за которыми следует широкая слабая полоса e , расположенная в области непрерывного поглощения.

Обсуждение структуры полученного в работе ОК-спектра проведем совместно с остальными рентгеновскими спектрами поглощения молекулы — К-спектром [3] и $L_{II,III}$ -спектром [4] атома серы в SO_2 . На рисунке, $a-e$ все рентгеновские спектры поглощения молекулы SO_2 приведены в единой энергетической шкале, за нуль отсчета которой



Рентгеновские спектры поглощения молекулы SO_2 . ОК-спектр (а), SK-спектр (б) и $SL_{II,III}$ -спектр (в).

За нуль отсчета энергетической шкалы в каждом спектре выбрано положение соответственно ОК-, SK- и $SL_{II,III}$ -порогов ионизации молекулы. Штрихованными буквами в $L_{II,III}$ -спектре обозначены L_{II} -компоненты.

в каждом спектре принято положение порога ионизации соответствующей электронной оболочки [2]. За потенциал ионизации К-оболочки атома серы согласно оценке, проведенной в работе [5] с использованием данных по эмиссионным спектрам молекулы, была принята величина 2483.2 эВ.

При сопоставлении приведенных на рисунке спектров необходимо учесть следующее: в $L_{II,III}$ -спектре поглощения атома серы каждое возбужденное состояние проявляется в виде двух пиков вследствие спин-орбитального расщепления; в силу большой энергетической ширины (2.6 эВ) второго пика, проявившегося в ОК-спектре поглощения, можно предположить, что он обусловлен переходами в два близко лежащих возбужденных состояния. Принимая во внимание эти обстоятельства, можно отметить большое подобие всех представленных на рисунке спектров: в них проявилось одно и то же число возбужденных состояний, имеющих одинаковое (с точностью до ~ 1 эВ) энергетическое положение. Таким образом, по виду рентгеновских спектров поглощения молекулы SO_2 можно предположить, что за тонкую структуру этих спектров ответственна некоторая общая система возбужденных уровней молекулы. Небольшое возрастание энергии связи соответствующих возбужденных состояний, наблюдающееся при переходе от ОК-спектра поглощения к SK- и $SL_{II,III}$ -спектрам, видимо, указывает на наличие у атомов кислорода в молекуле SO_2 некоторого отрицательного эффективного заряда.

Молекула SO_2 принадлежит к группе симметрии C_{2v} и имеет 32 электрона. Внутренние электроны молекулы в основном состоянии располагаются на сле-

Энергетические положения (эВ) деталей структуры ОК-спектра поглощения и ОК-порога ионизации молекулы SO_2

Полоса	a	b	c	d	ОК-порог ионизации [2]	e
Энергия	530.7	535.5	538.3	539.6		542

дующих МО: $1s$ -электроны атома серы — на $1a_1$, $1s$ -электроны кислорода — на $1e_2$ и $2a_1$, $2s$ -электроны серы — на $3a_1$ и $2p$ -электроны серы — на $2e_2$, $1b_1$ и $4a_1$ [6]. Остальные электроны занимают валентные орбитали.

Для идентификации полос в спектрах поглощения молекулы SO_2 воспользуемся результатами МО-расчетов электронной структуры этой молекулы [3, 6-12]. Во всех этих расчетах первой свободной орбиталью является МО $3e_1$, составленная главным образом из $3p$ атомных орбиталей серы и $2p$ атомных орбиталей кислорода. Очевидно, что связанные с этой орбиталью возбужденные электронные состояния молекулы SO_2 должны активно проявляться лишь в К-спектрах поглощения атомов серы и кислорода, что хорошо согласуется с наблюдаемым (рисунок) соотношением между относительными интенсивностями первой полосы a в ОК-, СК- и $SL_{II,III}$ -спектрах поглощения. Энергия связи возбужденного электронного состояния, возникающего при переходе К-электрона кислорода на орбиталь $3e_1$, согласно полученным методом Хартри—Фока—Рутаана теоретическим данным [12], равна 10.40 эВ и достаточно хорошо коррелирует с экспериментально наблюдаемым термом полосы a в ОК-спектре поглощения молекулы SO_2 . Аналогичная корреляция между экспериментальными [3, 4] и теоретическими [12] данными имеет место и в случае К- и $L_{II,III}$ -спектров поглощения атома серы. Таким образом, во всех рентгеновских спектрах поглощения молекулы SO_2 полосы a естественно связать с переходами внутренних электронов на МО $3e_1$. Энергетическая ширина на половине высоты полос a весьма значительна и близка к 1.5 эВ, что, видимо, указывает на то, что электронные переходы на эту орбиталь сопровождаются заметным колебательным возбуждением молекулы. Это хорошо согласуется с предсказаниями теории о валентном характере орбитали $3e_1$.

Следующие полосы e и c во всех рентгеновских спектрах поглощения молекулы на основе теоретических данных [3, 6-11] можно отождествить с переходами основных электронов на две близко расположенные орбитали валентного типа $6e_2$ и $9a_1$. В ОК-спектре поглощения (рисунок) полосы, связанные с переходами на эти орбитали, сливаются в одну широкую полосу, видимо, вследствие колебательного уширения полос, а также недостаточно высокого аппаратного разрешения, с которым проводилось исследование спектра. Отметим, что расчет методом Хартри—Фока—Рутаана [12] предсказывает обратный порядок следования этих орбиталей: согласно данным работы [12], термы возбужденных состояний, связанных с переходами ОК-электронов на орбитали $9a_1$ и $6e_2$, равны соответственно 3.70 и 2.25 эВ (в эксперименте наблюдается величина 4.1 эВ). Вопрос о порядке следования этих близко расположенных орбиталей, видимо, требует проведения дополнительных теоретических исследований.

Что касается проявившихся в рентгеновских спектрах поглощения молекулы SO_2 полос поглощения d , то МО-расчеты [3, 6-12] не позволяют однозначно их идентифицировать. Как показали выполненные с помощью синхротронного излучения детальные исследования $SL_{II,III}$ -спектра поглощения [13], полосы d и d' , проявившиеся в приведенном на рисунке, e спектре, представляют собой совокупность узких пиков, обусловленных переходами в перекрывающиеся между собой серии ридберговских возбужденных состояний с L_{II} - и L_{III} -пределами. Естественно предположить, что и в ОК- и СК-спектрах поглощения молекулы соответствующие полосы d имеют аналогичную природу, т.е. обусловлены суперпозицией электронных переходов на орбитали ридберговского типа.

Коротковолновые широкие плавные полосы e в спектрах, представленных на рисунке, энергетически расположены в области непрерывного поглощения. Возможными причинами их возникновения могут служить резонансное рассеяние фотоэлектрона анизотропным молекулярным потенциалом и кратные электронные переходы. Выделить одну из этих причин в качестве основной пока не представляется возможным из-за недостатка теоретических данных.

Подводя итог вышесказанному, можно отметить большое сходство между структурой рентгеновских спектров поглощения молекулы SO_2 , что позволяет интерпретировать эти спектры в терминах переходов основных электронов атомов кислорода и серы на единую систему возбужденных уровней молекулы, мало чувствительную к тому, в какой именно внутренней электронной оболочке локализована рентгеновская вакансия.

- [1] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, В. Н. Акимов, Б. Шларбаум. Изв. АН СССР, сер. физ., 38, 508, 1974.
- [2] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedden, K. Hamrin, V. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, Y. Baer. ESCA Applied to Free Molecules, North-Holland Publ. Co, Amsterdam, 1969.
- [3] Л. Н. Мазалов, В. М. Бертенев, А. П. Садовский, Т. И. Гужавина. ЖСХ, 13, 855, 1972.
- [4] А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина. Опт. и спектр., 31, 685, 1971.
- [5] А. С. Виноградов. Автореф. канд. дис., Л., 1971.
- [6] S. Rotenberg, H. F. Schaeffer. J. Chem. Phys., 53, 3014, 1970.
- [7] I. H. Hillier, V. R. Saunders. Trans. Faraday Soc., 66, 1544, 1970.
- [8] R. Ross, P. Siegbahn. Theor. Chim. Acta, 21, 368, 1971.
- [9] С. П. Долин, М. Е. Дяткина. ЖСХ, 13, 901, 1972.
- [10] В. И. Барановский, Н. С. Нахмансон. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 282, 1972.
- [11] Л. Н. Мазалов, В. Д. Юматов, В. В. Мурахтанов, Ф. Х. Гельмуханов, Г. Н. Доленко, Е. С. Глушкин, А. В. Кондратенко. Рентгеновские спектры молекул, 56. Наука, Новосибирск, 1977.
- [12] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, К. М. Нейман. Опт. и спектр., 49, 488, 1980.
- [13] А. А. Красноперова, Е. С. Глушкин, В. А. Кочубей. ЖСХ, 17, 1113, 1976.

Поступило в Редакцию 17 июля 1981 г.

УДК 621.373 : 535+535.36

ОБРАЩЕНИЕ ВОЛНОВОГО ФРОНТА НЕКОГЕРЕНТНОГО ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ВЫНУЖДЕННОМ РАССЕЯНИИ МАНДЕЛЬШТАМА-БРИЛЛЮЭНА

Е. Л. Бубис, М. В. Васильев, А. А. Лещёв, Г. А. Пасманик,
В. Г. Сидорович и А. А. Шилов

Обращение волнового фронта (ОВФ) пространственно-когерентного (в том числе немонахроматического) оптического излучения при вынужденном рассеянии Мандельштама-Бриллюэна (ВРМБ) в настоящее время детально изучено [1, 2]. Однако вопрос о возможности ОВФ некогерентного оптического излучения, т. е. излучения с изменяющейся во времени формой волнового фронта, экспериментально не исследовался. Этот вопрос представляет интерес в общефизическом плане, так как его решение позволяет установить, в какой мере обратимы процессы вынужденного рассеяния света. Является важным и решение практических задач ОВФ некогерентного излучения, например для компенсации искажений волнового фронта световой волны, распространяющейся в среде с нестационарными во времени неоднородностями показателя преломления [3].

В данной работе экспериментально исследовано явление ОВФ некогерентного оптического излучения при ВРМБ. Для регистрации этого явления исходный одномодовый одночастотный лазерный пучок искажался путем отражения от зеркала, состоявшего из четырех секторов, независимо перемещающихся в продольном направлении. Затем искаженный, ставший некогерентным, пучок направлялся в исследуемую ВРМБ-кювету. После вынужденного рассеяния в этой кювете пучок вновь возвращался на четырехсекторное зеркало. Компенсация нестационарных искажений волнового фронта пучка в результате вторичного отражения от этого зеркала позволяла судить о том, что в исследуемой ВРМБ-кювете происходило ОВФ.

В наших экспериментах указанное четырехсекторное зеркало создавалось во вспомогательной кювете самим лазерным пучком за счет его ВРМБ. Для этого перед вспомогательной кюветой был установлен четырехсекторный линзовый растр, который формировал из излучения лазера четыре сфокусирован-