

$\langle x^2 \rangle$, $\langle z^2 \rangle$ и $\langle z_1 z_2 \rangle$ приведены в таблице. Результаты, полученные со сравнительно простой функцией (1), содержащей ионный член с оптимальным весом, хорошо согласуются с экспериментальными данными и с более точными теоретическими расчетами.

R	$\langle x^2 \rangle$	$\langle z^2 \rangle$	$\langle z_1 z_2 \rangle$	R	$\langle x^2 \rangle$	$\langle z^2 \rangle$	$\langle z_1 z_2 \rangle$
0.2	0.3768	0.3832	-0.0151	2.0	0.8863	1.6480	-0.5079
0.4	0.4262	0.4513	-0.0250	2.2	0.9273	1.8750	-0.6658
0.6	0.4839	0.5414	-0.0405	2.4	0.9621	2.1215	-0.8578
0.8	0.5453	0.6497	-0.0634	2.6	0.9899	2.3883	-1.0866
1.0	0.6079	0.7748	-0.0959	2.8	1.0107	2.6764	-1.3541
1.1	0.6391	0.8437	-0.1166	3.0	1.0250	2.9862	-1.6601
1.2	0.6698	0.9164	-0.1406	3.2	1.0339	3.3182	-2.0025
1.28	0.6941	0.9775	-0.1626	3.4	1.0378	3.6718	-2.3782
1.30	0.7001	0.9932	-0.1685	3.6	1.0382	4.0464	-2.7826
1.31	0.7032	1.0011	-0.1715	3.8	1.0357	4.4408	-3.2114
1.34	0.7121	1.0251	-0.1808	4.0	1.0323	4.8547	-3.6599
1.37	0.7210	1.0494	-0.1905	4.2	1.0283	5.2875	-4.1249
1.40	0.7298	1.0741	-0.2006	4.4	1.0241	5.7374	-4.6049
1.43	0.7386	1.0992	-0.2111	4.6	1.0199	6.2052	-5.0988
1.46	0.7472	1.1246	-0.2221	4.8	1.0161	6.6905	-5.6060
1.49	0.7558	1.1504	-0.2335	5.0	1.0128	7.1936	-6.1273
1.50	0.7586	1.1591	-0.2374	5.5	1.0072	8.5300	-7.4948
1.52	0.7643	1.1766	-0.2453	6.0	1.0037	9.9818	-8.9639
1.6	0.7866	1.2483	-0.2792	6.5	1.0020	11.5530	-10.5437
1.7	0.8134	1.3416	-0.3267	7.0	1.0009	13.2452	-12.2404
1.8	0.8390	1.4393	-0.3803	7.5	1.0005	15.0603	-14.0576
1.9	0.8633	1.5414	-0.4406	8.0	1.0004	16.9985	-15.9976

Литература

- [1] T. C. James. *Astrophys. J.*, 146, 572, 1966.
- [2] A. Dalgarno, B. J. W. Henry. *Proc. Phys. Soc.*, A85, 679, 1965.
- [3] М. Н. Адамов, В. Д. Обьедков. *Опт. и спектр.*, 21, 106, 1966.
- [4] М. Н. Адамов, В. П. Бульчев. *ТЭХ*, 11, № 5, 1966.
- [5] N. J. Harric, N. F. Ramsey. *Phys. Rev.*, 88, 228, 1952.
- [6] W. Kolos, C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, 32, 219, 1960.
- [7] М. Г. Веселов, М. Н. Адамов. *ДАН СССР*, 57, № 3, 1947.
- [8] W. Kolos, L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 41, 3674, 1964.

Поступило в Редакцию 23 августа 1969 г.

УДК 539.194

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ БЕНЗОЛА В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ

А. В. Лузанов, Ю. Б. Малыханов и М. М. Местечкин

Интерес к теоретическим исследованиям электрических свойств молекул в основном и возбужденном состояниях в последнее время заметно возрос. С появлением мощных источников излучения (лазеров) возникла необходимость изучения поведения молекул в сильном неоднородном поле. Расчет поляризуемостей возбужденных молекулярных систем также приобрел актуальность в связи с созданием методов экспериментального измерения этих величин [1]. Для больших органических молекул подобные расчеты проводились Швайгом [2-4], использовавшим весьма трудоемкий метод конечных возмущений [5].

В данной работе мы применим теорию возмущений в терминах матрицы плотности «связанного» приближения Хартри-Фока для расчета поляризуемостей основного и возбужденного состояний бензола [6, 7]. В рамках этой схемы π -электронные параметры теории.

Следуя [8], электрические поляризуемости свяжем с поправками к энергии, которую можно разложить в ряд по степеням напряженности и градиента поля. В случае альтернативных углеводородов, возмущенных электрическим полем, все нечетные энергетические поправки обращаются в нуль. Поэтому оказываются равными нулю тензоры первой гиперполяризуемости $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ и дипольной поляризуемости $B_{\alpha\beta\gamma}$, индуцированной градиентом поля. Кроме того, из симметрии молекулы бензола следует, что все компоненты тензора дипольного момента, индуцированного градиентом поля $A_{\alpha\beta\gamma}$, также равны нулю.

Если систему координат выбрать так, что ось z направлена перпендикулярно плоскости молекулы, а ось x пересекает середины связей, то свойства симметрии дают следующие соотношения между компонентами поляризуемостей: $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$,

$$\gamma_{xxxx} = \gamma_{yyyy}, \quad \gamma_{xxyy} = \gamma_{yyxx}, \quad C_{xx:xx} = C_{yy:yy} = -C_{xy:xy} = -C_{xz:yz} = -C_{yz:zx}.$$

Остальные компоненты этих поляризуемостей в π -электронном приближении обращаются в нуль. Используя формулы для поправок к энергии до четвертого порядка включительно [6], получим соответствующие выражения для компонент дипольной поляризуемости α , квадрупольной поляризуемости C и второй гиперполяризуемости γ

$$\alpha_{\alpha\beta} = -\text{Sp} \{H_{\alpha}^1 Y_{\beta}^{(1)}\}, \quad C_{\alpha\beta:\gamma\delta} = -3 \text{Sp} \{H_{\alpha\beta}^1 Y_{\gamma\delta}^{(1)}\} \quad (\alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y, z), \\ \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} = 12 \text{Sp} \{Y^0 Y_{\alpha\beta}^{(2)} (Y_{\gamma}^{(1)} F_{\delta}^{(1)} - F_{\delta}^{(1)} Y_{\gamma}^{(1)}) - Y_{\alpha\beta}^{(2)} (F_{\gamma\delta}^{(2)} - Y_{\gamma\delta}^{(2)} F^0 Y^0)\}.$$

Здесь H_{α}^1 и $H_{\alpha\beta}^1$ — матрицы возмущений, связанные с компонентами операторов дипольного и квадрупольного моментов; F^0 — матрица энергии основного состояния; Y^0 — матрица остаточных зарядов основного состояния; $Y_{\alpha}^{(1)}$ и $Y_{\alpha\beta}^{(1)}$ — поправки первого порядка к матрице остаточных зарядов в случае дипольного и квадрупольного возмущений соответственно; $Y_{\alpha\beta}^{(2)}$ — поправка второго порядка к матрице остаточных зарядов, рассчитанная с дипольным возмущением; матрицы $F_{\alpha}^{(1)}$ и $F_{\alpha\beta}^{(2)}$ имеют вид

$$F_{\alpha}^{(1)} = H_{\alpha}^1 + G(Y_{\alpha}^{(1)}), \quad F_{\alpha\beta}^{(2)} = G(Y_{\alpha\beta}^{(2)}).$$

Расчет дает следующие аналитические выражения и численные значения ненулевых компонент поляризуемостей молекулы бензола в основном A_{1g} -состоянии:

$$\alpha_{xx}^{A_{1g}} = \frac{6e^2 l^2}{(6 + 2K_1 + 10K_2 + 2K_3) |\beta_0|} = 8.00 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3,$$

$$C_{xx:xx} = \frac{3l^2 (\alpha_{xx}^{A_{1g}}) (6 + 2K_1 + 10K_2 + 2K_3)}{8(9 + 4K_1 + 2K_2 - 8K_3)} = 4.22 \cdot 10^{-40} \text{ см}^5,$$

$$\gamma_{xxxx} = \frac{9(\alpha_{xx}^{A_{1g}})^2}{|\beta_0| (6 + 2K_1 + 10K_2 + 2K_3)^2} \left[3 + K_2 + K_3 - 4 \frac{(3 + 2K_2 - K_3)^2}{(9 + 4K_2 + 4K_3)} \right] = \\ = 2.33 \cdot 10^{-36} \text{ см}^7 / (\text{ед. заряда CGSE})^2,$$

$$\gamma_{xxyy} = \frac{9(\alpha_{xx}^{A_{1g}})^2}{|\beta_0| (6 + 2K_1 + 10K_2 + 2K_3)^2} \left[3 + K_2 + K_3 + \frac{4(3 + 2K_2 - K_3)^2}{(9 + 4K_2 + 4K_3)} \right] = \\ = -15.11 \cdot 10^{-36} \text{ см}^7 / (\text{ед. заряда CGSE})^2,$$

где e — заряд электрона, l — длина связи C—C.

Применяя теорию возмущений для возбужденных состояний, находим изменение компонент дипольной поляризуемости при возбуждении бензола в состояния B_{2u} и E_{1u}

$$\Delta \alpha_{xx}^{B_{2u}} = \frac{\alpha_{xx}^{A_{1g}}}{(6 + 2K_1 + 10K_2 + 2K_3)} \left[3 + 2K_1 + 5K_2 - 3K_3 - \frac{2(3 - 2K_1 + 4K_2 + 3K_3)^2}{(3 + 4K_1 + 4K_2 - 6K_3)} \right] = 2.9 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3,$$

$$\Delta \alpha_{xx}^{E_{1u}} = \frac{\alpha_{xx}^{A_{1g}}}{(6 + 2K_1 + 10K_2 + 2K_3)} \left[3 - 7K_2 - 7K_3 - \frac{2(3 - 3K_1 + K_2 + K_3)^2}{(3 + 2K_1 - 8K_2 + 6K_3)} + \frac{4(3 + 2K_2 - K_3)(K_1 + 3K_2 + 2K_3)}{(9 + 4K_2 + 4K_3)} \right] = 2.4 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

Численные значения параметров β_0 , K_1 , K_2 , K_3 взяты из [9] (см. примечание к табл. 3). Для средних значений это составляет $\frac{2}{3} \Delta\alpha_{xx}^{E_{2i}} = 1.9 \cdot 10^{-24}$ см³ и соответственно $\frac{2}{3} \Delta\alpha_{xx}^{E_{1i}} = 1.6 \cdot 10^{-24}$ см³. Полученное здесь значение изменения поляризуемости бензола при возбуждении в состояние B_{2u} близко к экспериментальной оценке этой величины, составляющей $2.0 \cdot 10^{-24}$ см³ [1]. Это согласуется с тем основным допущением π -электронного приближения, что при возбуждении на низшие состояния σ -остова почти не изменяется, вследствие чего вклад π -электронов исключается.

Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, И. В. Питерская. *Опт. и спектр.*, **24**, 901, 1968.
- [2] A. Schweig. *Chem. Phys. Letters*, **1**, 195, 1967.
- [3] A. Schweig. *Molecular Physics*, **14**, 533, 1968.
- [4] A. Schweig. *Molecular Physics*, **15**, 1, 1968.
- [5] H. Cohen, C. Roothaan. *J. Chem. Phys.*, **43**, 34, 1965.
- [6] М. М. Местечкин. *ТЭХ*, **5**, 154, 1968.
- [7] А. В. Лузанов, Ю. Б. Малыханов, М. М. Местечкин. *ТЭХ*, **6**, № 5, 1970.
- [8] A. Buckingham. *Q. Rev. Chem. Soc.*, **13**, 183, 1959.
- [9] М. М. Местечкин, Л. С. Гутыря. *Опт. и спектр.*, **26**, 159, 1969.

Поступило в Редакцию 25 июля 1969 г.

УДК 535.317

НЕЗАВИСИМОЕ СЛОЖЕНИЕ СИСТЕМ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ПОЛОС НА ВОССТАНОВЛЕННОМ ИЗОБРАЖЕНИИ

Н. Г. Власов, В. Т. Галайда и Г. В. Скряцкий

Обычно структура волнового поля от источника, освещающего объект, который записывается на голограмму методом многократной экспозиции, между экспозициями не изменяется. В настоящей работе предлагается записывать на голограмму несколько изображений объекта, изменяя между экспозициями структуру освещающего объект волнового поля. Такой способ записи представляет интерес в первую очередь для решения некоторых задач голографической интерферометрии.

В работе [1] показано, что при многократной записи на голограмму одного и того же объекта при различных деформациях интерференционная картина, наблюдаемая при восстановлении изображения, образуется в результате суперпозиции всех когерентных полей, записанных на голограмму, и не позволяет выделить отдельное изменение, происшедшее с объектом. Было предложено [2] изменять упругое напряжение исследуемой структуры равными ступенями после каждой экспозиции. Ожидалось, что в безусловно упругих местах интерференционные полосы будут делаться острее, а в остальных размоются, что позволит определять неупругие места и слабые точки конструкций. Однако эксперимент показал, что с увеличением числа экспозиций контраст полос резко падает и между основными интерференционными полосами появляются промежуточные максимумы, что также объясняется когерентным наложением всех полей, восстановленных с голограммы.

Изменение структуры освещающего поля позволяет независимо складывать на восстановленном изображении интерференционные картины, каждая из которых соответствует отдельному изменению, происшедшему с объектом. Это происходит благодаря тому, что каждая пара волновых полей, несущая информацию о двух состояниях объекта, подлежащих сравнению, некогерентна по отношению к другим полям, записанным на голограмму. Схема записи на голограмму объекта при помощи волновых полей, некогерентных относительно друг друга, несколько изменяется в зависимости от свойств объекта. Если объект зеркально отражающий или фазовый, то его освещают расширенным пучком лазера, прошедшим через два диффузных рассеивателя (матовых стекла), расположенных рядом (рис. 1, а). После записи на голограмму каждой пары состояний объекта, подлежащих сравнению, одно из матовых стекол смещается, чем и обеспечивается независимое сложение систем интерференционных полос на восстановленном изображении. Если предмет диффузно рассеивает свет или его отражает, то его необходимо освещать через одно матовое стекло. В этом