При решении уравнений (4) G_μ считалось слабым, тогда как сильное поле учитывалось с точностью до $\varkappa$. По теории возмущений было найдено ρ_{mn}, а затем и поляризация среды. Усреднение по скоростям производилось в допплеровском пределе. Для коэффициента поглощения слабой волны α получаем выражение

$$\frac{\alpha}{\alpha_0}=1-\frac{\varkappa}{2}\frac{(2\Gamma)^2}{(2\Gamma)^2+\Delta^2}-\varkappa\frac{(2\Gamma)\gamma_0}{(2\Gamma)^2+\Delta^2}\left[\frac{(2\Gamma)\gamma_0}{\gamma_0^2+\Delta^2}-\frac{\Delta^2}{\gamma_0^2+\Delta^2}\right]. \qquad (5)$$

Здесь $\Delta=\omega-\omega_\mu$, $\Gamma>\gamma_0/2$, α_0 — ненасыщенный коэффициент поглощения.

Если $\Gamma=\gamma_0/2$, то выражение (5) принимает вид

$$\frac{\alpha}{\alpha_0}=1-\frac{\varkappa}{2}\frac{\gamma_0^2}{\gamma_0^2+\Delta^2}-\varkappa\frac{\gamma_0^2}{\gamma_0^2+\Delta^2}\left(\frac{\gamma_0^2}{\gamma_0^2+\Delta^2}-\frac{\Delta^2}{\gamma_0^2+\Delta^2}\right). \qquad (5')$$

Из выражений (5) и (5′) и из приведенного рисунка видно, что вблизи частоты сильного поля коэффициент поглощения слабой волны приобретает ряд особенностей — провалов, ширины которых определяются константами релаксации. Второй член в этих формулах связан с насыщением разности населенностей, а третий определяется нелинейными интерференционными явлениями и представляет собой узкий провал с шириной, определяемой $\beta=\gamma_0/2\Gamma$.

3. Эти спектральные особенности позволяют, в принципе, по поглощению слабого сигнала определить время жизни возбужденного состояния, что особенно важно, по-видимому, для молекул, где малость радиационных вероятностей колебательных переходов (10÷100 гц) затрудняет измерения.

С решением проблемы перестраиваемых лазеров могут оказаться предпочтительнее иные схемы (например, метод слабой встречной волны). Поэтому в дальнейшем представляет интерес более подробно остановиться и на других вопросах, связанных с нелинейным взаимодействием полей в случае резонансной флуоресценции.

Литература

[1] Т. Я. Попова, А. К. Попов, С. Г. Раутиан, Р. И. Соколовский. ЖЭТФ, *57*, 850, 1969.

[2] Т. Я. Попова, А. К. Попов, С. Г. Раутиан, А. А. Феоктистов. ЖЭТФ, *57*, 444, 1969.

[3] С. Г. Раутиан. Тр. ФИАН, *43*, 3, 1968.

[4] Е. В. Бакланов, В. П. Чеботаев. ЖЭТФ, *61*, 922, 1971.

Поступило в Редакцию 9 июля 1973 г.

УДК 539.194

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЗНАКОВ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ДИПОЛЬНЫМ МОМЕНТАМ

В. М. Михайлов и *М. Р. Алиев*

Как известно, интегральные интенсивности инфракрасных полос определяются квадратами производных дипольного момента по нормальным координатам [1, 2]

$$I_n=\frac{\pi N}{3c}\sum_\alpha\left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial Q_n}\right)^2. \qquad (1)$$

Поэтому производные $\partial\mu_\alpha/\partial Q_n$ могут быть определены из интенсивностей с точностью до знака. Свердловым и др. в серии работ (ссылки см. в [2]) проведены численные расчеты электрооптических параметров большого ряда молекул с использованием интенсивностей полос изотопических молекул. Однако в некоторых случаях как знаки, так и значения этих параметров отличаются от других литературных данных. Так, например, набор знаков $\partial\mu/\partial Q_n$ молекулы CH_4, приведенный в [3], $[(\partial\mu/\partial Q_3)\ (\partial\mu/\partial Q_4)>0$ отличается от знаков этих параметров, полученных в работе [4] неэмпирическим методом самосогласованного поля. В то же время в работах [5, 6] для расчета используется относительный набор знаков, противоположный выбору в [3] $[(\partial\mu/\partial Q_3)\ (\partial\mu/\partial Q_4)]<0)$.[1] Кроме того, в работе [7] показано, что из интегральных интенсивностей инфракрасных полос изотопных молекул электрооптические параметры неполярных молекул и элек-

---

[1] В [4] были получены следующие значения производных дипольного момента по внутренним координатам симметрии: $(\partial\mu/\partial S_3)=-0.977$, $(\partial\mu/\partial S_4)=-0.329$ D/A, что соответствует набору знаков параметров $-\partial\mu/\partial Q_3$, $-\partial\mu/\partial Q_4$, так как недиагональные элементы матрицы форм колебаний метана малы по сравнению с диагональными. Знак координаты S_4 в [4] противоположен знаку S_4 в [5, 6].

трооптические параметры для колебаний некоторых типов симметрии полярных молекул (даже при выбранном из каких-либо физических соображений направлении дипольного момента молекулы μ_e) определяются лишь с точностью до знака. Так, для молекул типа CH_3X не могут быть определены абсолютные знаки электрооптических параметров для колебаний типа A_1.

В настоящей работе предложен новый метод определения знаков электрооптических параметров молекул из разности постоянных дипольных моментов различных вращательных состояний и из недиагональных матричных элементов дипольного момента, определяемых из штарковских коэффициентов и из интенсивности чисто вращательных переходов.

Учитывая эффекты центробежного искажения первого порядка и сохранив в разложении компонентов оператора дипольного момента μ_α линейные по степеням нормальных координат члены, методом контактных преобразований получим [8, 9]

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^0 + \frac{1}{2} \sum_{\beta,\gamma} \sum_n \frac{1}{I_\beta I_\gamma} \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_n} \frac{\partial I_{\gamma\delta}}{\partial Q_n} \frac{1}{\omega_n^2} P_\beta P_\gamma, \tag{2}$$

где I_β, I_γ — главные моменты инерции, α, β, $\gamma = x, y, z$ — главные оси инерции, $\partial I_{\beta\gamma}/\partial Q_n$ — частные производные компонентов тензора инерции по Q_n, ω_n — частоты колебаний, P_β, P_γ — компоненты момента количества движения, μ_α^0 — эффективный дипольный момент молекулы в данном колебательном состоянии. Второй член в правой части (2) представляет собой оператор вращательного дипольного момента, диагональные матричные элементы которого дают зависимость постоянного дипольного момента от вращательного состояния, а недиагональные элементы определяют вероятность запрещенных вращательных переходов и вклад центробежного искажения к вероятности разрешенных переходов. Коэффициенты при $P_\beta P_\alpha$ в (2) составляют тензор третьего ранга, компоненты которого линейно зависят от параметров $\partial\mu_\alpha/\partial Q_n$. Поэтому если известны экспериментальные значения матричных элементов (диагональных и недиагональных) μ_α, то совершенно однозначно можно определить знаки, а в некоторых случаях даже величины параметров $\partial\mu_\alpha/\partial Q_n$.

Так как μ_α^0 не зависит от вращательного состояния, а диагональные матричные элементы операторов $P_\beta P_\alpha$ с $\beta \neq \gamma$ в базисе волновых функций асимметричного волчка равны нулю, для разности $\Delta\mu_\alpha$ значений μ_α в двух вращательных состояниях с квантовыми числами J, K_{-1}, K_{+1} и J', K'_{-1}, K'_{+1} произвольной молекулы из (2) получаем

$$\mu_\alpha(J', K'_{-1}, K'_{+1}) - \mu_\alpha(J; K_{-1}, K_{+1}) =$$
$$= \frac{1}{2} \sum_\beta \sum_n \frac{1}{I_\beta^2} \frac{\partial\mu_\alpha}{\partial Q_n} \frac{\partial I_{\beta\beta}}{\partial Q_n} \frac{1}{\omega_n^2} \{(P_\beta^2)_{J'K'_{-1}K'_{+1}} - (P_\beta^2)_{JK_{-1}K_{+1}}\}. \tag{3}$$

Значения диагональных элементов операторов P_β^2 могут быть определены из таблиц [10].

В частном случае полярных молекул типа симметричного волчка, принадлежащих к точечным группам симметрии C_n и C_{nv}, формулу (3) можно записать в виде

$$\mu_z(J', K') - \mu_z(J, K) = \sum_{n \in A_1} \frac{2\mu_z^{(n)}}{\omega_n^2} \{(A^2 a_n^{zz} - B^2 a_n^{xx})(K'^2 - K^2) +$$
$$+ B^2 a_n^{xx} [J'(J'+1) - J(J+1)]\}, \tag{4}$$

где $\mu_z^{(n)} = \partial\mu_z/\partial Q_n$, $Q_n^{(\alpha\alpha)} = \partial I_{\alpha\alpha}/\partial Q_n$, A и B — вращательные постоянные, а суммирование распространяется только по полносимметричным нормальным координатам.

Рассмотрим пример молекулы CH_3D. Дипольный момент CH_3D измерен во вращательных состояниях $J=1$, $K=1$ и $J=2$, $K=2$ [11] и получено

$$\mu(1.1) = (5.6409 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-6})\, D,$$
$$\mu(2.2) = (5.6794 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-6})\, D$$

и[2]

$$|\Delta\mu| = (3.85 \pm 0.60) \cdot 10^{-5}\, D \tag{5}$$

Из (4) разность $\Delta\mu_{22,\,11}$ для CH_3D равна

$$\Delta\mu_{22,\,11} = \sum_{n=1}^{3} \frac{2\mu_z^{(n)}}{\omega_n^2} (3A^2 a_n^{zz} + B^2 a_n^{xx}). \tag{6}$$

[2] Модуль разности возникает ввиду неопределенности направления постоянного дипольного момента CH_3D.

Параметры $a_n^{\alpha\alpha}$ вычислены по формуле $a^{\alpha\alpha} = L^{-1} A^{\alpha\alpha}$ [12], при этом матрица форм колебаний L взята из [3], а расчет матрицы $A^{\alpha\alpha}$ проведен с тетраэдрическим углом и с длиной связи C—H = 1.091 Å. Для $a^{\alpha\alpha}$ в единицах 10^{-20} г$^{1/2}$ · см получено

$$a^{zz} = \begin{Bmatrix} 0.1723 \\ 4.3038 \\ 1.0921 \end{Bmatrix}, \quad a^{xx} = \begin{Bmatrix} 3.9420 \\ 2.6053 \\ -0.5856 \end{Bmatrix}. \tag{7}$$

Расчет по формуле (6) с значениями $a^{\alpha\alpha}$ из (7), $A = 5.249$ см$^{-1}$, $B = 3.878$ см$^{-1}$, нулевых частот ω_n и $\mu_z^{(n)}$, приведенных в [3] ($\mu_z^{(n)}$ брались по абсолютной величине), дает следующие величины:

$$\Delta\mu_{22,\,11} = \{(-1)^a\, 0.97 + (-1)^b\, 2.56 + (-1)^c\, 3.72\}\, 10^{-5} D, \quad a,\ b,\ c = 1 \ \text{или}\ 2. \tag{8}$$

Для различных наборов знаков $\mu_z^{(n)}$ получаем следующий столбец значений $\Delta\mu_{22,\,11}$:

$$\Delta\mu\, 10^5 D^{-1} = (-1)^a \begin{Bmatrix} +\mu_z^{(1)} + \mu_z^{(2)} + \mu_z^{(3)} \\ -\mu_z^{(1)} + \mu_z^{(2)} + \mu_z^{(3)} \\ +\mu_z^{(1)} - \mu_z^{(2)} + \mu_z^{(3)} \\ +\mu_z^{(1)} + \mu_z^{(2)} - \mu_z^{(3)} \end{Bmatrix} \begin{matrix} = \pm 7.25, & (9а) \\ = \pm 5.30, & (9б) \\ = \pm 2.12, & (9в) \\ = \mp 0.18. & (9г) \end{matrix}$$

Сравнение (9) с (5) показывает, что значениям $\Delta\mu$, наиболее близким к экспериментальному, соответствуют относительные наборы знаков (9б) и (9в).[3] Отметим, что набор электрооптических параметров метана, полученный в [4], соответствует набору знаков (9в), а приведенный в [3] абсолютный набор для CH_3D есть (9б) при $a = 1$. Ввиду большой неточности в значении $\Delta\mu$ и неопределенности знака $\Delta\mu$ нельзя решить вопрос о том, какой из относительных наборов (9б) и (9в) является абсолютным для $\mu_z^{(n)}$ CH_3D. Тем не менее экспериментальное значение $\Delta\mu$ позволяет исключить четыре набора знаков (9а, 9г) из восьми возможных как нереальные.

Таким образом, существует реальная возможность определения знаков (а в некоторых случаях также и величин) электрооптических параметров из разностей дипольных моментов различных вращательных состояний. Поэтому приобретает важное значение измерение дипольных моментов молекул в различных вращательных состояниях (особенно в высоких вращательных состояниях) высокоточными методами микроволновой и радиочастотной спектроскопии.

Авторы благодарны В. Т. Алексаняну за обсуждение результатов и интерес к работе.

Литература

[1] Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М., 1960.
[2] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.
[3] Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., *10*, 33, 1961.
[4] W. Meyer, P. Pulay. J. Chem. Phys., *56*, 2109, 1972.
[5] K. Fox. Phys. Rev. Let., *27*, 233, 1971.
[6] A. J. Dorney, J. K. G. Watson. J. Mol. Spectr., *42*, 135, 1972.
[7] Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., *18*, 27, 1965.
[8] М. Р. Алиев, В. М. Михайлов. Опт. и спектр., *35*, 251, 1973.
[9] J. K. G. Watson. J. Mol. Spectr., *40*, 536, 1971.
[10] R. H. Schwendeman. Tables for the Rigid Asymmetric Rotor, NBS, 12, 1968.
[11] S. C. Wofsy, W. Klemperer, J. C. Muenter. J. Chem. Phys., *53*, 4005, 1970.
[12] М. Р. Алиев. Опт. и спектр., *31*, 568, 1971.

Поступило в Редакцию 7 августа 1972 г.

УДК 535.317.2

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АПЕРТУРЫ СОСТАВНОГО ОБЪЕКТИВА

Ю. Е. Кузилин и *В. Н. Синцов*

Под синтезом апертуры в оптической области спектра в настоящее время понимают совокупность методов, позволяющих при регистрации оптического изображения с использованием одной или нескольких апертур малого диаметра получить то же разре-

[3] Погрешность в значении $\Delta\mu$ ($\pm 0.60\, 10^{-5}\, D$), приведенная в работе [11], по-видимому, занижена, так как значение $\Delta\mu = (3.85 \pm 0.60) 10^{-5}\, D$ не согласуется ни с одним набором из (9).