

Вычислим коэффициенты нелинейного преобразования нормальных координат. Для этого воспользуемся формулой (10) работы [2]

$$q_i^s = L_i^s Q^s + \frac{1}{2} L_{s' s''}^i Q^{s'} Q^{s''} + \frac{1}{6} L_{s' s'' s'''}^i Q^{s'} Q^{s''} Q^{s'''} + \dots,$$

где

$$\left. \begin{aligned} L_{s' s''}^i &= \xi_{jk}^i L_s^j L_{s''}^k, \\ L_{s' s'' s'''}^i &= \xi_{jkl}^i L_s^j L_{s''}^k L_{s'''}^l. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Умножим обе части выражений (12) слева на $(L^{-1})_i^s$ и просуммируем по i . Получим выражение (8), где

$$\gamma_{s' s''}^s = (L^{-1})_i^s L_{s' s''}^i, \quad \gamma_{s' s'' s'''}^s = (L^{-1})_i^s L_{s' s'' s'''}^i. \quad (13)$$

После подстановки в (13) выражений (4), (5), (12) будем иметь

$$\gamma_{s' s''}^s = \frac{1}{2} (\chi_{s' s''}^{s s''} + \chi_{s'' s'}^{s' s} - \chi_{s'' s''}^{s' s''}), \quad (14)$$

где

$$\chi_{s' s''}^{s s''} = \frac{\partial G^{ijk}}{\partial q_T^j} (L^{-1})_i^s (L^{-1})_k^{s''} L_s^j,$$

(величины η , ξ и χ не являются тензорами) и

$$\gamma_{s' s'' s'''}^s = \frac{1}{3} \left[\tau_{s' s'' s'''}^{s s'' s'''} + \tau_{s'' s' s'''}^{s' s s'''} - \frac{1}{2} (\tau_{s'' s'''}^{s' s'' s'''} + \tau_{s' s'' s'''}^{s'' s' s'''} + \tau_{s' s'' s'''}^{s'' s'' s'''}) \right], \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} \tau_{s' s'' s'''}^s &= D_{jl}^{ijk} (L^{-1})_i^s (L^{-1})_k^{s''} L_s^j L_{s''}^l = \chi_{s' s'' s'''}^{s s'' s'''} + \chi_{s'' s' s'''}^{s' s s'''} - \tau_{s'' s'''}^{s' s'' s'''} - \tau_{s' s'' s'''}^{s'' s' s'''} - \tau_{s' s'' s'''}^{s'' s'' s'''} \\ \chi_{s' s'' s'''}^{s s'' s'''} &= \frac{\partial^2 G^{ijk}}{\partial q_T^j \partial q_T^l} (L^{-1})_i^s (L^{-1})_k^{s''} L_s^j L_{s''}^l. \end{aligned}$$

Таким образом, задача вычисления кинематической ангармоничности в нормальных координатах сводится к вычислению величин $\chi_{s' s''}^{s s''}$ и $\chi_{s' s'' s'''}^{s s'' s'''}$.

Литература

- [1] А. Я. Цауне, Н. Т. Сторчай, Л. В. Белявская, В. П. Морозов. *Опт. и спектр.*, 26, 923, 1969.
- [2] A. R. Hoou, I. M. Mills, G. Streu. *Molec. Phys.*, 24, 1265, 1972.
- [3] Ю. И. Пономарев, М. Р. Расовский, Г. В. Ховрин. *Опт. и спектр.*, 42, 856, 1977.
- [4] М. А. Ельязшевич, Л. А. Грибов. *ДАН СССР*, 166, 1080, 1966.

Поступило в Редакцию 29 июня 1977 г.

УДК 535.375 : 5+621.373 : 535

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ЛИНИЙ ВКР В РАСТВОРАХ

Н. И. Резаев и М. Б. Табиби

Как было установлено ранее, межмолекулярное взаимодействие может оказывать влияние на спектральный состав [1-5], интенсивность [3, 4, 6] и порог генерации [4, 6] линий вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в жидкостях. В настоящей работе ставилась задача выяснить влияние межмолекулярного взаимодействия на степень деполаризации линий ВКР в жидкостях. В работе измерены степени деполаризации линий ВКР чистого пиридия, а также его растворов в уксусной и муравьиной кислотах. Известно, что с молекулами этих кислот пиридин сильно взаимодействует и образует межмолекулярные водородные связи.

Степень деполаризации линий ВКР измерялась на установке, схема которой изображена на рисунке, а. Линейно поляризованное лазерное излучение, полученное с помощью оптического квантового генератора на рубине 3, фокусировалось линзой 5

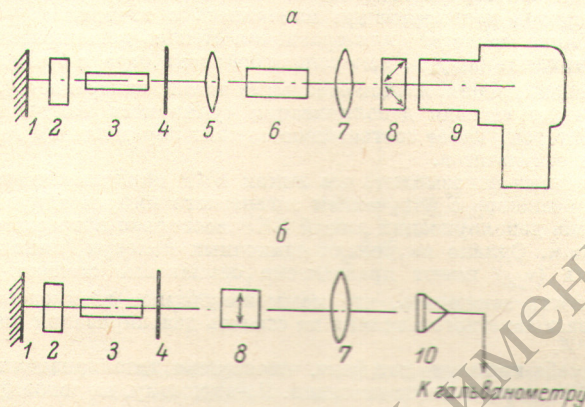
внутри кюветы с исследуемым веществом 6. Возбужденное излучение ВКР проходило линзу 7, анализатор 8 и попадало в спектрограф 9.

Анализатором служила поляроидная пленка, расположенная в плоскости щели спектрографа. Чтобы за один импульс лазерного излучения зафиксировать две компоненты линии ВКР со взаимно перпендикулярной ориентацией электрических векторов, анализатор был сделан из двух кусков поляроидной пленки со взаимно перпендикулярным направлением осей поляризации. Ориентация поляроидных пленок производилась таким образом, чтобы плоскость поляризации одной из них была параллельна плоскости поляризации лазерного излучения, а плоскость поляризации другой — перпендикулярна.

Степень деполаризации спектральных линий определялась как отношение

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}},$$

где I_{\perp} и I_{\parallel} — интенсивности компонентов, у которых плоскости поляризации расположены соответственно перпендикулярно и параллельно плоскости поляризации возбуждающего излучения лазера.



Оптическая схема для измерения степени деполаризации линий ВКР фотографическим методом (а) и контрольная оптическая схема (б).

1 — 100%-е зеркало резонатора лазера, 2 — модулятор добротности (раствор криптоцианина в этиловом спирте), 3 — рубиновый стержень, 4 — прозрачное зеркало резонатора, 5, 7 — линзы, 6 — исследуемое вещество в кювете, 8 — поляроидная пленка, 9 — спектрограф ИСП-51, 10 — термобатарея.

Чтобы уменьшить поляризующее влияние призмы спектрографа на наблюдаемую величину степени деполаризации спектральных линий, плоскость поляризации рубинового стержня 3 располагалась под углом 45° по отношению к преломляющему ребру призмы. При этом компоненты с интенсивностями I_{\perp} и I_{\parallel} находились в одинаковых условиях по отношению к преломляющим граням призмы спектрографа.

Как показали измерения, спектральная установка все же вносила некоторые искажения в наблюдаемую степень деполаризации спектральных линий. Поэтому для контрольных измерений спектрограф заменялся термобатареей 10 (см. рисунок, б). В частности, измерения степени деполаризации излучения лазера в режиме свободной генерации и гигантского импульса с помощью термобатареи (см. рисунок, б) дали соответственно значения $\rho = 0.013 \pm 0.005$ и 0.015 ± 0.005 . В этом опыте исследуемое вещество убиралось и анализатор в виде одного куска поляроидной пленки располагался непосредственно за лазером. Интенсивности компонентов I_{\perp} и I_{\parallel} регистрировались последовательно с помощью гальванометра.

При фотографическом методе измерения с использованием спектрографа степень деполаризации излучения лазера получалась завышенной, а именно и в режиме свободной генерации, и в режиме гигантского импульса она составляла величину 0.13 ± 0.01 . Эти искажения, вносимые спектральной установкой, учитывались при измерении степени деполаризации спектральных линий по варианту а.

Было установлено также, что поляризующее действие поляроидной пленки зависит от длины волны излучения. Это учитывалось при измерении степени деполаризации линий, расположенных в различных спектральных областях.

Измеренные таким образом степени деполаризации ρ линий спектра ВКР представлены в таблице. Здесь ρ_0 относится к возбуждающей линии, ρ_1 — к линии ВКР полностью симметричного колебания молекулы пиридина с частотой $\nu_1 = 990 \text{ см}^{-1}$, ρ_{1A} — к линии ВКР того же колебания, но для молекулы пиридина, ассоциированной в комплекс с молекулой кислоты ($\nu_{1A} = 1007$ и 1005 см^{-1} соответственно в растворах пиридина с муравьиной и уксусной кислотами), ρ_2 — к линии ВКР колебания молекулы пиридина с частотой $\nu_2 = 1030 \text{ см}^{-1}$.

Экспериментальные данные степени деполаризации ρ линий ВКР пиридина

Вещество	Концентрация	ρ_{ν_0}	ρ_{ν_1}	$\rho_{\nu_{1A}}$	ρ_{ν_2}	Общее
Пиридин	100%	0.14	0.17	—	0.20	0.19
Пиридин—уксусная кислота	3 : 2	0.18	0.22	0.21	0.20	0.25
Пиридин—муравьиная кислота	2 : 2	0.26	0.22	0.25	0.25	0.31

Концентрация растворов взята в виде отношения числа молекул пиридина к числу молекул растворителя. Она подбиралась таким образом, чтобы линия ассоциатов молекул пиридина с частотой ν_{1A} и линия мономерных молекул с частотой ν_1 были в спектре приблизительно одинаковой интенсивности. Это облегчало измерение их степени деполаризации. Степень деполаризации измерялась с точностью ± 0.01 .

В этой же таблице приведена для сравнения степень деполаризации суммарного излучения ВКР пиридина ($\rho_{\text{общее}}$), измеренная без спектрографа с помощью термобатарей. Видно, что степень деполаризации отдельных линий, измеренная фотографическим методом, соответствует степени деполаризации суммарного излучения, полученной с помощью термобатарей. Такое соответствие служит определенной гарантией надежности полученных результатов.

Полученные данные показывают, что линии ВКР пиридина имеют заметную деполаризацию по сравнению с излучением гигантского импульса рубинового лазера. В растворах степень деполаризации линий ВКР несколько возрастает по сравнению с чистым пиридином. Однако излучения одиночных молекул (линия с частотой ν_1) и ассоциированных (ν_{1A}) имеют практически одинаковые степени деполаризации. Это дает возможность заключить, что межмолекулярное взаимодействие непосредственно не оказывает заметного влияния на степень деполаризации линий ВКР пиридина.

Обращает на себя внимание тот факт, что степени деполаризации возбуждающей линии и линий ВКР имеют близкие значения. По-видимому, их деполаризация вызвана каким-то общим процессом.

Не исключено, что наблюдаемая деполаризация спектра пиридина обусловлена в какой-то мере явлением самофокусировки лазерного излучения. Как было установлено ранее, в нитях самофокусировки сероуглерода [7] и бромбензола [8] за счет волноводных эффектов наблюдается заметная деполаризация света. Количественные измерения для сероуглерода [7] дали значение деполаризации света, равное 10%. Степень деполаризации линий ВКР пиридина, измеренная в настоящей работе, оказалась несколько большей. Возможно, что, кроме самофокусировки, на деполаризацию линий ВКР оказывают влияние и другие процессы.

Литература

- [1] M. Geller, D. P. Bortfeld, W. R. Sooy. Appl. Phys. Lett., 3, 36, 1963.
- [2] B. P. Stoicheff. Phys. Lett., 7, 186, 1963.
- [3] W. Kaiser, M. Maier, J. A. Giordmaine. Appl. Phys. Lett., 6, 25, 1965.
- [4] И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, В. И. Малыш. Опт. и спектр., 37, 909, 1971.
- [5] Н. И. Резаев, М. Б. Табиби. Ж. прикл. спектр., 21, 680, 1974.
- [6] Н. И. Резаев, М. Б. Табиби. Опт. и спектр., 38, 861, 1975.
- [7] E. Garmire, R. Y. Chiao, C. H. Townes. Phys. Rev. Lett., 16, 347, 1966.
- [8] P. Lallemand, N. Bloembergen. Phys. Rev. Lett., 15, 1010, 1965.

Поступило в Редакцию 20 июля 1977 г.

УДК 539.184 : 546.291

О ДОЛГОЖИВУЩИХ СОСТОЯНИЯХ В ГЕЛИИ

С. А. Багаев, О. В. Огинец, В. Б. Смирнов и Ю. А. Толмачев

В работах [1, 2] нами изучены экспериментальные кривые распада заселенностей возбужденных состояний He I с $n=5$, полученные методом многоканального временного анализа. Разложение кривых распада на экспоненциальные составляющие про-