

ТЕНЗОР ВОСПРИИМЧИВОСТИ В РЕЗОНАНСНОМ ИК ПОЛЕ ДЛЯ МОЛЕКУЛ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Г. П. Мирошниченко

Тензор восприимчивости для слабого поля в присутствии сильного резонансного ИК-поля рассматривается для жесткого симметричного волчка. Сильное линейно поляризованное поле резонансно с Q -ветвью невырожденного колебания. В двухуровневом по колебаниям приближении получены приближенные формулы для спектра и квазиэнергетические функции динамического эффекта Штарка. Рассмотрен ряд свойств тензора, приведенных сильным полем, в зависимости от напряженности этого поля во всех областях молекулярного спектра.

Тензор восприимчивости χ_{ab} , определяющий оптические свойства среды для слабого поля, изменяется, если в среде, кроме слабой, распространяется сильная резонансная волна. Нелинейные эффекты, возникающие в этой ситуации, подробно рассмотрены в литературе [1-9]. Теоретический анализ, как правило, производится в двухуровневом приближении с учетом или без учета пространственного вырождения уровней. Так, в работах [1-5] показано, что сильная волна, резонансная двум невырожденным уровням, расщепляет однородный контур за счет динамического эффекта Штарка. Появляются области частот, где слабая волна может усиливаться. В пределе больших напряженностей тензор χ_{ab} стремится к нулю. Если резонансные уровни пространственно вырождены, то, как показано, например, в [6-8], сильное поле может наводить анизотропию, гиротропию, дихроизм тензора χ_{ab} .

В работе [9] тензор χ_{ab} рассматривался для жесткого симметричного волчка в случае резонанса сильного линейно поляризованного поля с Q -ветвью невырожденного колебания в двухуровневом по колебаниям приближении. Оператор квазиэнергии колебательно-вращательной задачи (2) получен усреднением полного гамильтониана, включающего взаимодействие с ИК полем, по основному электронному состоянию. При этом слагаемые, возникающие от электронной поляризуемости в рассматриваемом резонансном случае (поле резонансно колебательному переходу), отброшены вследствие их малости по сравнению со слагаемым — $Fd\hat{q} \cos \theta/2$. Оценка малости (по параметру Борна—Оппенгеймера), а также эффекты, связанные с отброшенными нерезонансными слагаемыми, рассмотрены в работах [10]. Экспериментально эффекты, связанные с отброшенными слагаемыми, рассмотрены в [11].

Формальное введение столкновительной ширины \hbar/τ по методу Карплуса—Швингера [12] и использование метода квазиэнергий позволяет получить простые и наглядные формулы для тензора χ_{ab} во всех областях спектра молекулы. В данной работе, являющейся продолжением [9], тензор $\chi_{ab}(F)$, как от параметра зависящий от напряженности сильного поля F , исследуется более детально.

К в а з и э н е р г е т и ч е с к и е р е ш е н и я

В работе [9] показано, что для достаточно сильных полей (поле поляризовано по оси z лабораторной системы)

$$dF \gg \hbar/\tau, \quad (1)$$

тензор $\chi_{ab}(F)$ разбивается на сумму отдельных лорентцовских контуров. Для расчета параметров контуров необходимо решение задачи на собственные значения оператора квазиэнергии [9]

$$\left[T_{\text{вр.}}(\theta, \psi, \varphi) - \frac{F}{2} d\hat{q} \cos \theta \right] |JmK\epsilon\rangle |m\rangle |K\rangle |\epsilon\rangle = E_{JmK\epsilon} |JmK\epsilon\rangle |m\rangle |K\rangle |\epsilon\rangle. \quad (2)$$

Здесь $T_{\text{вр.}}(\theta, \psi, \varphi)$ — вращательная энергия симметричного волчка, θ, ψ, φ — углы Эйлера, $d\hat{q} = d(|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|)$ — оператор колебательного дипольного момента перехода невырожденного колебания в двухуровневом приближении, $|0\rangle$ и $|1\rangle$ — основное и возбужденное колебательные состояния (остальные колебательные уровни полагаются не взаимодействующими с полем в силу больших отстроек), $|\epsilon\rangle$ — колебательная собственная функция $\hat{q} \cdot |\epsilon\rangle = \epsilon |\epsilon\rangle$, $\epsilon = \pm 1$, $|m\rangle$ и $|k\rangle$ — собственные функции проекций полного момента количества движения на лабораторную и молекулярную оси. Числа m, k, ϵ сохраняются. Число J имеет смысл полного момента количества движения при выключении сильного поля F .

Уравнение для угла θ имеет вид (полагаем $\lambda \equiv dF/2B$, B, B_0 — вращательные константы)

$$-\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{2mK \cos \theta - m^2 - K^2}{\sin^2 \theta} + \epsilon \lambda \cos \theta \right) \cdot |JmK\epsilon\rangle = \frac{E_{JmK\epsilon} - B_0 K^2}{B} |JmK\epsilon\rangle. \quad (3)$$

Если $\lambda \ll 1$, то имеем по теории возмущений

$$|JmK\epsilon\rangle |m\rangle |K\rangle = |JmK\rangle |m\rangle |K\rangle + O(\lambda), \quad (4)$$

Здесь $|JmK\rangle |m\rangle |K\rangle$ — обобщенная нормированная сферическая функция,

$$E_{JmK\epsilon} = B \left[J(J+1) - \lambda \frac{\epsilon m K}{J(J+1)} + \lambda^2 C_{mK}^J + \frac{B_0}{B} K^2 + O(\lambda^3) \right], \quad (5)$$

$$C_{mK}^J = \left[J(J+1) - 3(m^2 + K^2) + m^2 K^2 \frac{5J^2 + 5J + 3}{J^2(J+1)^2} \right] / [2J(J+1)(2J+3)(2J-1)].$$

Итак, даже в этом простом приближении спектр значительно искажается динамическим эффектом Штарка.

В противоположном случае $\lambda \gg 1$ задача решается с использованием параметра малости $(2\lambda)^{-1/2}$ [13]. Положим $\epsilon = 1$ и введем масштабное преобразование: $\theta = (2/\lambda)^{1/2} u$. Сделав замену $\langle \theta | JmK1 \rangle = (\sin \theta)^{-1/2} \Psi_{NmK1}(\theta)$, получим уравнение для новой функции с точностью до $(2\lambda)^{-1/2}$

$$\left\{ \frac{1}{2} \left[-\frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{(m-K)^2 - 1/4}{u^2} + u^2 \right] - (2\lambda)^{-1/2} \frac{u^4}{12} \right\} \Psi_{NmK1}(u) = \frac{E_{NmK1} - B_0 K^2}{\sqrt{2\lambda} B} \Psi_{NmK1}(u). \quad (6)$$

Имеем в старших порядках

$$E_{NmK1} = B \left[\frac{B_0}{B} K^2 - \lambda + N \sqrt{2\lambda} - \frac{N^2}{8} + mK + \frac{3}{8} (m-K)^2 - \frac{3}{8} + O((2\lambda)^{-1/2}) \right], \quad (7)$$

$$\Psi_{NmK1}(u) = \sqrt{\frac{2n!}{(n+|m-K|)!}} (u^2)^{\frac{|m-K|+1/2}{2}} e^{-u^2/2} L_n^{|m-K|}(u^2). \quad (8)$$

Здесь $L_n^m(u)$ — полином Лагерра, $N = |m-K| + 2n + 1$, $n = 0, 1, 2, \dots$

Для установления связи числа J в случае $\lambda \ll 1$ с числом N для $\lambda \gg 1$ удобна корреляционная диаграмма (см. рисунок).

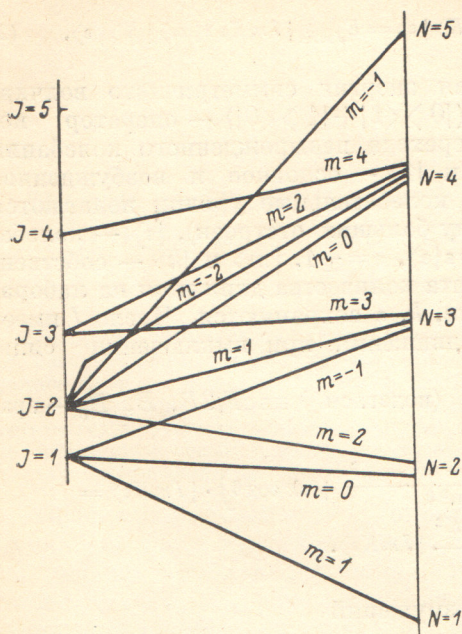
Для случая $K=0$ формулы (7) и (8) полностью совпадают с решениями, полученными в [13]. Итак, случай $\varepsilon=1$ соответствует локализации около $\theta \sim 0$, случай $\varepsilon=-1$ получаем из (7) и (8) заменой $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $mK \rightarrow -mK$, что соответствует локализации около $\theta \sim \pi$.

Применяя теорему Гельмана—Фейнмана к уравнению (2), получим полезное соотношение

$$\langle JmK\varepsilon | T_{\text{вр.}}(\theta, m, K) | JmK\varepsilon \rangle = -\lambda^2 \frac{d}{d\lambda} \frac{E_{JmK\varepsilon}}{\lambda}. \quad (9)$$

Из таблицы видно, что для приведенных в таблице квазиуровневой формулы (5) и (7) обеспечивают в худшем случае точность 20%, причем действие формулы (7) начинается со значений $\lambda=2-4$.

Ориентация оси в полях $\lambda \gg 1$ является следствием многофотон-



Корреляционная диаграмма квазиуровневой для случая $K=1, \varepsilon=1$.

ности процессов перехода из основного в возбужденное колебательное состояние. Многофотонные процессы, снимающие запрет на число J при колебательно-вращательных переходах, изучались в общем виде в соответствующих порядках по полю в работе [14]. С помощью функций (7), (8) может быть достигнута компактность формул этой работы.

Сравнение точных [16] и приближенных квазиэнергий

$\varepsilon_{JmK\varepsilon}$	$\varepsilon_{NmK\varepsilon}$	λ						
		0.5	1	2	3	4	5	10
ε_{0001}	ε_{1001}	-0.0411	-0.158	-0.557	-1.093	-1.705	-2.366	-6.045
		-0.0417	-0.167	-0.667	—	—	—	—
ε_{1101}	ε_{2101}	—	-0.0858	-0.5	-1.051	-1.672	-2.34	-6.03
		1.988	1.950	1.805	1.574	1.270	0.905	-1.523
ε_{1011}	ε_{2011}	1.988	1.950	1.80	1.55	1.2	0.75	—
		—	—	1.5	1.399	1.157	0.825	-1.555
ε_{1111}	ε_{1111}	—	—	—	—	—	—	—
		1.741	1.465	0.873	0.236	-0.437	-1.136	-4.901
ε_{1001}	ε_{3001}	1.741	1.462	0.85	0.163	-0.6	-1.438	—
		—	—	—	-0.051	-0.672	-1.34	-5.03
ε_{1-111}	ε_{3-111}	2.024	2.091	2.287	2.478	2.602	2.639	1.723
		2.025	2.10	2.5	2.4	—	—	—
ε_{1-111}	ε_{3-111}	—	—	—	2.848	2.985	2.987	1.916
		2.24	2.459	2.825	3.080	3.221	3.252	2.289
ε_{1-111}	ε_{3-111}	2.241	2.463	2.85	3.162	3.4	3.562	—
		—	—	—	3.348	3.485	3.487	2.416

Примечание. $\varepsilon_{JmK\varepsilon} = E_{JmK\varepsilon} - B_0 K^2 / B_0$. В первой строчке указываются точные значения (работа [16]), во второй — расчет по формуле (5), в третьей — по формуле (7).

Вращательная область спектра

Если сильное поле поляризовано линейно, то тензор $\chi_{ab}(F)$ становится дихроичным одноосным с осью, совпадающей с направлением поляризации сильного поля F .

Тензор имеет только две компоненты

$$\chi_{zz}(F) \neq \chi_{xx}(F) = \chi_{yy}(F). \quad (10)$$

Пусть частота слабого поля ω_1 близка к резонансу между вращательными подуровнями. Оставив в сумме для $\chi_{aa}(F)$ один контур с резонансным знаменателем, получим, согласно [9], при условии (1)

$$\chi_{aa}(F) = 4 \frac{d_0^2}{2} \frac{|(n_a)_{J_1 m_1 K \varepsilon}^{J m K \varepsilon}|^2}{\hbar \omega_1 - E_{J_1 m_1 K \varepsilon} + E_{J m K \varepsilon} + i \hbar / \tau} (\rho_{J_1 m_1 K \varepsilon}^{J_1 m_1 K \varepsilon} - \rho_{J m K \varepsilon}^{J m K \varepsilon}). \quad (11)$$

Множитель 4 учитывает четырехкратное вырождение квазиуровней. Здесь и далее обозначено

$$(n_a)_{J_1 m_1 K \varepsilon_1}^{J m K \varepsilon} = \langle J m K \varepsilon | \langle m | n_a | m_1 \rangle | J_1 m_1 K \varepsilon_1 \rangle \quad (12)$$

матричный элемент от проекций единичного вектора вдоль оси симметрии на лабораторные оси

$$n_z = \cos \theta, \quad n_x = \sin \theta \sin \psi, \quad n_y = -\sin \theta \cos \psi, \quad (13)$$

$$\rho_{J m K \varepsilon_1}^{J m K \varepsilon} = \langle J m K \varepsilon | \rho | J m K \varepsilon_1 \rangle \quad (14)$$

матричный элемент от вращательной матрицы плотности $\rho = Z_0^{-1} \times \exp\{-T_{\text{вр.}}(\theta, m, K)/kT\}$ при температуре T (следствие приближения Карплюса—Швингера) [12]. При условии $B/kT \ll 1$ матрица ρ упрощается

$$\rho \approx \bar{Z}_0^{-1} (1 - T_{\text{вр.}}(\theta, m, K)/kT). \quad (15)$$

Здесь \bar{Z}_0^{-1} — статсумма в старшем порядке по параметру B/kT . Используя (9), получим (при условии $dF \ll kT$)

$$\rho_{J m K \varepsilon}^{J m K \varepsilon} \approx \bar{Z}_0^{-1} \left(1 + \frac{\lambda^2}{kT} \frac{d}{d\lambda} \frac{E_{J m K \varepsilon}}{\lambda} \right). \quad (16)$$

Из (11), (12), (13) следует, что анизотропия $\chi_{aa}(F)$ является следствием следующих факторов: различных правил отбора по m для n_x и n_y , расщепление спектра по m , зависимость разности заселенностей от магнитного числа m . Следует отметить, что полученная зависимость разности заселенностей от m является следствием использованного столкновительного приближения. Правила отбора по J снимаются, по K — сохраняются.

Интересная особенность появляется для переходов между магнитными подуровнями для данного J , расщепленными динамическим эффектом Штарка. Эти переходы становятся возможными при ортогональных поляризациях сильного и слабого полей. Рассмотрим случай $\lambda \ll 1$. Пусть $J_1 = J = 1, m = 1, m_1 = 0, K = 1, \varepsilon = 1$. Получаем из (11), (16), (4), (5)

$$\chi_{xx}(F) = -\bar{Z}_0^{-1} \frac{B}{kT} \frac{d_0^2}{320} \lambda^2 \frac{1}{\hbar \omega_1 - E_{1011} + E_{1111} + i(\hbar/\tau)}. \quad (17)$$

Аналогично для перехода $J_1 = J = 1, m = 0, m_1 = -1, K = 1, \varepsilon = 1$

$$\chi_{xx}(F) = \bar{Z}_0^{-1} \frac{B}{kT} \frac{d_0^2}{320} \lambda^2 \frac{1}{\hbar \omega_1 - E_{1-111} + E_{1011} + i(\hbar/\tau)}. \quad (18)$$

Этот переход оказывается инвертированным. Коэффициент поглощения отрицателен.

Для $\lambda \gg 1$ в (11) число J следует заменить на N из (7), (8). Рассмотрим переход между квазиуровнями $E_{N m K \varepsilon}$ и $E_{N_1 m_1 K \varepsilon}$ со значениями квантовых

чисел: $N_1=2$, $N=1$, $m_1=0$, $m=1$, $K=1$, $\varepsilon=1$. Используя (11), (12), (16), (7), (8), получаем в старших порядках по параметру $(2\lambda)^{-1/2}$

$$\chi_{xx}(F) = -\bar{Z}_0^{-1} \frac{B}{kT} 2d_1^2 \frac{1 - 2(2\lambda)^{-1/2}}{\hbar\omega_1 - E_{2011} + E_{1111} + i(\hbar/\tau)}. \quad (19)$$

С ростом λ интенсивность контуров при ортогональных поляризациях сильного и слабого полей перестает зависеть от λ (при условии $dF \ll kT$). В случае параллельных поляризаций интенсивность контуров убывает с ростом поля как $\lambda^{-1/2}$. Правило отбора на число N в гармоническом приближении (8) $|\Delta N|=1$.

Область колебательно-вращательного спектра невырожденной моды, не возмущаемой сильным полем

Пусть частота слабого поля близка к колебательно-вращательному переходу моды (частота основного перехода ω_2 , дипольный момент перехода d_1), не возмущаемой сильным полем. Оставив резонансный контур, получаем при условии (1) [9]

$$\chi_{aa}(F) = -4 \frac{d_1^2}{2} \frac{|(n_a)_{J_1 m_1 K \varepsilon}^{J m K \varepsilon}|^2}{\hbar(\omega_1 - \omega_2) - E_{J_1 m_1 K \varepsilon} + E_{J m K \varepsilon} + i(\hbar/\tau)} \rho_{J m K \varepsilon}^{J m K \varepsilon}. \quad (20)$$

Рассмотрим случай $\lambda \ll 1$. В случае параллельных поляризаций Q -ветвь не расщеплена (жесткий волчок). Для ортогональных поляризаций Q -ветвь расщепляется динамическим эффектом Штарка. Характер расщепления P - и R -ветвей в обоих случаях различен (следствие различных правил отбора по m).

Случай $\lambda \gg 1$ более интересен. Здесь в нулевом порядке по параметру $(2\lambda)^{-1/2}$ остается только нерасщепленная Q -ветвь в случае параллельных поляризаций. Например, вклад в компоненту тензора $\chi_{zz}(F)$ на частоте $\omega_1 \approx \omega_2$ перехода с числами $N=1$, $m=1$, $K=1$, $\varepsilon=1$ (Q -ветвь) имеет вид (используем формулы (20), (12), (13), (16), (7), (8))

$$-4 \frac{d_1^2}{2} \frac{1 - \frac{B}{kT} \left(\frac{B_0}{B} + \frac{1}{2} \sqrt{2\lambda} - \frac{3}{4} \right)}{\hbar(\omega_1 - \omega_2) + i(\hbar/\tau)} \bar{Z}_0^{-1}. \quad (21)$$

Компонента $\chi_{zz}(F)$ на частотах переходов с $\Delta N = \pm 1$ имеет порядок малости $(2\lambda)^{-1}$. В случае ортогональных поляризаций компоненты тензора $\chi_{xx}(F) = \chi_{yy}(F)$ имеют порядок $(2\lambda)^{-1/2}$ на всех колебательно-вращательных переходах моды Φ_2 . Например, на переходах между квазиуровнями с числами $N=1$, $N_1=2$, $m=1$, $m_1=0$, $K=1$, $\varepsilon=1$ тензор $\chi_{xx}(F)$ имеет вид

$$\chi_{xx}(F) = -\bar{Z}_0^{-1} 4d_1^2 (2\lambda)^{-1/2} \frac{1 - \frac{B}{kT} \left(\frac{B_0}{B} + \frac{1}{2} \sqrt{2\lambda} - \frac{13}{4} \right)}{\hbar(\omega_1 - \omega_2) - E_{2011} + E_{1111} + i(\hbar/\tau)}. \quad (22)$$

Итак, в достаточно сильных полях $\lambda \gg 1$ в случае параллельных поляризаций вклад в $\chi_{aa}(F)$ дают переходы только в Q -ветви. Интенсивность прочих переходов падает с ростом λ .

Область колебательно-вращательного спектра моды, возмущаемой сильным полем

Предположим, частота слабого поля ω_1 близка к частоте колебательно-вращательного перехода моды (частоты ω), на переходе которой действует сильное поле. Как показано в [9], разрешенными оказываются переходы как без изменения квантового числа ε , так и с изменением ε , что не имело

места в предыдущих случаях. Рассмотрим переходы без изменения числа ϵ . Резонансный вклад в $\chi_{aa}(F)$ имеет вид [9]

$$\chi_{aa}(F) = 4 \frac{d^2}{8} \frac{|(n_a)_{J_1 m_1 K \epsilon}^{J m K \epsilon}|^2}{\hbar(\omega_1 - \omega) - E_{J_1 m_1 K \epsilon} + E_{J m K \epsilon} + i(\hbar/\tau)} (\rho_{J_1 m_1 K \epsilon}^{J m K \epsilon} - \rho_{J m K \epsilon}^{J m K \epsilon}). \quad (23)$$

В области R -ветви ($E_{J_1 m_1 K \epsilon} > E_{J m K \epsilon}$) вид тензора полностью аналогичен (с точностью до коэффициента $1/4$ и замены постоянного дипольного момента d_0 на колебательный момент перехода d) тензору во вращательной области спектра (14). В Q -ветви ($E_{J_1 m_1 K \epsilon} = E_{J m K \epsilon}$, совпадающие поляризации полей) тензор обращается в нуль (следствие условия (1)). Частоты R -ветви можно получить, симметрично отразив R -ветвь относительно частоты Q -ветви ω . Знак тензора $\chi_{aa}(F)$ при этом меняется на обратный. Итак, если в R -ветви коэффициент поглощения на каком-либо переходе на частоте $\omega_1 = \Omega$ был положителен, то в R -ветви на частоте $\omega_1 = 2\omega - \Omega$ коэффициент поглощения становится отрицательным. Слабое поле будет усиливаться.

Переходы с изменением числа ϵ дают новые линии в спектре поглощения слабого поля в случае параллельных поляризаций полей [9]. В случае ортогональных поляризаций новых линий не возникает. На этих переходах резонансная часть тензора $\chi_{aa}(F)$ имеет вид

$$\chi_{aa}(F) = 4 \frac{d^2}{8} \frac{|(n_a)_{J_1 m_1 K - \epsilon}^{J m K \epsilon}|^2}{\hbar(\omega_1 - \omega) - E_{J_1 m_1 K - \epsilon} + E_{J m K \epsilon} + i(\hbar/\tau)} (\rho_{J_1 m_1 K - \epsilon}^{J m K \epsilon} - \rho_{J m K \epsilon}^{J m K \epsilon}). \quad (24)$$

Если $\lambda \ll 1$, то интенсивности этих линий равны интенсивностям линий в (23) при тех же значениях J, m, J_1, m_1, K . Знак $\chi_{aa}(F)$ различен в P - и R -ветвях. Характер поведения интенсивностей линий в (23) и (24) с ростом поля при $\lambda \gg 1$ резко различен. Действительно, интенсивности линий в (24) (число ϵ меняется) определяются интегралом перекрытия функций, локализованных около $\theta \sim 0$ и $\theta \sim \pi$. При $\lambda \gg 1$ интеграл экспоненциально мал

$$|\langle J m K \epsilon | J_1 m_1 K - \epsilon \rangle|^2 \sim \Phi(\lambda) \exp\{-\pi(\lambda/2)^{1/2}\},$$

где $\Phi(\lambda)$ — функция, изменяющаяся с ростом λ медленнее, чем $\exp\{-\pi(\lambda/2)^{1/2}\}$. Следует отметить, что разность заселенностей в формулах (23), (24) из-за выравнивания сильным полем, становится в $\approx W/kT$ раз меньшей, чем при выключенном сильном поле, что значительно снижает коэффициент поглощения в рассматриваемой области спектра. Итак, эффект ориентации в резонансном поле, видимо, наиболее просто наблюдать по исчезновению линий в спектре поглощения слабого поля, отвечающих переходам между квазиуровнями с разными числами ϵ (параллельные поляризации полей).

Видимая область спектра

Допустим, частота слабого поля порядка видимых частот, но не резонансна электронному переходу. Введем обозначения: W_1 — $z'z'$ -компонента одноосного тензора восприимчивости на частоте ω_1 в молекулярной системе (x', y', z') координат (в приближении Плачека, при нулевых значениях колебательных координат), W_2 — $x'x'$ -компонента этого тензора.

Тогда в лабораторной системе оператор (по вращательным переменным) тензора восприимчивости имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \hat{a}_{zz} &= W_2 + (W_1 - W_2) \cos^2 \theta, \\ \hat{a}_{xx} &= W_2 + (W_1 - W_2) \sin^2 \psi \sin^2 \theta, \\ \hat{a}_{yy} &= W_2 + (W_1 - W_2) \cos^2 \psi \sin^2 \theta. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Тензор $\chi_{aa}(F)$ на частоте ω_1 в приближении (1) имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \chi_{xx}(F) &= W_2 + (W_1 - W_2) S, \\ \chi_{xx}(F) = \chi_{yy}(F) &= (W_1 + W_2 - (W_1 - W_2) S) / 2. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Здесь введена сумма вида

$$S = \sum_{JmK\epsilon} \rho_{JmK\epsilon}^{JmK\epsilon} \langle JmK\epsilon | \cos^2 \theta | JmK\epsilon \rangle. \quad (27)$$

В случае слабого поля $\lambda \ll 1$ получим $S = 1/3$. Тогда $\chi_{zz}(F) = \chi_{xx}(F) = \chi_{yy}(F)$. Анизотропия тензора исчезает после усреднения по ориентациям (в лабораторной системе координат). Если $\lambda \gg 1$, то $\langle JmK\epsilon | \cos^2 \theta | JmK\epsilon \rangle \approx 1$, получаем $S \approx 1$. Это предел полной ориентации: $\chi_{zz}(F) = W_1$, $\chi_{xx}(F) = \chi_{yy}(F) = W_2$.

Оценим применимость рассмотренной модели для молекулы CH_3F . Условие (1) для малых давлений легко выполнимо. Взяв для оценки однородную столкновительную ширину 30 МГц/тор, дипольный момент перехода порядка $0.1D$, получаем, что условие (1) выполняется начиная с полей 10^3 В/см. Приближение жесткого симметричного волчка для CH_3F , удовлетворяется хуже. Так, согласно [15], ширина части Q -ветви, в которую попадают переходы с $J=1, 2, 3, 4, 5$ и со всеми K для данного J составляет для CH_3F порядка 0.3 см^{-1} . Для $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ в эту область попадает линия P (40), для $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ — линия P (18) лазера на CO_2 . Начиная с полей $3 \cdot 10^5$ В/см уширение полем будет перекрывать ширину Q -ветви для этих J . Начиная с таких напряженностей можно рассматривать предложенную модель как нулевое приближение при расчете частот динамического эффекта Штарка. Состояния с $J > 5$ рассматривать в данной модели для CH_3F не имеет смысла, так как в сильных полях для состояний с большими J может нарушаться двухуровневость по колебаниям (ангармонический сдвиг 16 см^{-1} для CH_3F может скомпенсироваться вращением или многофотонными процессами перехода на высоковозбужденные колебательные состояния).

Поле, при котором начинается эффект ориентации оси волчка, еще более высоко. Так как вращательная постоянная CH_3F $B \approx 0.8 \text{ см}^{-1}$, то условие $dF > B$ выполняется начиная с напряженности 10^6 В/см. Столь высокие напряженности ИК поля вполне достижимы с помощью импульсных лазеров на CO_2 .

Автор благодарен П. А. Брауну за внимание и интерес к работе.

Литература

- [1] С. Г. Зейгер. Теоретические основы лазерной спектроскопии насыщения. ЛГУ, Л., 1979.
- [2] М. Шуберт, Б. Вильгельми. Введение в нелинейную оптику. «Мир», М., 1973.
- [3] В. М. Контарович, А. М. Прохоров. ЖЭТФ, 33, 1428, 1957.
- [4] С. Г. Раутман, И. И. Собельман. ЖЭТФ, 41, 456, 1961.
- [5] П. А. Апанасевич. ДАН БССР, 12, 878, 1968.
- [6] A. D. Buckingham. Proc. Phys. Soc., 69B, 344, 1956.
- [7] В. М. Арутюнян, Е. Г. Канецян, В. О. Чалтыкян. ЖЭТФ, 62, 908, 1972.
- [8] Н. К. Румянцева, В. С. Смирнов, А. М. Тумайкин. Опт. и спектр., 46, 139, 1979.
- [9] П. А. Браун, Г. П. Мирошниченко. Опт. и спектр., 47, 657, 1979.
- [10] В. П. Макаров, М. В. Федоров. ЖЭТФ, 70, 1185, 1976; М. В. Федоров. ЖЭТФ, 73, 134, 1977; Б. А. Зон, Б. Г. Кацнельсон. ЖЭТФ, 69, 1166, 1975; Р. З. Витлина, А. В. Чаплик. ЖЭТФ, 70, 2127, 1976.
- [11] J. P. Heritage, T. K. Gustafson, C. H. Lin. Phys. Rev. Lett., 34, 1299, 1975.
- [12] R. Karplus, J. Schwinger. Phys. Rev., 73, 1020, 1948.

- [13] А. В. Гапонов, Ю. Н. Демков, П. Г. Протопопова, В. М. Файн.
Опт. и спектр., 19, 501, 1965.
- [14] В. Р. Блок, Г. М. Крочик, Ю. Г. Хронопуло. ЖЭТФ, 76, 46, 1979.
- [15] S. M. Freund, G. Duxbury, M. Romhold, J. T. Tiedje, T. Oka.
J. Mol. Spectr., 52, 38, 1974.
- [16] J. H. Shirley. J. Chem. Phys., 38, 2896, 1963.

Поступило в Редакцию 19 января 1980 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЫ