

О ЗАПРЕЩЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДАХ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

М.Р.Алиев, В.М.Михайлов

Выяснен механизм возникновения запрещенных колебательно-вращательных переходов в спектрах поглощения многоатомных молекул. Рассмотрена возможная роль запрещенных переходов в многофотонном поглощении ИК излучения молекулами.

С целью интерпретации ряда особенностей спектров многофотонного поглощения сильного лазерного ИК излучения и бесстолкновительной диссоциации молекул [1] недавно были предложены две модели, основанные на учете слабых или запрещенных колебательно-вращательных переходов [2 – 5]. В работах [2 – 4] предполагается, что многофотонное возбуждение молекул типа SF_6 или OsO_4 происходит с участием слабых переходов с $\Delta R > 0$, а в работе [5] предпочтение отдают переходам с $\Delta J > 1$, разрешаемым за счет внешнего поля. Однако еще не выяснен механизм, снимающий запрет с таких переходов. Настоящее сообщение посвящено решению этой проблемы для кубических молекул типа SF_6 или OsO_4 , для которых выполнено большинство экспериментов.

Возбужденные колебательные уровни дипольно-активных колебаний кубических молекул расщеплены за счет анизотропного ангармонизма. Например, уровень с $\nu_3 = 5$ SF₆ расщеплен на 8, а уровень с $\nu_3 = 6$ на 15 подуровней с общей протяженностью более 100 см⁻¹ ($\nu_3 = 6$). Если пренебречь расщеплением вращательных уровней за счет анизотропного колебательно-вращательного взаимодействия, то каждый колебательный подуровень имеет вращательную структуру, характеризующуюся квантовым числом $R = J$ (для A - и E -подуровней) и $R = J + 1, J$ и $J - 1$ (для F -подуровней)¹⁾. Согласно простым правилам отбора [6] переход между колебательными уровнями Γ и Γ' разрешен, если $\Gamma \times \Gamma'$ содержит тип симметрии вектора Γ_μ , а для вращательных переходов $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta R = 0$. Однако правила отбора $\Gamma \times \Gamma' \subset \Gamma_\mu$ и $\Delta R = 0$ значительно ослабляются при учете колебательно-вращательного взаимодействия и ангармонизма. При этом дипольный момент $\tilde{\mu}$ (отнесенный к лабораторной системе координат) заменяется суммой полиномов $\tilde{\mu}_{mn}$, зависящих от m -й степени колебательных (q_k, p_k) и n -й степени вращательных ($J_\alpha, \lambda_{A\alpha}$) операторов. Каждый из операторов $\tilde{\mu}_{mn}$ характеризует определенный тип переходов в том числе запрещенных. Тогда вероятности переходов в основной полосе $\nu + 1 \leftarrow \nu$ определяются матричными элементами суммы операторов $\mu_{11} + \tilde{\mu}_{12} + \tilde{\mu}_{13}$, где μ_{11} характеризует разрешенные переходы, $\tilde{\mu}_{12}$ как псевдоскаляр относительно углового момента \mathbf{R} дает вклад только в разрешенные переходы с $\Delta R = 0$ (или снимает запрет с неактивных колебаний E -типа), а запрет с переходов $\Delta R > 0$ снимается за счет оператора $\tilde{\mu}_{13}$:

$$\tilde{\mu}_{13} = \frac{1}{2} \sum_k \sum_{\alpha\beta\gamma} \theta_k^{\alpha\beta, \gamma} q_k [J_\alpha J_\beta, \lambda_\gamma]_+, \quad (1)$$

где

$$\theta_k^{\alpha\beta, \gamma} = - \sum_l \left(\frac{\partial \mu^\gamma}{\partial q_l} \right) \left[\frac{\alpha \alpha \beta}{kl} \frac{1}{\omega_k} + 4B^2 \sum_m \frac{\omega_m^2 (\zeta_{km}^\alpha \zeta_{lm}^\beta + \zeta_{km}^\beta \zeta_{lm}^\alpha)}{(\omega_k^2 - \omega_m^2)^2} \right] +$$

$$+ 4 \sum_l \left(\frac{\partial \mu^\gamma}{\partial q_l} \right) \frac{\omega_l \alpha \alpha \beta}{(\omega_k^2 - \omega_l^2)} - \sum_l \left(\frac{\partial^2 \mu^\gamma}{\partial q_k \partial q_l} \right) \frac{B \gamma_l^{\alpha\beta}}{\omega_l}, \quad (2)$$

а обозначения параметров такие же, как и в работе [7]: $\alpha \alpha \beta$ являются коэффициентами оператора \tilde{H}_{22} . По отношению к угловому моменту \mathbf{R} оператор μ_{13} является неприводимым тензорным оператором третьего ранга. Следовательно, оператор $\tilde{\mu}_{13}$ приводит к активизации переходов с $\Delta R = 0; \pm 1, \pm 2; \pm 3$. При этом следует иметь в виду, что матричные элементы оператора $\tilde{\mu}_{13}$ должны быть вычислены в собственном бази-

¹⁾Предполагается, что ангармоническое расщепление больше кориолисового, что справедливо для высоких колебательных состояний большинства молекул.

се гамильтониана, который отличается от базиса $|RK_R\rangle$. Недиagonальные элементы гамильтониана в базисе $|RK_R\rangle$ также дают вклад в дипольные моменты переходов с $\Delta R > 0$, пропорциональный величине $(a/B\zeta)J$ [8], которая при малых J может быть определяющей.

Точные расчеты по формулам (1) и (2) для молекул типа SF_6 или OsO_4 в настоящее время невозможны из-за отсутствия данных по многим параметрам в (1). Однако приближенные оценки показывают, что отношение вероятности переходов с $\Delta R > 0$ к вероятности разрешенных переходов с $\Delta R = 0$ составляет $\sim (10^{-4} \div 10^{-6})J^4$ для легких молекул (CH_4 , SiH_4) и $(10^{-8} \div 10^{-10})J^4$ для тяжелых молекул (SF_6 , UF_6): при резонансных ситуациях ($\omega_k \approx \omega_m$ или $\zeta \approx 0$) это отношение может быть значительно выше. Так как для тяжелых молекул при комнатной температуре заселены вращательные уровни с очень высокими J , вклад переходов с $\Delta R > 0$ в многофотонное возбуждение молекул может быть весьма существенным. В то же время вероятность переходов с $\Delta J > 1$, разрешаемых за счет поля, сильно падают с ростом J [5]. Поэтому есть основание считать, что по крайней мере при высоких J вклад переходов с $\Delta R > 0$, разрешаемых за счет внутримолекулярных взаимодействий, в многофотонное возбуждение и диссоциацию молекул в поле сильного лазерного ИК излучения [1–4] является определяющим.

Полносимметричные колебания кубических молекул (например, ν_1 CH_4) запрещены в приближении $\mu_{11} + \tilde{\mu}_{12}$, но становятся активными за счет $\tilde{\mu}_{13}$, в котором отличный от нуля параметр θ дается выражением

$$\theta_s^{xy,z} = \theta_s^{yz,x} = \theta_s^{zx,y} =$$

$$= 4 \sum_t \left[\left(\frac{\partial \mu_z}{\partial q_{t_c}} \right) \frac{\omega_t a_{stc}^{xy}}{(\omega_s^2 - \omega_t^2)} - \left(\frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_s \partial q_{t_c}} \right) \frac{B_{tc}^{xy}}{\omega_t} \right]. \quad (3)$$

Полоса ν_1 наблюдалась в ИК спектре SiH_4 [9], для которой оценки по формуле (3) дают правильный порядок величины сил линий. В тяжелых молекулах (OsO_4) полосы ν_1 и ν_3 совпадают. Поэтому при рассмотрении многофотонного возбуждения молекул следует учитывать также и поглощение колебанием ν_1 .

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
27 июля 1979 г.

Литература

- [1] R.V.Ambartzumian, V.S.Letokhov. In Chemical and Biochemical Applications of Lasers, vol 3, ed. by C.B.Moore, Academic Press, N.-Y., 1977.
- [2] I.N.Knyazev, V.S.Letokhov, V.V.Lobko. Opt. Comm., 25, 337, 1978.
- [3] R.V.Ambartzumian, I.N.Knyazev, V.V.Lobko, G.N.Makarov, A.A.Puretzky. Appl. Phys., 19, 75, 1979.

- [4] В.М.Акулин, С.С.Алимпиев, Н.В.Карлов, Б.Г.Сартаков. ЖЭТФ, 74, 490, 1978.
- [5] В.Р.Блок, Г.М.Корчик, Ю.Г.Хронопуло. ЖЭТФ, 76, 46, 1979.
- [6] I.M.Mills, J.K.G.Watson, W.L.Smith. Mol. Phys., 16, 329, 1969.
- [7] М.Р.Алиев. УФН, 119, 557, 1976.
- [8] H.W.Galbraith, C.W.Patterson, B.J.Krohn, W.G.Harter. J. Mol. Spectr., 73, 475, 1978.
- [9] A.Cabana, D.L.Gray, A.G.Robiette, G.Pierre. Mol. Phys., 36, 1503, 1978.
-