

О СЕЛЕКЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ НЕОДНОРОДНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

М.Р.Алиев

В работе [1] предложен метод селекции колебательно возбужденных молекул неоднородным электрическим полем, основанный на различии в отклонении возбужденных и невозбужденных молекул полем, и указано на возможность реализации метода для неполярных симметричных молекул. Однако, вследствие отсутствия эффекта Штарка первого

порядка у всех неполярных молекул типа симметричного и сферического волчка, за исключением *E*-состояний тетраэдрических молекул [2], представляется целесообразным поиск других объектов, для которых метод может быть реализован.

Дипольный момент неполярных молекул строго равен нулю только в основном колебательно-вращательном состоянии. В основном колебательном состоянии (а также во всех возбужденных состояниях) за счет центробежного искажения возникает дипольный момент $\sim \theta^2$ с $\theta < 10^{-4}$ дебая [2 - 5]. В некоторых вырожденных колебательных состояниях вследствие механического и электрооптического ангармонизма имеется постоянный дипольный момент, который для молекул с симметрией T_d в состоянии типа F_2 определяется формулой [6] ¹⁾

$$\langle \mu_i \rangle = \frac{1}{2\omega_i} \left\{ \left(\frac{\partial^2 \mu_z}{\partial Q_{i_x} \partial Q_{i_y}} \right)_e - \sum_{i'} \phi_{i_x i_y i'_z} \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_{i'_z}} \right)_e \frac{1}{\omega_{i'}^2} \right\}, \quad (1)$$

где ω_i - частота трижды вырожденного колебания Q_i , $\phi_{i_x i_y i'_z} = \frac{\partial^3 u}{(\partial Q_{i_x} \partial Q_{i_y} \partial Q_{i'_z})_e}$ - коэффициенты ангармоничности. Для состояния

ν_3 CH_4 , $\langle \mu_3 \rangle \approx 0,02$ дебая [9], а для более тяжелых молекул $\langle \mu_i \rangle < 0,01$ дебая ¹⁾. Кроме того, поле с $E \sim 10^3$ в/см наводит в молекуле дипольный момент aE ($\sim \langle \mu_i \rangle$), который из-за слабой зависимости от колебательно-вращательного состояния нарушает условие селективности.

Таким образом из-за отсутствия линейного эффекта Штарка (за редким исключением), из-за малости величины дипольного момента возбужденного колебательного состояния и из-за наличия зависящего от J центробежного дипольного момента и неселективной поляризации молекулы, метод селекции возбужденных неполярных квазижестких молекул электрическим полем технически трудно реализовать. Однако, этот метод можно реализовать для других классов молекул и, прежде всего, для полярных нежестких молекул.

Из результатов экспериментов по фокусировке молекулярных пучков электростатическим полем известно, что при наличии линейного эффекта Штарка молекулы с дипольным моментом $\mu > 0,02$ дебая, а

¹⁾ Вопреки утверждениям в [1] первый член в (1) не равен моменту перехода обертона [6], а молекулы, имеющие центр симметрии, не имеют дипольного момента [2 - 6]. Оценка в двухатомном приближении второго члена в (1) для CCl_4 [7] дает 0,005 дебая, а для CH_4 [8] 0,01 дебая; первый и второй члены в (1) имеют одинаковый порядок величины. (Оценка $\langle \mu_3 \rangle \sim 0,1$ дебая для CCl_4 в [1] явно завышена). Кроме того, использованные в [1] условия для линейного эффекта Штарка одновременно выполняться не могут, а штарк-эффект на *R*-триплетте [1] отсутствует [6, 10].

при наличии квадратичного эффекта Штарка молекулы с $(\mu/\Delta^{1/2}) > 0,1$ дебая $\text{см}^{-1/2}$, легко фокусируются в поле с $V_{\text{max}} \sim 35 \text{ кВ}$ (Δ – интервал между уровнями, связанными штарковским матричным элементом) [11]. Можно указать много молекул, для которых эти условия выполняются (квазилинейные молекулы квазиплоские четырех- и пятичленные циклические молекулы, молекулы с внутренним вращением и др. [12]), однако, наиболее интересной с практической точки зрения является молекула аммиака. Колебательно-вращательные состояния аммиака состоят из инверсионных дублетов, для которых штарковский сдвиг дается приближенной формулой [12]

$$W_{\pm} = W_{JK} \pm \left\{ \left(\frac{\Delta}{2} \right)^2 + \left[\frac{\mu E K M}{J(J+1)} \right]^2 \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

где Δ – величина инверсионного расщепления. Квадратичный эффект, связанный с матричными элементами $\Delta J = \pm 1$, для NH_3 можно не учитывать. Так как для основного состояния NH_3 $\Delta_0 \approx 0,8 \text{ см}^{-1}$, а для возбужденного состояния с $\nu_2 = 1$, $\Delta_2 \approx 35 \text{ см}^{-1}$, при $\mu E < \Delta/2$ штарковская энергия основного состояния значительно выше, чем для возбужденного состояния с $\nu_2 = 1$. Поэтому даже в поле 1 кВ можно сфокусировать пучок молекул NH_3 , находящихся в основном состоянии, тогда как для фокусировки пучка возбужденных молекул NH_3 могут потребоваться поля 50 кВ и больше. Кроме того, аммиак поглощает излучение CO_2 -лазера на полосе ν_2 . Поэтому селекцию возбужденных состояний методом отклонения или, лучше всего, фокусировки неоднородным электрическим полем можно осуществить для аммиака.

В заключение отметим, что рассматриваемый метод может быть применен также для селекции электронно возбужденных состояний, так как при электронном возбуждении дипольные моменты и структура уровней молекул, как правило, значительно изменяются.

Автор благодарен В.С.Летохову за активный интерес к проблеме, стимулировавший настоящую работу, и Н.В.Карлову, С.С.Алимпиеву и Б.Г.Сартакову за обсуждения результатов работы [1] и настоящей работы.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
7 июня 1975 г.

Литература

- [1] С.С.Алимпиев, Н.В.Карлов, А.М.Прохоров, Б.Г.Сартаков. Письма в ЖЭТФ, 21, 257, 1975.
- [2] J.K.G.Watson, J. Mol. Spectr., 50, 281, 1974; A.J.Dorney, J.K.G.Watson. J. Mol. Spectr., 42, 135, 1972.
- [3] J.K.G.Watson. J. Mol. Spectr., 40, 536, 1971.
- [4] K.Fox. Phys. Rev. Lett., 27, 233, 1971; Phys. Rev., A6, 907, 1972.
- [5] М.Р.Алиев. Письма в ЖЭТФ, 14, 600, 1971; М.Р.Алиев, В.М.Михайлов. Оптика и спектроскопия. 35, 251, 1973.

- [6] H.Mills, J.K.G. Watson, W.L.Smith. *Mol. Phys.*, 16, 329, 1969.
- [7] H.Stoeckli-Evans, A.J.Barnes, W.J.Crville-Thomas. *J. Mol. Struct.*, 24, 73, 1975.
- [8] W.Meyer, F.Fulay. *J. Chem. Phys.*, 56, 2109, 1972.
- [9] A.C.Luntz. *Chem. Phys. Lett.*, 11, 186, 1971.
- [10] J.T.Hougen. *J. Chem. Phys.*, 39, 358, 1963.
- [11] W.E.Falconer, A.Büchler, J.L.Stauffer, W.Klemperer. *J. Chem. Phys.*, 48, 312, 1968.
- [12] W.Gordy, R.L.Cook. *Microwave Molecular Spectra*, N.Y. 1970.
-