

ДИНАМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ШТАРКА НА МОЛЕКУЛАХ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

П. А. Браун и Г. П. Мирошниченко

Изучается спектр динамического эффекта Штарка в случае резонанса ИК поля с Q -ветвью колебательного перехода (по оси симметрии) жесткого симметричного волчка. Задача рассматривается в двухуровневом по колебаниям приближении. Получено выражение для коэффициента поглощения слабого поля в присутствии сильного резонансного поля. Анализируется расщепление спектра и правила отбора для совпадающих и ортогональных поляризаций сильного и слабого полей. Отмечена ориентация оси симметричного волчка около направления поляризации резонансного поля.

Деформация вращательных и колебательно-вращательных полос симметричных волчков и линейных молекул статическим эффектом Штарка изучалась во многих работах, например [1, 2]. Оказывается, уравнения, описывающие спектр статического эффекта Штарка, могут быть применены и для получения спектра динамического эффекта Штарка в случае точного резонанса с Q -ветвью и двухуровневого приближения по невырожденным колебаниям (по оси симметрии волчка). Для двухатомной молекулы на это обстоятельство обращено внимание в [3]. В настоящей работе, исходя из тех же приближений, изучается динамический эффект Штарка на жестком симметричном волчке. На линейном участке порядок эффекта определяется величиной dF , где d — колебательный дипольный момент перехода, F — напряженность поля. Для $d \sim 0.1D$, $F \sim 10^5$ В/см $dF \sim 0.1$ см⁻¹. Так что эффект достаточно велик при умеренных напряженностях ИК поля. При этом молекула может не иметь постоянного дипольного момента, который необходим для наблюдения статического эффекта Штарка. Спектр динамического эффекта Штарка, кроме всего прочего, несет информацию о колебательном дипольном моменте перехода, что, в принципе, дает возможность извлекать эту спектроскопическую константу не из интенсивностей, а из расщеплений спектра, что точнее.

Квазиэнергетические решения

Рассмотрим возбуждение резонансным ИК полем (вектор напряженности направлен по оси z лабораторной системы) основного колебательно-вращательного перехода невырожденного колебания (по оси симметрии) жесткого симметричного волчка. Колебательно-вращательный гамильтониан волчка в поле для рассматриваемой моды, усредненный по основному электронному терму, в двухуровневом по колебаниям приближении (пренебрегаем возбуждением прочих мод) имеет вид [3]

$$H_0(t) = T_{\text{вращ.}}^{\text{м}}(\theta, \psi, \varphi) + \hbar\omega |1\rangle\langle 1| - \hat{d}_z F \cos \omega t. \quad (1)$$

Здесь $T_{\text{вращ.}}^{\text{м}}(\theta, \psi, \varphi)$ — кинетическая энергия вращения жесткого симметричного волчка; θ, ψ, φ — углы Эйлера; $|0\rangle, |1\rangle$ — основной и пер-

вый колебательные уровни невырожденной моды с частотой перехода ω , совпадающей с частотой поля. Оператор проекции дипольного момента (на ось z лабораторной системы) рассматриваемого колебания в подпространстве $|0\rangle, |1\rangle$ имеет вид

$$\hat{d}_z = (d_0 + d_1 |1\rangle\langle 1| + d\hat{q}) \cos \theta, \quad \hat{q} = |0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|. \quad (2)$$

Здесь d_0 — постоянный дипольный момент основного колебательного состояния, $d_0 + d_1$ — постоянный дипольный момент первого колебательного состояния (могут равняться нулю).

Переходя в другое временное представление в (1) с помощью оператора $\exp\{-i|1\rangle\langle 1|\omega t\}$ и усредняя по периоду поля, получим оператор квазиэнергии рассматриваемой системы [3, 4] (с точностью до $dF/\hbar\omega$)

$$Q(F) = T_{\text{вращ.}}(\theta, \psi, \varphi) - \frac{dF}{2} \hat{q} \cos \theta. \quad (3)$$

При усреднении слагаемое $(d_0 + d_1 |1\rangle\langle 1|) \cos \theta$ в операторе $\hat{d}_z$ уходит. В формуле (3) колебание отделяется от вращений, и сохраняется проекция полного момента количества движения на ось лабораторной системы m и на ось молекулярной системы k . Другими словами, собственная функция оператора $Q(F)$ представима в виде

$$Q(F) |Jmk\varepsilon\rangle |m\rangle |k\rangle |\varepsilon\rangle = E_{Jmk\varepsilon} |Jmk\varepsilon\rangle |m\rangle |k\rangle |\varepsilon\rangle. \quad (4)$$

Здесь $|\varepsilon\rangle$ — колебательная собственная функция (оператора $\hat{q}$)

$$\hat{q} |\varepsilon\rangle = \varepsilon |\varepsilon\rangle, \quad \varepsilon = \pm 1, \quad |\varepsilon\rangle = \frac{|0\rangle + \varepsilon |1\rangle}{\sqrt{2}}, \quad (5)$$

$|Jmk\varepsilon\rangle$ — собственная функция, зависящая только от угла θ . В пределе $F \rightarrow 0$ имеем

$$|Jmk\varepsilon\rangle |m\rangle |k\rangle |\varepsilon\rangle \rightarrow |Jmk\rangle |m\rangle |k\rangle |\varepsilon\rangle, \\ E_{Jmk\varepsilon} \rightarrow BJ(J+1) + B_0 k^2,$$

где $|Jmk\rangle |m\rangle |k\rangle$ — нормированная обобщенная сферическая функция [5], B, B_0 — вращательные постоянные симметричного волчка, $|m\rangle, |k\rangle$ — собственные функции операторов проекций полного момента количества движения на лабораторную и молекулярную оси соответственно.

Уравнение для угла θ имеет вид

$$\left\{ -B \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} (-m^2 - k^2 - 2mk \cos \theta) \right] + \right. \\ \left. + B_0 k^2 - \frac{dE}{2} \varepsilon \cos \theta \right\} |Jmk\varepsilon\rangle = E_{Jmk\varepsilon} |Jmk\varepsilon\rangle. \quad (6)$$

Это уравнение решалось численно в [2] применительно к теории эффекта Штарка в постоянном поле. Основные особенности спектра следующие. В слабом поле, если $k \neq 0, m \neq 0$, то уровень с данными $J, |k|$ с ростом F линейно по полю расщепляется по m

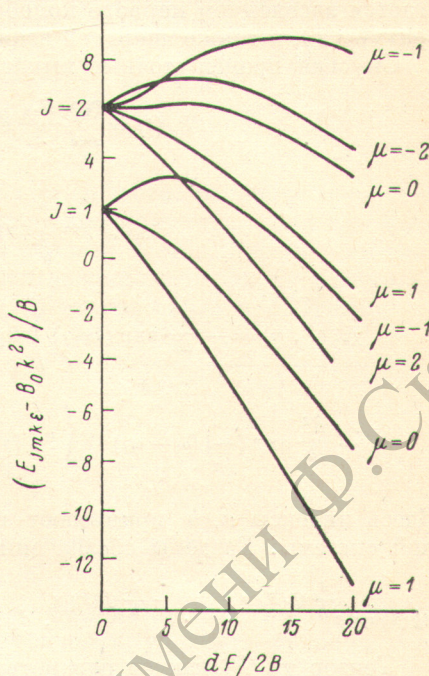
$$E_{Jmk\varepsilon} \approx -\frac{dF}{2} \frac{\varepsilon mk}{J(J+1)} + B(J+1)J + B_0 k^2. \quad (7)$$

Если $m=0$ или $k=0$, то расщепление квадратично [1, 2]. При $dF \simeq B$ спектр начинает сложно зависеть от поля и с ростом F при $dF \gg B$ стремится к осцилляторному. Это соответствует тому, что ось симметрии волчка начинает осциллировать около направления поляризации поля F . Симметричный волчок ориентируется в переменном поле. По аналогии с [1] не представляет труда построение корреляционной диаграммы уровней в слабом и сильном полях. На рисунке приведен спектр $E_{Jmk\varepsilon}$ из [2] для случая $|k|=1, J=1, 2$.

Уравнение (6) описывает спектр динамического эффекта Штарка. Основные отличия этого спектра от спектра статического эффекта следующие.

1. Эффект определяется величиной d (колебательного дипольного момента перехода). В случае постоянного поля под d следует понимать постоянный дипольный момент основного состояния. Таким образом, динамический эффект Штарка в колебательно-вращательной области можно изучать и для молекул, не имеющих вращательного спектра.

2. В случае постоянного поля число ε всегда фиксировано. Особенность динамического случая — появление квантового числа ε . Квазиуровни для данного J и $|k|$ различаются числом $\mu = \varepsilon mk$. Таким образом, каждый квазиуровень вырожден четырежды, а уровень статического эффекта Штарка вырожден дважды. Здесь имеется в виду вырождение по проек-



Квазиуровни динамического эффекта Штарка, как функции от $dF/2B$ для $J=1$ и $J=2$, $k=\pm 1$. $\mu = \varepsilon mk$.

Каждый квазиуровень четырежды вырожден, так как заданное число μ можно получить четырьмя способами, полагая $\varepsilon = \pm 1$, $k = \pm 1$, $m = J, J-1, \dots, -J$.

циям полного момента количества движения. Появление числа ε дает больше линий в спектре поглощения слабого поля в колебательно-вращательной области спектра для динамического эффекта Штарка по отношению и к статическому случаю. Дополнительное вырождение является спецификой переменного поля [3], связанной с тем, что решение задачи не должно зависеть от знака F . Для случая $k=0$ уравнение (6) применительно к динамическому эффекту Штарка рассматривалось в [3].

Общее выражение для коэффициента поглощения слабого поля в присутствии сильного

Для получения качественного вида коэффициента поглощения слабого поля воспользуемся моделью релаксации Карплюса—Швингера [7]. Добавим к $H_0(t)$ гамильтониан взаимодействия с пробным полем

$$H(t) = H_0(t) - (F_1, n)(d_0 + d\hat{q}) \cos \omega_1 t. \quad (8)$$

Здесь n — единичный вектор по оси симметрии волчка. В (8) отброшена добавка $d_1 |1\rangle \langle 1|$ в дипольном моменте системы [см. (2)], что вполне оправдано, так как учет этой добавки сведется лишь к небольшому изменению интенсивностей полученных ниже контуров во вращательной области спектра (15). Используя стандартные методы теории возмущений [6], решим задачу (согласно [7])

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \dot{\rho}(t, t_0) &= [H(t), \rho(t, t_0)], \\ \rho(t, t_0) &\equiv \rho(t_0) = Z^{-1} \exp \left\{ -\frac{H(t_0)}{kT} \right\} \approx Z_0^{-1} \exp \left\{ -\frac{T_{\text{вращ.}}(\theta, \psi, \varphi)}{kT} \right\} |0\rangle \langle 0| \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

и найдем добавку к дипольному моменту системы, линейную по слабому полю F_1 и изменяющуюся с частотой слабого поля ω_1 . Затем, согласно [7],

делается замена $t_0 = t - \nu$, и добавка усредняется по ν с весовой функцией $\exp \{-\nu/\tau\}/\tau$. Здесь τ имеет смысл эффективного времени между столкновениями. Полагая огибающую импульса сильного поля достаточно гладкой функцией на интервале времени τ , будем рассматривать F под интегралом усреднения (11) как параметр. В (9) в начальном условии пренебрегается заселением первого колебательного уровня (ограничение на температуру T), а также энергией взаимодействия с полем (по сравнению с $\hbar\omega$).

Опуская промежуточные выкладки, выпишем конечные формулы

$$\Delta P_a(t) = \sum_b \frac{F_{1b}}{2} \exp \{-i\omega_1 t\} \chi_{ab}(F) + \text{к. с.}, \quad (10)$$

$$\chi_{ab}(F) = \int_0^\infty \exp \left\{ -\frac{\nu}{\tau} \right\} \chi_{ab}(F, \nu) \frac{d\nu}{\tau}, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \chi_{ab}(F, \nu) = & -\frac{d_0^2}{i\hbar} \exp \{i\omega_1 \nu\} \int_0^\nu \text{Sp} \{ \rho(t_0) [n_a(\nu), n_b(u)] \} \exp \{-i\omega_1 u\} du - \\ & -\frac{d^2}{i\hbar} \exp \{-i(\omega - \omega_1)\nu\} \int_0^\nu \text{Sp} \{ \rho(t_0) [d_a^+(\nu), d_b(u)] \} \exp \{i(\omega - \omega_1)u\} du. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь индексы a, b принимают значения x, y, z — координаты лабораторной системы. Введены обозначения для операторов

$$n_a(\nu) = e^{\frac{i}{\hbar} Q(F)\nu} \cdot n_a \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} Q(F)\nu}, \quad d_a(\nu) = e^{\frac{i}{\hbar} Q(F)\nu} \cdot n_a \cdot |1\rangle\langle 0| \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} Q(F)\nu}. \quad (13)$$

Тензор $\chi_{ab}(F)$ как от параметра зависит от амплитуды сильного поля F . В пределе $F \rightarrow 0$ этот тензор переходит в обычную восприимчивость для слабого поля [6, 7] (в ее резонансную часть). Мнимая часть этого тензора связана с коэффициентом поглощения слабого поля α_a известным образом [7, 8] (пусть слабое поле для простоты поляризовано по оси a)

$$\alpha_a = 4\pi \left(\frac{\omega_1}{c} \right) N \text{Im} [\chi_{aa}(F)]. \quad (14)$$

Коэффициент поглощения в области вращательных частот

В этой области спектра рассматриваемый эффект проявляется наиболее сильно. Оставим в (12) первое слагаемое в правой части, распишем Sp в представлении (4). Имеем (в нулевом порядке по параметру $\hbar/\tau B \ll 1$)

$$\begin{aligned} \text{Im} [\chi_{aa}(F)] = & 2d_0^2 \sum_{\substack{Jmk \\ J_1 m_1}} (\rho_{Jmk1}^{Jmk1} - \rho_{J_1 m_1 k_1}^{J_1 m_1 k_1}) \times \\ & \times |(n_a)_{J_1 m_1 k_1}^{Jmk1}|^2 \frac{\hbar/\tau}{(E_{Jmk1} - E_{J_1 m_1 k_1} + \hbar\omega_1)^2 + (\hbar/\tau)^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь и далее обозначено

$$(n_a)_{J_1 m_1 k_1}^{Jmk\epsilon} \equiv \langle Jmk\epsilon | \langle m | n_a | m_1 \rangle | J_1 m_1 k_1 \epsilon_1 \rangle \quad (16)$$

матричный элемент по функциям (4) проекции единичного вектора вдоль оси симметрии волчка на ось a лабораторной системы,

$$\rho_{J_1 m_1 k_1}^{Jmk\epsilon} \equiv \langle Jmk\epsilon | \langle m | \langle k | \langle \epsilon | \rho(t_0) | m_1 \rangle | k \rangle | \epsilon_1 \rangle | J_1 m_1 k_1 \epsilon_1 \rangle$$

начальная матрица плотности (9) в представлении (4).

Коэффициент поглощения положителен. Имеем сумму по контурам, положение и интенсивность которых зависят от амплитуды сильного поля и от поляризации слабого поля. Для совпадающих поляризаций ($n_a = n_z$) правило отбора по m : $\Delta m = 0$. Для взаимно ортогональных поляризаций ($n_a = n_x, n_y$) — $\Delta m = \pm 1$. Сохраняется правило отбора по k : $\Delta k = 0$. Кроме того, сильное поле снимает правило отбора по J .

Коэффициент поглощения в колебательно-вращательной области частот

Вид коэффициента поглощения в областях частот основных переходов невозбужденных сильным полем мод нетрудно получить, зная вид коэффициента поглощения во вращательной области частот. Рассмотрим здесь вид коэффициента поглощения в области основного перехода возбуждаемой сильным полем моды. Оставим в (12) второе слагаемое. Имеем

$$\chi_{aa}(F) = \frac{i\hbar d^2}{4\tau} \sum_{\substack{Jmk\epsilon \\ J_1\epsilon_1\epsilon_2 m_a}} \rho_{J_1 m_1 k \epsilon_1}^{Jmk\epsilon} (n_a)_{J_2 m_2 k \epsilon_2} (n_a)_{Jmk\epsilon} \frac{1}{i(E_{J_1 m_1 k \epsilon_1} - E_{Jmk\epsilon}) - (\hbar/\tau)} \times \\ \times \left[\frac{1}{i(E_{J_1 m_1 k \epsilon_1} - E_{J_2 m_2 k \epsilon_2} + \hbar(\omega_1 - \omega)) - (\hbar/\tau)} - \right. \\ \left. - \frac{\epsilon \epsilon_1}{i(E_{J_2 m_2 k \epsilon_2} - E_{Jmk\epsilon} + \hbar(\omega_1 - \omega)) - (\hbar/\tau)} \right]. \quad (17)$$

Предположим $dF \gg \hbar/\tau$ (Q -ветвь просветлена). Тогда в старшем порядке по параметру $\hbar/dF\tau$ имеем (для переходов, удовлетворяющих условию $km m_1 \neq 0$)

$$\text{Im} [\chi_{aa}(F)] = \frac{d^2}{4} \sum_{\substack{Jmk\epsilon \\ J_1 m_1 \epsilon_1}} \frac{(\hbar/\tau)}{(E_{Jmk\epsilon} - E_{J_1 m_1 k \epsilon_1} + \hbar(\omega_1 - \omega))^2 + (\hbar/\tau)^2} \times \\ \times |(n_a)_{J_1 m_1 k \epsilon_1}^{Jmk\epsilon}|^2 (\rho_{Jmk\epsilon}^{Jmk\epsilon} - \rho_{J_1 m_1 k \epsilon_1}^{J_1 m_1 k \epsilon_1}). \quad (18)$$

Знак $\text{Im} [\chi_{aa}(F)]$ зависит от знака разности $\rho_{Jmk\epsilon}^{Jmk\epsilon} - \rho_{J_1 m_1 k \epsilon_1}^{J_1 m_1 k \epsilon_1}$. Для R -ветви ($J_1 > J$) имеем поглощение (знак «+») слабого поля, для P -ветви ($J_1 < J$) имеем усиление (знак «-») слабого поля. Вид коэффициента поглощения для переходов $mm_1 k = 0$ очень громоздкий и поэтому не приводится. Правила отбора получаются из (16).

Итак, общее правило отбора $\Delta m = 0$ (совпадающие поляризации), $\Delta m = \pm 1$ (ортогональные поляризации), $\Delta k = 0$. Правило отбора по J снимается. Кроме того, если правила отбора по m и k удовлетворены, то появляются линии, соответствующие переходам между уровнями как с разными числами ϵ , так и с одинаковыми. Для статического эффекта Штарка возможны переходы только при фиксированном ϵ . Так, линия, связанная с переходом между уровнем с $J=1$ на уровень с $J=2$ (для $|k|=1$) в постоянном поле (для совпадающих поляризаций), расщепится на три компоненты, а в переменном поле — на пять компонент.

Интересно, что вещественная часть восприимчивости, связанная с коэффициентом преломления слабого поля, будет зависеть от напряженности сильного поля. В сильном поле тензор восприимчивости становится анизотропным $\chi_{zz}(F) \neq \chi_{xx}(F) = \chi_{yy}(F)$, появляются недиагональные элементы $\chi_{xy}(F) = -\chi_{yx}(F)$.

Приведем примеры молекул — симметричных волчков, для которых в принципе возможно наблюдение описанного эффекта: NH_3 , вращательная постоянная $B = 9.94 \text{ см}^{-1}$, частота $\nu_2 (A_1) = 931.6 \text{ см}^{-1}$; CH_3F , вращательная постоянная $B = 0.85 \text{ см}^{-1}$, частота $\nu_3 (A_1) = 1048.6 \text{ см}^{-1}$. Последняя молекула из-за меньшей вращательной постоянной должна лучше ориен-

тироваться полем. Ориентация в резонансном ИК поле должна идти на порядок эффективнее, чем в нерезонансном [3], обеспечивая тем самым лучшие условия наблюдения эффекта сужения вращательной полосы, описанного в [9].

Авторы благодарят М. О. Буланина и Ю. Н. Демкова за полезные обсуждения.

Литература

- [1] А. В. Гапонов, Ю. Н. Демков, П. Г. Протопопова, В. М. Файн. Опт. и спектр., 19, 501, 1965.
- [2] J. H. Shirley. J. Chem. Phys., 38, 2896, 1963.
- [3] В. П. Макаров, М. В. Федоров. ЖЭТФ, 70, 1185, 1976; М. В. Федоров. ЖЭТФ, 73, 134, 1977.
- [4] П. А. Браун, Г. П. Мирошниченко. Опт. и спектр., 45, 1081, 1978.
- [5] А. С. Давыдов. Квантовая механика. Физматгиз, М., 1963.
- [6] В. М. Файн. Фотоны и нелинейные среды. «Сов. радио», М., 1972.
- [7] R. Karplus, J. Schwinger. Phys. Rev., 73, 1020, 1948.
- [8] П. А. Апанасевич. Основы теории взаимодействия света с веществом. «Наука и техника», Минск, 1977.
- [9] Р. З. Витлина, А. В. Чаплик. ЖЭТФ, 70, 2127, 1976.

Поступило в Редакцию 15 января 1979 г.