

УДК 539.194

## ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ ИК ПОЛЕМ, РЕЗОНАНСНЫМ ВЫРОЖДЕННОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ МОДЕ

Браун П. А., Егоров Е. В., Мирошниченко Г. П.

Исследуется влияние линейно поляризованного ИК поля, находящегося в точном резонансе с одним из переходов  $Q$ -ветви двукратно-вырожденной колебательной моды молекулы типа симметричного волчка, на вращение молекулы. Получена асимптотическая формула, удовлетворительно описывающая спектр квазиэнергий молекулы в пределе сильного поля. Установлено существование двух возможных способов ориентации молекулы по отношению к вектору поляризации поля, одному из которых соответствует эквидистантный спектр квазиэнергий. Задача рассмотрена в двухуровневом по колебаниям приближении. Аналитические выкладки проиллюстрированы результатами численного расчета квазиэнергий молекулы в резонансном поле.

Эффекты, связанные с ориентацией молекул внешним электромагнитным полем, активно исследуются в последние годы как теоретически [1-5], так и экспериментально [6-9]. Например, в [6, 7] исследовано изменение контура линии поглощения атмосферных водяных паров на длине волны 694.38 нм, обусловленное ориентацией молекул воды плоскополяризованным излучением рубинового лазера в видимом диапазоне спектра. Авторы [8] использовали в эксперименте ориентацию молекул в пучке. Оптический эффект Керра, также связанный с ориентацией молекул среды световым полем, изучался теоретически, например, в [3] и экспериментально в [9]. Сведения о многих других явлениях, связанных с влиянием внешнего поля излучения на вращение молекул, имеются в монографической литературе, в частности в известных монографиях [10, 11].

Настоящая работа является продолжением [2], в которой исследовано взаимодействие молекул средней симметрии с полем, резонансным невырожденному колебанию.

### Постановка задачи и численный расчет квазиэнергий

Пусть плоскополяризованное излучение находится в точном резонансе с  $Q$ -ветвью перпендикулярного колебательного перехода двукратно-вырожденной моды молекулы средней симметрии. Пусть для определенности этот переход связывает состояния с симметрией типа  $E$ , например состояния  $|v, l\rangle = |1, \pm 1\rangle$  и  $|v, l\rangle = |2, \pm 2\rangle$ , где  $v$  — колебательное число,  $l$  — колебательный момент состояния. Пусть при этом состояние  $|2, 0\rangle$ , имеющее симметрию  $A$ , отстроено от уровня  $|2, \pm 2\rangle$  достаточно сильно, чтобы можно было пользоваться двухуровневым по колебаниям приближением. Тогда усредненный по основному электронному терму гамильтониан имеет вид

$$H(t) = \sum_{v=1, 2; |l|=v} T_r^{(l)} |v, l\rangle \langle v, l| + \omega P - d_z F \cos \omega t. \quad (1)$$

Здесь  $T_r^{(l)}$  — оператор кинетической энергии вращения молекулы в состоянии с колебательным моментом  $l$

$$T_r^{(l)} = B(L_x^2 + L_y^2) + B_0(L_z - \zeta l)^2, \quad (2)$$

где  $B$  и  $B_0$  — вращательные постоянные молекулы;  $L_x, L_y, L_z$  — компоненты полного момента количества движения (МКД) в молекулярной системе координат;  $\zeta$  — кориолисова константа; здесь и ниже используется атомная система единиц, в которой  $\hbar=1$ .

Оператор  $P$  в (1) — проектор на верхнее состояние:  $P=|2, 2\rangle\langle 2, 2| + |2, -2\rangle\langle 2, -2|$ ;  $F$  — амплитуда напряженности поля;  $d_z$  — усредненный по электронному состоянию оператор проекции дипольного момента на ось  $z$  лабораторной системы координат, которая направлена вдоль вектора поляризации излучения. Обозначая через  $\alpha, \beta, \gamma$  углы Эйлера, запишем оператор  $d_z$  в подпространстве колебательных состояний  $|1, \pm 1\rangle; |2, \pm 2\rangle$  следующим образом:

$$d_z = d_0 + d_1 P + \frac{d \sin \beta}{\sqrt{2}} (q^+ e^{i\gamma} + q^- e^{-i\gamma}), \quad (3)$$

где  $d_0$  — постоянный дипольный момент нижнего состояния,  $d_0 + d_1$  — постоянный дипольный момент верхнего состояния,  $d$  — матричный элемент перехода, и

$$\left. \begin{aligned} q^+ &= -(|2, 2\rangle\langle 1, 1| + |1, -1\rangle\langle 2, -2|), \\ q^- &= (|1, 1\rangle\langle 2, 2| + |2, -2\rangle\langle 1, -1|). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Переходя, как и в [2], в другое временное представление с помощью оператора  $\exp(-iP\omega t)$  и усредняя по периоду поля, что соответствует резонансному приближению, получим оператор квазиэнергии системы

$$Q = \sum_{v,l} T_r^{(l)} |v, l\rangle\langle v, l| - \eta \sin \beta (q^+ e^{i\gamma} + q^- e^{-i\gamma}). \quad (5)$$

Слагаемые, содержащие статический дипольный момент, в резонансном приближении исчезают. В (5) использовано обозначение  $\eta = dF/\sqrt{2}$ .

Будем решать задачу

$$Q\Phi = E\Phi, \quad (6)$$

т. е. разыскивать квазиэнергетические состояния молекулы. При этом квазиэнергетические функции  $\Phi$  будем искать в виде

$$\Phi = \sum_{v,l} \varphi_l |v, l\rangle, \quad (7)$$

предполагая коэффициенты  $\varphi_l$ , зависящими только от углов Эйлера. Поочередно проектируя обе части уравнения (6) на колебательные состояния  $|1, \pm 1\rangle, |2, \pm 2\rangle$ , получим систему уравнений для определения коэффициентов  $\varphi_l$  как функций углов Эйлера

$$(T_r^{(1)} - E) \varphi_1 + \eta \sin \beta \varphi_2 e^{-i\gamma} = 0, \quad (8a)$$

$$(T_r^{(2)} - E) \varphi_2 + \eta \sin \beta \varphi_1 e^{i\gamma} = 0, \quad (8б)$$

$$(T_r^{(-1)} - E) \varphi_{-1} + \eta \sin \beta \varphi_{-2} e^{i\gamma} = 0, \quad (8в)$$

$$(T_r^{(-2)} - E) \varphi_{-2} + \eta \sin \beta \varphi_{-1} e^{-i\gamma} = 0. \quad (8г)$$

Заметим, что пары уравнений (8a), (8б) и (8в), (8г) полностью расцеплены, поэтому в дальнейшем будем рассматривать только первую из них, отметив дополнительное двукратное вырождение спектра квазиэнергий. Перепишем уравнения (8a), (8б) в матричном виде

$$R \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_r^{(1)} - E & \eta \sin \beta e^{-i\gamma} \\ \eta \sin \beta e^{i\gamma} & T_r^{(2)} - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (9)$$

Прямой проверкой несложно убедиться, что операторные матрицы

$$I_z = - \begin{bmatrix} i \frac{\partial}{\partial \alpha} & 0 \\ 0 & i \frac{\partial}{\partial \alpha} \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad I_{z'} = - \begin{bmatrix} i \frac{\partial}{\partial \gamma} & 0 \\ 0 & i \frac{\partial}{\partial \gamma} + 1 \end{bmatrix} \quad (10)$$

коммутируют с  $R$ . Это означает, что сохраняется величина проекции полного момента количества движения (МКД) молекул на направление вектора поляризации поля, а проекция МКД на ось симметрии молекулы может принимать соседние значения  $k$  и  $k+1$ , при этом функции  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  могут быть представлены в виде

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= e^{im\alpha} f_1(\beta) e^{ik\gamma}, \\ \varphi_2 &= e^{im\alpha} f_2(\beta) e^{i(k+1)\gamma}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Под  $m$  и  $k$  в (11) понимаются собственные значения операторов  $I_z$  и  $I_z'$ .

Спектр квазиэнергий, соответствующий системе уравнений (8а), (8б), был получен путем численного расчета при некоторых фиксированных значениях квантовых чисел  $m$  и  $k$ . Характерные результаты расчета оформлены в виде

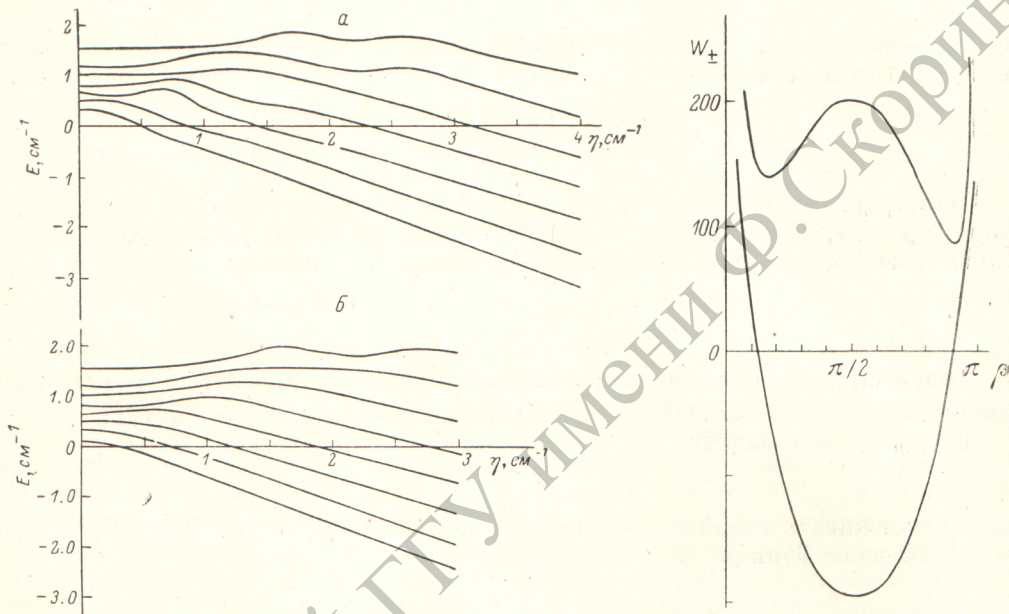


Рис. 1. Низшие квазиэнергетические уровни, рассчитанные численно при значениях вращательных постоянных  $B=0.05 \text{ см}^{-1}$  и  $B_0=0.1 \text{ см}^{-1}$  и разных квантовых числах  $m$  и  $k$ .

$a - m=1, k=1$ ;  $b - k=1, m=2$ ;  $\zeta=0$ .

Рис. 2. Эффективные потенциалы  $W_{\pm}(\beta)$  (верхняя кривая —  $W_+$ , нижняя —  $W_-$ ), рассчитанные при величине отношения  $\eta/B=200$ .

графиков (рис. 1, а, б). Видно, что даже при не слишком больших значениях параметра взаимодействия  $\eta$  порядка единиц обратных сантиметров, что при  $d \sim 0.1 D$  соответствует напряженностям  $F \sim 10^6 \text{ В/см}$ , низколежащие уровни образуют приближенно-эквидистантную последовательность.

### Ориентация молекулы и асимптотическое выражение для квазиэнергий в пределе сильного поля

Используя (11), отделим в уравнениях (8а), (8б) углы  $\alpha$  и  $\gamma$ . После несложных вычислений получим систему уравнений для определения зависящих от угла  $\beta$  функций  $f_1$  и  $f_2$

$$\begin{bmatrix} t - E & \eta \sin \beta \\ \eta \sin \beta & t - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \Delta t & 0 \\ 0 & -\Delta t \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (12)$$

где

$$t = -B \left[ \frac{1}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \sin \beta \frac{\partial}{\partial \beta} - \frac{(m + k \cos \beta)^2 + \cos \beta (m + k \cos \beta)}{\sin^2 \beta} - \frac{\cos^2 \beta}{2 \sin^2 \beta} \right] +$$

$$+ B_0(k - \zeta)^2 + B_0(k - \zeta)(1 - \zeta) + \frac{B_0}{2}(1 - \zeta)^2 \quad (13)$$

и

$$\Delta t = -B \left( \frac{\cos \beta (m + k \cos \beta) + \frac{\cos^2 \beta}{2}}{\sin^2 \beta} \right) - B_0(k - \zeta)(1 - \zeta) - \frac{B_0}{2}(1 - \zeta)^2. \quad (14)$$

Предположим, что движение молекулы по углу  $\beta$  происходит вдали от сингулярностей в точках  $\beta=0$  и  $\pi$ . Тогда при достаточно больших значениях  $\eta$  можно рассматривать второе слагаемое в (12) как «малое возмущение». Оставив в силу этого предположения в правой части (12) только первое слагаемое, после замены функций

$$f_{\pm} = (f_1 \pm f_2) \sqrt{\sin \beta} \quad (15)$$

и элементарных преобразований получим пару полностью расцепленных уравнений типа одномерного уравнения Шредингера для определения функций  $f_{\pm}$  и спектра квазиэнергий

$$\begin{aligned} -\frac{d^2}{d\beta^2} f_{\pm} + \left[ \frac{\frac{\cos^2 \beta}{4} + (m + k \cos \beta)^2 + \cos \beta (m + k \cos \beta)}{\sin^2 \beta} \pm \frac{\eta}{B} \sin \beta \right] f_{\pm} = \\ = \left( \frac{E - B_0 \left( (k - \zeta)^2 + (k - \zeta)(1 - \zeta) + \frac{(1 - \zeta)^2}{2} \right)}{B} + \frac{1}{2} \right) f_{\pm}. \end{aligned} \quad (16)$$

Выражения, играющие в (16) роль потенциалов, будем обозначать  $W_{\pm}(\beta)$ . Очевидно, что функции  $f_+$  и  $f_-$  альтернативно обращаются в тождественный нуль. Это соответствует двум возможным ориентации молекулы в резонансном поле, описываемым потенциалами  $W_+$  и  $W_-$ . Соответственно в спектре квазиэнергий молекулы появятся две серии:  $E_+$  и  $E_-$ . Характерный вид потенциалов  $W_{\pm}$  представлен на рис. 2. Исследование функций  $W_-$  и  $W_+$  показывает, что первая из них имеет глубокий минимум, расположенный вблизи угла  $\beta = \pi/2$ . Положение этого минимума практически не зависит от значений квантовых чисел  $m$  и  $k$ . Потенциал  $W_+$  имеет в общем случае два минимума, положение их очень сильно зависит от значений  $m$  и  $k$ . Изображенный на рис. 2 случай соответствует  $m=1$  и  $k=2$ .

Движению в потенциале  $W_+$  соответствует ориентация оси симметрии волчка ортогонально вектору поляризации излучения. При этом молекула регулярно прецессирует вокруг направления вектора поляризации и вращается с переменной угловой скоростью вокруг собственной оси, которая, в свою очередь, совершает малые колебания около положения равновесия. Последнее и обуславливает эквидистантную структуру квазиэнергетического спектра. Воспользовавшись параболическим приближением в окрестности положения равновесия  $\beta = \pi/2$ , можно получить асимптотическую формулу для квазиэнергий серии  $E_-$

$$\begin{aligned} E_- = -\eta + \left( n + \frac{1}{2} \right) \sqrt{2B\eta + 2B^2m^2 + 4B^2k(k+1) + B^2} + \\ + Bm^2 + B_0(k - \zeta)^2 + B_0(k - \zeta)(1 - \zeta) \frac{B_0}{2}(1 - \zeta)^2 - \frac{B}{2} + o\left( \sqrt{\frac{B}{dF}} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Значения квазиэнергий, вычисляемые по формуле (17), хорошо совпадают с полученными в результате численного расчета: при значениях  $\eta \approx 10 \text{ см}^{-1}$ ,  $m$  и  $k$  порядка единиц у низших квазиэнергий совпадают 3 значащие цифры.

Для движения в потенциале  $W_-$  не удается получить столь же простое выражение квазиэнергии. Движению в нем соответствует ориентация молекулы «почти параллельно» вектору поляризации излучения. С ростом напряженности поля положения равновесия малых колебаний оси симметрии молекулы, соответствующие минимумам функции  $W_+$ , будут все более приближаться к  $\beta=0$  и  $\pi$ . Следует, однако, помнить, что в непосредственной близости от этих точек второе слагаемое в левой части (12) перестает быть малым по сравнению

с первым, и приближение (16) может оказаться несостоятельным. В любом случае в силу большой крутизны склонов ям потенциала  $W_+$  число состояний с «параллельной» ориентацией должно быть невелико.

В заключение рассмотрим вопросы о реалистичности принятого двухуровневого по колебаниям приближения в случае сильных полей и о специфике случая резонанса внешнего поля с переходом, связывающим состояния с  $A$ - и  $E$ -симметрией.

Для применимости двухуровневого приближения необходимо, чтобы отстройка  $\delta$  уровня  $|2, \pm 2\rangle$  от уровня  $|2, 0\rangle$  была бы велика по сравнению с  $dF$ . С другой стороны, для эффективной ориентации требуется, как это следует из (17), выполнение условия  $\sqrt{B/dF} \ll 1$ . Для достаточно тяжелых молекул с вращательными постоянными порядка  $0.1 \text{ см}^{-1}$  последнее условие можно считать выполненным уже при  $dF \sim 10 \text{ см}^{-1}$ . По данным [12], величина  $\delta$  может достигать нескольких десятков обратных сантиметров. Таким образом, двухуровневое приближение является достаточно реалистичным по крайней мере для качественных оценок.

Кратко остановимся на специфике резонанса с переходом из состояния с симметрией  $A$  (например, основного) в состояние с симметрией  $E$ . Пользуясь изложенной выше методикой, следует искать квазиэнергетическую функцию, соответствующую резонансу с переходом  $|0, 0\rangle \rightarrow |1, \pm 1\rangle$ , в виде

$$\Phi = \varphi_0 |0, 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{-1} |1, -1\rangle + \varphi_1 |1, 1\rangle). \quad (18)$$

Можно показать, что помимо уже известных нам двух способов ориентации молекулы в этом случае в дополнение к ним возможна ситуация, когда вращение свободной молекулы никак не искажается резонансным полем. Кроме того, в этом случае будет отсутствовать дополнительное двукратное вырождение спектра квазиэнергий, имеющее место в задаче (8a)–(8r).

#### Литература

- [1] Браун П. А., Петелин А. Н. — ЖЭТФ, 1974, т. 66, с. 1581.
- [2] Браун П. А., Мирошниченко Г. П. — Опт. и спектр., 1979, т. 47, в. 4, с. 657.
- [3] Мирошниченко Г. П. — Опт. и спектр., 1984, т. 57, в. 1, с. 124.
- [4] Витлина Р. З., Чаплык А. В. — ЖЭТФ, 1976, т. 70 с. 2127.
- [5] Манаков Н. Л., Рапопорт Л. П., Файнштейн А. Г. — Теорет. и мат. физика, 1977, т. 30, с. 395.
- [6] Зуев В. Е., Лопасов В. П., Пономарев Ю. Н. — ДАН СССР, 1978, т. 239, с. 1320.
- [7] Зуев В. Е., Пономарев Ю. Н., Тихомиров Б. А. — ДАН СССР, 1984, т. 277, с. 347.
- [8] Karpuz, Estler K. C., Zare R. W. — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 5199.
- [9] Бонч-Бруевич А. М., Разумова Т. К., Старобогатов И. О. — Опт. и спектр., 1978, т. 44, в. 5, с. 957.
- [10] Келих С. Молекулярная нелинейная оптика. М., 1981.
- [11] Апанасевич П. А. Основы теории взаимодействия света с веществом. Минск, 1977.
- [12] Гердберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1949.

Поступило в Редакцию 13 июня 1985 г.