УДК 535.375

ЧИСТО ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ (КР) ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ XY_4 В ОСНОВНОМ КОЛЕБАТЕЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

Э. М. Верлан

В работе рассмотрена роль колебательно-вращательного взаимодействия в тетраэдрических молекулах в формировании вращательного спектра КР света, запрещенного в отсутствие указанного взаимодействия. Получены правила отбора по вращательному квантовому числу и найден квадрат матричного элемента перехода $m^2 (J \rightarrow J')$, определяющей интенсивность рассеяния.

Как известно, в тетраэдрических молекулах из-за их высокой симметрии в пренебрежении колебательно-вращательным взаимодействием правилами отбора для ИК и КР спектров запрещены переходы между различными вращательными подуровнями основного колебательного состояния. Такие переходы становятся, однако, разрешенными при учете колебательно-вращательного взаимодействия. В работах [1, 2, 6] теоретически и экспериментально изучался вращательный спектр поглощения тетраэдрических молекул, обусловленный указанным взаимодействием. В настоящей работе рассматриваются правила отбора и интенсивность линий во вращательном спектре КР, отвечающих переходу $J \rightarrow J'$.

В приближении теории поляризуемости вероятность перехода при КР определяется квадратом матричного элемента симметричного тензора поляризуемости молекулы между начальным и конечным состояниями. Компоненты тензора поляризуемости полагаются при этом функциями нормальных координат, разлагаемыми в ряд. Нулевой член разложения приводит в рассматриваемых молекулах к сферически симметричному тензору, не вносящему никакого вклада в КР. Методами теории групп можно получить следующие выражения для линейных по нормальным координатам членов этого ряда:

$$\left.\begin{aligned} a_{xx} &= b\left(\frac{1}{\sqrt{2}} g_1 - \frac{1}{\sqrt{6}} g_2\right), & a_{xz} &= \sum_{s=3,\,4} d_s g_y, \\ a_{yy} &= b\left(-\frac{1}{\sqrt{2}} g_1 - \frac{1}{\sqrt{6}} g_2\right), & a_{xy} &= \sum_{s=3,\,4} d_s g_z, \\ a_{zz} &= b\,\frac{2}{\sqrt{6}} g_2, & a_{yz} &= \sum_{s=3,\,4} d_s g_x. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Здесь b и d_s — параметры, определяемые величиной электронно-колебательного взаимодействия; g_1, g_2, $g_{s\alpha}$ $(s=3,4;\ \alpha=x,\ y,\ z)$ — есть безразмерные нормальные координаты дважды вырожденного с частотой ω_2 и двух трижды вырожденных с частотами ω_3 и ω_4 колебаний молекулы соответственно.

В дальнейших расчетах вместо декартовых удобнее пользоваться сферическими компонентами тензора поляризуемости, которые определяются следующими равенствами:

$$\left.\begin{aligned} a^{(2)}_{\pm2} &= \frac{1}{2}\left(a_{xx} - a_{yy} \pm 2ia_{xy}\right), \\ a^{(2)}_{\pm1} &= \mp\left(a_{xz} \pm ia_{yz}\right), \\ a^{(2)}_{0} &= \frac{1}{\sqrt{6}}\left(2a_{zz} - a_{xx} - a_{yy}\right). \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Отсюда с помощью (1) приходим к выражениям для сферических компонент тензора поляризуемости в системе координат, связанной с молекулой

$$\left.\begin{aligned} a^{(2)}_{\pm2}\ (\text{мол.}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\, bg_1 \pm i\sum_s d_s g_{sz}, \\ a^{(2)}_{\pm1}\ (\text{мол.}) &= -i\sum_s d_s\left(g_{sx} \mp ig_{sy}\right), \\ a^{(2)}_{0}\ (\text{мол.}) &= bg_2. \end{aligned}\right\} \tag{2а}$$

Компоненты тензора в лабораторной и молекулярной системах координат связаны соотношением

$$a^{(2)}_{\mu}\ (\text{лабор.}) = \sum_p D^2_{\mu p}\left(\vartheta,\ \varphi,\ \psi\right) a^{(2)}_{p}\ (\text{мол.}), \tag{2б}$$

где $D^2_{\mu p}\ (\vartheta,\ \varphi\ \psi)$ — D^j_{mk}-функции, зависящие от углов Эйлера и определенные в [3].

Колебательно-вращательный гамильтониан молекулы представим в виде суммы двух слагаемых [4]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1,$$

где $\mathcal{H}_0$ — есть гамильтониан нулевого приближения, в котором колебание и вращение полностью разделены, а $\mathcal{H}_1$ равен [1]

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 = \sum_s \hbar\omega_s\sigma_s\zeta_s \{g_{sx}\left(L_yL_z + L_zL_y\right) + g_{sy}\left(L_zL_x + L_xL_z\right) + \\ + g_{sz}\left(L_xL_y + L_yL_x\right)\} + 2\hbar\omega_2\sigma_2\left\{L_x^2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\,g_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\,g_2\right) + \right. \\ \left. + L_y^2\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\,g_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\,g_2\right) + L_z^2\,\frac{2}{\sqrt{6}}\,g_2\right\}. \end{aligned} \tag{3}$$

В последнем выражении L_α есть проекции вращательного момента на оси подвижной системы координат, измеряемые в единицах $\hbar$; $\sigma_i = (\hbar/2I_0\,\omega_i)^{3/2}$, I_0 — тензор инерции жесткой молекулы, ς_s — константы кориолисова взаимодействия.

С помощью следующих неприводимых тензорных операторов:

$$L^{(1)}_{\pm1} = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}\left(L_x - iL_y\right), \quad Q^{(1)}_{\pm1} = \mp\frac{1}{\sqrt{2}}\left(g_x \pm ig_y\right),$$

$$Q^{(2)}_{\pm2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\,g_1, \quad L^{(1)}_0 = L_z, \quad Q^{(1)}_0 = g_z, \quad Q^{(2)}_0 = g_2, \tag{4}$$

$$\left.\begin{aligned} L^{(2)}_\sigma &= \sum_{\alpha\beta}\left(11\alpha\beta\,|\,2\sigma\right) L^{(1)}_\alpha L^{(1)}_\beta, \\ |\,(22)\,4m\rangle &= \sum_{\sigma,\,\tau}\left(22\sigma\tau\,|\,4m\right) L^{(2)}_\sigma \overset{*}{Q}{}^{(2)}_\tau, \\ |\,(21)\,3m\rangle &= \sum_{\sigma\tau}\left(21\sigma\tau\,|\,3m\right) L^{(2)}_\sigma \overset{*}{Q}{}^{(1)}_\tau, \end{aligned}\right\} \tag{4а}$$

[1] Мы опустили несущественный для дальнейшего член, отвечающий кориолисову взаимодействию в молекуле.

выражение (3) можно представить в виде

$$\mathscr{H}_1 = \hbar\omega_2 h_2 \sum_m |(22)\, 4m\rangle \langle 4m \,|\, \Gamma_1\rangle + \sum_{s,\, m} \hbar\omega_s h_s \,|(21)\, 3m\rangle \langle 3m \,|\, \Gamma_1\rangle. \tag{5}$$

Здесь $h_s = \sqrt{3}\,\sigma_s \zeta_s$, $h_2 = 2\sigma_2 \sqrt{\frac{10}{3}}$, $\langle 3m \,|\, \Gamma_1\rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}} (\delta_{m,\,2} - \delta_{m,\,-2})$, $\langle 4_m \,|\, \Gamma_1\rangle = \sqrt{\frac{5}{24}} (\delta_{m,\,4} + \delta_{m,\,-4}) + \sqrt{\frac{7}{12}}\, \delta_{m,\,0}$; $\delta_{m,\,n}$ — символ Кронекера, $(11\alpha\beta \,|\, 2\sigma)$ — коэффициент Клебша—Гордана.

Приведем теперь колебательно-вращательные волновые функции гамильтониана $\mathscr{H}_0$ для основного и однократно возбужденных неполносимметричными колебаниями состояний

$$\left.\begin{aligned} &\Psi\,(\text{ОСН},\ JMK) = \psi^J_{MK}\,(\text{вр.})\, \psi_{\text{кол.}}\,(n_i = 0), \\ &\Psi\,[s\,(J1)\, R'K_{R'}M] = \sum_{\mu k} (J1K - \mu \,|\, R'K_{R'})\, \overset{*}{\psi}{}^J_{MK} \psi^{(1)}_{\mu}\,(q_{s\alpha}), \end{aligned}\right\} \tag{6а}$$

$$\Psi\,((J2)\, R'K_{R'}M) = \sum_{\mu K} (J2K - \mu \,|\, R'K_{R'})\, \psi^J_{MK} \overset{*}{\psi}{}^{(2)}_{\mu}\,(q_1,\, q_2). \tag{6б}$$

Здесь $\psi^J_{MK} = (2J + 1/8\pi^2)^{1/2}\, D^J_{MK}\,(\vartheta,\, \psi\, \varphi)$ — вращательные функции симметричного волчка,

$$\psi^{(1)}_{\pm 1}\,(q_{s\alpha}) = \mp 1/\sqrt{2}\, (\psi_x\,(s) \pm i\psi_y\,(s)),\quad \psi^{(1)}_0 = \psi_z\,(s),$$

$$\psi^{(2)}_{\pm 2} = 1/\sqrt{2}\, \psi\,(n_1 = 1,\ n_2 = 0),\quad \psi^{(2)}_0 = \psi\,(n_1 = 0,\ n_2 = 1),$$

$\psi_x\,(s) = \psi\,(n_{sx} = 1,\, n_{sy} = n_{sz} = 0)$ — колебательные волновые функции, причем в скобках указаны квантовые числа каждого из возбужденных осцилляторов вырожденных колебаний.

Оператор $\mathscr{H}_1$, рассматриваемый в качестве возмущения, «примешивает» к волновым функциям основного колебательного состояния (6а) волновые функции возбужденных состояний (6б), например,

$$\Psi\,(JMK) = \Psi\,(\text{осн.}\ JMK) - \sum_{s_1 R' k_{R'}} \frac{1}{\hbar\omega_s} \langle (J1)\, R'K_{R'}\, M \,|\, \mathscr{H}_1 \,|\, JMK\rangle\, \Psi\,(s_1\,(J1)\, R'K_{R'}M) - \\ - \frac{1}{\hbar\omega_2} \sum_{R' k_{R'}} \langle (J2)\, R'K_{R'}M \,|\, \mathscr{H}_1 \,|\, JMK\rangle\, \psi\,((J2)\, R'K_{R'}M). \tag{7}$$

Матричные элементы в (7) имеют вид

$$-\frac{1}{\hbar\omega_2} \langle (J1)\, R'K_{R'}M \,|\, \mathscr{H}_1 \,|\, JMK\rangle = (-1)^{J+R'+1} h_s \sqrt{7 \times 5}\, J\,(J+1)\,(2J+1)\, W\,(J1J1;\ J2) \times \\ \times W\,(JR'21;\ 3J) \sum_m \langle 3m \,|\, \Gamma_1\rangle (3JmK \,|\, R'K_{R'}),$$

$$-\frac{1}{\hbar\omega_2} \langle (J2)\, R'K_{R'}M \,|\, \mathscr{H}_1 \,|\, JMK\rangle = 2\,(-1)^{J+R'+1} h_2 \sqrt{9 \times 5}\, J\,(J+1)\,(2J+1) \times \\ \times W\,(J1J1;\ J2)\, W\,(JR'22;\ 4J) \sum_m \langle 4m \,|\, \Gamma_1\rangle (4JmK \,|\, R'K_{R'}), \tag{8}$$

$W\,(JR'22;\ 4J)$ — коэффициент Рака.

С помощью (2б), (7) и (8) можно получить выражения для матричных элементов тензора поляризуемости в лабораторной системе координат между состояниями JMK и $J'M'K'$, определяемыми выражением (7). Опуская промежуточные выкладки, приведем здесь окончательный результат рассматривая отдельно вклад от трижды и дважды вырожденных колебаний

$$\int \overset{*}{\Psi} (J'M'K')\, a_{\mu}^{(2)} (\text{лабор.})\, \Psi (JMK)\, d\tau = -21 \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\sum_s d_s h_s \right) \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} (2J\mu M \mid J'M') \times$$

$$\times \Big\{ \sqrt{5}\, J (J+1)(2J+1)\, W (J1J1;\ J2) \Big[\sum_r \sqrt{2r+1}\, W (JJ2r;\ 2J')\, W (2323;\ 1r) \times$$

$$\times (JrK - K_2 \mid J'K') \sum_{\sigma,\tau} \langle 3\sigma \mid \Gamma_1 \rangle \langle 3\tau^* \mid \Gamma_1 \rangle (33\sigma - \tau \mid rK_r) \Big] +$$

$$+ \sqrt{5}\, J' (J'+1)(2J'+1)\, W (J'1J'1;\ J'2) \Big[\sum_r \sqrt{2r+1} \times W (J'J'2r;\ 2J)\, W (2323;\ 1r) \times$$

$$\times (JrKK_r \mid J'K') \sum_{\sigma,\tau} \langle 3\sigma \mid \Gamma_1 \rangle \langle 3\tau^* \mid \Gamma_2 \rangle (33\sigma - \tau \mid rK_r) \Big] \Big\}, \qquad (9)$$

$$\int \overset{*}{\Psi} (J'M'K')\, a_{\mu}^{(2)} (\text{лабор.})\, \Psi (JMK)\, d\tau = -6 h_2 b \sqrt{\frac{2J+1}{2J'+1}} (2J_{\mu} M \mid J'M') \times$$

$$\times \Big\{ \sqrt{5}\, J (J+1)(2J+1)\, W (J1J1;\ J2) \Big[\sum_{r;\ t=0,4} \sqrt{(2r+1)(2t+1)}\, B_t W (242t;\ 2r) \times$$

$$\times W (JJ2r;\ 2J') (JrK - Kr \mid J'K') \sum_{\sigma, g} \langle 4\sigma \mid \Gamma_1 \rangle \langle \text{tg} \mid \Gamma_1 \rangle (t4g - \sigma \mid rK_r) \Big] +$$

$$+ \sqrt{5}\, J' (J'+1)(2J'+1)\, W (J'1J'1;\ J'2) \Big[\sum_{r;\ t=0.4} \sqrt{(2r+1)(2t+1)}\, B_t W (242t;\ 2r) \times$$

$$\times W (J'J'2r;\ 2J) (JrKK_r \mid J'K') \sum_{\sigma g} \langle 4\sigma \mid \Gamma_1 \rangle \langle tg \mid \Gamma_1 \rangle (t4g - \sigma \mid rK_r) \Big] \Big\}, \qquad (10)$$

$$B_4 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{24}{5}};\ B_0 = \frac{2}{\sqrt{5}};\ \langle 0\mu \mid \Gamma_1 \rangle = \delta_{\mu 0}.$$

Из приведенных выражений вытекают следующие правила отбора во вращательном спектре КР:

$$\Delta J = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \Delta K = 0,\ \pm 4,\ \pm 8.$$

Вопрос об интенсивности линий КР, связанных с переходом $J \to J'$ в молекуле, мы рассмотрим на примере той части спектра, которая обусловлена взаимодействием вращений с трижды вырожденными колебаниями.

Основной фактор в выражении для интенсивности рассеяния свободно ориентирующихся систем есть квадрат момента перехода, определяемый как

$$m^2 (J \to J') = \sum_{\substack{p, M, M' \\ K, K'}} |\langle J'M'K' \mid a_p^{(2)} (\text{лабор.}) \mid JMK \rangle|^2. \qquad (11)$$

При этом предполагается, что энергия вращательных уровней не зависит от квантовых чисел K и K'. При вычислении $m^2 (J \to J')$ необходимо воспользоваться следующими соотношениями:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{KK'} (JrK - K_r \mid J'K') (Jr'K - K_{r'} \mid J'K') = \frac{2J'+1}{2r+1} \delta_{r', r} \delta_{K_{r'} K_r}, \\ &\sum_{M, M'} (2JpM \mid J'M')^2 = \frac{2J'+1}{5}, \\ &\sum_{\sigma\tau} \langle 3\sigma \mid \Gamma_1 \rangle \langle 3\tau \mid^* \Gamma_1 \rangle (33\sigma - \tau \mid rK_r) = \frac{1}{2} [1 + (-1)^r] \times \\ &\times [(33 - 22 \mid r0) - (3322 \mid r4),\ (33 - 22 \mid 20) = 0, \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

а также тем обстоятельством, что коэффициент Рака W $(JJ2r;\ 2J')$ отличен от нуля для r, не превышающих 4. Из предыдущего следует, что в сумме по r при нахождении $m^2 (J \to J')$ необходимо ограничиться лишь одним слагаемым с $r=4$. После этого нетрудно уже получить следующее выражение для интересующей нас величины $m^2 (J \to J')$:

$$m^2 (J' \to J') = \left\{ 21 \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\sum_s h_s d_s \right) W (2323;\ 14) [(33-22 \mid 40) - (3322 \mid 44)] \right\}^2 \times$$
$$\times (2J+1)(2J'+1) [J(J+1)(2J+1) W (J1J1;\ J2) W (JJ24;\ 2J') +$$
$$+ J'(J'+1)(2J'+1) W (J'1J'1;\ J'2) W (J'J'24;\ 2J)]^2. \quad (13)$$

С помощью явных выражений для коэффициентов Рака [5] W $(J'1J'1;$ $J'2)$ и W $(JJ24;\ 2J')$ $m^2 (J \to J')$ можно представить в виде

$$m^2 (J \to J') = C (J - J')\ (2J+1)(2J'+1)(J+J'-3)(J+J'-2)(J+J'+4) \times$$
$$\times (J+J'+5), \quad (14)$$

где $C (J - J')$ — величина, зависящая только от разности квантовых чисел J и J'.

Заметим в связи с этим, что если пренебречь колебательно-вращательным взаимодействием, то вращательная структура возможна лишь у линий КР, отвечающих возбуждению неполносимметричных колебаний молекулы, причем соответствующее выражение для $m^2 (J \to J')$ имеет сравнительно более простой вид

$$m^2 (v_s' J' \to v_s',\ J') = \mathrm{const}\,(2J+1)(2J'+1).$$

Указанное обстоятельство сказывается на характере распределения интенсивности внутри полосы между вращательными линиями.

Литература

[1] K. Fox. Phys. Rev. Lett., *27*, 233, 1971.
[2] М. Р. Алиев. Письма в ЖЭТФ, *14*, 600, 1971.
[3] А. С. Давыдов. Квантовая механика. М., 1969.
[4] W. H. Shaffer, H. H. Nielsen, L. H. Thomas. Phys. Rev., *56*, 895, 1939.
[5] А. Эдмондс. Сб. «Деформация атомных ядер».
[6] A. Rosenberg, I. Ozier, A. K. Kudinan. J. Chem. Phys., *57*, 568, 1972.

Поступило в Редакцию 16 апреля 1973 г.