

## ОПТИЧЕСКИЕ ОРТО-ПАРА-ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛАХ

В. А. Смирнов

В предлагаемой работе сделаны теоретические оценки вероятностей оптических вращательных орто-пара-переходов в двух- и трехатомных молекулах. Показано, что основной вклад в вероятность этих переходов вносит взаимодействие спинов ядер с орбитальным моментом электронов, индуцированным вращением. В трехатомных молекулах в отличие от двухатомных электронный спин не влияет на вероятность орто-пара-переходов.

Молекулы, в которых два одинаковых ядра с ненулевыми спинами могут вращаться вокруг какой-либо оси, имеют две модификации, отличающиеся симметрией вращательной функции по отношению к повороту на угол  $\pi$  вокруг оси вращения. Это так называемые орто- и пара-модификации. Такими молекулами являются двухатомные молекулы с одинаковыми ядрами и молекулы типа асимметричного волчка, обладающие осью вращения второго порядка. Спин ядер, если он не нуль, обычно равен половине. Орто- и пара-модификации молекулы водорода подробно рассмотрены в книге [1]. Отчетливо видно существование этих модификаций у воды. Оптические переходы между орто- и пара-состояниями сильно затруднены тем, что ядерные спиновые волновые функции этих состояний отличаются симметрией по отношению к перестановке спинов, т. е. смешать эти состояния могут только магнитные взаимодействия ядерных спинов. Взаимодействия этого типа приводят к сверхтонкому расщеплению в атомных и молекулярных спектрах. Оптические орто-пара-переходы не наблюдались экспериментально вследствие их малой вероятности. Теоретические оценки для вероятности орто-пара-переходов молекулярного водорода и иона молекулярного водорода можно найти в работах [1-3].

Наиболее эффективными из магнитных взаимодействий, смешивающих орто- и пара-состояния, является взаимодействие спинов ядер со спинами электронов и с орбитальными моментами электронов. Вероятность дипольного электрического орто-пара-перехода в двухатомных парамагнитных молекулах можно оценить, пользуясь результатами работы [2] для иона молекулярного водорода. Эта вероятность оказывается  $A \approx 10^{-10}$  сек.<sup>-1</sup>. В дальнейшем везде подразумевается электрический дипольный переход, так как можно легко показать, что магнитный дипольный и мультипольные моменты более высокого порядка вносят гораздо меньший вклад в вероятность орто-пара-перехода.

В молекулах, где электронные спины скомпенсированы, только взаимодействие спинов ядер с электронными орбитальными моментами снимает запрет с орто-пара-переходов. Спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействия ядер не смешивают орто- и пара-состояний, не говоря уже о том, что они на три порядка слабее взаимодействия с орбитальным движением электронов. Оценка максимальной вероятности, которую может вызвать смешивание орто- и пара-состояний за счет последнего взаимодействия, приведена в книге [1]. Она совпадает с вероятностью, вызванную спин-спиновым взаимодействием электронов и ядер в парамагнитных двухатомных молекулах, однако более подробное рассмотрение, проведенное в работе [3], показывает, что взаимодействие спинов ядер с орби-

тальным движением электронов влияет на орто-пара-переходы значительно меньше, чем можно было бы ожидать.

В первом порядке теории возмущений дипольный момент орто-пара-перехода имеет вид

$$d_{ion} = \sum_{n, m} \frac{\langle 0 | d_i | n \rangle \langle n | v | \pi \rangle}{E_n - E_{\pi}} + \frac{\langle 0 | V | m \rangle \langle m | d_i | \pi \rangle}{E_m - E_0}, \quad (1)$$

где  $d_i$  — оператор проекции дипольного момента на ось  $i$ ;  $V$  — взаимодействие, смешивающее орто- и пара-состояния, рассматриваемое как возмущение;  $|0\rangle$ ,  $|\pi\rangle$ ,  $|n\rangle$ ,  $|m\rangle$  — соответственно волновые функции орто-пара- и промежуточных состояний. Ненулевой вклад в дипольный момент орто-пара-перехода вносит только антисимметричная по отношению к перестановке спинов и координат ядер часть взаимодействия, т. е. оператор взаимодействия можно записать в виде

$$V = (\mu_1 - \mu_2, \mathbf{f}). \quad (2)$$

Здесь  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  — операторы спинов ядер, а

$$\mathbf{f} = \frac{1}{2} \sum_i \left[ \frac{\mathbf{L}_{i1}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_1|^3} - \frac{\mathbf{L}_{i2}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_2|^3} \right], \quad (3)$$

где  $\mathbf{L}_{ik}$  — момент вращения  $i$ -го электрона относительно  $k$ -го ядра;  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{R}_k$  — координаты электронов и ядер.

В качестве нулевого приближения естественно выбрать адиабатическое приближение. При этом волновые функции электронов определяются в системе координат, связанной с ядерным остовом, и влияние движения ядер на электронные волновые функции не учитывается. Оператор  $\mathbf{f}$  при переходе к системе координат, связанной с ядрами, преобразуется как вектор. Электронные волновые функции двухатомных молекул с одинаковыми ядрами симметричны или антисимметричны по отношению к инверсии координат электронов. Из этого следует, что диагональные матричные элементы оператора  $\mathbf{f}$ , который меняет знак при инверсии координат электронов, равны нулю. В случае более сложных молекул электронные волновые функции, согласно теореме Яна—Теллера, не вырождены, а следовательно, вещественны. Поэтому и в этом случае диагональные матричные элементы мнимого эрмитовского оператора  $\mathbf{f}$  равны нулю. Таким образом, промежуточные состояния в формуле (1) являются возбужденными электронными состояниями. Различие между двухатомными и более сложными молекулами состоит в том, что равенство нулю диагональных матричных элементов по электронным волновым функциям в первом случае сохраняется и при учете влияния вращения на электронные волновые функции, а во втором оно нарушается, что, как будет показано ниже, приводит к значительному различию между вероятностями орто-пара-переходов в двухатомных молекулах и в молекулах типа асимметричного волчка. Продолжая адиабатическое рассмотрение, построим, пользуясь матрицей оператора  $\mathbf{f}_{ik}$ , новый оператор [6]

$$\varphi_{ik} = \frac{\mathbf{f}_{ik}}{E_i - E_k}, \quad (4)$$

который является решением операторного уравнения

$$[H_0, \varphi] = \mathbf{f}, \quad (5)$$

где  $H_0$  — невозмущенный гамильтониан.

Из уравнений (4) и (5) видно, что  $\varphi$  — антиэрмитовский, мнимый оператор. Если пренебречь разностью между вращательными уравнениями энергии по сравнению с электронными возбуждениями, этот оператор при переходе к системе координат, связанной с ядерным остовом, преобразуется так же, как и  $\mathbf{f}$ . Кроме того, этот оператор обладает теми же свойствами симметрии. Следовательно, и его диагональные матричные эле-

менты по электронным волновым функциям равны нулю, а это позволяет считать суммирование в равенстве (1) суммированием по всем промежуточным состояниям. Тогда дипольный момент орто-пара-перехода можно записать с помощью оператора

$$d_{i\text{оп}} = \langle 0 | (\mu_1 - \mu_2), [d_i, \varphi] | \pi \rangle. \quad (6)$$

Легко можно убедиться, пользуясь свойствами операторов  $\varphi$  и  $d_i$ , что их коммутатор — эрмитовский, мнимый оператор в пространстве электронных волновых функций, а следовательно, и его матричный элемент по вещественным волновым функциям равен нулю.

Таким образом, если не учитывать влияние вращения молекулы на электронные волновые функции, магнитное взаимодействие спинов ядер с электронным движением не снимает запрет с орто-пара-переходов.

Вращение ядерного остова приводит к тому, что валентные электроны несколько отстают от ядер. Как уже отмечалось, в двухатомных молекулах, которые обладают центром инверсии, промежуточные состояния в формуле (1) принадлежат к возбужденным электронным состояниям, и учесть влияние ядерного остова можно, подробно расписав формулу (1), не пренебрегая разностью вращательных энергий. Окончательный результат для вероятности орто-пара-перехода из состояния с вращательным квантовым числом  $J$  в состояние с  $J-1$  имеет вид

$$A_{J, J-1} = \frac{J^4 (2J^2 - 1)}{(2J + 1)(2I + 1)} B_e^5 \frac{512 (\mu_0 \mu_{\text{яд}} g_p)^2}{3\hbar^4 c^3} \left| \sum_{n, i} \frac{(dx)_n^0 \left(\frac{L_{ix}}{r_i^3}\right)_0^n}{(E_n - E_0)} \right|^2, \quad (7)$$

где  $B_e$  — вращательная константа;  $\mu_0$ ,  $\mu_{\text{яд}}$  — соответственно магнетон Бора и ядерный магнетон.

Для приближенной оценки можно положить

$$\left| \sum_{n, i} \frac{(dx)_n^0 \left(\frac{L_{ix}}{r_i^3}\right)_0^n}{E_n - E_0} \right|^2 \approx \sum_{n, i} \left| \frac{(dx)_n^0 \left(\frac{L_{ix}}{r_i^3}\right)_0^n}{E_n - E_0} \right|^2. \quad (8)$$

Величину, стоящую в правой части, можно оценить по экспериментальному значению электронной части взаимодействия спинов ядер с вращением молекулы

$$C_{IJ} = \frac{4\hbar^2}{MR^2} (2\mu_0 \mu_{\text{яд}} g_p) \sum_{n, i} \frac{\langle 0 | \frac{L_{ix}}{r_i^3} | n \rangle \langle n | L_{ix} | 0 \rangle}{E_n - E_0}. \quad (9)$$

Для молекулы водорода получим

$$A_{J, J-1} = \frac{J^4 (2J^2 - 1)}{(2I + 1)(2J + 1)} 3 \cdot 10^{-20} \text{ сек.}^{-1}. \quad (10)$$

Таким образом, в двухатомных молекулах отличный от нуля дипольный момент орто-пара-перехода появляется фактически во втором порядке теории возмущений с двумя параметрами, причем малыми параметрами в разложении служат отношения энергии взаимодействия ядерных спинов с орбитальными моментами электронов к энергии электронного возбуждения и вращательной энергии к энергии электронного возбуждения. В молекулах типа асимметричного волчка, которые обладают дополнительным моментом и не имеют центра инверсии при учете вращения, смеси орто-к пара- и пара-к орто-состояниям не обязательно являются примесями возбужденных электронных состояний. В самом деле, если учесть вращение, диагональный по электронным состояниям матричный элемент оператора  $\hat{f}$  не обращается в этом случае в нуль, как в двухатомных молекулах, где это следовало из свойств симметрии, которых вращение не нарушает. Следовательно, и в этом случае отличный от нуля дипольный момент появится только во втором порядке теории, но параметр разложения увеличивается по сравнению с двухатомными молекулами приблизи-

тельно в  $H/m \approx 2 \cdot 10^3$  раз. Чтобы сделать более надежную оценку, выпишем главные слагаемые в сумме (1)

$$d_{\text{оп}} \approx B \frac{\langle d \rangle}{E_0 - E_{\text{II}}} \langle V \rangle. \quad (11)$$

Здесь  $\langle d \rangle$  — дипольный момент молекулы,  $\langle V \rangle$  — приведенный матричный элемент, вычисленный по волновым функциям первого порядка теории возмущений, причем под возмущением подразумевается вращение молекулы.  $B$  — величина порядка единицы. Вычислить теоретические матричные элементы  $\langle V \rangle$  очень сложно. Проще оценить их по величине взаимодействия электронного спина парамагнитных молекул типа асимметричного вольчка с орбитальным моментом электронов, индуцированным вращением. Такое взаимодействие вызывает, например, экспериментально измеренное расщепление  $\Delta E$  вращательных уровней молекулы двуокиси хлора [4, 5]. Таким образом, для оценки, можно положить, что

$$\langle V \rangle \approx \frac{\mu_{\text{яд.}}}{\mu_0} \Delta E. \quad (12)$$

Рассмотрим для определенности молекулу воды. Конечно, молекула воды вращается значительно быстрее, чем молекула двуокиси хлора, но в орбитальный момент, индуцированный вращением, в  $\text{ClO}_2$  вносят вклад большее число электронов, притом слабее связанных с ядрами. Эти два эффекта, по-видимому, в значительной степени компенсируют друг друга. Из формул (11), (12) вероятность орто-пара-перехода имеет вид

$$A = \frac{4\omega}{3\hbar 3c^3} B^2 \left( \frac{\mu_{\text{яд.}} g_p \Delta E}{\mu_0} \right)^2 \langle d \rangle^2. \quad (13)$$

Для вероятности орто-пара-переходов между нижними вращательными состояниями воды получим, подставив численные значения констант, следующую оценку:

$$A_{\text{оп}} \approx 10^{-13} \text{ сек.}^{-1}. \quad (14)$$

В заключение рассмотрим трехатомные парамагнитные молекулы. К молекулам такого типа относятся радикалы, многие из пара-, ферро- и антиферромагнетиков. Наличие у молекулы магнитного момента должно, казалось бы, резко увеличить вероятность орто-пара-переходов, как это действительно происходит в двухатомных молекулах. Однако если в двухатомных молекулах электрон, обладающий нескомпенсированным спином, находится на орбите, связывающей вращающиеся ядра, то в трехатомных молекулах он локализован на атоме, который не принимает участия во вращении, а так как взаимодействие спинов ядер со спином электрона быстро убывает с расстоянием, ясно, что в данном случае электронный спин не может резко увеличить вероятность орто-пара-перехода. Правда, в трехатомных молекулах возможны несимметричные колебания, искажающие конфигурацию молекулы. При этом ядра водорода оказываются в неоднородном магнитном поле. Благодаря тому, что колебания ядер значительно медленнее электронного движения, это казалось бы должно увеличить вероятность перехода. Однако более детальное рассмотрение показывает, что такой механизм может привести к вероятности перехода  $A \approx 10^{-19} \text{ сек.}^{-1}$ .

Таким образом, вклад от взаимодействия спинов ядер с нескомпенсированным спином электрона в трехатомных молекулах оказывается значительно меньшим, чем вероятность перехода, связанная с взаимодействием ядерных спинов с электронным моментом, индуцированным вращением.

#### Литература

- [1] А. Фаркас. Ортоводород, параводород и тяжелый водород. ОНТИ, М., 1936.
- [2] В. С. Ярунин. Вестн. ЛГУ, № 4, сер. физ., вып. 1, 16, 1966.
- [3] В. А. Смирнов. Опт. и спектр., 21, 247, 1966.
- [4] I. Coon. J. Chem. Phys., 14, 665, 1946.
- [5] R. S. Henderson, I. H. van Vleck. Phys. Rev., 74, 106, 1948.
- [6] A. Dalgarno, I. T. Lewis. Proc. Roy. Soc., A233, 70, 1956.

Поступило в Редакцию 19 июля 1973 г.