

А. В. ЕЛЕЦКИЙ, Г. В. ШЛЯПНИКОВ

ВЕРОЯТНОСТИ СПОНТАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ МОЛЕКУЛЫ CO_2

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 1 VI 1973)

1. В данной работе вычисляются вероятности спонтанного высвечивания молекулы CO_2 из состояния $00^{\circ}1$ в состояния $02^{\circ}0$, $0,2^{\circ}0$, $10^{\circ}0$, $03^{\circ}0$ и $11^{\circ}0$, обладающие более низкой энергией. Рассматриваемые вероятности переходов, запрещенных в гармоническом приближении (в гармоническом приближении молекула представляется как совокупность независимых гармонических осцилляторов), весьма малы ($\sim 1 \text{ сек}^{-1}$). Поэтому их экспериментальное определение наталкивается на значительные технические трудности (¹⁻⁵). В отличие от ранее выполненных расчетов (⁶) при вычислении вероятностей переходов учитывается, наряду с ангармонизмом колебаний молекулы, взаимодействие колебаний с вращением. Для некоторых из исследованных переходов это дает зависимость вероятности спонтанного излучения от вращательного квантового числа молекулы. Расчеты проведены как для обычной молекулы CO_2 , так и для молекулы, составленной из разных изотопов кислорода.

2. Вероятность спонтанного излучательного перехода молекулы из состояния 1 в состояние 2 дается соотношением (⁷)

$$W_{12} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\mathbf{D}_{12}|^2 g_2, \quad (1)$$

где $\mathbf{D}_{12} = \int \psi_1 \mathbf{D} \psi_2 d\mathbf{r}_i dQ_k \sin \theta d\theta d\varphi$ — матричный элемент дипольного момента, ψ_1 и ψ_2 — волновые функции начального и конечного состояний, $\mathbf{D}$ — оператор дипольного момента молекулы, $\mathbf{r}_i$ — координаты электронов, Q_k — нормальные координаты молекулы, θ и φ — полярный и азимутальный углы вращения молекулы, $\hbar\omega = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ — разность энергий начального и конечного состояний, g_2 — статистический вес конечного состояния. Введем прямоугольную систему координат (x, y, z) с осью z , направленной вдоль оси молекулы (молекула CO_2 линейна и симметрична). Обозначая отклонения атомов кислорода и атома углерода от положения равновесия $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3$ и $\mathbf{r}_2$ соответственно, введем нормальные координаты $Q_s = z_1 - z_3$, $Q_a = z_1 + z_3$, $l_x = x_1 + x_3 - 2x_2$, $l_y = y_1 + y_3 - 2y_2$. Эти координаты соответствуют продольным (симметричному и антисимметричному) и двукратно вырожденному поперечному колебаниям.

Для вычисления матричных элементов $\mathbf{D}_{12}$, входящих в выражение (1), будем использовать волновые функции в приближении Борна — Оппенгеймера

$$\psi = \psi_{эл}(\mathbf{r}_i, Q_k, \theta, \chi) \psi_{яд}(Q_k, \theta, \chi), \quad (2)$$

где $\psi_{эл}$ и $\psi_{яд}$ — электронная и ядерная волновые функции, соответствующие движению электронов и ядер в молекуле. Если пренебречь взаимодействием колебаний с вращением, то движение ядер разделяется на колебательное и вращательное и $\psi_{яд}$ представляется в виде

$$\psi_{яд}(v_1, v_2, v_3, J, M, K) = \psi_{v_1}(Q_s) \psi_{v_2}(\rho) \psi_{v_3}(Q_a) \{ \psi_{MK}^J + (-1)^{J+K} \psi_{M-K}^J \}, \quad (3)$$

где ψ_{MK}^J — вращательная волновая функция (⁸), соответствующая враща-

тельному моменту молекулы J , его проекции на неподвижную ось M , и проекции колебательного момента на ось молекулы K ($K=\pm l$), $\rho=(l_x^2+l_y^2)^{1/2}$, а $\varphi=\arctg(l_y/l_x)$.

Такая форма записи обеспечивает симметрию координатной волновой функции относительно перестановки ядер атомов кислорода, обладающих нулевым значением спина. Спонтанный излучательный переход с уровня $v_1 v_2' v_3$ разрешен только на уровни $v_1 v_2' (v_3-1)$ и $v_1 (v_2-1)^{|\pm 1|} v_3$. Кроме того момент J может меняться не более чем на единицу. Переход $v_1 v_2' v_3 \rightarrow (v_1-1) v_2' v_3$ запрещен, так как при отражении в плоскости, перпендикулярной оси молекулы и проходящей через ее середину, матричный элемент дипольного момента меняет знак, а следовательно, обращается в нуль.

Учет ангармонизм колебаний и взаимодействие колебаний с вращением. Добавка к потенциальной энергии, обусловленная ангармонизмом колебаний, имеет вид $(^3)$

$$\hat{V}_a = \alpha_{111} Q_s^3 + \alpha_{122} Q_s \rho^2 + \alpha_{133} Q_s Q_a^2 + \gamma_{11}^{11} Q_s^4 + \gamma_{22}^{11} Q_s \rho^2 + \gamma_{33}^{11} Q_s^2 Q_a^2 + \gamma_{22}^{22} \rho^4 + \gamma_{33}^{22} Q_a^2 \rho^2 + \gamma_{33}^{33} Q_a^4, \quad (4)$$

где α_{ikl} и γ_{lm}^{ik} — постоянные ангармонизма.

Оператор взаимодействия колебаний с вращением $(^9)$

$$\hat{V}_k = -B \{ (\hat{J}_x \hat{J}_x^{(v)} + \hat{J}_y \hat{J}_y^{(v)} + \hat{J}_z \hat{J}_z^{(v)} + \hat{J}_x^{(v)} \hat{J}_x + \hat{J}_y^{(v)} \hat{J}_y) - [(\hat{J}_x^{(v)})^2 + (\hat{J}_y^{(v)})^2] \}, \quad (5)$$

где B — вращательная постоянная, которую можно с достаточной точностью считать не зависящей от колебательного состояния молекулы, $\hat{J}^{(v)} = \sum_k [\mathbf{r}_k \mathbf{p}_k]$ — оператор колебательного момента, $\mathbf{r}_k$ и $\mathbf{p}_k$ — операторы ра-

диуса-вектора и импульса k -го атома, $\hat{J}_x, \hat{J}_y$ и $\hat{J}_x^{(v)}, \hat{J}_y^{(v)}$ — операторы проекций полного и колебательного момента, (x, y, z) — прямоугольная система координат, вращающаяся вместе с молекулой (ось z направлена вдоль оси молекулы).

Волновые функции $\psi_{\text{яд}}$, входящие в выражение для вероятности излучательного перехода будем вычислять в первом приближении теории возмущений:

$$\begin{aligned} & \psi_{\text{яд}}^{(1)}(v, J, M, K) = \\ & = \psi_{\text{яд}}^{(0)}(v, J, M, K) + \sum_{v', J', M', K'} \frac{\langle v', J', M', K' | \hat{V} | v, J, M, K \rangle}{\epsilon_{vJ K} - \epsilon_{v' J' K'}} \psi_{\text{яд}}^{(0)}(v', J', M', K'), \end{aligned} \quad (6)$$

где $\langle v', J', M', K' | \hat{V} | v, J, M, K \rangle$ — матричный элемент оператора $\hat{V}_a + \hat{V}_k$, взятый по невозмущенным волновым функциям (3) , v и v' — наборы колебательных квантовых чисел ($v_1 v_2 v_3$ и $v_1' v_2' v_3'$), $\epsilon_{vJ K}$ и $\epsilon_{v' J' K'}$ — энергия соответствующих колебательно-вращательных состояний молекулы; суммирование проводится по всем возможным состояниям.

Рассмотрим подробнее оператор взаимодействия колебаний с вращением (5) . Вклад в матричный элемент дипольного момента, обусловленный вторым членом в (5) , не зависит от момента J и его отношение к вкладу от первого члена при больших J составляет $\sim 1/J$. Поэтому при вычислении вероятностей переходов между состояниями с $J \gg 1$ можно ограничиться первым членом в (5) . Этот член обычно называют кориолисовым взаимодействием. Мы в дальнейшем будем проводить расчет для колебательно-вращательных переходов между состояниями с $J \gg 1$ (практически этот случай наиболее интересен, ибо максимально заселены вращательные уровни с $J \sim (T/B)^{1/2} \gg 1$, T — температура газа) и использовать

оператор кориолисова взаимодействия, записанный в виде

$$\hat{V}_K = -1/2 B \{ \hat{J}_+ \hat{J}_-^{(v)} + \hat{J}_-^{(v)} \hat{J}_+ + \hat{J}_- \hat{J}_+^{(v)} + \hat{J}_+^{(v)} \hat{J}_- \}, \quad (7)$$

где $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$, $\hat{J}_\pm^{(v)} = \hat{J}_x^{(v)} \pm i\hat{J}_y^{(v)}$.

Операторы $\hat{J}_\pm$ и $\hat{J}_\pm^{(v)}$ соответственно равны

$$\hat{J}_\pm^{(v)} = e^{\pm i\varphi} \left(\mp \frac{m}{\mu} \rho \frac{\partial}{\partial Q_a} \pm \frac{\mu}{m} Q_a \frac{\partial}{\partial \rho} + i \frac{\mu}{m} \frac{Q_a}{\rho} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (8)$$

$$\hat{J}_\pm = \pm \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} - i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

где m — масса атома углерода, μ — масса молекулы.

Вычислим вероятности переходов $00^{\circ}1 \rightarrow 10^{\circ}0$, $00^{\circ}1 \rightarrow 02^{\circ}0$ и $00^{\circ}1 \rightarrow 02^{\circ}0$. При расчете следует учитывать, что состояния $10^{\circ}0$ и $02^{\circ}0$ из-за наличия резонанса Ферми являются результатом наложения «чистых» симметричного и деформационного колебаний.

Из вида оператора ангармонизма (4) можно заключить, что его матричный элемент $\langle v', J', M', K' | \hat{V}_a | v, J, M, K \rangle$ отличен от нуля только при $J'=J$, $M'=M$, $K'=K$. За счет ангармонизма к «чистым» состояниям $10^{\circ}0$ и $02^{\circ}0$ подмешиваются состояния $00^{\circ}0$ и $00^{\circ}2$, связанные разрешенным переходом с состоянием $00^{\circ}1$, кроме того к состоянию $00^{\circ}1$ подмешиваются

Таблица 1

W , сек $^{-1}$	P	Q	R	$\Delta\omega$, см $^{-1}$
CO_2^{16}				
$00^{\circ}1 \rightarrow 10^{\circ}0$	$0,17 (1+0,4 \cdot 10^{-3} J^2 (1-8 \cdot 10^{-4} J^2))$ $0,19 (1); 0,16 (2); 0,17 (3)$ $0,21 (4); 0,22 (5); 0,17 (6)$	—	$0,17 (1-0,4 \cdot 10^{-3} J^2 (1+10^{-4} J^2))$ $0,17 (6)$	961
$00^{\circ}1 \rightarrow 02^{\circ}0$	$0,09 (1-0,9 \cdot 10^{-3} J^2 (1-8 \cdot 10^{-4} J^2))$ $0,12 (6)$	—	$0,09 (1+0,9 \cdot 10^{-3} J^2 (1+8 \cdot 10^{-4} J^2))$ $0,12 (6)$	1064
$00^{\circ}1 \rightarrow 02^{\circ}0$	$1,4 \cdot 10^{-6} J^2 (1-8 \cdot 10^{-4} J^2)$	$2,8 \cdot 10^{-6} J^2$	$1,4 \cdot 10^{-6} J^2 (0+8 \cdot 10^{-4} J^2)$	1014
$\text{CO}^{16}\text{O}^{18}$				
$00^{\circ}1 \rightarrow 10^{\circ}0$	$0,19 (1-0,7 \cdot 10^{-3} J^2 (1-8 \cdot 10^{-4} J^2))$	—	$0,19 (1+0,7 \cdot 10^{-3} J^2 (1+8 \cdot 10^{-4} J^2))$	1059
$00^{\circ}1 \rightarrow 02^{\circ}0$	$0,24 (1+0,4 \cdot 10^{-3} J^2 (1-8 \cdot 10^{-4} J^2))$	—	$0,24 (1-0,4 \cdot 10^{-3} J^2 (1+8 \cdot 10^{-4} J^2))$	956
$00^{\circ}1 \rightarrow 02^{\circ}0$	$2,2 \cdot 10^{-6} J^2 (1-8 \cdot 10^{-4} J^2)$	$4,4 \cdot 10^{-6} J^2$	$2,2 \cdot 10^{-6} J^2 (1+8 \cdot 10^{-4} J^2)$	991
$00^{\circ}1 \rightarrow 03^{\circ}0$	$1,3 \cdot 10^{-4} (1-3 \cdot 10^{-3} J^2)$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4} (1+3 \cdot 10^{-3} J^2)$	262
$00^{\circ}1 \rightarrow 11^{\circ}0$	$3 \cdot 10^{-4} (1-2 \cdot 10^{-3} J^2)$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4} (1+2 \cdot 10^{-3} J^2)$	420

состояние $10^{\circ}1$, связанное разрешенным переходом с «чистым» состоянием $10^{\circ}0$, и состояние $02^{\circ}1$, связанное разрешенным переходом с «чистым» состоянием $02^{\circ}0$.

Матричный элемент оператора кориолисова взаимодействия $\langle v', J', M', K' | \hat{V}_K | v, J, M, K \rangle$ отличен от нуля только при $M'=M$, $K'=K \pm 1$; кроме того можно показать, что при $J \gg 1$ отношение матричного элемента $\langle v', J', M, K \pm 1 | \hat{V}_K | v, J, M, K \rangle$ с $J' \neq J$ к матричному элементу $\langle v', J, M, K \pm 1 | \hat{V}_K | v, J, M, K \rangle$ составляет $\sim 1/J \ll 1$, поэтому мы при расчете будем полагать $\langle v', J', M, K \pm 1 | \hat{V}_K | v, J, M, K \rangle = 0$ при $J' \neq J$. За счет кориолисова взаимодействия к состоянию $00^{\circ}1$ подмешивается состояние $01^{\circ}0$, связанное разрешенным переходом с «чистым» состоянием $02^{\circ}0$ а к «чистому» состоянию $02^{\circ}0$ подмешивается состояние $01^{\circ}1$, связанное разрешенным переходом с состоянием $00^{\circ}1$.

В результате расчета по формуле (6) с учетом (3) искомые матричные элементы переходов выражаются в виде линейных комбинаций матричных элементов разрешенных переходов ($01^{\circ}0, J, M \rightarrow 00^{\circ}0, J', M'$) и

($00^{\circ}1, J, M \rightarrow 00^{\circ}0, J', M'$). Окончательные расчеты выполним, используя восстановленные из экспериментальных данных (¹⁰, ¹¹) значения матричных элементов $D(00^{\circ}1, J, M \rightarrow 00^{\circ}0, J', M')$ и $D(01^{\circ}0, J, M \rightarrow 00^{\circ}0, J', M')$. Искомые значения вероятностей, вычисленные по формуле (1) с учетом (6), представлены в табл. 1. Необходимые для расчетов значения постоянных ангармонизма взяты из работы (¹²), зависимость вероятностей перехода от вращательного квантового числа J объясняется влиянием королисова взаимодействия, которое не учитывалось в предыдущих расчетах (⁶). Для сравнения приведены результаты расчета (⁶) и измерений (¹⁻⁵) вероятности перехода $P(20)00^{\circ}1 \rightarrow 10^{\circ}0$.

3. Перейдем к расчету вероятностей излучательных переходов в «изотопной» молекуле CO_2 . При замене одного из атомов кислорода на его изотоп (в данном случае O^{18}) меняются частоты нормальных колебаний, причем продольные колебания уже не будут симметричными или антисимметричными.

Изотопический эффект приводит также к изменению постоянных ангармонизма. Используя тот факт, что при замене одного из атомов на его изотоп не меняется потенциальная энергия взаимодействия, мы можем выразить постоянные ангармонизма «изотопной» молекулы через известные нам постоянные ангармонизма молекулы CO_2 . За счет изотопического эффекта меняются также вероятности разрешенных переходов $00^{\circ}1 \rightarrow 00^{\circ}0$ и $01^{\circ}0 \rightarrow 00^{\circ}0$. Производя расчет по ранее изложенной схеме с учетом указанных изменений, получим искомые вероятности переходов. Их значения также приведены в табл. 1. Там же приведены частоты рассматриваемых переходов. Заметим, что в «изотопной» молекуле, в отличие от обычной, ангармонизм вносит вклад и в переходы $00^{\circ}1 \rightarrow 03^{\circ}0$, $00^{\circ}1 \rightarrow 11^{\circ}0$.

4. Изложенные в работе результаты указывают на возможность получения генерации на колебательно-вращательных переходах полосы $00^{\circ}1 \rightarrow 03^{\circ}0$ (длина волны 38 мкм) и $00^{\circ}1 \rightarrow 11^{\circ}0$ (длина волны 24 мкм) изотопной молекулы CO_2 . В самом деле, при условиях, типичных для работы лазера на полосе 10,6 мкм (¹³), температура газа T составляет примерно 400–600° K, а населенность уровня $03^{\circ}0$ меньше населенности уровня $10^{\circ}0$ в $\exp(\hbar\omega/T) \sim 3-5$ раз. Поэтому величины инверсной заселенности на полосах 24 мкм и 38 мкм при типичных условиях работы CO_2 -лазера всегда больше, чем инверсная заселенность на полосе 10,6 мкм.

Оценки, основанные на результатах данной работы, дают, что при нулевой заселенности нижнего лазерного уровня коэффициент усиления полосы $00^{\circ}1 \rightarrow 03^{\circ}0$ в 30, а полосы $00^{\circ}1 \rightarrow 11^{\circ}0$ в 45 раз меньше, чем коэффициент усиления лазера на полосе 10,6 мкм. Возникающую при получении генерации на 24 мкм и 38 мкм «паразитную» генерацию на переходе $00^{\circ}1 \rightarrow 10^{\circ}0$ и $00^{\circ}1 \rightarrow 02^{\circ}0$ можно подавить, введя в резонатор лазера ячейку с веществом, поглощающим это «паразитное» излучение.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова
Москва

Поступило
22 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Rossetti, P. Barchewitz, C. R., B, 262, 18 (1966). ² T. K. McCubbin, R. Darone, J. Sorell, Appl. Phys. Lett., v. 8, 118 (1966). ³ В. В. Данилов, Э. П. Кругляков, Е. В. Шунько, Журн. прикл. мех. и техн. физ., № 6, 24 (1972). ⁴ E. T. Gerry, D. A. Leonard, Appl. Phys. Lett., v. 8, 227 (1966). ⁵ И. К. Бабаев и др., Электронная техника, сек. 3, 3, 36 (1967). ⁶ H. Statz, C. L. Tang, G. F. Koster, J. Appl. Phys., v. 37, 4278 (1966). ⁷ В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956. ⁸ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., 1963. ⁹ Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949. ¹⁰ Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», 1970. ¹¹ L. D. Hosker et al., Phys. Rev. Lett., v. 17, 5 (1966). ¹² D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys., v. 12, 175 (1940). ¹³ А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, Газовые лазеры, М., 1971.