

В.П. Лопасов

## МЕХАНИЗМ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Предложен механизм перекачки энергии оптического бигармонического излучения во вращательное возбуждение симметричной молекулы. Показано, что равенство разностной частоты бигармонического излучения четырехкратному значению вращательной постоянной  $Be$  молекулы запускает стартовый  $J = 1 \rightarrow J = 2$  прямой вращательный переход и синтезирует внутримолекулярное поле на резонансной последовательности частот  $\Omega_J = 4Be(1 + J/2)$ ,  $J = 1, 2, 3, \dots$ . Одновременное воздействие на молекулу этих двух типов полей сопровождается синфазной передачей энергии бигармонического поля по возрастающим  $J$  молекулы. Определен порог и предельные значения вращательной возгонки молекулы. Результаты оценок соответствуют литературным экспериментальным данным.

В работе [1] обнаружен эффект «вращательной возгонки» линейных молекул  $N_2$ ,  $O_2$  бигармоническим полем, разностная частота которого  $\Omega_0 = \omega_1 - \omega$  почти резонансная частота  $\Omega_0 = 4Be$  вращательного  $J = 1 \rightarrow J = 2$  перехода основного колебательного состояния  $N_2$ . В [2] рассмотрен механизм возгонки, базирующийся на качественном анализе дифференциальных уравнений движения жесткого ротатора как синергетической системы в резонансном для разностной частоты бигармонического поля. Показано, что для такого ротатора независимо от его начального состояния существует стационарная точка и предельный цикл с «навинчивающимися» на него «классическими траекториями движения».

В настоящей статье предлагается квантово-механический вариант вращательной возгонки молекул с уровня  $J = 1$ . Алгоритм перекачки энергии оптического бигармонического излучения во вращательное движение молекул задает резонансное (для разностной частоты) «двумерное» вращательное комбинационное рассеяние.

Рассмотрим вращательное КР линейной симметричной молекулы. При временной зависимости амплитуды одночастотного (одномерного) внешнего поля

$$V(t) = E_0 \cos \omega t \quad (1)$$

член второго порядка в разложении индуцированного дипольного момента вращающейся молекулы приводит к ее вращательным комбинационным переходам. Спектр вращательного КР среды из симметричных молекул состоит из двух серий линий.

линии  $R$ -ветви:  $\Delta J = \pm 1$ ,  $\Delta K = 0$ ;  $J = 1, 2, 3 \dots$

$$\begin{aligned} \omega - \omega_{s,J}^R &= 2Be(J+1) = \Omega_{J,s}^R \\ \omega - \omega_{a,J}^R &= -2Be(J+1) = -\Omega_{J,a}^R \end{aligned} \quad (2)$$

линии  $S$ -ветви:  $\Delta J = \pm 2$ ,  $\Delta K = 0$ ,  $J = 0, 1, 2, \dots$

$$\begin{aligned} \omega - \omega_{s,J}^S &= 4Be(J+3/2) = \Omega_{J,s}^S \\ \omega - \omega_{a,J}^S &= -4Be(J+3/2) = -\Omega_{J,a}^S \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $Be$ ,  $J$  и  $K$  соответственно вращательная постоянная основного колебательного состояния, вращательные квантовые числа нижнего уровня и осевого движения молекулы;  $\omega$ ,  $\omega_J$  и  $\Omega_J$  — частоты соответственно возбуждающего излучения, комбинационного рассеяния, стоксовых и антистоксовых линий вращательного КР. Рассеянное излучение молекулярной среды одновременно содержит столько частот  $\omega_J$ , сколько имеется энергетических уровней  $E_{J,k} = BeJ(J+1) + AeK^2$  с частотами  $\Omega_J^R$  и  $\Omega_J^S$ , не превышающими  $\omega$  ( $Ae$  — вращательная постоянная). Разность частот возбуждающего и рассеянного излучений, удовлетворяющая правилам отбора (2, 3), соответствует собственным частотам вращательного движения молекул среды  $\Omega_J^R$  и  $\Omega_J^S$ . Линии  $R$ -ветвей совпадают через одну (через  $4Be$ ) с линиями  $S$ -ветвей. При этом никаких раскручивающих сил в молекулах среды не возникает, поскольку процессы возбуждения (стоксовы переходы) и девозбуждения (антистоксовы) вращательного КР симметричны по частотам и равновероятны [3].

При бигармонической (двумерной) накачке

$$V(t) = E_0 (\cos \omega_1 t + \cos \omega t) = 2E_0 \cos \frac{\omega_1 - \omega}{2} t \cdot \cos \frac{\omega_1 + \omega}{2} t \quad (4)$$

член второго порядка в разложении индуцированной поляризации среды приводит к генерации полей излучения на разностной  $\omega_1 - \omega$  и суммарной  $\omega_1 + \omega$  частотах и к образованию линий  $S$ ,  $R$  – ветвей вращательного КР для каждой из компонент  $\omega_1$  и  $\omega$ . Относительное расположение линий  $S$ ,  $R$ -ветвей для  $\omega_1$  и  $\omega$  зависит от расстройки  $\omega_1 - \omega$ . При величине расстройки

$$\omega_1 - \omega = 4Be = \Omega_0 = \frac{2\pi}{T_0}, \quad (5)$$

на половинное значение  $\Omega_0/2$  которой различаются частоты  $R$ -ветвей и прямых вращательных переходов для любых  $J$ , наложение двух спектров КР приводит к асимметрии стокс-антисктоксового процесса. В этом несложно убедиться, если учесть, что относительное расположение абсолютных значений частот  $S$ -ветвей двумерного КР описывается выражениями

$$\begin{aligned} \omega - \omega_{s,J}^S &= \Omega_0 (J + 3/2), \quad \omega - \omega_{a,J}^S = -\Omega_0 (J + 3/2), \\ \omega_1 - \omega_{s,J+1}^S &= \Omega_0 (J + 5/2), \quad \omega_1 - \omega_{a,J-1}^S = -\Omega_0 (J + 1/2), \end{aligned} \quad (6)$$

а частота  $R$ -ветвей – выражениями

$$\begin{aligned} \omega - \omega_{s,J}^R &= \frac{\Omega_0}{2} (J + 1), \quad \omega - \omega_{a,J}^R = -\frac{\Omega_0}{2} (J + 1), \\ \omega_1 - \omega_{s,J+2}^R &= \frac{\Omega_0}{2} (J + 3), \quad \omega_1 - \omega_{a,J-2}^R = -\frac{\Omega_0}{2} (J - 1). \end{aligned} \quad (7)$$

Определим частоты двумерного КР как половинную сумму частот двух одномерных КР (6, 7)

$$\frac{\omega_1 + \omega}{2} - \frac{\omega_{s,J+1}^S + \omega_{s,J}^S}{2} = 2\Omega_0 (1 + J/2), \quad J = 0, 1, 2... \quad (8)$$

$$\frac{\omega_1 + \omega}{2} - \frac{\omega_{s,J+2}^R + \omega_{s,J}^R}{2} = \Omega_0 (1 + J/2), \quad J = 1, 2, 3... \quad (9)$$

и

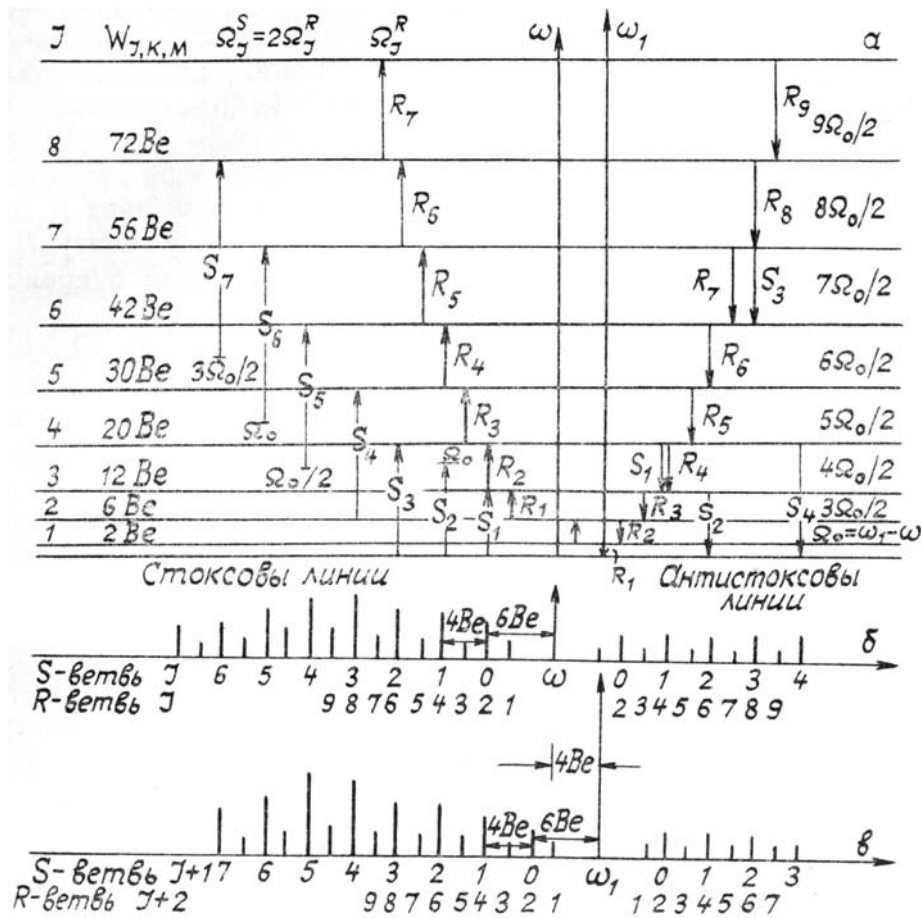
$$\frac{\omega_1 + \omega}{2} - \frac{\omega_{a,J+1}^S + \omega_{a,J}^S}{2} = -\Omega_0 (1 + J), \quad J = 0, 1, 2... \quad (10)$$

$$\frac{\omega_1 + \omega}{2} - \frac{\omega_{a,J-2}^R + \omega_{a,J}^R}{2} = -\Omega_0 J/2, \quad J = 1, 2, 3... \quad (11)$$

Частоты (9) возбуждающей части двумерного КР при  $J = 1, 2, 3, \dots$  составляют регулярно-резонансную последовательность, которая начинается с разностной частоты  $\Omega_0$ . Эта последовательность включает также первые унтертоны компонент (8) и (5). Частоты (11) деэвозбуждающей части поля также выстраиваются в регулярно-резонансную последовательность, но с совершенно другими абсолютными значениями; частоты (10) выпадают из деэвозбуждающей последовательности (рисунок).

Существенно, что при условии (5) сформированное двумерным КР внутримолекулярное поле на собственных частотах (8–11) не приводит к комбинационным переходам (2, 3). Действительно, внутримолекулярное поле, например, на частотах  $\Omega_{J=1,2,\dots} = \Omega_0(1+J/2)$  (9) резонансно молекулярным переходам, но только начинающимся с нижнего уровня  $J+1$ , а не  $J$ , как этого требуют правила отбора (2): формирование полей (9) опережает действие правил отбора КР-переходов. Это обстоятельство, а также асимметрия частот стокс-антисктоксового резонансного (5) двумерного КР с регуляризацией его возбуждающей части дают основание предположить возможность возникновения в молекулах

скоординированных раскручивающих сил. Для определения условия координации этих сил рассмотрим подробнее динамику вращательного возбуждения молекул с вращательного состояния  $J = 1$  бигармоническим полем (4).



Вращательный спектр КР линейной симметричной молекулы:  $a$  — суммарно-разностные частоты  $S$ ,  $R$ -ветвей «двумерного» КР;  $b$  — частоты  $S$ ,  $R$ -ветвей вращательного КР при возбуждении  $\omega$ ;  $c$  — частоты  $S$ ,  $R$ -ветвей вращательного КР при возбуждении  $\omega_1$

При условии (5) в момент включения бигармонической накачки ( $t_0 = 0$ ) в молекуле, находящейся на уровне  $E_{J=1}$  индуцируется кроме электронного дипольного момента на оптических частотах, опережающее (внутримолекулярное) поле на собственной частоте  $\Omega_{J=1} = 3\Omega_0/2$  (9). Одновременно в среде формируется внешнее (излучающее) поле

$$E_s(t) = E_{s0} \cos \frac{2\pi}{T_0} t \quad (12)$$

на разностной частоте  $\Omega_0 = \omega_1 - \omega$ , резонанное стартовому вращательному  $J = 1 \rightarrow J = 2$  переходу, и поле на суммарной частоте  $\omega_1 + \omega$ . Здесь  $E_{s0}$  — начальная амплитуда возбуждающего поля, обусловленная поляризуемостью  $\Delta\alpha$  молекулы и амплитудами бигармонической накачки (4). Компонента  $\Omega_{J=1}$  внутримолекулярного поля формируется на  $T_0/3$  с раньше компоненты  $\Omega_0$ , но соответствующий этой частоте переход  $J = 2 \rightarrow J = 3$  может начаться только через  $\Delta t_1$  с в момент  $t_2$  окончания  $J = 1 \rightarrow J = 2$  перехода, начавшегося при  $t_1 = T_0$ . К моменту  $t_2$  ( $J = 2$ ) двумерное КР формирует в той же молекуле еще одно опережающее поле  $\Omega_{J=2} = 4\Omega_0/2$  (9), резонанное переходу  $J = 3 \rightarrow J = 4$ .

Если набеги фаз вынуждающих полей на частотах  $\Omega_0$ ,  $\Omega_{J=1}$  равны между собой в момент  $t_2$ , а полей  $\Omega_{J=2}$ ,  $\Omega_{J=3}$  — в момент  $t_3$  и тем самым с определенной точностью заданы фазы амплитуд вероятностей состояний  $E_{J=1}$ ,  $E_{J=2}$  и  $E_{J=3}$ , то в процессе одновременного возбуждения молекулы на переходах  $J = 1 \rightarrow J = 2$  и  $J = 2 \rightarrow J = 3$  произойдет интерференция вероятностей этих состояний с переводом молекулы в состояние  $E_{J=3}$  [4]. При  $\Delta t_n \ll T_0 \ll \tau_n$  за счет таких сфазированных передач возбуждения, описываемых соответствующими порядками теории возмущения, молекула достигнет  $J_N = nN$  вращательного состояния. Здесь  $\tau_n$  — длительность импульса накачки (4),  $n = T_0/T_n$  и  $N = \tau_n/T_0$  — число переходов за период возгонки и число периодов возгонки соответственно. Предполагается для простоты

$\Delta t_1 = \dots = \Delta t_n = T_n$ . Для сфазированной передачи возбуждения необходимо, чтобы к концу каждого периода  $N$  набег фаз возбуждающего

$$\Delta\Phi_{JN} = \frac{2\pi}{T_0} (\Delta t_1 + \dots + \Delta t_n) N + \Delta_N (\Delta t_1 + \dots + \Delta t_n) N \quad (13)$$

и опережающего

$$\Delta\Phi_{JN} = \frac{3}{2} \frac{2\pi}{T_0} \left[ \frac{T_0}{3} + (\Delta t_1 + \dots + \Delta t_n) N \right] \quad (14)$$

полей были равны между собой. Здесь  $\Delta_N$  — разница частот полей, обеспечивающая в  $N$ -й период синфазное возбуждение состояний молекулы. Из равенства фаз (13) и (14) полей с учетом  $\Delta t_1 + \dots + \Delta t_n = T_0$  следует условие

$$\Delta_N = \Omega_0/2 + \Omega_0/2N, \quad (15)$$

при котором может происходить координация раскручивающих молекулу сил.

Первое слагаемое (15) отражает пороговое условие возгонки:  $1/T_n \geq \Omega_0/2$  (превышение скорости перехода во внешнем поле над скоростью изменения собственного поля молекулы на основной вращательной частоте), второе связано с ограничением числа периодов  $N$  и, соответственно, максимального значения  $J_N$ . Возгонку ограничивают длительность импульса  $\tau_n$  и расстройки резонанса  $\Delta_1 = (\Omega_0 - \Omega)$ . В первом случае —  $J_N \leq \tau_n/T_n$ , во втором —  $J_N \leq \pi/(T_n \Delta_1)$ .

Таким образом, координация раскручивающих молекулу сил и сфазированная перекачка энергии бигармонического поля (4) механизмом двумерного КР от быстрых (на оптических частотах) движений во вращательное движение молекулы может происходить при условии (5) и (15). Условие (5) обеспечивает резонанс разностной частоты оси  $\omega_1 - \omega$  и частоты стартового вращательного перехода  $J = 1 \rightarrow J = 2$ , (15) — авторезонанс последовательности частот опережающего поля (9) послестартовым переходам и устанавливает предел вращательного возбуждения молекулы. Если амплитуда возбуждающих полей в конце каждого периода возгонки складывается синфазно, то напряженность суммарного возбуждающего поля может достигнуть значения  $E(t_N) = E_s(t) \cdot J_N$ . При этом энергия быстрых движений молекулы перекачивается во вращательное движение.

Определим возможные границы  $J_N$  и энергию вращательной возгонки  $N_2$ , ориентируясь на исходные данные и результаты эксперимента [1]:  $E_0 = 10^5$  В/см;  $\tau_n = 25$  нс;  $\nu_6 = \nu_1 - \nu = 2,34 \cdot 10^{11}$  Гц;  $Ve = 1,99$  см $^{-1}$ ;  $\nu_0 = (\Omega_0/2\pi) = 2,397 \cdot 10^{11}$  Гц,  $T_0 = 4,18 \cdot 10^{-12}$  с,  $\Delta\alpha = 2,4 \cdot 10^{-24}$  м $^3$ ,  $\Delta_1 = 0,057 \cdot 10^{11}$  Гц.

Время одного перехода  $T_n$  молекулы (скорость возгонки —  $1/T_n$ ) оценим из условия заселения верхнего уровня  $\Omega_p T_n = \pi$ , где  $\Omega_p$  — частота колебания разности заселенностей на переходе  $\Delta_J = 1$  (частота Раби). Если использовать индуцированный момент молекулы для вращательного КР

$$D_{\text{инд}} = \frac{1}{3} \Delta_2 E_0 \frac{3M^2 - J(J+1)}{(2J-1)(2+3)}$$

в качестве матричного элемента перехода [4], то при  $M = J$  получим, для первого ( $J = 1$ ) перехода  $T_n \approx 1,04 \cdot 10^{-12}$  с.

Принимая во внимание оба отмеченных выше ограничивающих фактора, найдем, что в условиях эксперимента [1] значение  $J_N$  может изменяться в пределах  $1,75 \cdot 10^2 \leq J_N < 1,2 \cdot 10^4$ . Полагая  $J_N \sim 10^3$ , получим, что в процессе вращательной возгонки молекула может возбудиться до вращательного состояния  $E_{J,K} \approx 6 \cdot 10^6$  Гц ( $2 \cdot 10^6$  см $^{-1}$ ) и приобрести энергию  $W_{J,K} \approx 8 \cdot 10^{-17}$  Дж. Результаты оценки соответствуют экспериментальным данным [1].

В заключение отметим, что процесс перекачки энергии бигармонического поля во вращательное движение молекулы — линейный и параметрический. Линейный — поскольку ему соответствует квадратичный по полю член разложения энергии взаимодействия излучения с молекулой, параметрический — в том смысле, что связь последовательно включаемых осцилляторов (5, 9) системы «молекула + би-поле» осуществляется за счет изменения состояния молекулы.

Автор признателен С.Д. Творогову за полезное обсуждение статьи

1. Еньшин А. В. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 5. С. 48–54.
2. Еньшин А. В., Творогов С. Д. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. № 5. С. 456–461.
3. Флайгер У. Строение и динамика молекул. Т. 1. М.: Мир, 1982. 406 с.
4. Голенищев-Кутузов В. А., Самарцев В. В., Хабибулин Б. М. Импульсная оптическая и акустическая когерентная спектроскопия М.: Наука, 1988. 220 с.

V. P. Lopasov. **A Mechanism of Rotational Excitation of Molecules.**

A mechanism of energy transfer from a biharmonic optical field to a symmetric molecule through the rotational excitation is suggested. It is shown that the biharmonic field with difference frequency equal to the fourfold value of the molecular rotational constant  $Be$  «triggers» the initial ( $J = 1$  to  $J = 2$ ) direct rotational transition and synthesizes intramolecular field at a sequence of resonance frequencies  $\Omega_J = 4Be(1+J/2)$ , where  $J = 1, 2, 3...$  Simultaneous action of the fields of these two types on a molecule is accompanied by a cophased energy transfer from the biharmonic field to molecules in the states with increasing rotational quantum number  $J$ . The threshold and limiting energy values of the rotational excitation are determined in the paper. The estimations made well agree with the experimental data available from the literature.