

ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ СО СВЕТОМ

Рассмотрена двухатомная молекула, взаимодействующая со светом. Путем перехода к новым переменным и проведения мультипольного разложения гамильтониана взаимодействия получены выражения для мультипольных моментов молекулы. Приведены матричные элементы переходов.

1. В молекулярной спектроскопии молекула трактуется в терминах поступательных, вращательных, колебательных и электронных степеней свободы. Переход к такому описанию осуществляется путем преобразования гамильтониана молекулы к так называемым молекулярным координатам [1]. При рассмотрении взаимодействия с электромагнитным полем естественно записывать энергию взаимодействия в этих же переменных. Такая запись позволяет, например, выявить характер влияния поля на отдельные степени свободы, зависимость взаимодействия от строения и состава молекулы, вклад во взаимодействие от электронной и ядерной подсистем. Описанию взаимодействия молекул с электромагнитным полем в молекулярных координатах уделялось достаточно большое внимание (см., напр. [2–8]). В настоящей работе рассматривается двухатомная молекула, взаимодействующая с электромагнитным полем светового диапазона. При этом основное внимание сосредоточено на тензорной структуре взаимодействия, поскольку в настоящее время становятся актуальными задачи, связанные с оптической ориентацией молекул.

Путем перехода к новым переменным и проведения мультипольного разложения гамильтониана взаимодействия получены выражения для мультипольных моментов молекулы и вычислены матричные элементы переходов.

2. Рассмотрим нейтральную двухатомную молекулу с зарядами ядер Z_1e , Z_2e (e — абсолютный заряд электрона) и массами m_1 , m_2 , взаимодействующую с квантованным электромагнитным полем, описываемым векторным $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ и скалярным $\varphi(\mathbf{r})$ потенциалами в лоренцевской калибровке. Гамильтониан взаимодействия в лабораторной системе координат в линейном по полю приближении имеет вид

$$H = - \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{m_{\alpha}c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}) \cdot \mathbf{p}_{\alpha} + \sum_{\alpha} e_{\alpha} \varphi(\mathbf{r}_{\alpha}) - \sum_j \mu_j H(\mathbf{r}_j), \quad (1)$$

где $\mu_j = -\frac{e}{mc} s_j$ (s_j — спин j -го электрона); $H(\mathbf{r})$ — напряженность магнитного поля.

Совершим в (1) следующую замену переменных (угловые переменные в явном виде вводить не будем).

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{1,2} &= \mathbf{R} \pm \frac{\mu}{m_{1,2}} \mathbf{r} - \frac{m}{M} \sum_j \mathbf{r}_j; \\ \mathbf{r}_i &= \mathbf{R} + \mathbf{r}_i - \frac{m}{M} \sum_j \mathbf{r}_j, \end{aligned} \quad (2)$$

где \mathbf{R} — радиус-вектор центра инерции молекулы относительно лабораторной системы отсчета; $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$; \mathbf{r}_j — радиус-векторы электронов, отсчитываемые от центра масс ядер, μ — приведенная масса ядер; M — полная масса молекулы. Производя далее мультипольное разложение (1), получим в дипольном приближении

$$H^{(0)} = -\frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{R}) \cdot \left[\left(\frac{Z_1}{m_1} - \frac{Z_2}{m_2} \right) \mathbf{p}_r - \frac{M}{M_N m} \sum_j \boldsymbol{\pi}_j \right] + e \left[\left(\frac{Z_1}{m_1} - \frac{Z_2}{m_2} \right) \mu \mathbf{r} - \sum_j \mathbf{r}_j \right] \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \varphi(\mathbf{R}), \quad (3)$$

где \mathbf{p}_r , $\boldsymbol{\pi}_j$ — импульсы, канонически сопряженные с координатами \mathbf{r} , \mathbf{r}_j соответственно, $M_N = m_1 + m_2$. В отличие от обычно используемого оператора взаимодействия в (3) содержится взаимодействие как с постоянным, так и с переменным дипольным моментом. Из структуры полученного

выражения явно видна зависимость взаимодействия от изотопического состава молекулы. У гомоядерных молекул дипольные переходы в фиксированном электронном состоянии, как известно, запрещены. При этом, как видно из (3), при переходах между различными электронными термами поле непосредственно не возмущает ядерную подсистему. Изменение состояния движения ядер происходит лишь вследствие изменения внутримолекулярной кулоновской энергии, вызванного электронным переходом. Схожая ситуация имеет место и у молекул типа CO, NO, где член, ответственный за взаимодействие ядер с полем, мал (его отличие от нуля связано с ядерным дефектом массы). Поэтому дипольные переходы у таких молекул, как межэлектронные, так и в основном электронном состоянии инициируются влиянием поля на электронную подсистему.

В следующем порядке мультипольного разложения энергия взаимодействия дается выражением

$$H^{(1)} = \sum_x (F^x \cdot \{\nabla_R \otimes A(R)\}^x) + \sum_x (G^x \cdot \{\nabla_R \otimes \nabla_R\}^x) \varphi(R), \quad (4)$$

где символ (... ..) обозначает скалярное произведение двух неприводимых тензоров ранга x , $\{\dots\}^x$ — неприводимое тензорное произведение ранга x двух векторов [9]. Тензоры F^x и G^x есть соответственно

$$F^x = -\frac{1}{Mc} \{d \otimes P\}^x - \frac{1}{e} \frac{m}{Mc} \{d \otimes \dot{d}\}^x - \frac{e}{c} \left(\frac{Z_1 m_2^2 + Z_2 m_1^2}{M_N m_1 m_2} - \frac{m}{M} \mu \left(\frac{Z_1}{m_1} - \frac{Z_2}{m_2} \right)^2 \right) \times \\ \times \{r \otimes P_r\}^x + \frac{e}{mc} \sum_j \{r_j \otimes \pi_j\}^x + \frac{e}{mc} S \delta_{x,1}. \quad (5)$$

$$G^x = \frac{e}{2} \frac{Z_1 m_2^2 + Z_2 m_1^2}{M_N m_1 m_2} \mu \{r \otimes r\}^x - \frac{e}{2} \sum_j \{r_j \otimes r_j\}^x - \frac{m}{M} \left\{ d \otimes \sum_j r_j \right\}^x. \quad (6)$$

В (5), (6) P — импульс центра инерции молекулы; d — оператор дипольного момента

$$d = e \left(\frac{Z_1}{m_1} - \frac{Z_2}{m_2} \right) \mu r - e \sum_j r_j, \quad (3)$$

производная по времени d понимается в смысле коммутатора с нулевым гамильтонианом. Тензоры нулевого ранга в (5), (6) соответствуют межмолекулярному взаимодействию посредством скалярных и продольных полей. Тензор первого ранга (магнитный момент) описывает магнитно-дипольные переходы. При этом первый член в магнитном моменте представляет собой сдвиг частоты перехода за счет эффекта Доплера и имеет порядок V/c . Второй член дает переходы между различными электронными термами с правилом отбора $\Delta L = \pm 1$. Он не меняет правил отбора по сравнению с правилами отбора электронного орбитального момента и имеет порядок m/M . Третий член в магнитном моменте перенормирует электронные и ядерные g -факторы, его следует удерживать при рассмотрении вращательных переходов 2-термов наряду с неадиабатическим вкладом от электронного орбитального момента [10]. Тензоры второго ранга в (5), (6) определяют квадрупольные переходы.

В соответствии с теоремой Вигнера—Экарта выделим угловую зависимость в матричных элементах, относящихся к взаимодействию величин

$$T^x (T^x = F^x; G^x).$$

$$\langle \alpha_1 J_1 M_1 | T^{xq} | \alpha_2 J_2 M_2 \rangle = (-1)^{J_1 - M_1} \begin{pmatrix} J_1^x J_2 \\ -M_1 q M_2 \end{pmatrix} \langle \alpha_1 J_1 || T^x || \alpha_2 J_2 \rangle. \quad (8)$$

Неприводимые матричные элементы даны ниже с обозначениями, общепринятыми в теории двухатомных молекул.

а) Тип связи по Гунду:

$$\langle n_1 \Lambda_1 S_1 v_1 J_1 \Omega_1 || T^x || n_2 \Lambda_2 S_2 v_2 J_2 \Omega_2 \rangle = (-1)^{J_1 - \Omega_1} [J_1^x J_2]^{1/2} \begin{pmatrix} J_1^x J_2 \\ -\Omega_1 q' \Omega_2 \end{pmatrix} \times \\ \times \langle n_1 \Lambda_1 S_1 v_1 \Sigma_1 | T^{xq'} | n_2 \Lambda_2 S_2 v_2 \Sigma_2 \rangle. \quad (9)$$

б) Тип связи по Гунду для оператора, независящего от спина,

$$\begin{aligned} & \langle n_1 \Lambda_1 S_1 v_1 K_1 J_1 \| T^z \| n_2 \Lambda_2 S_2 v_2 K_2 J_2 \rangle = \\ & = \delta_{S_1 S_2} (-1)^{J_2 + S_1 + z - \Lambda_1} [J_1 \hat{J}_2 \hat{K}_1 \hat{K}_2]^{1/2} \begin{Bmatrix} K_1 J_1 S_1 \\ J_2 K_2 z \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} K_1 & z & K_2 \\ -\Lambda_1 & q' & \Lambda_2 \end{pmatrix} \langle n_1 \Lambda_1 v_1 | T^{zq'} | n_2 \Lambda_2 v_2 \rangle; \end{aligned} \quad (10)$$

для оператора спина

$$\begin{aligned} & \langle n_1 \Lambda_1 S_1 v_1 K_1 J_1 \| S^1 \| n_2 \Lambda_2 S_2 v_2 K_2 J_2 \rangle = \delta_{n_1 n_2} \delta_{\Lambda_1 \Lambda_2} \delta_{K_1 K_2} \delta_{S_1 S_2} \times \\ & \times (-1)^{J_1 + S_1 + K_1} [J_1 \hat{J}_2 S_1 S_1 (S_1 + 1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} S_1 & J_1 & K_1 \\ J_2 & S_1 & 1 \end{Bmatrix}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\hat{J} = 2J + 1$.

1. Makushkin Y.S., Ulenikov O.N. // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 68. P. 1.
2. Ахмедов И.Р. // Вестн. Ленингр. ун-та. 1983. № 10. С. 69.
3. Киселев А.А. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 51. С. 979.
4. Ахмедов И.Р., Браун П.А., Киселев А.А. // Вест. Ленингр. ун-та. 1981. № 22. С. 74.
5. Moss R.E., Perry A.J. // Mol. Phys. 1972. V. 23. P. 957.
6. Howard B.J., Moss R.E. // Mol. Phys. 1971. V. 20. P. 147.
7. Howard B.J., Moss R.E. // Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 433.
8. Ruchlewski J. // Mol. Phys. 1983. V. 49. P. 1443.
9. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975.
10. Ребане Т.К. // Журн. эксперим. и теоретич. физики. 1964. Т. 47. С. 1342.

Томский госуниверситет, Томск
Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова

Поступило в редакцию
28 июня 1988 г.

V. S. Smirnov, S. R. Uogintas. **Energy of Interaction between a Diatomic Molecule and Light.**

A diatomic molecule interacting with light is considered. Via transformation to new variables and carrying out the multipole expansion of the interaction Hamiltonian the molecular multipole momenta are obtained. The transition matrix elements are given.