

ОБ ОТКЛОНЕНИИ ПУЧКА КОЛЕБАТЕЛЬНО ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ В НЕОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ.

С.С.Алиппиев, Н.В.Карлов, А.М.Прохоров
Б.Г.Сартаков

Предлагается метод селекции колебательно возбужденных молекул путем отклонения пучка молекул в неоднородном электрическом поле. На примере молекул типа ZY_4 симметрии T_d показано, что у колебательно возбужденных молекул в достаточно сильном статическом электрическом поле появляется постоянный дипольный момент, по порядку величины сравнимый с дипольным моментом колебательного перехода. Приведена оценка возможных углов отклонения.

Хорошо известно, что задача лазерного разделения изотопов сводится к проблеме отделения селективно возбужденных частиц требуемого изотопического состава от невозбужденных без потери селективности возбуждения. Поэтому большой интерес приобретает использование молекулярных пучков. Для выделения селективно возбужденных частиц из молекулярного (атомарного) пучка был предложен метод светового давления [1, 2]. Ввиду малости импульса фотона этот метод недостаточно эффективен. В нашей работе анализируется возможность селекции колебательно возбужденных молекул в сильном неоднородном электростатическом поле.

Известно, что сортировка молекул по энергетическим состояниям инверсионного спектра в неоднородном электрическом поле была использована при создании лазера на пучке молекул аммиака [3]. Механизмом разделения в этом случае является, по существу, квадратичный эффект Штарка [4]. Энергия взаимодействия молекулы с полем в этом случае имеет порядок $(\mu E)^2 / \hbar \omega$, где E — напряженность статического поля, μ — дипольный момент и $\hbar \omega$ — квант инверсионного перехода. В радиодиапазоне ($\omega \sim 2\pi \cdot 10^{10}$ сек⁻¹) эта энергия достаточно велика. При переходе к колебательным спектрам молекул ($\omega \sim 2\pi \cdot 10^{13}$ сек⁻¹) квадратичный штарк-эффект не обеспечивает достаточной степени разделения при разумных значениях напряженности поля E .

Вместе с тем, симметричные молекулы, не обладающие дипольным моментом в основном колебательном состоянии, при возбуждении вырожденных колебаний в присутствии достаточно сильного электростатического поля приобретают, как следует из приведенных ниже оценок, постоянный дипольный момент, совпадающий с дипольным моментом колебательного перехода второй гармоники. При этом колебательно возбужденные молекулы будут отклоняться неоднородным электрическим полем в рамках линейного штарк-эффекта.

В качестве примера рассмотрим молекулы типа XY_4 симметрии T_d . Такая молекула имеет одно колебание типа $A_1(\nu_1)$, одно — типа $E(\nu_2)$ и два колебания типа $F_2(\nu_3$ и $\nu_4)$. Будем считать, что энергия взаимодей-

ствия поля с молекулой много больше энергии кориолисова взаимодействия $2B \zeta J$, где B – вращательная постоянная, ζ – кориолисова постоянная, J – вращательное квантовое число. Для молекулы CCl_4 по данным [5] оказывается достаточным взять поле $E \gg 10 \text{CGSE}$. В пренебрежении кориолисовым взаимодействием уровни колебаний ν_3 являются трехкратно вырожденными. Будем считать также, что энергия взаимодействия поля с молекулой меньше расстояния между вращательными подуровнями $2BJ$, что позволяет искать ψ -функцию молекулы в виде

$$\psi_{\text{мол}} = \psi^{el} \cdot \psi_{j,m,k}^r \sum_i C_i \psi_i^v, \quad (1)$$

где ψ^{el} , ψ^r и ψ^v – соответственно электронная, вращательная и колебательная ψ -функции. При этом задача нахождения энергии взаимодействия молекулы с полем сводится к диагонализации колебательного гамильтониана молекулы, находящейся в поле, и последующему выделению той части энергии, которая линейна по E .

Рассматриваемый гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\mu} E, \quad (2)$$

где \hat{H}_0 – колебательный гамильтониан молекулы вне поля E . Оператор дипольного момента молекулы $\hat{\mu}$ представляется в виде

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_0 + \left(\frac{\partial \hat{\mu}}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \hat{\mu}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 Q_i Q_j, \quad (3)$$

где Q_i , j – нормальные координаты колебаний. Здесь μ_0 – постоянный дипольный момент, для симметричных молекул в основном состоянии равный нулю, $(\partial \hat{\mu} / \partial Q_i)_0 Q_i$ и $(\partial^2 \hat{\mu} / \partial Q_i \partial Q_j)_0 Q_i Q_j$ соответственно имеют смысл матричных элементов колебательных переходов $0 \rightarrow 1 (\mu_{01})$ и $0 \rightarrow 2 (\mu_{02})$. Наличие третьего члена в разложении (3) обусловлено так называемым электро-оптическим ангармонизмом.

Записывая колебательный гамильтониан с учетом симметрии молекулы и с точностью до членов, пропорциональных третьей степени нормальных координат колебаний ν_3 и ν_4 и преобразуя полученное выражение с помощью замены переменных к виду, характерному для гамильтониана молекулы, не находящейся в электрическом поле, получаем выражение для некоторого эффективного постоянного дипольного момента молекулы

$$d = \frac{1}{2} [\mu_{02} + a \mu_{01}], \quad (4)$$

где a – безразмерная постоянная кубического ангармонизма. По порядку величины $a \approx \sqrt{\Delta\omega/\omega} \approx 0,1$, где $\Delta\omega$ – смещение частоты, обусловленное механическим ангармонизмом. Величины μ_{01} и μ_{02} связаны соотношением $\mu_{02}/\mu_{01} \approx \sqrt{a_{02}/2a_{01}}$, где a_{01} и a_{02} – коэффициенты поглощения на переходах $0 \rightarrow 1$ и $0 \rightarrow 2$. Для молекул типа XY_4 переход $0 \rightarrow 2$ разрешен достаточно хорошо и можно считать, что $\mu_{02} \approx 0,1 \mu_{01}$.

Как видно из (4), для молекул рассматриваемого класса значение d для разрешенных переходов может достигать нескольких десятых долей дебая.

Угол отклонения пучка молекул, обладающим моментом d , в поле с градиентом ∇E и протяженностью l составляет

$$\beta = \frac{d\nabla E l}{M_0 V^2} \frac{MK}{J(J+1)}, \quad (5)$$

где M_0 – масса молекулы, V – скорость пролета, J , M и K – вращательные квантовые числа. При $M_0 = 2 \cdot 10^{-22}$ г, $V = 2 \cdot 10^4$ см/сек, $M = K = J$, $d = 0,1$ д, $l = 20$ см, $E = 10^4$ CGSE [6] угол $\beta \approx 15^\circ$.

Аналогичные эффекты могут возникать для молекул, принадлежащих к другим типам симметрии, но не обладающих центром инверсии. В молекулах симметрии O_h (χ_{Y_6}) наличие центра инверсии, вообще говоря, препятствует возникновению рассмотренного эффекта. Тем не менее, нарушение симметрии при возбуждении колебаний, по-видимому, может привести к появлению эффективного дипольного момента. О нарушении симметрии O_h молекул типа χ_{Y_6} свидетельствует, например, обнаруженное экспериментально [7] снятие K -вырождения.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
31 декабря 1974 г.

Литература

- [1] A. Ashkin, Phys. Rev. Lett., 25, 1321, 1970.
- [2] I. Nebenzahl, A. Szöke, Appl. Phys. Lett., 25, 327 1974.
- [3] Н.Г.Басов, А.М.Прохоров. ЖЭТФ, 27, 4, 431, 1954.
- [4] Ч.Таунас. А.Шавлов. Радиоспектроскопия, М., ИИЛ, 1959.
- [5] Г.Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М., ИИЛ, 1949.
- [6] Н.Размей. Молекулярные пучки, М., ИИЛ,
- [7] С.С.Алимов, Н.В.Карлов. ЖЭТФ, 66, 2, 542, 1974.