

АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ВТОРОГО
ОБЕРТОНА ИК АКТИВНЫХ МОД МОЛЕКУЛ ТИПА $\chi_{4g}(\tau_d)$ И
 $\chi_{6g}(o_h)$.

В. Г. Сартаков

УДК 539.192

Рассмотрен колебательно-вращательный спектр второго обертон ИК активных мод молекулы в приближении первого порядка. Получены аналитические выражения для кориолисовых констант колебательных подуровней. Решена обратная спектроскопическая задача.

Колебательно-вращательный гамильтониан молекул типа сферического волчка в разложении по схеме **Amat - Nielsen** /1/ рассматривался в работах /2,3/. Его использование для анализа колебательно-вращательного спектра основного перехода ИК активных мод позволило идентифицировать спектральные линии и определить спектроскопические константы нулевого, первого и второго порядков для целого ряда молекул типа χ_{6g} и χ_{4g} . Вместе с тем константы внутримодового ангармонизма, которые являются спектроскопическими константами первого порядка, могут быть определены только из спектров первого или второго обертонных. Интерес к определению этих констант обусловлен, помимо чисто спектроскопических задач, еще и тем, что они играют важную роль в моделировании процесса многофотонного возбуждения многоатомных молекул интенсивным лазерным полем /4/.

Наиболее универсальным методом определения констант ангармонизма представляется исследование линейного спектра поглощения второго обертона. Это связано с тем, что, во-первых, для молекул типа XY_6 первый обертон не активен в ИК области. Во-вторых, в спектре линейного поглощения первого обертона молекул типа XY_4 активен только колебательный подуровень симметрии Γ_2 , и определить по линейному спектру поглощения все три константы внутримодового ангармонизма невозможно. К настоящему времени именно спектроскопия линейного поглощения второго обертона позволила определить константы ангармонизма моды ν_3 таких молекул, как SF_6 и SiF_4 /5 - 7/. При этом для определения констант ангармонизма была использована подгонка спектра по методу наименьших квадратов. Для упрощения процедуры решения обратной спектроскопической задачи, т.е. вычисления констант по имеющимся спектрам, представляет интерес аналитическое решение.

Запишем колебательно-вращательный гамильтониан ИК активной моды молекул типа $\text{XY}_4(\Gamma_d)$ и $\text{XY}_6(O_h)$ в виде:

$$\begin{aligned} \hat{H}/hc = & \nu(a_1^+ a_1 + 3/2) + B\hat{J}^2 + \alpha(a_1^+ a_1^+ a_1 a_1) + \\ & + \beta(a_1^+ a_1 a_1^+ a_1)_{1 \neq j} + \gamma(a_1^+ a_1^+ a_1 a_1)_{1 \neq j} - 2B\zeta(\hat{J}^2), \end{aligned} \quad (1)$$

где ν - колебательная частота; α , β , γ - константы ангармонизма; B - вращательная постоянная молекулы; ζ - константа кориолисова взаимодействия полного углового \hat{J} и колебательного углового \hat{I} моментов; a_1^+ , a_1 ($i = 1, 2, 3$) - операторы рождения и уничтожения трехкратно вырожденной моды; по одинаковым индексам предполагается суммирование. Собственные волновые функции нулевого порядка имеют вид:

$$\Psi(v_1, v_2, v_3, J, K, M) = |v_1, v_2, v_3\rangle |J, K, M\rangle = |v_1\rangle |v_2\rangle |v_3\rangle |J, K, M\rangle, \quad (2)$$

где $|v\rangle$ - волновая функция гармонического осциллятора с колебательным квантовым числом v ; $|J, K, M\rangle$ - волновая функция сферического волчка; J - вращательное квантовое число; K - проекция углового момента на выделенную ось молекулы; M - магнитное квантовое число. Возмущение первого порядка малости приводит к перемешиванию волновых функций с одинаковым значением глав-

ного колебательного квантового числа $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и вращательного квантового числа J . Матричные элементы оператора внутримодового ангармонизма $\hat{H}_{\text{анг}} = \alpha(a_1^+ a_1^+ a_1 a_1) + \beta(a_1^+ a_1^+ a_2^+ a_2)_{1 < J} + \gamma(a_2^+ a_2^+ a_1 a_1)_{1 \neq J}$ отличны от нуля только для $\nu \geq 2$, а для оператора кориолисова взаимодействия - для $\nu \geq 1$. Поскольку эти операторы не коммутируют друг с другом, их нельзя привести одновременно к диагональному виду.

Мы рассмотрим спектр второго обертона в приближении малых J , когда $\langle 2\nu \zeta J | \rangle \ll \langle \hat{H}_{\text{анг}} \rangle$ и кориолисово взаимодействие является малым возмущением. Ангармонизм расщепляет колебательный уровень $\nu = 3$ на 4 подуровня $/2, 4/$ симметрии A_1, F_1 и $2 \times F_2$ (обозначения даны для группы T_d). В представлении чисел заполнения колебательные волновые функции имеют вид:

$$\begin{aligned}
 |A_1\rangle &= |1, 1, 1\rangle; \quad |F_1, i = 1\rangle = (|1, 0, 2\rangle - |1, 2, 0\rangle)/\sqrt{2}; \\
 |F_2, i = 1\rangle' &= C|3, 0, 0\rangle + S(|1, 2, 0\rangle + |1, 0, 2\rangle)/\sqrt{2}; \\
 |F_2, i = 1\rangle'' &= -S|3, 0, 0\rangle + C(|1, 2, 0\rangle + |1, 0, 2\rangle)/\sqrt{2},
 \end{aligned} \tag{3}$$

где для трехкратно вырожденных уровней симметрии F приведены только декартовы компоненты $i = 1$;

$$\begin{aligned}
 C &= \left\{ [1 + (2\alpha - \beta - \gamma) / \sqrt{(2\alpha - \beta - \gamma)^2 + 24\gamma^2}] / 2 \right\}^{1/2} \text{sign}(\gamma), \\
 S &= \left\{ [1 - (2\alpha - \beta - \gamma) / \sqrt{(2\alpha - \beta - \gamma)^2 + 24\gamma^2}] / 2 \right\}^{1/2}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

Собственные значения колебательной энергии равны соответственно

$$\begin{aligned}
 (E_{A_1}/hc) &= 3\nu + 3\beta, \quad (E_{F_1}/hc) = 3\nu + 2(\alpha + \beta - \gamma), \\
 (E_{F_2}'/hc) &= 3\nu + 4\alpha + \beta + \gamma + \sqrt{(2\alpha - \beta - \gamma)^2 + 24\gamma^2}, \\
 (E_{F_2}''/hc) &= 3\nu + 4\alpha + \beta + \gamma - \sqrt{(2\alpha - \beta - \gamma)^2 + 24\gamma^2}.
 \end{aligned} \tag{5}$$

Собственным угловым моментом, в соответствии с симметрией молекулы, могут обладать лишь состояния симметрии Γ , для которых

$\Gamma^2 = F_2 / 8$. Таким образом, колебательный подуровень A_1 в первом порядке малости не испытывает возмущения со стороны кориолисова взаимодействия. Для подуровней симметрии F в первом порядке теории возмущений оператор кориолисова взаимодействия сводится к виду;

$$2V\epsilon(\hat{J}\hat{L}) = 2V\epsilon_{\mathcal{T}}(\hat{J}\hat{L}), \quad (6)$$

где \hat{L} - для трехкратно вырожденных уровней, оператор единичного углового момента; $\epsilon_{\mathcal{T}}$ - кориолисова постоянная рассматриваемого уровня. Исходя из волновых функций (3), легко находим:

$$\begin{aligned} \epsilon_{F_1} &= \epsilon/2, \\ \epsilon_{F_2}' &= -(\epsilon/4) \left[1 + (2\alpha - \beta + 23\gamma) / \sqrt{(2\alpha - \beta - \gamma)^2 + 24\gamma^2} \right], \\ \epsilon_{F_2}'' &= -(\epsilon/4) \left[1 - (2\alpha - \beta + 23\gamma) / \sqrt{(2\alpha - \beta - \gamma)^2 + 24\gamma^2} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Заметим, что из (7) следует правило сумм $\epsilon_{F_2}' + \epsilon_{F_2}'' = -\epsilon/2$.

Колебательно-вращательный спектр в рассмотренном приближении имеет вид:

$$E = E_v + hcB_J(J+1) + \Delta E_c \quad (8)$$

где E_v определяется формулами (5); трехкратно вырожденные подуровни симметрии F расщепляются под действием кориолисова взаимодействия на три состояния, сдвиги которых составляют

$$(E_c/hc) = 2V\epsilon_{\mathcal{T}}J, \quad -2V\epsilon_{\mathcal{T}}, \quad -2V\epsilon_{\mathcal{T}}(J+1),$$

а для подуровня A_1 $\Delta E_c = 0$. Формулы (5), (7), (8) являются решением прямой спектроскопической задачи определения колебательно-вращательного спектра по известным молекулярным постоянным.

Рассмотрим обратную задачу, считая, что известны $(E_{F_2}'/hc) - 3v = \epsilon_1$; $(E_{F_2}''/hc) - 3v = \epsilon_2$; $(\epsilon_{F_2}'/\epsilon) = x$. Из (5) и (7) получаем

$$\begin{aligned} \alpha &= (Q + P)/6 - 4\gamma, \quad \beta = (Q - 2P)/3 + 15\gamma, \\ \gamma &= \left\{ (P/5) \pm \sqrt{[G^2 - (P/5)^2]/24} \right\} / 5, \end{aligned} \quad (9)$$

где $Q = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$, $G = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/2$, $P = (4x + 1)G$. Решение (9) двузначно. Для однозначного выбора набора констант необходима дополнительная информация о спектре.

Поступила в редакцию
13 мая 1983 г.

Л и т е р а т у р а

1. G. Amat, H. H. Nielsen, J. Chem. Phys., 36, 1859 (1962).
2. K. T. Hecht, J. Mol. Spectr., 5, 355 (1960).
3. A. G. Robiette, D. L. Gray, F. W. Birss, Molec. Phys., 32, 1591 (1976).
4. В. М. Акулин и др., ЖЭТФ, 72, 88 (1977).
5. A. S. Pine, A. G. Robiette, J. Mol. Spectr., 80, 388 (1980).
6. C. W. Patterson, B. J. Krohn, A. S. Pine, J. Mol. Spectr., 88, 133 (1981).
7. C. W. Patterson, A. S. Pine, J. Mol. Spectr., 96, 404 (1982).
8. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949 г.