

P 52

ISSN 0201—7385

ISSN 0579—9384

Вестник Московского университета



НАУЧНЫЙ
ЖУРНАЛ

Основан
в 1946 году

В номере

Поликонденсация углеродсодержащих молекул
и некоторые аспекты теории химического син-
теза алмаза

Анализ полимолекулярной адсорбции с учетом
двухмерного расслоения адсорбата

Квантово-полевая модель электронно-ядерных
систем. 5. Некоторые проблемы атомизма

Серия 2

ХИМИЯ

Том 34

6 / 1993

ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196

КВАДРАТИЧНЫЙ ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА КАК ТЕСТ
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ.
ПРИЛОЖЕНИЕ К 1_u^- СОСТОЯНИЮ МОЛЕКУЛЫ $^{130}\text{Te}_2$.

А. В. Столяров, И. П. Клишаре, М. Я. Таманис, М. П. Аузиньш,
Р. С. Фербер, Н. Е. Кузьменко

(кафедра лазерной химии)

На примере 1_u^- состояния молекулы $^{130}\text{Te}_2$ продемонстрирована возможность использования квадратичного эффекта Зеемана для обнаружения и количественного описания внутримолекулярного гетерогенного $0_u^+ - 1_u^-$ взаимодействия.

Введение

В недавних работах [1, 2] на примере взаимодействующих состояний 0_u^+ и 1_u^+ молекулы $^{130}\text{Te}_2$ была продемонстрирована возможность использования радиационных и магнитных характеристик для изучения возмущенных возбужденных состояний и проведения по этим данным депертурбационного анализа с целью получения невозмущенных молекулярных констант. Было установлено [2], что 1_u^+ состояние является в основном $\Omega=1$ компонентой $B^3\Sigma_u^+$ состояния, а не $A^3\Pi_u$, как это предполагалось ранее [3]. В проведенном депертурбационном анализе использовали данные о факторах Ланде (g -факторах) этих состояний, полученные из измерений эффекта Ханле в рассмотрении только линейной зависимости эффекта Зеемана от напряженности магнитного поля. При такой модели оказывается, что 1_u^- компонента является (согласно правилам отбора по четности) невозмущенной гетерогенным ($\Delta\Omega=1$) электронно-вращательным взаимодействием ($\Delta J=0$) с 0_u^+ состоянием. Однако под действием внешнего магнитного поля возникает взаимодействие и между вращательными уровнями с $\Delta J=\pm 1$, приводящее к квадратичной зависимости Зеемана от поля. В этом случае будет возмущена и 1_u^- компонента $B^3\Sigma_u^-$ состояния, что приводит к появлению циркулярности в спектрах лазерной флуоресценции при возбуждении линейно поляризованным светом. Этот эффект был зарегистрирован в экспериментах, проведенных в Латвийском университете [4], в флуоресценции $B^3\Sigma_u^-(1_u^-) - X^3\Sigma_g^-(1_g^-)$ молекул $^{130}\text{Te}_2$. Следует отметить, что ранее такой эффект наблюдался только для атомов при анизотропных столкновениях. Получение таких уникальных экспериментальных данных стимулирует детальное рассмотрение возможности использования квадратичного эффекта Зеемана для описания внутримолекулярных взаимодействий, возникающих под действием внешнего магнитного поля.

Расчет энергии Зеемана

В приближении S случая связи по Гунду оператор Зеемана может быть записан следующим образом [2]:

$$\kappa_{\text{mag}} = -\mu_B B [g_l J_{a_z} + (g_s - g_l) S_z],$$

где ось z направлена вдоль внешнего магнитного поля B , $g_s=1$ — орбитальный электронный g -фактор, $g_s \approx 2,0023$ — спиновый электронный g -фактор, $J_{sz}=L+S$ — общий орбитальный и спиновый угловой моменты молекулы, μ_B — магнетон Бора.

Известно, что оператор Зеемана имеет ненулевые не только диагональные ($\Delta J=0$), но и недиагональные ($\Delta J=\pm 1$) матричные элементы, т.е. магнитное поле вызывает взаимодействие между вращательными уровнями с различными J в $0_u^+ - 1_u^\pm$ комплексе $B^3\Sigma_u^-$ состояния. При этом, как следует из правил отбора по четности, 1_u^- компонента может взаимодействовать с 1_u^+ и 0_u^+ только за счет недиагональных членов ($\Delta J=\pm 1$). Таким образом, эта компонента дает возможность проанализировать роль только квадратичного эффекта Зеемана. Квадратичный по B вклад ΔE_M в магнитную энергию для 1_u^- состояния может быть записан следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta E_M(1_u^-, V_1 J) = & \langle 1_u^- (J) | \kappa_{\text{mag}} | 1_u^+ (J \pm 1) \rangle^2 / E(1_u^-, V_1, J) - \\ & - E(1_u^-, v_1, J \pm 1) + \langle 1_u^- (J) | \kappa_{\text{mag}} | 0_u^+ (J \pm 1) \rangle^2 / E(1_u^-, V_1, J) - \\ & - E(0_u^+, V_0, J \pm 1). \end{aligned} \quad (2)$$

Тогда в предположении о независимости электронной части оператора Зеемана от межъядерного расстояния выражение для общей магнитной энергии ровибронного уровня (V_1, J) имеет вид:

$$\begin{aligned} E_M(1_u^-, V_1, J) = & G_z M \mu_B B / J(J+1) + G_z^2 A(M, J) \mu_B^2 B^2 + \\ & + G_z^2 B(M, J) \mu_B^2 B^3, \end{aligned} \quad (3)$$

где первый член соответствует линейному эффекту Зеемана, G_z — электронная часть молекулярного g -фактора состояния $\Omega=1$, которая равна [2]:

$$G_z = [g_s \Omega + (g_s - g_l) (\Omega | S_z | \Omega)] / \Omega. \quad (4)$$

Второй член в (3) соответствует $1_u^- \sim 1_u^+$ ($\Delta J=\pm 1$) взаимодействию. Фактор $A(M, J)$ может быть получен из соответствующих значений матричных элементов направляющих косинусов α_{11}

$$\begin{aligned} A(M, J) = & \alpha_{11}^2(M, J; M, J+1) / E(1_u^-, V_1, J) - E(1_u^+, v_1, J+1) + \\ & + \alpha_{11}^2(M, J; M, J-1) / E(1_u^-, V_1, J) - E(1_u^+, V_1, J-1), \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\alpha_{11}^2(M, J; M, J+1) = J(J+2) f(J, M),$$

$$\alpha_{11}^2(M, J; M, J-1) = (J^2 - 1) h(J, M),$$

$$f(J, M) = \frac{1}{(J+1)^2} \left(\frac{(J+1)^2 - M^2}{4(J+1)^2 - 1} \right),$$

$$h(J, M) = \frac{1}{J^2} \left(\frac{J^2 - M^2}{4J^2 - 1} \right).$$

Мы не учитываем здесь взаимодействие между различными колебательными уровнями 1_u^- состояния, предполагая, что интегралы перекрывания для $\langle V^i | v^{j+1} \rangle \approx 0$ при $V^i \neq v$. Тогда, пренебрегая в выражениях для энергий центробежными поправками, получаем

$$A(M, J) \approx (1/2B_v) [\alpha_{11}^2(M, J; M, J-1) / J - \alpha_{11}^2(M, J; M, J+1) / (J+1)]. \quad (6)$$

Последний член в (3) описывает $I_{a^-} \sim 0_{a^+}$ ($\Delta J = \pm 1$) взаимодействие, индуцированное магнитным полем, а G_{\pm} — компонента электронного части g -фактора, вызванного гетерогенным ($\Delta\Omega = 1$) взаимодействием [2]

$$G_{\pm} = g_i \langle \Omega | J_{a_{\pm}} | \Omega^* \rangle + (g_s - g_i) \langle \Omega | S_{\pm} | \Omega^* \rangle. \quad (7)$$

Фактор $B(M, J)$ может быть выражен как

$$B(M, J) = \alpha_{10}^2(M, J; M, J+1) S_1 + \alpha_{10}^2(M, J; M, J-1) S_2, \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha_{10}^2(M, J; M, J+1) &= (J(J+1)/2) f(J, M), \\ \alpha_{10}^2(M, J; M, J-1) &= (J(J+1)/2) h(J, M), \\ S_1 &= \sum_{V_0} \frac{(V_1^J | V_0^{J+1})^2}{E(1_{a^-}, V_1, J) - E(0_{a^+}, V_0, J+1)}, \\ S_2 &= \sum_{V_0} \frac{(V_1^J | V_0^{J-1})^2}{E(1_{a^-}, V_1, J) - E(0_{a^+}, V_0, J-1)}. \end{aligned} \quad (9)$$

Таким образом, как видно из уравнений (3) — (9), проблема расчета энергий Зеемана $E_M(1_{a^-}, V_1, J)$ с учетом квадратичных членов, связанных со взаимодействием, индуцированным магнитным полем, сводится к минимальному числу варьируемых параметров, т. е. G_{\pm} и G_z .

Учет квадратичной зависимости энергии Зеемана от поля приводит к неэквидистантному расщеплению магнитных подуровней, что эквивалентно условию

$$W_{M, M+1} \neq W_{-M-1, M}, \quad (10)$$

которое является необходимым [5] для появления циркулярности в спектрах лазерной флуоресценции при линейно поляризованном возбуждении. Причем, как было показано в работе [5], существует определенная геометрия эксперимента, при которой изменение регистрируемого сигнала, связанное с влиянием квадратичных членов, максимально. Эта ситуация реализуется при угле между вектором линейно поляризованного возбуждающего света и вектором B напряженности внешнего магнитного поля, равном $\pi/4$. Такая геометрия чрезвычайно удобна с экспериментальной точки зрения, так как для того, чтобы перейти от измерений сигнала линейной поляризуемости, связанного с линейным эффектом Зеемана, требуется только повернуть вектор E на $\pi/4$ и удалить $\lambda/4$ — пластинку. Это позволит в одном эксперименте определить оба варьируемых параметра (G_{\pm} и G_z). Параметр G_z можно определить по линейному эффекту, когда необходимо учитывать только первый член (3), а параметр G_{\pm} — по квадратичному эффекту с учетом уже известного параметра G_z . Эта возможность и была показана при исследовании появления циркулярности в спектрах флуоресценции $B^2\Sigma_a^-(1_a^-) - X^2\Sigma_g^-(1_g^-)$ молекул $^{130}\text{Te}_2$.

Заключение

Важно подчеркнуть, что регистрация циркулярности дает возможность отделить эффект Зеемана от собственного магнетизма 1_{a^-} состояния. Таким образом, измерение магнитных свойств может исполь-

зоваться для исследования внутримолекулярных взаимодействий не только в диамагнитных состояниях, для которых это наиболее чувствительный тест на наличие слабых возмущений [6], но и в парамагнитных состояниях. В общем случае появление циркулярности свидетельствует о присутствии любого внешнего возмущения, приводящего к асимметричному расщеплению магнитных подуровней.

Н. Е. Кузьменко и А. В. Столяров выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (Грант № 93-03-18059) за финансовую поддержку данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Stolyarov A. V., Pazyuk E. A., Kuznetsova L. A., Nagya Ya. A., Ferber R. S. // *Chem. Rhys. Lett.* 1990. **166**. С. 290.
- [2] Pazyuk E. A., Stolyarov A. V., Tamanis M. Ya., Ferber R. S. // *J. Chem. Rhys.* 1993. **99**. С. 7873.
- [3] Verges J., Effantin C., Babaky O., d'Incan J., Prosser S. J., Barrow R. F. // *Physica Scripta*. 1982. **25**. С. 338.
- [4] Klincare I. P., Tamanis M. Ya., Stolyarov A. V., Auzinsh M. P., Ferber R. S. // *J. Chem. Phys.* 1993. **99**. С. 5748.
- [5] Auzinsh M. P., Ferber R. S. // *J. Chem. Phys.* 1993. **99**. С. 245.
- [6] Stolyarov A. V., Klincare I. P., Tamanis M. Ya., Ferber R. S. // *J. Chem. Phys.* 1993. **98**. С. 826.

Поступила в редакцию
01.12.93