

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

535.338.41

**ЗАПРЕЩЕННЫЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В МОЛЕКУЛАХ***М. Р. Алиев*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	557
2. Дипольный момент квазижесткой молекулы	558
3. Центробежные переходы	561
а) неполярные молекулы (561). б) Полярные молекулы (564).	
4. Ангармонические вращательные переходы в вырожденных колебательных состояниях	565
5. Ян-теллеровские вращательные переходы в вырожденных электронных состояниях	567
6. Заключение	570
Цитированная литература	571

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы благодаря интенсивному развитию микроволновой и инфракрасной спектроскопии и созданию новых методов, в частности метода двойных резонансов, стало возможным исследование слабых спектров молекул и прежде всего запрещенных вращательных и колебательно-вращательных переходов, интенсивность которых на несколько порядков меньше интенсивности разрешенных переходов. Так же как и в электронной спектроскопии атомов и молекул^{1, 2}, термин «запрещенные переходы» не имеет абсолютного смысла. В данном случае имеются в виду переходы, запрещенные в адиабатическом приближении, в котором пренебрегают взаимодействием между электронным, колебательным и вращательным движением молекулы, а для описания колебательно-вращательного движения молекулы используют модель гармонического осциллятора и жесткого волчка³⁻⁷. Результаты исследования запрещенных переходов представляют интерес как с общезначимой точки зрения (выяснение границы применимости адиабатической модели, получение информации о строении молекулы и т. д.), так и с практической точки зрения (идентификация спектров межзвездной среды и планетных атмосфер, выяснение механизма образования и распада молекул и др.).

В настоящей статье рассмотрены три различных механизма появления запрещенных дипольных вращательных переходов молекул — центробежное искажение, ангармонизм и электронно-колебательное взаимодействие (эффект Яна — Теллера). Соответствующие переходы в дальнейшем будем называть центробежными, ангармоническими и ян-теллеровскими соответственно. Центробежные переходы могут иметь место в произвольном

электронно-колебательном (вибронном) состоянии всех полярных молекул и определенного класса неполярных молекул (гл. 3). Ангармонические и ян-теллеровские переходы появляются только в некоторых вырожденных вибронных состояниях (гл. 5). Так как основное вибронное состояние подавляющего большинства молекул является невырожденным, центробежные переходы в основном состоянии являются единственно возможными и их экспериментальному изучению посвящено большинство работ. Ангармонические переходы обнаружены только для метана, а ян-теллеровские переходы еще не обнаружены.

Для того чтобы изложение материала было замкнутым и последовательным, мы посвятим гл. 2 вычислению дипольного момента молекул с учетом ангармонизма и колебательно-вращательного взаимодействия: формулы для сил центробежных и ангармонических переходов (гл. 3, 4) могут быть легко получены из общих формул гл. 2. Аналогичное введение для ян-теллеровских переходов будет дано в гл. 5.

2. ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ КВАЗИЖЕСТКОЙ МОЛЕКУЛЫ

Сила перехода между электронно-колебательно-вращательными (ровибронными) состояниями i и f равна квадрату матричного элемента дипольного момента μ_A , отнесенного к неподвижной (лабораторной) декартовой системе координат $A = X, Y, Z^{1-7}$:

$$S(i-f) = \sum_A \langle i | \mu_A | f \rangle^2. \quad (1)$$

Если состояния i и f вырождены, то следует проводить в (1) суммирование по вырожденным компонентам i и f . μ_A может быть выражен через компоненты μ_α дипольного момента, отнесенного к осям $\alpha = x, y, z$ декартовой системы координат, жестко связанной с молекулой, по формуле

$$\mu_A = \sum_\alpha \lambda_{A\alpha} \mu_\alpha, \quad (2)$$

где $\lambda_{A\alpha}$ — направляющие косинусы неподвижных осей $A = X, Y, Z$ относительно подвижных осей $\alpha = x, y, z$. Матричные элементы в (1) должны быть вычислены в базисе точных ровибронных собственных функций ψ_i и ψ_f полного ровибронного гамильтониана молекулы, которые, однако, неизвестны. Для определения приближенных функций можно воспользоваться методом возмущений. Кроме того, здесь (и в гл. 3 и 4) мы будем предполагать, что колебательно-вращательное движение не взаимодействует с электронным движением и функции ψ_i и ψ_f в (1) относятся только к колебательно-вращательным состояниям и являются собственными функциями колебательно-вращательного гамильтониана^{4, 8}.

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha\beta} (J_\alpha - \pi_\alpha) B_{\alpha\beta} (J_\beta - \pi_\beta) + \frac{1}{2} \sum_k \omega_k (p_k^2 + q_k^2) + V_a, \quad (3)$$

где J_α и π_α — компоненты полного и колебательного угловых моментов (безразмерные), $2B_{\alpha\beta}$ — обратный тензор инерции, зависящий от безразмерных нормальных координат q_k ; p_k — импульсы, сопряженные к q_k , ω_k — частоты колебаний, V_a — ангармоническая часть потенциальной энергии. С целью применения метода возмущений необходимо выделить невозмущенную часть \mathcal{H}_0 из \mathcal{H} . Наиболее естественно выбрать в качестве \mathcal{H}_0 сумму гамильтонианов жесткого волчка и гармонических осцилляторов, который получается из (1), если пренебречь зависимостью $B_{\alpha\beta}$ от q_k

и положить $V_\alpha = 0$ и $\mu_\alpha = 0$. Тогда

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k (p_k^2 + q_k^2) + \sum_\alpha B_\alpha J_\alpha^2, \quad (4)$$

где B_α — вращательные постоянные жесткой молекулы. Собственные функции ψ_0 оператора \mathcal{H}_0 представляют собой произведение собственных функций ψ_R жесткого волчка на собственные функции ψ_V гармонических осцилляторов

$$\psi_0 = \psi_R \psi_V = \psi_R \psi_{V_1} \psi_{V_2} \dots \psi_{V_n}. \quad (5)$$

В базисе ψ_0 матричные элементы дипольного момента равны

$$\langle VR | \mu_A | V' R' \rangle = \sum_\alpha \langle V | \mu_\alpha | V' \rangle \langle R | \lambda_{A\alpha} | R' \rangle, \quad (6)$$

и если μ_α не зависит от q_k , то

$$\langle V | \mu_\alpha | V' \rangle = \mu_\alpha^e \delta_{VV'}, \quad (7)$$

а так как для неполярных молекул $\mu_\alpha^e = 0$, вращательный спектр таких молекул запрещен. Для полярных молекул типа симметричного волчка ($\mu_z^e \neq 0$, $\mu_x^e = \mu_y^e = 0$) в этом приближении разрешены только переходы с $\Delta J = 0$, ± 1 , $\Delta K = 0$ (K — квантовое число проекции полного углового момента на ось симметрии). Таким образом, в приближении гармонического осциллятора и жесткого волчка неполярные молекулы не имеют вращательного спектра, а вращательные спектры полярных молекул подчиняются ограниченному правилу отбора $\Delta K = 0$ ³⁻⁷. Теперь покажем, что если исходить не из (5), а из полного гамильтониана (3), то это правило качественно изменяется.

Для удобства разложим \mathcal{H} в ряд по степеням q_k и обозначим отдельные члены ряда через \mathcal{H}_{nm} ⁹, где n — степень полинома по q_k и p_k , а m — степень полинома по J_α . Тогда в первом приближении (по Нильсену¹⁰) получаем

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{20} + \mathcal{H}_{02} + \mathcal{H}_{12} + \mathcal{H}_{30} + \mathcal{H}_{21}, \quad (8)$$

где выражение $\mathcal{H}_{20} + \mathcal{H}_{02}$ дано в (5), а остальные члены равны

$$\mathcal{H}_{12} = \sum_{\alpha\beta} B_k^{\alpha\beta} q_k J_\alpha J_\beta, \quad B_k^{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial B_{\alpha\beta}}{\partial q_k} \right)_e, \quad (9)$$

$$\mathcal{H}_{30} = \frac{1}{6} \sum_{ijk} K_{ijk} q_i q_j q_k, \quad K_{ijk} = \left(\frac{\partial^3 V_\alpha}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_e, \quad (10)$$

$$\mathcal{H}_{21} = -2 \sum_{jk} \sqrt{\frac{\omega_j}{\omega_k}} q_k p_j \sum_\alpha B_\alpha \zeta_{kj}^\alpha J_\alpha, \quad (11)$$

где ζ_{kj}^α — постоянные кориолисова взаимодействия. Разложение μ_α можно записать в виде

$$\mu_\alpha = \mu_{00}^\alpha + \mu_{10}^\alpha + \mu_{20}^\alpha + \dots, \quad (12)$$

где

$$\begin{aligned} \mu_{00}^\alpha &= \mu_\alpha^l, & \mu_{10}^\alpha &= \sum_k \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_k} \right)_e q_k, \\ \mu_{20}^\alpha &= \frac{1}{2} \sum_{jk} \left(\frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial q_j \partial q_k} \right)_e q_j q_k. \end{aligned} \quad (13)$$

Переходы, разрешаемые за счет \mathcal{H}_{12} (с μ_{10} и μ_{00}), называем центробежными, так как \mathcal{H}_{12} описывает искажение молекулы при вращении, а переходы, разрешаемые за счет \mathcal{H}_{30} (с μ_{10} и μ_{20}), называем ангармоническими. В первом приближении \mathcal{H}_{21} не приводит к нарушению правил отбора для чисто вращательных переходов.

Для вычисления μ_A по модели (8) можно воспользоваться методом контактных преобразований^{9, 10}, суть которого состоит в следующем. Унитарным преобразованием $\exp(iS)$ оператор \mathcal{H} приводится к виду

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}} &= \exp(iS) \mathcal{H} \exp(-iS) = \\ &= \mathcal{H} + i[S, \mathcal{H}] - \frac{1}{2}[S, [S, \mathcal{H}]] + \dots \quad ([S, \mathcal{H}] = S\mathcal{H} - \mathcal{H}S), \end{aligned} \quad (14)$$

диагональному в базисе ψ_0 . Тогда вычисление $\langle i | \mu_A | l \rangle$ в базисе ψ сводится к вычислению матричных элементов от оператора

$$\tilde{\mu}_A = \exp(iS) \mu_A \exp(-iS) = \mu_A + i[S, \mu_A] - \frac{1}{2}[S, [S, \mu_A]] + \dots \quad (15)$$

в базисе ψ_0 . В рассматриваемом случае следует преобразовать \mathcal{H} (и μ_A) дважды. Первое преобразование с генератором⁹

$$S = S_{30} + S_{12} + S_{21} \quad (16)$$

диагонализует $\mathcal{H}_{30} + \mathcal{H}_{12} + \mathcal{H}_{21}$ по колебательным квантовым числам, если

$$S_{30} = -\frac{1}{6} \sum_{ijk} K_{ijk} \Omega_{ijk}^{-1} [2\omega_i \omega_j \omega_k p_i p_j p_k + 3\omega_k (\omega_i^2 + \omega_j^2 - \omega_k^2) q_i p_k q_j], \quad (17)$$

$$S_{21} = \frac{1}{2} \left[\sum_{ij} R_j^i (\omega_i + \omega_j)^{-1} (q_i q_j - p_i p_j) + \sum_{ij}^* R_j^i (\omega_i - \omega_j) (q_i q_j + p_i p_j) \right], \quad (18)$$

$$S_{12} = - \sum_k \sum_{\alpha\beta} \frac{B_k^{\alpha\beta}}{\omega_k} p_k J_\alpha J_\beta, \quad (19)$$

где

$$\begin{aligned} \Omega_{ijk} &= (\omega_i + \omega_j + \omega_k) (-\omega_i + \omega_j + \omega_k) (\omega_i - \omega_j + \omega_k) (\omega_i + \omega_j + \omega_k), \\ R_j^i &= -(\omega_j/\omega_i) R_j^i = -2 \sqrt{\frac{\omega_j}{\omega_i}} \sum_{\alpha} B_{\alpha}^i J_{\alpha}^i. \end{aligned}$$

Подстановка (8) — (11) и (17) — (19) в (14) дает эффективный гамильтониан $\tilde{\mathcal{H}}$. Нам в дальнейшем понадобится только часть $\tilde{\mathcal{H}}$, равная *)

$$\mathcal{H}_R = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} J_\alpha J_\beta J_\gamma J_\delta, \quad (20)$$

где

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -2 \sum_k \frac{B_k^{\alpha\beta} B_k^{\gamma\delta}}{\omega_k} \quad (21)$$

называются постоянными кватричного центробежного искажения молекул. \mathcal{H}_R не перестановочен с \mathcal{H}_{02} . Однако вторым преобразованием он может быть приведен к виду $\tilde{\mathcal{H}}_R = \exp(iS_R) \mathcal{H}_R \exp(-iS_R)$, перестановочному с \mathcal{H}_{02} ¹¹. Явный вид S_R дается в разделе 3.

*) Отметим, что формула (20) может быть получена также объединением \mathcal{H}_{12} с \mathcal{H}_{20} (сдвиг координаты). Однако из-за некоммутативности \mathcal{H}_{12} с \mathcal{H}_{02} этот способ не применим в более высоких приближениях.

В результате двух преобразований для μ_A получаем

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_A = \sum_{\alpha} \lambda_{A\alpha} \mu_{\alpha}^e + i \sum_{\alpha} ([S_{12}, \mu_{10}^{\alpha}] \lambda_{A\alpha} + [S_R, \lambda_{A\alpha}] \mu_{\alpha}^e) + \\ + \sum_{\alpha} \lambda_{A\alpha} (\mu_{20}^{\alpha} + i [S_{30}, \mu_{10}^{\alpha}]) + \dots \quad (22) \end{aligned}$$

Первый член в (22) отвечает чисто вращательному спектру жесткой полярной молекулы⁵⁻⁷, второй член — запрещенным переходам (с $\Delta K \leq 4$), разрешаемым за счет центробежного искажения (см. гл. 3), а третий — запрещенным переходам (с $\Delta K \leq 1$), разрешаемым за счет механического ($[S_{30}, \mu_{10}^{\alpha}]$) и электрооптического ангармонизма (см. гл. 4). Если включить следующие члены в ряд (8), то в разложении (22) возникнут новые члены, отвечающие переходам с $\Delta K > 4$. Таким образом, при учете колебательно-вращательного взаимодействия и ангармонизма вращательные спектры молекул качественно изменяются — появляются запрещенный спектр неполярной молекулы и новые переходы в спектрах полярных молекул.

3. ЦЕНТРОБЕЖНЫЕ ПЕРЕХОДЫ¹²⁻¹⁷

В настоящем разделе мы остановимся на условиях возникновения вращательных переходов за счет центробежной части $\tilde{\mu}_A$ в (22). Для удобства рассмотрим полярные ($\mu_x^e \neq 0$) молекулы типа симметричного волчка ($B_x = B_y \neq B_z$) и неполярные ($\mu_x^e = 0$) молекулы типа симметричного и сферического ($B_x = B_y = B_z$) волчка отдельно. Так как в молекулах типа асимметричного волчка ($B_x \neq B_y \neq B_z$) переходы с $\Delta K > 0$ разрешены уже в нулевом приближении, мы их здесь не будем рассматривать, хотя общие формулы для полярных симметричных волчков применимы и к асимметричным волчкам*).

а) Неполярные молекулы

В рассматриваемом случае $\mu_{\alpha}^e = 0$ и второй член из (22) имеет вид

$$\mu_A^{\text{цен}} = i \sum_{\alpha} [S_{12}, \mu_{10}^{\alpha}] \lambda_{A\alpha}, \quad (23)$$

а с учетом (13) и (18)

$$\mu_A^{\text{цен}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Theta_{\alpha}^{\beta\gamma} (\lambda_{A\alpha} J_{\beta} J_{\gamma} + J_{\gamma} J_{\beta} \lambda_{A\alpha}), \quad (24)$$

где совокупность величин

$$\Theta_{\alpha}^{\beta\gamma} = \Theta_{\alpha}^{\gamma\beta} = \sum_k \frac{B_k^{\beta\gamma}}{\omega_k} \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial q_k} \quad (25)$$

получила название центробежного дипольного момента. Следовательно, для того, чтобы неполярная молекула имела вращательный спектр, по крайней мере одна из компонент тензора $\Theta_{\alpha}^{\beta\gamma}$ должна отличаться от нуля, а для этого молекула должна иметь по крайней мере одну нормальную координату, по которой отличны от нуля производные дипольного момента и тензора инерции. Показано^{12, 14}, что это условие выполняется только для молекул, принадлежащих к точечным группам симметрии D_n , D_{2d} ,

*) Центробежные переходы в запрещенных спектрах комбинационного рассеяния тетраэдрических молекул рассмотрены Варланом¹⁸.

D_{3h} , C_{3h} , T_d , T и S_4 . Силы переходов могут быть получены с учетом свойств симметрии тензора $\Theta_\alpha^{\beta\gamma}$ в (24), после подстановки (24) в (1) и вычисления матричных элементов $\lambda_{A\alpha}$ и J_α в базисе волновых функций жесткого симметричного волчка⁵⁻⁷.

Наиболее полные экспериментальные исследования запрещенных переходов, подтверждающие центробежный механизм, выполнены в последние годы для тетраэдрических гидридов. Поэтому мы остановимся на этом классе молекул подробнее. В нулевом приближении вращательные волновые функции основного вибронного состояния могут быть классифицированы по неприводимым представлениям $D^{(J)}$ группы трехмерных вращений, причем уровень с заданным значением J $2J + 1$ кратко вырожден по квантовому числу K . При учете центробежного искажения¹⁹⁻²¹ порядок группы симметрии гамильтониана понижается и вырождение по K частично снимается. Тогда вращательную энергию тетраэдрической молекулы в основном состоянии можно записать в виде²¹

$$E = BJ(J+1) - D_J J^2(J+1)^2 + H_J J^3(J+1)^3 + \\ + [D_t + H_{4t}J(J+1)]f(J, k) + H_{6t}g(J, k), \quad (26)$$

где B — вращательная постоянная, D_J и H_J — постоянные кватричного и секстичного скалярного центробежного искажения, не вызывающего расщепление уровней, а D_t , H_{4t} и H_{6t} — постоянные кватричного (D) и секстичного (H) тензорного центробежного искажения, вызывающего расщепление уровней¹⁹⁻²¹; D_J и D_t зависят только от гармонических силовых постоянных, а H_J и H_{4t} , H_{6t} еще и от кубических коэффициентов ангармоничности. Формулы, связывающие D и H с молекулярными параметрами, приведены в работе⁹. Расщепление уровня с данным значением J , обусловленное тензорными членами в (7), получило название «тетраэдрического» расщепления. Функции $f(J, k)$ и $g(J, k)$ протабулированы в²¹. Вращательный спектр состоит из ветвей R ($J \rightarrow J+1$) и Q ($J \rightarrow J$), причем частоты линий R -ветви определяются величиной B , а частоты Q -ветви — величиной D_t ($D_t \gg H_{4t}$, H_{6t}): для гидридов R -ветвь попадает в длинноволновую инфракрасную область, а Q -ветвь — в микроволновую и радиочастотную области спектра. Силы линий Q -ветви могут быть найдены только численно, а интегральная сила J -мультиплета R -ветви ($J \rightarrow J+1$) определяется выражением^{12, 13, 16}

$$S(J \rightarrow J+1) = \frac{2}{35} (\Theta_z^{xy})^2 J(J+1)(2J-1)(2J+1)(2J+3)(2J+5). \quad (27)$$

Впервые R -ветвь с неразрешенной тетраэдрической структурой молекулы CH_4 ($9 \leq J \leq 16$) обнаружена в области $100-180 \text{ см}^{-1}$ в работе²² с использованием интерферометра Майкельсона и многоходовой кюветы с длиной оптического пути 139 м , при давлениях $0,75-1,6 \text{ атм}$ и при комнатной температуре. В дальнейшем выполнены подробные исследования R -ветви и определены вращательные константы и дипольные моменты для молекул SiH_4 ²³ и GeH_4 ²⁴. Однако первое подтверждение существования центробежного дипольного момента было найдено раньше в работе Озье²⁵ при исследовании орто-пара переходов в CH_4 методом пересечения уровней²⁶.

Подробный расчет частот, интенсивностей и эффекта Штарка для линий Q -ветви CH_4 выполнен Дорни и Уотсоном¹⁶ и Фоксом¹³. Результаты этих расчетов стимулировали уникальные эксперименты, выполненные Ока с сотрудниками^{27, 28} и Озье с сотрудниками²⁹. В работах^{27, 28} методом инфракраснорadiочастотного двойного резонанса с использованием He — Ne-лазера идентифицированы линии переходов между тетра-

эдрическими компонентами вращательных уровней основного колебательного состояния метана. Озье и др.²¹ наблюдали 4 линии поглощения Q-ветви с коэффициентом поглощения $\sim 5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ с использованием штарковского спектрометра и системы регистрации с накоплением. Результаты этих измерений приведены в таблице.

Измеренные центробежные переходы в основном вибронном состоянии и молекулярные константы тетраэдрических молекул

Молекула	Переходы	Область частот	Коэффициент поглощения	Молекулярные константы *)	Литература
CH ₄	Орто-пара, J=2	10—30 кГц в поле 2000 гс	—	$\mu_D = (5,38 \pm 0,10) \cdot 10^{-6} \text{ дебай}$	25
	Q-ветвь, J=2—18	7—20 ГГц	$(2-6) \times 10^{-11} \text{ см}^{-1}$	$D_t = 132943,41 \pm 0,71 \text{ гц},$ $H_{4t} = -(16,9839 \pm 0,0076) \text{ гц},$ $H_{6t} = 11,0342 \pm 0,0086 \text{ гц}$	29
	Q-ветвь, J=7	0,4—1,3 ГГц	—	$D_t = 132,93 \text{ кГц},$ $H_{4t} = -16,6 \text{ гц},$ $H_{6t} = 10,2 \text{ гц}$	28
	R-ветвь, J → J+1 = 7 → 8—16 → 17	80—200 см ⁻¹	$\leq 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	$B_0 = 5,245 \text{ см}^{-1},$ $D_J = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	22, 30
SiH ₄	Q-ветвь, J=5 и 9	Вблизи 0,1 и 1 ГГц	$10^{-12} - 10^{-17} \text{ см}^{-1}$	$D_t = 74861 + 15 \text{ гц},$ $H_{4t} = -7,14 \pm 0,3 \text{ гц},$ $H_{6t} = 6,57 \pm 1,1 \text{ гц}$	23б
	R-ветвь, J → J+1 = 10 → 11—22 → 23	60—135 см ⁻¹	$\leq 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	$B_0 = 2,8574 + 0,0027 \text{ см}^{-1},$ $D_J = (3,48 + 0,54) \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1},$ $\mu_D = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ дебай}$	23
GeH ₄	R-ветвь, J → J+1 = 9 → 10—23 → 24	50—130 см ⁻¹	$\leq 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	$B_0 = 2,696 + 0,003 \text{ см}^{-1},$ $D_J = (3,3 + 0,6) \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1},$ $\mu_D = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ дебай}$	24

*) $\mu_D = \theta_{xy}^z / \sqrt{20}$.

Из класса неполярных молекул типа симметричного волчка, имеющих дипольный центробежный спектр, наиболее распространенными являются молекулы симметрии D_{3h} (BF₃, C₃H₆ и т. д.). Силы линий для переходов K → K + 3 R-ветви (J → J + 1) таких молекул определяются выражением^{12, 15}

$$S(J \rightarrow J + 1, K \rightarrow K + 3) = (1/4) (\Theta_x^{xx})^2 (J + K + 1)(J + K + 2)(J + K + 3)(J + K + 4) \times (J - K)(J - K - 1)(J + 1)^{-1}, \quad (28)$$

а для переходов J → J, K → K + 3 (Q-ветвь)

$$S(J \rightarrow J, K \rightarrow K + 3) = (1/4) (\Theta_x^{xx})^2 (J - K)(J - K - 1)(J - K - 2)(J + K + 1) \times (J + K + 2)(J + K + 3)(2J + 1)[J(J + 1)]^{-1}. \quad (29)$$

Силы линий для остальных классов молекул протабулированы в ¹⁵. Из этих формул видно, что силы запрещенных переходов зависят от J^5 , тогда как силы разрешенных перпендикулярных переходов ² с $\Delta K = \pm 1$ зависят от J^1 . Поэтому при высоких J интенсивности запрещенных переходов для квазиполярных молекул с $\mu \sim 0,01$ дебай сравнимы с интенсивностью разрешенных переходов ¹⁷.

Запрещенные переходы в неполярных молекулах типа симметричного волчка до сих пор не обнаружены. Однако оценки указывают ^{12, 15} на потенциальную возможность наблюдения этих переходов существующими методами, позволяющими регистрировать линии с пиковым коэффициентом поглощения $\alpha_m \sim 6 \cdot 10^{-13}$ см⁻¹ в микроволновом ³¹ и $\alpha_m \sim 10^{-9}$ см⁻¹ в субмиллиметровом ³² диапазонах.

Как показал Уотсон ³³, эффект Штарка первого порядка отсутствует для всех неполярных молекул, за исключением E -состояний тетраэдрических молекул. Наличие квазивырождений типа l - и K -удвоенный также не способствует возникновению эффекта Штарка первого порядка. Кроме того, поскольку эффект Штарка второго порядка уменьшается ⁵⁻⁷ с ростом J , квадратичная зависимость центробежного дипольного момента от J не может дать ощутимого штарк-эффекта, необходимого для реализации стандартного метода штарковской модуляции. Поэтому для измерения запрещенных спектров неполярных молекул (особенно симметричных волчков) требуются новые методы и, прежде всего, методы двойных резонансов.

б) Полярные молекулы

Для полярных молекул типа симметричного волчка $\mu_z^e \neq 0$ и центробежный дипольный момент определяется по формуле ¹⁷

$$\mu_A^{\text{пчн}} = i \sum_{\alpha} ([S_{12}, \mu_{10}^{\alpha}] \lambda_{A\alpha} + [S_R, \lambda_{A\alpha}] \mu_{\alpha}^e), \quad (30)$$

которую также можно записать в виде (24) с новыми параметрами

$$\tilde{\Theta}_{\alpha}^{\beta\gamma} = \Theta_{\alpha}^{\beta\gamma} + \Theta_{\alpha}^{\beta\gamma}(R), \quad (31)$$

где $\Theta_{\alpha}^{\beta\gamma}$ дается формулой (25), а для определения $\Theta_{\alpha}^{\beta\gamma}(R)$, возникающей за счет второго члена в (30), требуется знание оператора вращательного преобразования S_R , диагонализующего вращательный гамильтониан \mathcal{H}_R из (20) ¹¹. Из свойств симметрии параметров Θ следует, что из класса полярных симметричных волчков отличные от нуля $\tilde{\Theta}_{\alpha}^{\beta\gamma}$ имеются только для молекул симметрии C_n и C_{nv} с $n = 3$ и 4 , причем для молекул симметрии C_3 и C_{3v} отличны от нуля оба члена в (31), а для молекул симметрии C_4 и C_{4v} первый член в (31) равен нулю ¹⁷. Для молекул симметрии C_{3v} недиагональная часть вращательного гамильтониана равна ¹¹

$$\mathcal{H}'_R(C_{3v}) = \frac{\tau_{xxxx}}{4} ([J_x^2 - J_y^2], [J_x, J_z]_+ - [[J_x, J_y]_+, [J_y, J_z]_+]), \quad (32)$$

где $[A, B]_+ = AB + BA$, а оператор S_R , диагонализующий $\mathcal{H}'_R(C_{3v})$, имеет вид ¹¹

$$S_R = \frac{\tau_{xxxx}}{4(B_x - B_z)} \left([J_x^2, J_y]_+ - \frac{2}{3} J_y^3 - \frac{1}{3} J_y \right). \quad (33)$$

Отметим, что диагональные элементы $\mathcal{H}'_R(C_{3v})$ равны нулю, а недиагональные элементы с $\Delta K = \pm 3$ во втором приближении расщепляют вращательные уровни с $|K| = 3$ невырожденных колебательных состояний ⁹.

Для молекул симметрии C_{4v} часть вращательного гамильтониана, дающая вклад в $\mu_A^{\text{пен}}$, имеет вид ¹⁷

$$\mathcal{H}'_R(C_{4v}) = \frac{\tau_{xyxy}^{B_2}}{4} [J_x, J_y]_+^2 - \frac{\tau_{xxyy}^{B_1}}{4} (J_x^2 - J_y^2)^2. \quad (34)$$

Отличные от нуля матричные элементы оператора S_R в данном случае определяются по формуле

$$\langle K | S_R | K \pm 4 \rangle = \frac{i \langle K | H' | K \pm 4 \rangle}{E_{K \pm 4} - E_K}. \quad (35)$$

Тогда, используя формулы (30), (33), (35) и (1), для сил переходов получим ¹⁷

$$S(J \rightarrow J', K \rightarrow K') = [\tilde{\Theta}(G)]^2 F(J \rightarrow J', K \rightarrow K'), \quad (36)$$

где

$$\tilde{\Theta}(C_{3v}) = \Theta_x^{xx} \frac{\tau_{xx}^{B_1}}{2(B_x - B_z)} + \frac{\mu_z^e \tau_{xxxz}}{2(B_x - B_z)}, \quad (37)$$

$$\tilde{\Theta}(C_{4v}) = \frac{\mu_z^e (\tau_{xxyy}^{B_1} + \tau_{xyxy}^{B_2})}{4(B_z - B_x)}. \quad (38)$$

а выражения $F(J \rightarrow J', K \rightarrow K')$ протабулированы в работе ¹⁷.

Таким образом, основное отличие центробежных переходов в полярных молекулах от центробежных переходов в неполярных молекулах заключается в том, что переходы с $\Delta K > 0$ ($\Delta K = \pm 3$ для C_{3v} и $\Delta K = \pm 4$ для C_{4v}) в полярных молекулах разрешены не только за счет перемешивания вращательных волновых функций основного и возбужденных колебательных состояний, обусловленного первым членом в (30) (как в случае неполярных молекул), но и за счет перемешивания вращательных волновых функций одного и того же колебательного состояния.

Центробежные переходы с $\Delta K = \pm 3$ обнаружены во вращательных спектрах молекул NH_3^{34} , PH_3^{35} и AsH_3^{36} . Переходы с $\Delta K = \pm 3$ идентифицированы также в инфракрасных колебательно-вращательных спектрах молекул CH_3D^{37} , PH_3^{38} и AsH_3^{39} . В результате найден полный набор колебательно-вращательных констант этих молекул, включая и такие константы (A_0 , D_K , H_K и др.), значения которых не могут быть определены по частотам разрешенных переходов. Следует отметить, что найденные в этих работах значения секстичных центробежных постоянных могут быть использованы при решении ангармонической задачи ^{9, 40}.

4. АНГАРМОНИЧЕСКИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ВЫРОЖДЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Рассмотренный выше центробежный механизм обуславливает снятие запрета с вращательных переходов не только в основном, но и в возбужденных колебательных состояниях. Однако в некоторых возбужденных вырожденных колебательных состояниях снятие запрета может быть связано с третьим членом в формуле (22) (ангармонизмом потенциальной энергии и нелинейностью дипольного момента) ^{41, 42}, причем для невысоких вращательных состояний интенсивность таких переходов на 2—6 порядков выше интенсивности центробежных переходов. В области максимума вращательной полосы интенсивности центробежных и ангармонических переходов могут быть сравнимы. Поскольку правила отбора для этих двух видов переходов совершенно различны, то их идентификация не вызывает затруднений. В настоящем разделе мы кратко рассмотрим

результаты исследования ангармонических переходов, обусловленных третьим членом в (22), который после вычисления коммутатора $[S_{30}, \mu_{10}^\alpha]$ имеет вид

$$\mu_A^{\text{анг}} = \sum_{\alpha} \lambda_{A\alpha} \sum_{jk} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial q_j \partial q_k} q_j q_k - \sum_i \frac{K_{ijk} \omega_i}{\Omega_{ijk}} \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial q_i} \left[\omega_j \omega_k p_j p_k + \frac{1}{2} (\omega_j^2 + \omega_k^2 - \omega_i^2) q_j q_k \right] \right\}. \quad (39)$$

Для простоты удобно распределить молекулы, имеющие ангармонические переходы, на 3 категории⁴¹: 1) молекулы, имеющие поворотную ось симметрии C_n , 2) молекулы, имеющие зеркальную ось симметрии S_n , и 3) тетраэдрические молекулы. В молекулах с центром симметрии и в линейных молекулах ангармонизм, так же как и центробежное искажение, не приводит к снятию запрета. Условия симметрии для матричных элементов дипольного момента показывают, что молекула из первой группы может иметь спектр только в дважды вырожденном состоянии типа симметрии $E_{(n-1)/2}$, если ось симметрии C_n имеет нечетную кратность (n нечетное), причем разрешаемые переходы поляризованы вдоль осей x и y , перпендикулярных оси C_n , и удовлетворяют правилам отбора $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta K = \pm 1$ и $\mp l \leftrightarrow \pm l$, где l — квантовое число колебательного момента количества движения. Следовательно, ангармонический спектр имеет такую же структуру, как и «перпендикулярная» колебательно-вращательная полоса. Колебательный множитель матричного элемента дипольного момента для таких переходов в состоянии с $|l| = 1$ после учета соотношений симметрии между параметрами и подстановки матричных элементов q_j и p_j в формулу (39) может быть записан в виде⁴¹

$$\mu_t = \frac{\partial^2 \mu_x}{\partial q_x^2} - \sum_{t'} \frac{K_{t'xt'x}}{\omega_{t'}} \frac{\partial \mu_x}{\partial q_{t'x}}, \quad (39a)$$

где t, t' — номера вырожденных колебаний. Вращательный фактор сил линий идентичен с фактором Хенли — Лондона³. Надежная оценка величин μ_t в (39a) затруднена из-за отсутствия данных по параметрам $\partial^2 \mu / \partial q^2$ и коэффициентам ангармоничности $K_{tt't'}$, а оценки для простых молекул типа этана, аллена, BCl_3 и т. д. в двухатомном приближении дают $\mu_3 \sim \sim 10^{-2} - 10^{-4}$ дебай. Следовательно, если отвлечься от фактора Больцмана, коэффициенты поглощения ангармонических переходов на 4—8 порядков меньше, чем для обычных вращательных спектров полярных молекул с дипольным моментом ~ 1 дебай.

В молекулах с поворотной осью симметрии S_n с нечетным n ангармонические вращательные переходы, поляризованные перпендикулярно оси S_n , разрешены также в состояниях типа $E_{(n-1)/2}$, структура спектра точно такая же, как и для молекул с осью C_n , и дипольный момент определяется формулой (39a). Однако в молекулах с осью S_n с $n = 4s$ в состояниях типа E_s возможны еще переходы, параллельные оси S_n (z -переходы), удовлетворяющие правилам отбора $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta K = 0, -l \leftrightarrow +l$. Эти переходы образуют две серии Q -ветвей с частотами $\pm 4B_z \zeta_i K (\zeta_i$ — постоянная кориолисова взаимодействия) и соответствующие R - и P -ветви⁴¹. Формула (39) после деления на 2 и замены x и t' на z и s (s — номера колебаний типа B_2) соответственно применима и к параллельным переходам.

Для молекул типа сферического волчка (точечные группы T_d и T) ангармонические вращательные переходы разрешены только в колебательных состояниях типа симметрии $F(T)$ или F_1 и $F_2(T_d)$. Колебатель-

ный фактор матричного элемента дипольного момента равен

$$\mu_i = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_{i_x} \partial q_{i_y}} - \sum_{i'} \frac{K_{i_x i_y i'_z}}{\omega_{i'}} \frac{\partial \mu_z}{\partial q_{i'_z}} \right). \quad (40)$$

Дипольный момент состояния ν_3 молекулы CH_4 измерен неоднократно методами лазерной спектроскопии и равен $\mu_3 = 0,0204$ *дебай* ⁴³⁻⁴⁵. Следует отметить, что для более тяжелых молекул (CF_4 , CCl_4 , SiF_4 и т. д.) дипольный момент должен быть порядка $\sim 10^{-2} - 10^{-4}$ *дебай* ⁴⁶ и наблюдение вращательных спектров таких молекул в возбужденных состояниях вследствие их относительно высокой населенности возможно имеющимися методами микроволновой спектроскопии ^{25, 29, 31, 32}. Пиковые коэффициенты поглощения линий таких молекул, а также молекул типа BCl_3 в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах составляют $10^{-6} - 10^{-10}$ см^{-1} , а предельная чувствительность оптико-акустического метода регистрации, достигнутая Крупновым и др. ³², составляет 10^{-9} см^{-1} . В сантиметровом диапазоне, где достигнута предельная чувствительность 10^{-13} см^{-1} ³¹, коэффициенты поглощения линий рассматриваемых молекул составляют $10^{-10} - 10^{-14}$ см^{-1} , а в длинноволновой инфракрасной области спектра ($30 - 100$ см^{-1}) коэффициенты поглощения линий достигают величины $10^{-3} - 10^{-6}$ см^{-1} . Для квазиполярных молекул CH_3CD_3 и $\text{C}_3\text{H}_2\text{D}_2$, дипольные моменты которых равны 0,01078 и 0,0031 (т. е. близки к дипольным моментам неполярных молекул), уже обнаружены микроволновые вращательные переходы ⁴⁷. Измерен также вращательный спектр молекулы CH_3D ($\mu_z^e = 5,68 \cdot 10^{-3}$ *дебай*) в области $40 - 120$ см^{-1} ⁴⁸.

В возбужденных вырожденных колебательных состояниях выше первого могут проявляться также своеобразные микроволновые колебательно-вращательные спектры. Например, дважды возбужденное состояние дважды вырожденного колебания молекулы с C_{3v} -симметрией расщеплено за счет ангармонизма на компоненты с $l = 0$ и 2. Переходы между вращательными уровнями состояний с $l = 0$ и 2 образуют полосу перпендикулярного типа ⁴⁹, положение центра которой зависит от константы ангармонизма $4x_{ll}$ для гидридов ($x_{ll} \sim 10 - 100$ см^{-1}), эта полоса может встречаться в длинноволновой инфракрасной, а для тяжелых молекул ($x_{ll} \sim 1 - 10$ см^{-1}) в микроволновой области спектра.

Таким образом, за счет ангармонизма потенциальной энергии и нелинейности дипольного момента неполярные молекулы в некоторых вырожденных колебательных состояниях имеют вращательный спектр. Наличие такого спектра определяется из условия симметрии, согласно которому для появления спектра в состоянии типа симметрии Γ симметричное произведение $[\Gamma^2]$ должно содержать тип симметрии Γ (μ_α) одной из компонент дипольного момента. Так как интенсивность ангармонических переходов зависит от кубических коэффициентов ангармоничности и вторых производных дипольного момента, экспериментальные данные по интенсивности ангармонических спектров наряду с интенсивностью колебательных обертонов могут быть использованы для определения функций дипольного момента и потенциальной энергии молекул.

5. ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ВЫРОЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Молекулы в вырожденных электронных состояниях наряду с центробежными и ангармоническими спектрами могут иметь еще вращательный спектр, возникающий за счет ян-теллеровской связи ⁵⁰ между электронным и колебательным движением. Впервые на такую возможность указали

Чайлд и Лонге-Хиггинс⁵¹ на примере молекул симметрии D_{3h} . Недавно Берсукер, Огурцов и Шапарев⁵² рассмотрели туннельно-вращательный спектр тетраэдрических молекул в случае статического эффекта Яна — Теллера. В связи с тем, что такие спектры еще экспериментально не обнаружены, представляет интерес рассмотреть механизм возникновения и оценить возможность наблюдения этих спектров.

Как показали Ян и Теллер⁵⁰, орбитально вырожденное электронное состояние нелинейной молекулы неустойчиво относительно некоторых неполносимметричных смещений ядер. Поэтому конфигурация ядер с наивысшей симметрией не является равновесной конфигурацией, отвечающей минимуму потенциальной энергии. Вибронные состояния могут расщепиться, и поверхность потенциальной энергии может иметь несколько минимумов. Однако это не означает, что симметрия вибронного гамильтониана понижается. Гамильтониан в любом случае инвариантен относительно группы перестановок-инверсий Лонге-Хиггинса⁵³, как в случае жестких молекул. Эффект Яна — Теллера приводит к тому, что симметрия геометрической конфигурации и, следовательно, распределения электронной плотности понижается по отношению к максимально возможной геометрической симметрии, которая не может быть выше симметрии перестановок-инверсий⁵³, так как точечные геометрические группы всегда являются подгруппами соответствующих групп перестановок-инверсий. Возникновение дипольного момента и вращательного спектра в вырожденном электронном состоянии «неполярной молекулы» связано именно с понижением симметрии распределения электронной плотности относительно симметрии неполярной геометрической конфигурации вследствие эффекта Яна — Теллера.

Правила отбора по симметрии для ян-теллеровских переходов аналогичны правилам отбора для ангармонических (но не центробежных) переходов, приведенных в разделе 3. В частности, для тетраэдрических молекул, рассмотрением которых мы здесь ограничимся, ян-теллеровские переходы могут возникать только в трижды вырожденных электронных состояниях типа F_1 и F_2 , так как только $[F_1^2]$ и $[F_2^2]$ содержат тип симметрии F_2 дипольного момента.

Рассмотрим наиболее важный класс молекул AB_4 симметрии T_d в электронном состоянии типа F_1 или F_2 и запишем вибронный гамильтониан в виде⁵⁴⁻⁵⁹

$$\mathcal{H} = V \sum_{\alpha} q_{\alpha} T_{\alpha} + \frac{\omega}{2} \sum_{\alpha} (p_{\alpha}^2 + q_{\alpha}^2), \quad (41)$$

где для простоты учтено только одно колебание типа F_2 с координатами q_{α} ($\alpha = x, y, z$), а V — параметр вибронной связи. Операторы T_{α} в (41) действуют на электронные волновые функции ψ_x, ψ_y, ψ_z , причем

$$\langle x' | T_x | y \rangle = \langle y' | T_z | x \rangle = \langle x | T_y | z \rangle = \langle z | T_y | x \rangle = \langle y | T_x | z \rangle = \langle z | T_x | y \rangle = 1, \quad (42)$$

а остальные матричные элементы операторов T_{α} равны нулю. Так как операторы T_{α} неперестановочны, невозможно привести линейный член в (41) к диагональному виду при всех q_{α} . Поэтому рассмотрим два предельных случая: 1) $V \ll \omega$ (слабая связь) и 2) $V \gg \omega$ (сильная связь).

а) В случае слабой связи можно рассмотреть линейный член в (41) как возмущение и осуществить над \mathcal{H} контактное преобразование вида (14) с генератором

$$S = -\frac{V}{\omega} \sum_{\alpha} p_{\alpha} T_{\alpha}, \quad (43)$$

которое исключает из \mathcal{H} линейный член и переводит его вклад на второй порядок:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H} + \frac{i}{2} [S, \mathcal{H}] = \mathcal{H}_0 - \frac{V^2}{\omega} - \frac{i}{2} \frac{V^2}{\omega} \{ [T_x, T_y] (p_x q_y - q_x p_y) + \\ &+ [T_x, T_z] (p_x q_z - q_x p_z) + [T_y, T_z] (p_y q_z - q_y p_z) \} = \\ &= \mathcal{H}_0 - \frac{V^2}{\omega} + \frac{V^2}{2\omega} (\Pi \Lambda), \end{aligned} \quad (44)$$

где $\Pi = [\mathbf{q}\mathbf{p}]$ — колебательный угловой момент, а $-i\Lambda = [\mathbf{T}\mathbf{T}]$. \mathcal{H} , так же как и \mathcal{H} , имеет сферическую симметрию. Для дипольного момента по формуле (15) с учетом (43) получаем

$$\mu_\alpha = -\frac{V}{\omega} \frac{\partial \mu}{\partial q_\alpha} T_\alpha. \quad (45)$$

Для реальных молекул типичная величина $\partial \mu / \partial q \sim 0,1$ дебай, и если $(V/\omega) \sim 0,1$, то ян-теллеровский и ангармонический (гл. 4) (а при высоких J и центробежный; раздел 3) дипольные моменты могут иметь одинаковый порядок величины, а так как правила отбора по квантовым числам для ян-теллеровских переходов такие же, как и для ангармонических, идентификация переходов может представлять определенную трудность.

б) В случае сильной связи молекула может стабилизироваться в одной из четырех эквивалентных конфигураций⁵⁴. Тогда поверхность потенциальной энергии представляет собой кубическую гиперповерхность, эквипотенциалы которой определяются постоянными значениями $q_x^2 + q_y^2 + q_z^2$ и $q_x q_y q_z$, а положения минимумов — из условий $|q_x| = |q_y| = |q_z|$ и $q_x q_y q_z = -\Delta^3$, где $\Delta = 2V/3\omega$ ⁵⁴⁻⁵⁶. В каждом из этих минимумов геометрическая конфигурация (и распределение электронной плотности) молекулы имеет симметрию C_{3v} , т. е. одна из связей А — В длиннее (или короче) остальных трех эквивалентных связей. Если барьеры между минимумами значительно выше энергии колебаний (статический эффект Яна — Теллера), то молекула совершает малые колебания вблизи равновесия в одном из минимумов и имеет постоянный дипольный момент, зависящий от распределения электронной плотности молекулы в минимуме. Из-за наличия четырех минимумов вибронные функции оказываются четырехкратно вырожденными. Однако это вырождение случайное и снимается при учете недиагональных элементов квадратичного члена и членов более высокого порядка в (41)⁵⁶. В результате четырехкратно вырожденный уровень расщепляется на трехкратный и невырожденный уровни типа $F_2 + A_1$ в случае триплета F_2 и $F_1 + A_2$ в случае F_1 . В случае слабого перекрытия волновых функций ψ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) разных минимумов величина расщепления дается формулой⁵⁸

$$\Delta(A - F) = \frac{16}{9} E_{JT} \exp\left(-\frac{4E_{JT}}{3\omega}\right), \quad (46)$$

где $E_{JT} = 2V^2/3\omega$. Волновые функции А- и F-уровней являются линейными комбинациями ψ_i ⁵⁵:

$$\left. \begin{aligned} \psi_A &= \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4), \\ \psi_E &= \frac{1}{2} (\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4), \\ \psi_\eta &= \frac{1}{2} (\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + \psi_4), \\ \psi_\zeta &= \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - \psi_4), \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

где не учтены множители, обусловленные неортогональностью ψ_i , которые при малом перекрытии ψ_i близки к единице. Тогда отличные от нуля матричные элементы дипольного момента равны ⁵⁶

$$\langle \xi | \mu_{\zeta} | \eta \rangle = \langle \xi | \mu_{\eta} | \zeta \rangle = \langle \eta | \mu_{\xi} | \zeta \rangle = (\langle \psi_1 | \mu_{\zeta} | \psi_1 \rangle - \langle \psi_1 | \mu_{\zeta} | \psi_2 \rangle), \quad (48)$$

где $\langle \psi_1 | \mu_{\zeta} | \psi_1 \rangle$ — постоянный дипольный момент молекулы в одном из минимумов, а второй член при больших V близок к нулю. К сожалению, невозможно дать надежную оценку дипольного момента в данном случае. Однако, если разность длин связей неэквивалентных связей составляет $\sim 0,1 \text{ \AA}$, то дипольный момент может быть $\sim 0,1$ *дебая*, т. е. на 1—2 порядка больше ангармонического дипольного момента. По-видимому, такая ситуация имеет место в основном вибронном состоянии иона CH_4^+ ⁶⁰.

Недавно Клемперер с сотрудниками ⁶¹ провели эксперимент по фокусировке молекул CF_4 , CCl_4 , SiF_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , и TiF_4 , TiCl_4 , VF_4 , VCl_4 в квадрупольном электростатическом поле с целью выявления полярных свойств этих молекул. Вторая группа молекул (TiF_4 и др.) интересна с точки зрения эффекта Яна — Теллера, так как согласно результатам квантовохимических расчетов основное вибронное состояние этих молекул может относиться к типу 2F_2 , в котором молекулы могут иметь ян-теллеровский дипольный момент. Показано ⁶¹, что все исследованные молекулы имеют малый дипольный момент (меньше 0,01 *дебая*) и по изотопическому эффекту ^{61b} выяснена ангармоническая природа полярности молекул первой группы (CF_4 и др.). Однако природа полярности второй группы молекул не выяснена.

Резюмируя настоящую главу следует подчеркнуть, что ян-теллеровский дипольный момент в вырожденном электронном состоянии может быть такого же порядка (и больше), что и ангармонический дипольный момент. К сожалению, однако, основное электронное состояние подавляющего большинства неполярных молекул невырожденное. Поэтому для наблюдения ян-теллеровских спектров в возбужденных вырожденных состояниях особую актуальность приобретают методы двойного оптически-микроволнового резонанса ^{62, 63}.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный краткий обзор показывает важность исследования слабых вращательных переходов. Результаты исследования запрещенных вращательных спектров дают уникальную информацию о строении и электрооптических свойствах молекул. В частности, по частотам переходов симметричных волчков определяются значения вращательных постоянных A (C), D_k и др., которые невозможно определить по разрешенным переходам. По интенсивности переходов можно определить относительные знаки электрооптических параметров ⁶⁴.

Результаты лабораторных исследований радиационных (а также столкновительных) переходов позволяют выяснить механизм образования и релаксации возбужденных молекул в межзвездной среде ⁶⁵⁻⁶⁷. В частности, показано, что в установлении равновесия между вращательными уровнями межзвездного аммиака запрещенные радиационные переходы, несмотря на большие времена жизни, могут конкурировать со столкновительными. Кроме того, вопрос о том, какие вращательные уровни могут быть метастабильными или строго стабильными, может быть решен только после установления строгих правил отбора. Например, уровни с $J = K$ аммиака метастабильны относительно дипольных переходов с $\Delta K = 0$, однако после учета центробежных и столкновительных переходов становится ясно, что все уровни, кроме уровней с $J, K = 0, 0$ и $1, 1$ имеют

конечное, хотя и длительное время жизни, равное 40 годам для радиационного перехода $3,3 \rightarrow 2,0$, 200 годам для $2,2 \rightarrow 1,1$ и т. д. ⁶⁵⁻⁶⁷. Обсуждается ⁶⁸ также возможность наблюдения центробежных переходов метана в спектрах атмосфер Юпитера, Сатурна, Урана, Нептуна и Титана (спутник Сатурна), в которых метан является одной из основных компонент.

В теоретическом отношении лучше всего понят центробежный механизм для основного вибронного состояния (гл. 3) и ангармонический механизм для изолированных колебательных состояний (гл. 4). Роль случайных резонансов типа Ферми и Кориолиса в этих спектрах не выяснена. Как показано в гл. 5, ян-теллеровские переходы допускают приближенный теоретический анализ только в пределах слабой и сильной вибронной связи, хотя интуитивно ясно, что в промежуточных случаях величина дипольного момента тоже должна быть промежуточной, однако еще нет надежных оценок дипольного момента.

Автор благодарен Дж. К. Г. Уотсону (Англия) за важные корреспонденции по проблеме и В. Б. Белянину за полезные советы по первому варианту рукописи.

Институт спектроскопии АН СССР,
Академгородок (Московская обл.)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, М., «Мир», 1969.
2. R. H. Garstang, Atomic and Molecular Processes, Ed. D. R. Bates, N. Y., Academic Press, 1962.
3. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М., ИЛ, 1949.
4. Е. Вильсон, Д. Дешюс, П. Кросс, Теория колебательных спектров молекул, М., ИЛ, 1960.
5. Ч. Таунс, А. Шавлов, Радиоспектроскопия, М., ИЛ, 1959.
6. J. B. Wollarb, Rotational Spectra and Molecular Structure, N. Y., Academic Press, 1967.
7. W. Gordy, R. L. Cook, Microwave Molecular Spectra, N. Y., J. Wiley and Sons, 1970.
8. W. K. G. Watson, Mol. Phys. 15, 479 (1968).
9. M. R. Aliev, J. K. G. Watson, J. Mol. Spectr. (в печати).
10. Н. Н. Nielsen, Rev. Mod. Phys. 23, 90 (1951).
11. М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Опт. и спектр. 24, 388 (1968).
12. J. K. G. Watson, J. Mol. Spectr. 40, 536 (1971).
13. К. Фох, Phys. Rev. Lett. 27, 233 (1971); Phys. Rev. 6, 907 (1972).
14. М. Р. Алиев, Письма ЖЭТФ 14, 600 (1971).
15. М. Р. Алиев, В. М. Михайлов, Опт. и спектр. 35, 251 (1973).
16. A. J. Dorney, J. K. G. Watson, J. Mol. Spectr. 42, 135 (1972).
17. M. R. Aliev, V. M. Mikhaïlov, ibid. 49, 18 (1974).
18. Э. М. Вэрлан, Опт. спектр. 35, 1074 (1973).
19. К. Т. Нехт, J. Mol. Spectr. 5, 355 (1960).
20. J. Herranz, ibid. 6, 343 (1961).
21. S. M. Kirschner, J. K. G. Watson, ibid. 47, 347 (1973).
22. A. Rosenberg, I. Ozier, A. K. Kudian, J. Chem. Phys. 57, 568 (1972).
23. а) A. Rosenberg, I. Ozier, Chem. Phys. Lett. 19, 400 (1973); Can. J. Phys. 52, 575 (1974).
б) W. A. Kreiner, T. Oka, ibid. 53, 2000 (1975).
24. A. Rosenberg, I. Ozier, J. Chem. Phys. 58, 5168 (1973); Can. J. Phys. 51, 1882 (1973).
25. I. Ozier, Phys. Rev. Lett. 27, 1329 (1971).
26. I. Ozier, P. Yi, A. Khoshla, N. E. Ramsey, ibid. 24, 642 (1970).
27. R. F. Curl, T. Oka, D. S. Smith, J. Mol. Spectr. 46, 518 (1973).
28. R. F. Curl, ibid. 48, 165.
29. C. W. Holt, M. C. L. Gerry, I. Ozier, Phys. Rev. Lett. 31, 1033 (1973); Can. J. Phys. 53, 1791 (1975).

30. A. Rosenberg, I. Ozier, *J. Mol. Spectr.* **56**, 124 (1975).
31. H. Uehara, Y. Ijuuin, *Chem. Phys. Lett.* **28**, 597 (1974).
32. С. П. Белов, А. В. Буренин, Л. И. Герштейн, В. В. Королихин, А. Ф. Крупнов, *Опт. и спектр.* **35**, 295 (1973).
А. В. Буренин, Канд. диссертация (Горький, НИРФИ, 1975).
33. J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectr.* **50**, 281 (1974).
34. F. Y. Chu, T. Oka, in: 28th Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, Columbus, Ohio, 1973. Abstracts of Papers.
35. F. Y. Chu, T. Oka, *J. Mol. Spectr.* **48**, 612 (1973).
36. F. Y. Chu, T. Oka, *J. Chem. Phys.* **60**, 4612 (1974).
37. W. B. Olson, *J. Mol. Spectr.* **43**, 190 (1972).
38. A. G. Maki, L. Sams, W. B. Olson, *J. Chem. Phys.* **58**, 4502 (1973).
39. W. B. Olson, A. G. Maki, R. L. Sams, *J. Mol. Spectr.* **55**, 252 (1975).
40. M. R. Aliev, *ibid.* **52**, 171 (1974).
41. I. M. Mills, J. K. G. Watson, W. L. Smith, *Mol. Phys.* **16**, 329 (1969).
42. M. Mizushima, P. Venkateswarlu, *J. Chem. Phys.* **21**, 705 (1953).
43. K. Uehara, K. Sakurai, K. Shimoda, *J. Phys. Soc. Japan* **26**, 1018 (1969).
44. A. C. Luntz, R. G. Brewer, *J. Chem. Phys.* **54**, 3641 (1971).
45. A. C. Luntz, *Chem. Phys. Lett.* **11**, 186 (1971).
46. М. Р. Алиев, *Письма ЖЭТФ* **22**, 165 (1975).
47. E. Hirota, G. Matsumura, *J. Chem. Phys.* **55**, 981 (1971); **59**, 3038 (1973).
48. I. Ozier, W. Ho, G. Birnbaum, *ibid.* **51**, 4873 (1969).
49. G. Tarrago, *J. Mol. Spectr.* **34**, 23 (1970).
50. H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A161*, 220 (1937).
H. A. Jahn, *Proc. Roy. Soc. A164*, 117 (1938) (имеется перевод в книге Р. Нокса и А. Голд «Симметрия в твердом теле», М., «Наука», 1970).
51. M. S. Child, H. C. Longuet-Higgins, *Phys. Trans. Roy. Soc.* **254**, 259 (1961).
52. И. Б. Берсукер, И. Я. Огурцов, Ю. В. Шапарев, *Опт. и спектр.* **36**, 315 (1974).
53. H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **6**, 445 (1963).
54. W. Moffitt, W. Thorson, *Phys. Rev.* **108**, 1251 (1958).
55. И. Б. Берсукер, *ЖЭТФ* **43**, 1315 (1962); **44**, 1239 (1963).
56. S. F. Ham, *Phys. Rev. A138*, 1727 (1965); **166**, 307 (1968); in: *Electron Paramagnetic Resonance*, Ed. S. Geschwing, N. Y., Plenum Press. 1972.
57. R. Englman, *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals*, N. Y., J. Wiley and Sons, 1972.
58. B. R. Judd, *Can. J. Phys.* **52**, 999 (1974).
59. B. R. Judd, E. E. Vogel, *Phys. Rev. B11*, 2427 (1975).
60. J. W. Rabalais, T. Bergmark, L. O. Werme, L. Karlsson, K. Siegbahn, *Phys. Scripta* **3**, 13 (1971).
61. а) A. A. Muentzer, T. R. Dyke, W. E. Falconer, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **63**, 1232 (1975).
б) A. A. Muentzer, T. R. Dyke, *ibid.*, p. 1224.
62. T. Tanaka, R. W. Field, D. O. Harris, *ibid.* **61**, 3401 (1974).
63. R. Solarz, D. H. Levy, K. Abe, R. F. Curl, *ibid.* **60**, 1158.
64. В. М. Михайлов, М. Р. Алиев, *Опт. и спектр.* **36**, 606 (1974).
65. T. Oka, F. O. Shimizu, T. Shimizu, J. K. G. Watson, *Astrophys. J.* **165**, L15 (1971).
66. T. Oka, *Mem. Soc. Roy. Sci. Liège, ser. 6*, **3**, 37 (1972).
67. T. Oka, *Adv. Atom. and Mol. Phys.* **9**, 127 (1973).
68. K. Fox, in: *Exploration of the Planetary System*, Ed. Woszczyk and Iwaniszewska, Intern. Astron. Union, 1974, p. 359; *Icarus* **24**, 454 (1975).