УДК 537.228.5

# ЭФФЕКТ ШТАРКА ДЛЯ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛ В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ

*А. В. Гапонов, Ю. Н. Демков, Н. Г. Протопопова и В. М. Файн*

Линейная молекула с постоянным дипольным моментом в сильном электрическом поле ведет себя подобно двумерному изотропному осциллятору. За счет ангармоничности возникает расщепление вырожденных уровней энергии осциллятора, которое рассчитано в первом приближении теории возмущений. Показана связь этого расщепления с прецессией эллиптической орбиты сферического маятника, рассмотренной ранее А. Н. Крыловым. Установлена корреляционная диаграмма для термов при слабых и при сильных полях. Произведено сравнение полученных формул с численными расчетами других авторов.

Рассмотрим линейную молекулу, обладающую дипольным моментом $\mu$ и моментом инерции $I$ в электрическом поле $\mathcal{E}$. Если пренебречь поляризуемостью молекулы в поле, то ее можно рассматривать как жесткий ротатор, и уравнение для определения вращательных уровней энергии $E$ в сферических координатах $\theta$, $\varphi$ имеет вид

$$\left[-\frac{h^2}{2I}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)-\mathcal{E}\mu\cos\theta\right]\psi=E\psi.$$

Введем безразмерные параметры $\lambda=\frac{2I\mathcal{E}\mu}{h^2}$, $\varepsilon=\frac{2EI}{h^2}$ и учтем явную зависимость $\psi$ от $\varphi$ ($e^{im\varphi}$), поскольку проекция $m_z=-ih\left(\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$ является интегралом движения с собственными значениями $mh$: $m=0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ . Получаем

$$\left(-\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d}{d\theta}+\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\lambda\cos\theta\right)\psi(\theta)=\varepsilon\psi(\theta). \qquad (1)$$

При $\lambda=0$ мы получаем свободный ротатор и уровни энергии $\varepsilon=l(l+1)$ $l=0, 1, \ldots, 2l+1$-кратно вырождены по квантовому числу $m=0, \pm 1, \ldots, \pm l$. При малых $\lambda$ мы имеем обычный квадратичный эффект Штарка и происходит расщепление по различным значениям $|m|$, пропорциональное $\lambda^2$. Уровни, соответствующие $+m$ и $-m$, остаются вырожденными при любых $\lambda$. Соответствующий расчет по теории возмущений произведен, например, в работе [1] (см. также [2]). Получается

$$\varepsilon=l(l+1)+\lambda^2\frac{l(l+1)-3m^2}{2l(l+1)(2l-1)(2l+3)}. \qquad (2)$$

В работе [3] путем учета высших приближений теории возмущений произведен точный расчет низших уровней системы ($l=0$, 1, 2) вплоть до $\lambda=8$.

Предположение о малости $\lambda$ справедливо лишь для слабых полей. Так, например, для молекулы CsF $\lambda=1$ уже при $\mathcal{E}=1200$ в/см [3]. Поэтому естественно попытаться рассмотреть другой предельный случай — сильных полей, где $\lambda \gg 1$; сформулировать соответствующую теорию возмущений и разложить уровни энергии системы по обратным степеням $\lambda$, считая $\lambda^{-1}$ малым.

В сильном поле движение молекулы будет представлять собой колебания около положения равновесия с двумя степенями свободы и с частотой $\omega_0 = \sqrt{\frac{\mu\mathcal{E}}{I}}$. Таким образом, система может приближенно рассматриваться как двумерный изотропный осциллятор с уровнями энергии $E = -\mu\mathcal{E} + \hbar\omega_0 n$, $n = 1, 2, \ldots$, причем, как известно, уровни энергии $n$-кратно вырождены благодаря тому, что двумерный изотропный осциллятор обладает, помимо осевой, еще так называемой скрытой симметрией [4], которая связана с тем, что при замене координат импульсами и импульсов координатами оператор энергии осциллятора остается инвариантным.

Таким образом, мы должны разбить наш оператор энергии на невозмущенную часть — оператор энергии осциллятора — и возмущение, которое учитывает ангармоничность системы и вызывает расщепление вырожденных уровней (сохраняя вырождение по $\pm m$).

Из классических соображений очевидно, что ангармоничность нашей системы можно считать малой, если только $\theta$ — угол отклонения от положения равновесия — мал. Однако для того чтобы выделить возмущение, нельзя непосредственно разложить оператор энергии в ряд по малым $\theta$, поскольку при этом в возмущении появятся неэрмитовские члены типа $\theta \frac{\partial}{\partial\theta}$. Это связано с тем, что условие ортогональности и нормировки собственных функций имеет вид

$$\int_0^\pi \psi_m \psi_n \sin\theta d\theta = \delta_{mn},$$

и прежде чем производить разложение нужно избавиться от весового множителя $\sin\theta$, поэтому произведем замену

$$\psi = (\sin\theta)^{-1/2}\chi.$$

Функции $\chi$ удовлетворяют обычному соотношению ортогональности. Уравнение (1) принимает вид

$$\left(-\frac{d^2}{d\theta^2} + \frac{m^2 - 1/4}{\sin^2\theta} - \frac{1}{4} - \lambda\cos\theta\right)\chi = \varepsilon\chi.$$

Теперь уже можно разложить оператор по степеням малого угла $\theta$ и выделить возмущение, получаем

$$\left[-\frac{d^2}{d\theta^2} + \frac{m^2 - 1/4}{\theta^2} + \frac{1}{2}\lambda\theta^2 + \frac{1}{3}(m^2 - 1) - \frac{1}{24}\lambda\theta^4\right]\chi = (\varepsilon + \lambda)\chi.$$

Наконец, произведем замену переменной $\theta = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^{1/4}\rho$. Тогда

$$\left[\frac{1}{2}\left(-\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{m^2 - 1/4}{\rho^2} + \rho^2\right) + \frac{1}{\sqrt{2\lambda}}\left(\frac{1}{3}m^2 - \frac{1}{3} - \frac{1}{12}\rho^4\right)\right]\chi = \frac{\varepsilon + \lambda}{\sqrt{2\lambda}}\chi,$$

и, таким образом, мы сформулировали задачу в обычных терминах теории возмущений, причем малым параметром является $(2\lambda)^{-1/2}$. Нетрудно выделить также и последующие члены, пропорциональные $\lambda^{-1}$, $\lambda^{-3/2}$ и т. д.

Легко показать, что нормированные невозмущенные волновые функции изотропного осциллятора в полярных координатах, удовлетворяющие уравнению

$$\frac{1}{2}\left(-\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{m^2 - 1/4}{\rho^2} + \rho^2\right)\chi^0 = n\chi^0, \quad n = 1, 2, \ldots,$$

могут быть представлены в виде

$$\chi^0 = \frac{1}{m!}\sqrt{\frac{2\,(m+k)\,!}{k\,!}}\,\rho^{m+1/2}e^{-\rho^2/2}F\,(-k,\ m+1,\ \rho^2), \tag{3}$$

$$n = m + 2k + 1,\quad k = 0,\ 1,\ \ldots,\ m \geqslant 0. \tag{4}$$

Из формулы (4) следует, что уровень энергии осциллятора с квантовым числом $n$ содержит состояния с $m = \pm(n-1),\ \pm(n-3),\ \ldots$ $\ldots,\ \begin{cases} \pm 1, & n\text{-четное}, \\ 0, & n\text{-нечетное}. \end{cases}$ Этого результата достаточно для того, чтобы установить соответствие между термами в предельных случаях — слабого и сильного поля. Действительно, согласно теореме Неймана—Вигнера, термы с одинаковой симметрией (одинаковым $m$) не могут пересекаться. Между тем если фиксировать $m$, то уровни системы как при малых, так и при больших $\lambda$ становятся невырожденными, а это позволяет установить соответствие между термами (первого — с первым, второго — со вторым и т. д.). Получаем, что состояние $(l,\ m)$ свободного ротатора переходит в состояние $(n = 2l - |m| + 1,\ m)$ изотропного осциллятора. Схема соответствия термов (корреляционная диаграмма) приведена на рис. 1; из нее видно, что, начиная с $l = 2$ и $n = 4$, термы с различными $|m|$ неизбежно пересекаются. Поскольку возмущение диагонально по квантовому числу $m$, то при вычислении сдвига уровней осциллятора не нужно решать векового уравнения, а достаточно вычислить диагональный матричный элемент. Именно поэтому расчет выгодно производить в полярных, а не в декартовых координатах; в последнем случае невозмущенные волновые функции можно написать сразу, но зато оператор возмущения недиагонален, и нужно решать вековое уравнение.

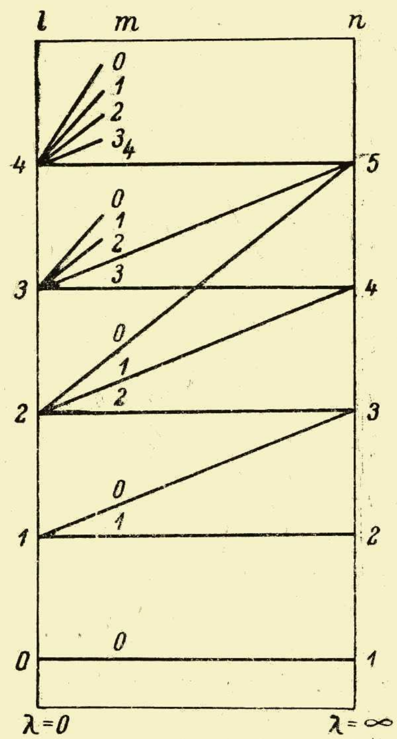


Рис. 1.

При вычислении матричного элемента $\rho^4$, а также при определении нормировки в формуле (3) можно воспользоваться, например, формулами ($f$, 6), ($f$, 7) в «Приложении» к книге [5]. Получаем

$$\left\langle n,\ m \left| \frac{1}{3}m^2 - \frac{1}{3} - \frac{1}{12}\rho^4 \right| n,\ m \right\rangle = -\frac{1}{8}n^2 + \frac{3}{8}(m^2-1)\,.$$

Таким образом, мы получили первые три члена в разложении $\varepsilon$ по обратным степеням $\lambda$

$$\varepsilon = \frac{2I}{h^2}E = -\lambda + \sqrt{2\lambda}\,n - \frac{1}{8}n^2 + \frac{3}{8}(m^2-1) + O\left(\lambda^{-1/2}\right). \tag{5}$$

Расщепление уровней энергии осциллятора оказывается в пределе, не зависящем от поля, тогда как расстояние между невозмущенными уровнями возрастает пропорционально корню из $\mathcal{E}$. Первый член в разложении (5) дает просто энергию ориентированной точно по полю молекулы. Четвёртый член в разложении, пропорциональный $\lambda^{-1/2}$, получится, если учесть во втором приближении теории возмущений член, пропорциональный $\theta^4$, и в первом приближении — третий член разложения функции $\frac{1}{\sin^2\theta}$ и четвертый член разложения $\cos\theta$.

На рис. 2 изображены первые семь термов. Штриховые кривые — расчет по теории возмущений: в интервале $0 < \lambda < 8$ — второе приближение для случая слабого поля [формула (2)]; в интервале $8 < \lambda < 20$ — первое приближение для сильного поля [формула (5)]. Сплошные кривые: в интервале $0 < \lambda < 8$ — точный расчет [3], а в интервале $8 < \lambda < 20$ точный расчет экстраполирован в предположении, что вся разность между точным значением термов и формулой (5) обусловлена следующим членом разложения, пропорциональным $(2\lambda)^{-1/2}$. Видно, что кривые плавно сопрягаются при $\lambda = 8$, так что это предположение, по-видимому, обоснованно. Для первого, второго и пятого термов точный расчет и формула (5) дают при $\lambda = 8$ результаты, совпадающие в масштабе чертежа. Более детальное сравнение точного расчета и формулы (5) при $\lambda = 8$ для шести термов дано в таблице. Видно, что для низших состояний согласие довольно хорошее, несмотря на то что параметр $(2\lambda)^{-1/2}$ в данном случае равен 0.25, т. е. отнюдь не мал.

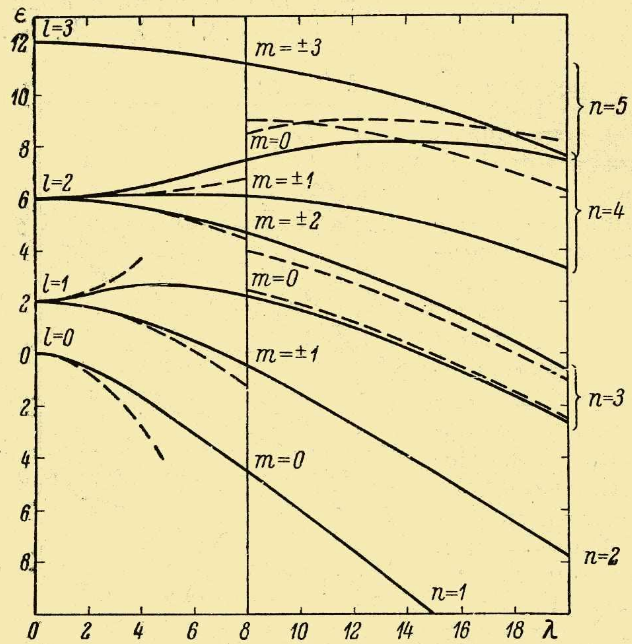


Рис. 2.

| $l$, $\|m\|$, $n$ | 0, 0, 1 | 1, 1, 2 | 1, 0, 3 | 2, 2, 3 | 2, 1, 4 | 2, 0, 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Точный расчет [3] | —4.52 | —0.46 | 2.26 | 4.61 | 5.99 | 7.44 |
| Формула (5) . . . . | —4.50 | —0.50 | 2.50 | 4.00 | 6.00 | 8.50 |

Условие применимости теории возмущений состоит в том, чтобы расщепление уровней было заметно меньше, чем расстояние между невозмущенными уровнями. Это приводит к неравенству

$$\frac{3}{8} n^2 \ll 2\sqrt{2\lambda}.$$

Отсюда видно, и это согласуется с таблицей и графиком, что при $\lambda = 8$ формула (5) может дать удовлетворительное согласие с точным расчетом лишь при $n = 1$, 2, 3 и, возможно, при $n = 4$.

Легко установить правила отбора для двумерного изотропного осциллятора. Получаем $\Delta n = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1$, при этом излучение, направленное перпендикулярно полю, полностью поляризовано.

Разложение (5) по обратным степеням $\lambda^{1/2}$ эквивалентно разложению по степеням постоянной Планка $h$, поэтому предельный случай сильных полей соответствует переходу к классической механике. Проследим этот переход. Очевидно, что в классической механике наша система эквивалентна сферическому маятнику. Выберем масштаб времени и энергии так, чтобы параметры $I$ и $\mu\mathcal{E}$ обратились в единицу. Тогда интегралы $E$ и $M$ энергии и проекции момента количества движения на ось $z$ имеют вид

$$E - 1 = \frac{1}{2}(\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2\theta) - \cos\theta, \quad M = \dot{\varphi}\sin^2\theta.$$

Введем функцию действия

$$S = \int\limits_{\theta_1}^{\theta_2} \sqrt{2E - 4\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) - \frac{M^2}{\sin^2\theta}}\, d\theta,$$

где $\theta_1$, $\theta_2$ — корни подынтегрального выражения — крайние значения $\theta$, достигаемые при движении маятника. Согласно общей теории, изменение азимутального угла $\Phi$ и период $T$, соответствующие двойному периоду изменения $\theta$, равны

$$\Phi = -4\frac{\partial S}{\partial M}, \quad T = 4\frac{\partial S}{\partial E}. \tag{6}$$

Разложим теперь $S$ в ряд по степеням $E$ и $M$, считая их величинами одного порядка малости. В простейшем приближении (гармонический маятник)

$$S_0 = \int\limits_{\theta_1}^{\theta_2} \sqrt{2E - \theta^2 - \frac{M^2}{\theta^2}}\, d\theta = \int\limits_{\theta_1}^{\theta_2} \sqrt{R}\, d\theta = \frac{\pi}{2}(E - M).$$

В этом приближении $T = \Phi = 2\pi$, т. е. частота маятника не зависит от $E$ и $M$, а траектория — эллипс с центром в начале координат — замкнута и неподвижна. При этом переменная интегрирования $\theta_1 \leqslant \theta \leqslant \theta_2$ имеет порядок малости $\sqrt{E}$, а под корнем мы сохранили лишь члены порядка $E$.

Для того чтобы вычислить $S$ с точностью до $E^2$, надо разложить $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$ и $\frac{1}{\sin^2\theta}$ в ряд, сохранив по два члена.

Получаем

$$S \approx \int\limits_{\theta_1}^{\theta_2} \sqrt{R + \left(\frac{\theta^4}{12} - \frac{M^2}{3}\right)}\, d\theta.$$

В большей части области интегрирования второй член под корнем мал по сравнению с первым, поэтому можно написать

$$S_1 = S_0 + \frac{1}{24}\int\limits_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{\theta^4 d\theta}{\sqrt{R}} - \frac{M^2}{6}\int\limits_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{d\theta}{\sqrt{R}}.$$

Интегралы легко вычисляются по методу Зоммерфельда, путем преобразования их в интегралы по контуру вокруг разреза на комплексной плоскости $\theta$. Получаем

$$S_1 = \frac{\pi}{2}\left[(E - M) + \frac{1}{16}E^2 - \frac{3}{16}M^2\right]. \tag{7}$$

Из этой формулы, если использовать (6), получается, в частности, поправка к периоду сферического маятника

$$\Delta T = 2\pi \cdot \frac{1}{8} E$$

и угол поворота оси эллипса за период

$$\Delta\Phi = 2\pi \cdot \frac{3}{8} M.$$

Если считать, что длина нити сферического маятника — $L$, а полуоси эллипса — $A$ и $B$, то мы приходим к формуле

$$\Delta\Phi = \frac{3\pi AB}{4L^2}, \tag{8}$$

которая была выведена Крыловым в его «Лекциях о приближенных вычислениях» [6]. Там же приведены результаты опыта со сферическим маятником, которые прекрасно согласуются с формулой (8). Крылов решает задачу в декартовых координатах, при этом выкладки оказываются более громоздкими. Он рассматривает эту задачу как пример того, что малое возмущение, накапливаясь, может со временем привести к конечным эффектам. В этом случае надо быть осторожным при использовании теории возмущений (предостережение это выглядит особенно убедительно, если учесть, что в первом издании своей книги [7] Крылов ошибся и получил для $\Delta\Phi$ неверную формулу, дающую расхождение с его же экспериментом в три раза; в последующих изданиях эта ошибка исправлена).

Для того чтобы получить из формулы (7) уровни энергии квантовой системы, можно воспользоваться полуклассическим квантовым условием:

$$S_1 = \frac{\pi}{2}\left[(E - M) + \frac{1}{16}E^2 - \frac{3}{16}M^2\right] = \pi\left(k + \frac{1}{2}\right)h, \quad k = 0,\ 1,\ \ldots,$$

которое, строго говоря, справедливо лишь при больших $k$.

Учитывая, что $M = mh$, получаем

$$E = nh - \frac{1}{16}n^2h^2 + \frac{3}{16}m^2h^2.$$

Переходя к произвольным единицам, можно получить формулу, аналогичную (5). Таким образом, переход от полуклассического расчета к строгому квантовому сводится в этом приближении лишь к сдвигу уровней на $\frac{3h^2}{16}$ или (для $\varepsilon$) — на $^3/_8$.

Расщепление уровней энергии осциллятора приобретает, с этой точки зрения, простой наглядный смысл: частота, соответствующая этому расщеплению, есть частота прецессии эллипса — траектории сферического маятника, вызываемой ангармоничностью системы. Такое истолкование расщепления вырожденных уровней в точности аналогично установленной Зоммерфельдом связи между тонкой структурой уровней атома водорода и прецессией эллиптической орбиты электрона, вызываемой релятивистским изменением массы со скоростью.

**Литература**

[1] R. Kronig. Proc. Nat. Acad. Wash., *12*, 608, 1926.
[2] В. Горди, В. Смит, Р. Трамбаруло. Радиоспектроскопия, ГТИ, М., 1955; Ч. Таунс, Л. Шавлов. Радиоспектроскопия, М.—Л., М., 1959.
[3] H. K. Hughes. Phys. Rev., *72*, 614, 1949.
[4] J. M. Jauch, E. L. Hill. Phys. Rev., *57*, 641, 1940; Ю. Н. Демков. Вестн. ЛГУ, № 11, 127, 1953; ЖЭТФ, *26*, 757, 1954; *36*, 88, 1959; C. A. Baker. Phys. Rev., *103*, 1119, 1956; С. П. Аллилуев. ЖЭТФ, *33*, 200, 1957.
[5] Л. Ландау, Е. Лифшиц. Квантовая механика, ч. 1. ГТТИ, 1948.
[6] А. Н. Крылов. Лекции о приближенных вычислениях, стр. 271, ГТТИ, 1950.
[7] А. Н. Крылов. Лекции о приближенных вычислениях, стр. 296, изд. 1-е, СПб., 1911.

Поступило в Редакцию 2 сентября 1963 г.