

РЕЗОНАНС СТОЛКНОВИТЕЛЬНОГО УШИРЕНИЯ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ SF_6 , ОБУСЛОВЛЕННЫЙ КВАНТОВАНИЕМ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ

Ю.В. Косичкин, А.И. Надеждинский, Е.В. Степанов

Обнаружен резонанс столкновительного уширения в спектрах поглощения SF_6 . Наблюдаемые закономерности качественно объяснены с учетом квантования углового момента относительного движения сталкивающихся частиц, что приводит к пересечению адиабатических термов системы "исследуемая молекула – буферная частица".

Использование методов диодной лазерной спектроскопии совместно с корреляционными способами обработки экспериментальных данных позволило провести исследования столкновительного уширения спектров многоатомных молекул (SF_6 , CF_2Cl_2), для которых характерна высокая плотность узких частично перекрывающихся линий /1/. Были измерены сечения Вайскопфа (σ_B), характеризующие процесс уширения линий ${}^3{}^2SF_6$ под действием различных буферных частиц (He, Ne, Ar, Kr, Xe, H_2 , N_2 , CO, ${}^3{}^4SF_6$). При низких давлениях σ_B оказались заметно больше сечений газокINETических столкновений. Это означает, что уширение в данных системах определяется дальнедействующей частью межмолекулярного потенциала.

Оценка роли различных механизмов взаимодействия на расстояниях $\rho_B = \sqrt{U_B/\pi}$, проведенная с учетом мультипольных моментов частиц /2/, показала, что определяющий вклад в межмолекулярный потенциал на таких расстояниях дает дисперсионное взаимодействие:

$$V = - (a/r^6) - (\lambda/r^8) f(\theta), \quad (1)$$

где первое слагаемое описывает изотропную, а второе – анизотропную части потенциала. Константы a и λ определяются поляризуемостью и потенциалами ионизации частиц. Для расчетов использовались значения констант, полученные в экспериментах по рассеянию молекулярных пучков (SF_6 : He, Ne, Ar, Kr) /3/.

Известно, что изотропная часть потенциала взаимодействия не изменяет внутреннего состояния сталкивающихся частиц, а приводит лишь к адиабатической дефазировке, сечения которой для исследованных систем оказались значительно меньше наблюдаемых. Таким образом, для данных систем сечение столкновительного уширения определяется неупругими процессами, обусловленными анизотропией потенциала /1/.

Экспериментальные значения сечений представлены на рис. 1 в безразмерных координатах, позволяющих сравнивать эффективность уширения для разных пар сталкивающихся частиц. Здесь σ_B – борновское сечение, χ – параметр адиабатичности столкновений Мессис /4/:

$$\sigma_B = A(\lambda/\hbar v)^{1/7}; \quad \chi = (\lambda/\hbar)^{1/7} v^{-8/7} \Delta\omega,$$

где A – числовой множитель; v – средняя относительная скорость сталкивающихся частиц; $\Delta\omega$ – энергетическое расстояние между соседними вращательными уровнями SF_6 в исследуемой области спектра.

Из рисунка видно, что в использованных координатах экспериментальные точки, соответствующие различным буферным частицам, с небольшим разбросом группируются вблизи плавной кривой. Наблюдаемая зависимость объясняет некоторое расхождение между результатами работы /5/, полученными из экспериментов по фотонному эху и нашими данными (для He и H_2 данные /5/ заметно больше наших, а для Ne немного меньше). В /5/ исследовалась столкновительная релаксация состояний с более высокими, чем в данных экспериментах, значениями J – углового момента SF_6 , что приводит к различию величин $\Delta\omega$ и χ и, в силу немонотонности зависимости σ_B/σ_B от χ , к отличиям в сечениях для одинаковых систем.

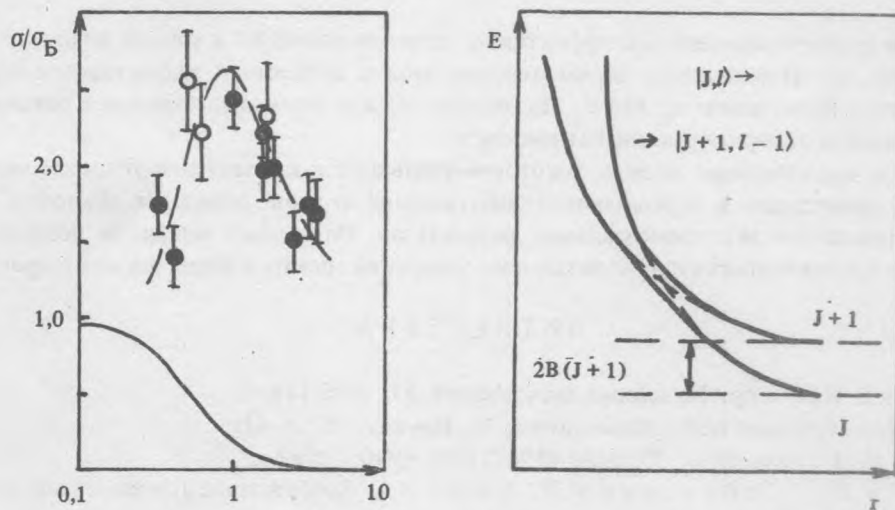


Рис. 1. Зависимость приведенных сечений Вайскопфа столкновительного уширения линий ИК поглощения SF_6 (полоса ν_3 , $J \sim 40$) от параметра адиабатичности столкновений: ● — диодная лазерная спектроскопия, ○ — фотонное эхо [5].

Рис. 2. Схема квазипересечения соседних вращательных термов молекулы SF_6 при учете квантования относительного движения сталкивающихся частиц.

Сплошная кривая соответствует расчетным значениям сечений перехода между двумя уровнями, полученными в традиционном приближении классических траекторий сталкивающихся частиц [4]. Сопоставление показывает, что экспериментальные данные заметно превосходят расчетные и, кроме того, экспериментально наблюдаемая зависимость в отличие от расчетной проявляет отчетливый резонансный характер в окрестности $\chi = 1$.

При квантово-механическом рассмотрении процесса столкновений молекулы с бесструктурной частицей состояние системы характеризуется двумя квантовыми числами: полным угловым моментом исследуемой молекулы J и угловым моментом относительного движения сталкивающихся частиц l . В процессе столкновений должен сохраняться полный угловой момент системы. Выберем в качестве базиса $|J, l\rangle R_{Jl}(r)$, где $|J, l\rangle$ описывает угловую зависимость волновой функции, а $R_{Jl}(r)$ — радиальную. Тогда гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} BJ(J+1) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} & -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right) & \frac{\lambda}{r^8} \\ \frac{\lambda}{r^8} & B(J+1)(J+2) + \frac{\hbar^2 l(l-1)}{2\mu r^2} & -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right) \end{pmatrix} \quad (2)$$

Здесь r — расстояние между сталкивающимися частицами, μ — их приведенная масса. Мы ограничились рассмотрением перехода $|J, l\rangle \rightarrow |J+1, l-1\rangle$. Корректное рассмотрение задачи требует учета и других процессов, связанных с изменением J и l более чем на единицу, а также с векторным характером закона сохранения углового момента. Однако даже упрощенная модель, учитывающая только два уровня (см. (2) и энергетическую диаграмму на рис. 2), позволяет качественно объяснить результаты эксперимента.

По мере уменьшения расстояния между сталкивающимися частицами происходит сближение адиабатических термов $|J, l\rangle$ и $|J+1, l-1\rangle$, приводящее к их пересечению при определенном r_0 . Переходы из-за перемешивания состояний при межмолекулярном взаимодействии будут происходить в

окрестности точки пересечения наиболее эффективно, если она совпадает с точкой поворота частицы. Благодаря пересечению достаточно слабое взаимодействие может привести к эффективным переходам, чем объясняется заметное превышение σ_B над $\sigma_{B'}$. Естественным при этом представляется резонансный характер зависимости сечения от параметра адиабатичности χ .

Таким образом, предложенная модель, в которой учитывается квантование углового момента сталкивающихся частиц, приводящее к пересечению адиабатических термов, позволяет объяснить основные закономерности в поведении экспериментальных результатов. Описанный механизм должен приниматься во внимание и при исследованиях столкновительного уширения спектров более легких и простых молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Засавицкий И.И. и др. Квантовая электроника, **11**, 2443 (1984).
2. Келих С. Молекулярная нелинейная оптика. М., Наука, 1981, с. 41.
3. Pask R.T. et al. J. Chem. Phys., **77**, 5486 (1982); **80**, 4940 (1984).
4. Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М., Наука, 1979, с. 98.
5. Patel C.K.N., Stusher R.E. Phys.Rev. Lett., **20**, 1087 (1968).

Поступила в редакцию 3 апреля 1987 г.