

О СТИМУЛЯЦИИ КВАНТОВОЙ НУТАЦИИ ВРАЩАТЕЛЬНОГО МОМЕНТА В СТОЛКНОВЕНИЯХ $\text{H}_2\text{CO}-\text{He}$

А.С. Бруев

Приводятся первые количественные данные о новом макроскопическом квантовом эффекте — стимуляции квантовой нутации вращательного момента в столкновениях формальдегид — гелий. Обсуждаются свойства несферичного взаимодействия, ответственные за стимуляцию.

Для ряда физических приложений помимо спектра состояний асимметричного волчка необходимо квазиклассическое описание вращения с соответствующей интерпретацией дублетного расщепления уровней. Используя канонические переменные Депри [1] классическую энергию вращения волчка представим в виде:

$$E_{\Gamma} = M^2 (A \sin^2 \varphi + B \cos^2 \varphi) + M_3^2 (C - A \sin^2 \varphi - B \cos^2 \varphi),$$

где M_3 — проекция вращательного момента M на ось z' системы K' , связанной с волчком; угол φ определяет азимут вектора M в системе K' ; A, B, C — вращательные постоянные волчка, причем ориентация системы K' относительно главных осей тензора инерции волчка выбрана так, что $A > B > C$. Выразив обобщенный импульс M_3 с помощью (1) через E_{Γ} и φ и приравняв полученное выражение к нулю, находим выражение для потенциальной кривой

$$U(\varphi) = M^2 (A \sin^2 \varphi + B \cos^2 \varphi). \quad (1)$$

Из (1) следует, что на энергетической плоскости (U, φ) при $BM^2 \leq E \leq AM^2$ имеется две классически разрешенные области, соответствующие прецессии вектора M вокруг оси наименьшего момента инерции.

Аналогичным образом, выбирая ориентацию системы K' так, чтобы постоянные A и C поменялись местами, можно убедиться в существовании двух классически разрешенных областей энергии при $CM^2 \leq E \leq BM^2$, соответствующих прецессии вращательного момента вокруг оси наибольшего момента инерции.

Дублетное расщепление уровней асимметричного волчка возникает при учете подбарьерного прохождения для потенциала $U(\varphi)$ в (1). На классическом языке такому переходу соответствует нутация вращательного момента между эквивалентными траекториями на вращательной поверхности (динамическое туннелирование [2]). На этой поверхности неизменна величина вращательного момента M , причем для некоторой ориентации M , определяемой полярными углами θ и φ , величина радиус-вектора, соединяющего начало координат с соответствующей точкой на вращательной поверхности, определяется следующим уравнением:

$$E = M^2 (A \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + B \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + C \cos^2 \theta).$$

В зависимости от энергии волчка нутация приводит к перевороту вектора M в направлении оси наибольшего или наименьшего момента инерции. Следствием нутации является то обстоятельство, что волновые функции асимметричного волчка содержат суперпозиции состояний $|K\rangle$ и $|-K\rangle$, где K — проекция вращательного момента на ось квантования в системе K' .

Предположение о столкновительной стимуляции подбарьерного прохождения в потенциале $U(\varphi)$ выделяет те члены в обобщенном мультипольном разложении несферичного взаимодействия [3], для которых велики матричные элементы $\langle K|V|-K\rangle$, где V — потенциал межмолекулярного взаимодействия. Это приводит к аномалиям в правилах отбора для вращательных столкновительных переходов [4], которые объяс-

няют эксперименты по вращательной релаксации в смеси D_2O-Ar /5/.

В данной работе приводятся количественные данные о столкновительной стимуляции нутации вращательного момента в столкновениях H_2CO-He , полученные с помощью квантовых расчетов потенциала взаимодействия /6/, /7/ и сечений вращательных переходов /8/.

На рис. 1 показаны разрешенные дипольные столкновительные переходы для трех нижних дублетов молекулы орто- H_2CO . Здесь же отмечены свойства симметрии соответствующих волновых функций, позволяющие найти стимулированные переходы. Знаками \pm обозначено поведение волновой функции при преобразовании $K \leftrightarrow -K$, отвечающем подбарьерному переходу в потенциале $U(\varphi)$. При этом учитывалось, что для верхних уровней вращательного мультиплета ($E > VJ(J+1)$) нутация приводит к перелому вращательного момента в направлении оси наименьшего момента инерции, соответственно для нижних уровней ($E < VJ(J+1)$) – в направлении наибольшего момента инерции. Найденные таким способом стимулированные переходы, удовлетворяющие правилу отбора $\pm \leftrightarrow \pm$ /4/ выделены на рис. 1 двойными стрелками.

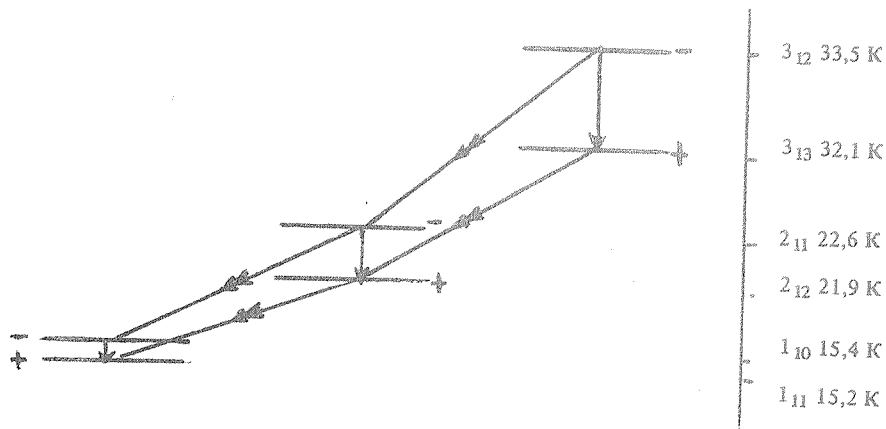


Рис. 1. Стимулированные переходы в столкновениях H_2CO-He .

Таблица 1
Сечения дипольных вращательных переходов в Å^2 в столкновениях H_2CO-He /8/

		E (K)											
		переход											
		25,2	27,7	30,2	32,7	35,2	37,7	40,2	42,7	47,7	70,2	95,2	
Нестимулированные переходы	$1_{11} - 1_{10}$	25,6	17,8	15,1	45,5	12,3	11,5	11,1	10,1	9,5	7,6	6,6	
	$2_{12} - 2_{11}$	24,8	19,4	19,9	92,4	13,1	10,4	8,4	7,1	5,5	3,5	2,8	
	$3_{13} - 3_{12}$	-	-	-	-	9,6	10,2	8,8	9,2	25,0	2,8	2,1	
Стимулированные переходы	$1_{11} - 2_{12}$	22,7	23,3	23,3	37,6	20,2	18,1	17,1	16,7	16,1	10,5	8,5	
	$1_{10} - 2_{11}$	14,2	13,3	16,0	34,9	14,3	12,4	11,6	10,3	8,9	8,4	7,8	
	$2_{12} - 3_{13}$	-	-	-	10,8	11,9	13,3	13,3	12,9	20,0	11,6	11,1	
	$2_{11} - 3_{12}$	-	-	-	-	8,2	11,5	12,1	10,4	20,2	9,5	8,2	

Межмолекулярное взаимодействие при $R < R_w$ (где R_w — ван-дер-ваальсовский радиус) для молекул с замкнутыми электронными оболочками можно описать в приближении Хартри — Фока (ХФ) /9/. В случае H_2CO-He расчет в приближении потенциала ХФ $V(R, \sigma, \Psi)$ (где R — расстояние между центрами масс сталкивающихся частиц, углы σ и Ψ определяют ориентацию вектора R в системе K') показал сильную σ - и Ψ -анизотропию взаимодействия. Например, в разложении функции $V(R, \sigma, \Psi)$ по сферическим гармоникам $Y_{lm}(\sigma, \Psi)$ в работе /6/ учитывались члены с $l = 0 \div 12$. Учет электронной корреляции дает возможность описать дальнедействующие силы притяжения. В рассматриваемом случае корреляционный вклад во взаимодействие $V(R, \sigma, \Psi)$ обладает малой σ -анизотропией при отсутствии Ψ -анизотропии /7/.

Используя свойства матричного элемента $\langle K | V(R, \sigma, \Psi) | -K \rangle$, можно показать, что столкновительная стимуляция подбарьерного прохождения возможна при сильной Ψ -анизотропии межмолекулярного взаимодействия. Сравнение Ψ -анизотропии для $V^{X\Phi}(R, \sigma, \Psi)$ с величинами потенциальных барьеров, характеризующих подбарьерный переход в H_2CO , показывает, что стимуляция возможна на расстояниях $R \leq R_w$.

В табл. 1 приведены результаты расчетов /8/ сечений, отмеченных на рис. 1 дипольных столкновительных переходов. Видно, что эффект стимуляции проявляется тем больше, чем больше энергия относительно движения сталкивающейся пары или величина дублетного расщепления уровней, участвующих в переходе. Очевидно, что такое поведение согласуется с подбарьерным механизмом стимуляции.

Следует обратить внимание на то, что при энергиях порядка 32,7 и 47,7 К сечения некоторых переходов характеризуются резонансным поведением, причем резонансы в большей степени заметны для нестимулированных переходов. Известно, что резонансное рассеяние обусловлено наличием квазисвязанных состояний компанд-системы молекула — атом. При этом ширина резонанса определяется усредненной по всем конечным состояниям вероятностью перехода из квазисвязанного состояния. Вклад членов несферического разложения взаимодействия, ответственных за подбарьерное прохождение, в стимулированные переходы должен приводить к широким и размытым резонансам, что подтверждается непосредственным расчетом.

Автор выражает признательность участникам семинара А.Н. Ораевского за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архангельский Ю. А. Аналитическая динамика твердого тела. М., Наука, 1977, с. 17.
2. Harter W. G., Patterson C. W. Journ. Chem. Phys., 80, 4241 (1984).
3. Борман В. Д. и др. ТМФ, 13, 241 (1972); ЖЭТФ, 72, 2100 (1977).
4. Бруев А. С. ЖЭТФ, 86, 2056 (1984); 90, 35 (1986).
5. Бакастов С. С., Конюхов В. К., Тихонов В. И. Письма в ЖЭТФ, 37, 427 (1983).
6. Garrison B. J., Lester W. A., Jr., Schaefer H. F., III. Journ. Chem. Phys., 63, 1443 (1975).
7. Garrison B. J., Lester W. A., Jr., Siegbahn P., Schaefer H. F., III. Journ. Chem. Phys., 63, 4167 (1975).
8. Garrison B. J., Lester W. A., Jr., Miller W. H. Journ. Chem. Phys., 65, 2193 (1976).
9. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярного взаимодействия. М., Наука, 1982, с. 167.

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 26 февраля 1987 г.