

Существенно, что введение реакции переноса возбуждения между уровнями  $5^1P_1$  и  $5^1D_2$  (реакция Джона—Фаулера) с  $\sigma_{PF} > 20 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup> привело к резкому ухудшению согласия результатов расчета с экспериментом. Наблюдаемое расхождение для  $\gamma_{1,2}$  (см. рисунок) можно объяснить затягиванием заднего фронта импульса возбуждения вследствие упругого рассеяния первичного электронного пучка на атомах He.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов показывают, что в процессах передачи энергии возбуждения при неупругих соударениях с нормальными атомами наиболее интенсивно происходит обмен между уровнями  $5F$  и  $5G$ , а также  $5^1P_1$  и  $5^1D_2$ . Результатом такого обмена является образование единых смешанных уровней при давлениях выше 10 и 50 мтор соответственно. Возможно, что смешивание  $F$ - и  $G$ -состояний существует исходно в изолированном атоме. Между этими смешанными состояниями происходит процесс обмена энергий, эффективность которого на порядок меньше. Уровень  $5^1S_0$  в процессах обмена энергией практически не участвует.

Авторы благодарны С. Э. Фришу за внимание к работе и полезную дискуссию, а также Л. П. Николаевой за помощь в обработке результатов.

Авторы	$\sigma_{PD} \cdot 10^{-16}$ , см <sup>2</sup>
[1]	510
[3]	760
[2]	167
[2], по данным [7]	176
[6]	176

### Литература

- [1] R. Wolf, W. Maurer. Zst. für Phys., *B115*, 410, 1940.
- [2] A. H. Gabriel, D. W. Heddle. Proc. Roy. Soc., *LA137*, 124, 1960.
- [3] D. T. Stewart, E. Gabothuler. Proc. Roy. Soc., *L74*, 473, 1959.
- [4] Г. С. Кватер, О. В. Огинец, В. Б. Смирнов, С. А. Багаев. Опт. и спектр., *35*, 389, 1973.
- [5] Г. С. Кватер, О. В. Огинец, В. Б. Смирнов, Ю. А. Толмачев, А. С. Багаев. Опт. и спектр., *38*, 820, 1975.
- [6] K. Hoffmann. Monats Ber. Acad. Wiss., Berlin, *7*, 276, 1965.
- [7] J. H. Lees, H. W. Skinner. Proc. Roy. Soc., *A137*, 186, 1932.

Поступило в Редакцию 12 марта 1976 г.

УДК 539.194

## ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОДНОВРЕМЕННОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ПЕРЕХОДА В СИСТЕМЕ SF<sub>6</sub>+N<sub>2</sub>

Р. Ахмеджанов, М. О. Буланин, П. В. Гранский и А. С. Лещинский

Измерения интегральной интенсивности полос в индуцированных спектрах поглощения позволяют определять некоторые электрооптические параметры молекул при условии, что потенциал межмолекулярного взаимодействия может считаться известным, либо наоборот — по известным электрооптическим параметрам выбрать тот или иной потенциал. Ранее было показано [1], что в расчетах электрооптических параметров из данных об индуцированных спектрах систем, содержащих многоатомные молекулы, применение потенциала Кихара дает лучшие результаты по сравнению с более употребительным потенциалом Леннард—Джонса (12—6).

Недавно появились новые (более надежные) данные о величине колебательных матричных элементов средней поляризуемости и анизотропии молекулы азота [2]. Это побудило нас заново измерить интегральную интенсивность полосы одновременного колебательного перехода  $\nu_{ab} = \nu_3(SF_6) + \nu(N_2)$  в спектре газовой смеси шестифтористой серы с азотом и рассчитать по этим данным матричные элементы поляризуемости для различных потенциалов взаимодействия.

Измерения производились при температуре 288 К со спектральным разрешением 3 см<sup>-1</sup> и цифровой регистрацией спектра. Применение многоходовой кюветы высокого давления с базой около 1.2 м позволило реализовать более благоприятные по сравнению с предыдущими экспериментами [1, 3] условия регистрации спектра. Оптический слой изменялся в пределах 9.8—73 м, изученный интервал давлений составлял 13—40 атм, причем парциальное давление SF<sub>6</sub> (2.94 атм) оставалось постоянным. Плотности компонент смеси рассчитывались по виральному уравнению состояния.

Изолированная полоса одновременного перехода, частота максимума которой  $\nu_{ab} = 3278 \text{ см}^{-1}$  совпадает с расчетной, имеет простой контур с полушириной  $21 \text{ см}^{-1}$  без выраженных максимумов  $O$ - и  $S$ -ветвей. Бинарный интегральный коэффициент поглощения этой полосы равен  $B_{ab} = (3.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2} \cdot \text{амага}^{-2}$ . Эта величина, определенная при меньших парциальных плотностях  $SF_6$ , т. е. в условиях более слабого фона поглощения, который является основным источником погрешности, должна быть точнее полученной ранее ( $2.8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2} \cdot \text{амага}^{-2}$ ).

В предположении, что механизм индукции имеет дипольную природу, выражение для бинарного коэффициента поглощения полосы одновременного колебательного перехода можно записать в виде [4]

$$B_{ab} = \frac{8\pi A_b \nu_{ab} n_{0a} n_{0b}}{c \nu_b} \Gamma_a \langle R^{-6} \rangle, \quad (1)$$

где  $A_b$  — интенсивность ИК полосы  $\nu_b = \nu_3$  ( $SF_6$ ), равная [5]  $5.37 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{молек.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  ( $4.89 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2} \cdot \text{амага}^{-1}$ ),  $n_{0a}$  и  $n_{0b}$  — плотности при стандартных условиях  $N_2$  и  $SF_6$  соответственно,  $\Gamma_a$  есть комбинация матричных элементов средней поляризуемости  $\bar{\alpha}_a$  и анизотропии  $\gamma_a$  молекулы азота

Потенциал	$\Gamma_a$ ( $10^{-3} \text{ \AA}^6$ )
(I) $\epsilon = 138.3 \text{ К}, \sigma = 4.628 \text{ \AA}$	5.86
(II) $\epsilon = 221.7 \text{ К}, \sigma = 4.323 \text{ \AA}$ $a = 0.5425 \text{ \AA}$	4.47
(III) $\epsilon = 213.7 \text{ К}, R_m = 4.556 \text{ \AA}, \chi = 39$	4.68
Литературные данные	$\left\{ \begin{array}{l} 3.75 \text{ [11]}; \\ 4.27 \text{ [12]}; \\ 4.46 \text{ [2]} \end{array} \right.$

$$\Gamma_a = \langle 1 | \bar{\alpha}_a | 0 \rangle^2 + \frac{2}{9} \langle 1 | \gamma_a | 0 \rangle^2, \quad (2)$$

а сомножитель  $\langle R^{-6} \rangle$  представляет собой конфигурационный интеграл

$$\langle R^{-6} \rangle = \int_0^{\infty} R^{-4} \exp \left[ -\frac{W(R)}{kT} \right] dR, \quad (3)$$

где  $W(R)$  есть потенциал парного взаимодействия на расстоянии  $R$ .

Используя найденное значение  $B_{ab}$  и вычисляя интегралы (3) с различными потенциалами межмолекулярного взаимодействия, можно рассчитать величины  $\Gamma_a$  для молекулы азота и сравнить их с независимыми литературными данными. Мы провели такое сравнение для трех модельных потенциалов: потенциала (12—6) Леннарда—Джонса (I), сферикализованного потенциала Кихара (II) и модифицированного потенциала (exp-6) Букингэма (III). Параметры этих потенциалов для азота были приняты согласно [6], для  $SF_6$  (I) и (II) заимствованы из [7, 8], а (III) рассчитан из данных [9] по второму вириальному коэффициенту

$$\epsilon = 401.5 \text{ К}, R_m = 5.308 \text{ \AA}, \chi = 47.5.$$

Параметры смешанных потенциалов, описывающих взаимодействие между молекулами  $N_2$  и  $SF_6$  для (I) и (II) определялись по обычным комбинационным правилам, а для (III) — по правилам Мэсона [10]. Эти параметры приведены в таблице вместе с вычисленными и найденными по литературным данным значениями факторов  $\Gamma_a$ , определенных выражением (2).

Куртуа и Жув [2] определили матричные элементы поляризуемости азота по интенсивности спектра поглощения, индуцированного электрическим полем. Этот метод представляется более надежным по сравнению с измерениями абсолютных сечений в спектрах комбинационного рассеяния [11, 12]. Из таблицы видно, что наилучшее согласие со значением  $\Gamma_a$ , основанным на данных [2], получается при использовании потенциала Кихара в согласии с выводами работы [1]. Такие же хорошие результаты дает применение и другого трехпараметрического потенциала Букингэма, так как различия в величинах  $\Gamma_a$ , вычисленных с помощью потенциалов (II) и (III), не выходят за границу погрешности экспериментального значения  $B_{ab}$ . В то же время потенциал Леннарда—Джонса (I) приводит к завышению  $\Gamma_a$ , т. е. хуже описывает взаимодействие в исследованной системе.

Результаты настоящей работы показывают, что дипольная модель индукции, лежащая в основе выражения (1), правильно описывает природу возникновения одновременного перехода.

#### Литература

- [1] R. Akhmedzhanov, P. V. Gransky, M. O. Bulanin. *Canad. J. Phys.*, **54**, 519, 1976.
- [2] D. Courtois, P. Jouve. *J. Mol. Spectr.*, **55**, 18, 1975.
- [3] Р. Ахмеджанов. Автореф. канд. дисс., ЛГУ, 1974.
- [4] М. О. Буланин, М. Г. Мельник. *Опт. и спектр.*, сб. 3 «Молекулярная спектроскопия», 214, 1967.
- [5] P. N. Schatz, D. F. Hornig. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1516, 1953.

- [6] A. E. Sherwood, J. M. Prausnitz. *J. Chem. Phys.*, *41*, 429, 1964.  
[7] Д. Хиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, М., 1961.  
[8] E. M. Dantsler Siebert, C. M. Knobler. *J. Phys. Chem.*, *75*, 3863, 1971.  
[9] S. D. Hamann, W. J. McManamey, J. F. Pearse. *Trans. Farad. Soc.*, *49*, 351, 1953.  
[10] E. A. Mason. *J. Chem. Phys.*, *23*, 49, 1955.  
[11] E. J. Stansbury, M. F. Crawford, H. L. Welsh. *Canad. J. Phys.*, *31*, 954, 1953.  
[12] W. F. Murphy, W. Holzer, H. J. Bernstein. *Appl. Spectr.*, *23*, 211, 1969.

Поступило в Редакцию 20 мая 1976 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЬ