

ИНДУЦИРОВАННЫЕ СТОЛКНОВЕНИЯМИ ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ ВРАЩАТЕЛЬНЫМИ УРОВНЯМИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В П-СОСТОЯНИЯХ

И. В. Лебедь, Е. Е. Никитин и С. Я. Уманский

Обсуждается общий механизм индуцированных столкновениями вращательных переходов в гомоядерных двухатомных молекулах в П-состоянии. Показано, что вследствие различного пространственного распределения электронной плотности в каждом состоянии Δ-дублета при сближении атома и молекулы возникают две системы электронно-вращательных термов. Столкновения вызывают переходы только между термами каждой системы, причем зависимость вероятности переходов от знака Δj непосредственно связана с относительным расположением термов, относящихся к различным компонентам Δ-дублета.

Введение

Развитие метода лазерной флуоресценции позволило в последние годы измерить сечения переходов между высоковозбужденными вращательными уровнями молекул Ne_2 [1], Li_2 [2, 3] и Na_2 [4-6] в возбужденных электронных П-состояниях при столкновениях с атомами инертных газов и различными молекулами. При этом был обнаружен эффект асимметрии вращательных переходов, который отсутствует у молекул в Σ-состояниях. Эффект асимметрии заключается в том, что сечения переходов с $\Delta j = 1, 3$ и $\Delta j = -1, -3$ (j — вращательное квантовое число), различаются гораздо больше, чем этого можно было бы ожидать из соображений, связанных с принципом детального равновесия. Оказалось также, что эта асимметрия для молекул щелочных металлов может меняться на противоположную при вариации партнеров по столкновению в ряду от Ne до Xe. Кроме того, для заданного партнера при переходе к более высоким значениям j она изменяется в том же направлении, что и для фиксированного j при переходе от Xe к Ne.

В [3] были высказаны качественные соображения о том, что асимметрия вращательных переходов связана с двумя обстоятельствами: наличием двух различных электронных потенциальных поверхностей трехатомной системы, коррелирующих с разными компонентами Δ-дублета при удалении налетающего атома, и различными правилами отбора по j для переходов с изменением и без изменения Δ-компоненты.

В предпринятых до настоящего времени расчетах сечений переходов между вращательными уровнями молекул в электронном П-состоянии использовалась модель волчка [7-11]. В этой модели двухатомная молекула в П-состоянии заменялась симметрическим волчком в состоянии с квантовым числом проекции его углового момента на ось симметрии $|K| = 1$ и относительное движение сталкивающихся частиц считалось происходящим по одной электронной потенциальной поверхности. Возможность переходов между вырожденными состояниями с $K = \pm 1$, соответствующих переходам между электронными состояниями с $\Lambda = \pm 1$, в исходной задаче учитывалась путем введения в потенциал взаимодействия члена, неинвариантного при вращении радиус-вектора между центром масс волчка и атомом вокруг оси симметрии волчка. При этом, если считать, что момент

инерции, отвечающий вращению вокруг оси симметрии, достаточно мал («момент инерции электронного облака», см. [11]), то связь с состояниями с другими значениями $|K|$ можно пренебречь. В [12] показано, что такой подход при надлежащем определении неинвариантного относительно вращений вокруг оси волчка потенциала полностью эквивалентен рассмотрению, с самого начала учитывающему наличие двух электронных потенциальных поверхностей.

Проведенные в рамках модели волчка классические [11] и квантовые [7-10] расчеты показали, что эта модель действительно приводит к асимметрии вращательных переходов, причем последняя является чисто квантовым эффектом. Однако потенциалы взаимодействия в этих расчетах фактически определялись эмпирически с дополнительным учетом требований, налагаемых симметрией системы. Поэтому, на наш взгляд, до сих пор отсутствует достаточно наглядная качественная картина процесса, позволяющая, исходя из свойств партнеров по столкновению, понять возникновение асимметрии и отмеченную выше ее зависимость от партнера по столкновению и от j . Построение такой картины для случая столкновения гомоядерной двухатомной молекулы с атомом инертного газа является целью настоящей работы.

Электронно-вращательные волновые функции

Для всех трех упомянутых выше электронно-возбужденных молекул свойства симметрии и распределение электронной плотности на больших расстояниях определяются одним внешним электроном на молекулярной орбитали π_u . Спиновыми эффектами можно вообще пренебречь, поскольку спин-орбитальное взаимодействие этого внешнего электрона гораздо меньше вращательного кванта при тех вращательных возбуждениях, которые нас интересуют, а остов находится в невырожденном Σ^+ -состоянии. Поэтому в дальнейшем в молекулах He_2 (${}^3\Pi_g$), Li_2 (${}^4\Pi_u$) и Na_2 (${}^4\Pi_u$) учитывается только один π_u -электрон, движущийся в поле остова при дополнительном предположении, что для этого электрона имеет место связь «с» по Гунду. Колебания молекулы в рассматриваемой задаче несущественны, и поэтому ниже везде межъядерное расстояние в молекуле будет считаться фиксированным и равным равновесному.

Для выяснения свойств симметрии электронно-вращательной волновой функции молекулярную π_u -орбиталь $\varphi_{\Lambda}^{\pi_u}(r)$ (Λ — проекция орбитального углового момента электрона на молекулярную ось, а r — его радиус-вектор, отсчитываемый от центра масс ядер) удобно представить в виде разложения по сферическим функциям $Y_m^j(\vartheta, \Phi)$ (ϑ и Φ — азимутальный и полярный углы r).

Из свойств симметрии относительно вращений вокруг оси молекулы и электронной инверсии следует, что

$$\varphi_{\Lambda}^{\pi_u}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_{2n+1}^{\pi_u}(r) Y_{\Lambda}^{2n+1}(\vartheta, \Phi). \quad (1)$$

Подчеркнем, что «коэффициенты разложения» $\varphi_{2n+1}^{\pi_u}$ всегда можно выбрать одинаковыми для $\Lambda = \pm 1$.

Молекулярная орбиталь $\varphi_{\Lambda}^{\pi_u}(r)$ вычисляется при неподвижных ядрах. Для вращающейся молекулы в приближении Борна—Оппенгеймера она должна рассматриваться в системе координат $X'Y'Z'$, вращающейся вместе с осью молекулы. Обычно эта система координат получается из неподвижной в пространстве системы координат XYZ поворотом с углами Эйлера $\alpha = \varphi$, $\beta = \theta$, $\gamma = 0$, где θ и φ — азимутальный и полярный углы оси молекулы. При этом обладающие определенным знаком электронно-вращательные волновые функции молекулы в состоянии с квантовыми числами j и M (проекция орбитального углового момента на ось Z) имеют вид

$$\Psi_{Mj}^j = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi}} [D_{M1}^{j*}(\varphi, \theta, 0) \varphi_1^{\pi_u}(r) \pm D_{M-1}^{j*}(\varphi, \theta, 0) \varphi_{-1}^{\pi_u}(r)], \quad (2)$$

где $\delta = \pm$, $D_{M\Lambda}^j$ — матрицы вращений, определенные в соответствии с [13]. Для того чтобы определить характер этих функций при инверсии \hat{I} координат электрона и ядер (т. е. знак функций), поступим следующим образом. Воспользовавшись разложением (1), получим с помощью матриц вращений выражение для $\varphi_{\Lambda}^{\pi u}$ в неподвижной системе координат. В этой системе координат азимутальный $\bar{\vartheta}$ и полярный $\bar{\Phi}$ углы \mathbf{r} при инверсии ведут себя следующим образом: $\bar{\vartheta} \rightarrow \pi - \bar{\vartheta}$; $\bar{\Phi} \rightarrow \bar{\Phi} + \pi$. Инверсия ядер задается аналогичными соотношениями: $\Theta \rightarrow \pi - \Theta$; $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$. Производя эти подстановки и воспользовавшись свойствами симметрии матриц вращений [13], получим, что

$$I \Psi_{M\delta}^j = \delta (-1)^j \Psi_{M\delta}^j. \quad (3)$$

Отсюда следует, что в обозначениях, принятых в молекулярной спектроскопии [14], $\delta = +$ соответствует c -компоненте Λ -дублета, а $\delta = -$ d -компоненте Λ -дублета.

В рассматриваемом здесь случае гомоядерных двуатомных молекул важную роль играет симметрия по отношению к перестановкам тождественных ядер. С учетом того, что ядра с целым или полуцелым спином i подчиняются статистике Бозе или Ферми, эта симметрия приводит к тому, что при заданном полном спине ядер I при каждом j существует только одна из двух компонент Λ -дублета [14]. Корреляция возможных электронно-вращательных состояний со значениями I для молекул He_2 ($i=0$) и Li_2 , Na_2 ($i=3/2$) приведена в табл. 1.

Таблица 1

I	Знак	j	Компонента Λ -дублета
He_2 ($^3\Pi_g$)			
0	\oplus	Четное Нечетное	c d
Li_2 ($^1\Pi_u$), Na_2 ($^1\Pi_u$)			
0; 2	\ominus	Четное Нечетное	d c
1; 3	\oplus	Четное Нечетное	c d

Поскольку возбуждение молекул в экспериментах по измерению констант скорости вращательных переходов [1-6] осуществляется лазером с очень узкой линией, то требование выполнения условия частот Бора однозначно определяет значения j в нижнем Σ^+ - и верхнем Π -электронных состояниях. Знак электронно-вращательного термина, отвечающего электронному состоянию Σ^+ , однозначно определяется значением j , и, следовательно, правило отбора для дипольного перехода $\oplus \leftrightarrow \ominus$ однозначно определяет знак электронно-вращательного термина, отвечающего возбуждаемому электронному Π -состоянию. Тем самым, как это видно из табл. 1, в каждом случае известно, какая возбуждается компонента Λ -дублета. Для дальнейшего подчеркнем еще раз, что при заданном j разным компонентам Λ -дублета отвечают разные значения I .

Взаимодействие молекулы с атомом

Наиболее удобным представлением для решения задачи о вращательных переходах в молекуле является представление грубого адиабатического приближения, использующее в качестве базиса электронно-враща-

тельные функции свободной двухатомной молекулы, а в качестве оси квантования Z — вектор \mathbf{R} , направленный от атома к центру масс двухатомной молекулы. В этом представлении переходы между вращательными состояниями с различными j вызываются недиагональными по j элементами матрицы взаимодействия атома с молекулой, а различные состояния, относящиеся к одному и тому же значению j и различающиеся величиной проекции M , смешиваются вращением оси квантования в процессе столкновения.

Диагональные по j матричные элементы взаимодействия (электронно-вращательные термы) представляют собой просто усредненное по вращениям молекулы электронное взаимодействие, рассчитанное при фиксированной относительной ориентации атома и молекулы. Прежде чем переходить к систематическому построению таких термов, обсудим их характер

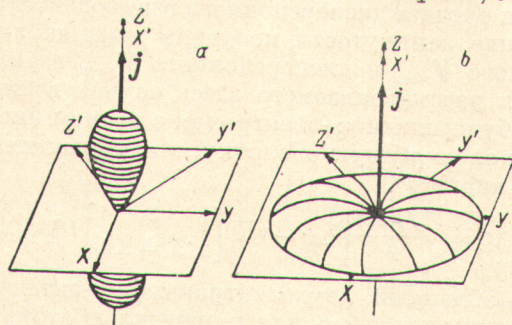


Рис. 1. Распределение электронной плотности π_u -электрона во вращающейся молекуле. a — d -компонента Λ -дублета, b — c -компонента Λ -дублета.

качественно. Для этого рассмотрим распределение электронной плотности в c - и d -состояниях Λ -дублета в такой неподвижной системе координат, где $M=j$. В этом случае при $j \gg 1$ [13]

$$D_{j\lambda}^{j*}(\varphi, \theta, 0) \approx \left(\frac{4\pi}{2j+1}\right)^{1/2} Y_j^j(\theta, \varphi) (-1)^\lambda \left(\frac{\cos(\theta/2)}{\sin(\theta/2)}\right)^\lambda. \quad (4)$$

Сферическая функция $Y_j^j(\theta, \varphi)$ при больших j имеет очень острый максимум при $\theta = \pi/2$, соответствующий классическому вращению в плоскости, перпендикулярной оси Z , по которой направлен классический угловой момент \mathbf{j} . Вблизи этого максимума последний сомножитель в (4) можно положить равным единице, благодаря чему $\Psi_{j\delta}^j$, определенная формулой (2), разбивается на множители, зависящие только от ядерных и электронных координат. Учитывая, что для рассматриваемой возбужденной Π_u -орбитали в хорошем приближении можно ограничиться первым членом в разложении (1), имеем при $\theta = \pi/2$

$$\Psi_{j\delta}^j \approx \text{const } e^{ij\varphi} \pi_u(r) [Y_1^1(\vartheta, \Phi) \pm Y_{-1}^1(\vartheta, \Phi)]. \quad (5)$$

При $\theta = \pi/2$ ось X' подвижной системы координат направлена по Z и, следовательно, по \mathbf{j} , а ось Y' лежит в плоскости, перпендикулярной \mathbf{j} перпендикулярно оси молекулы, направленной по оси Z' (рис. 1). Подставляя выражение для сферических функций в (5), видим, что максимум электронной плотности функции $\Psi_{j\delta}^j$ направлен по оси Y' и вращается вместе с осью молекулы (рис. 1, б), а максимум электронной плотности функций Ψ_{jd}^j направлен по оси $X' \parallel \mathbf{j}$ и неподвижен в пространстве (рис. 1, а). Из этого можно сделать два вывода: 1) максимальное взаимодействие молекулы в c -состоянии Λ -дублета с атомом будет иметь место при подходе атома в плоскости, перпендикулярной \mathbf{j} , а в d -состоянии — при подходе атома в направлении \mathbf{j} .

2) максимальное взаимодействие в c -состоянии будет по модулю меньше, чем в d -состоянии вследствие того, что в c -состоянии электронная плотность вращается вместе с молекулой и происходит усреднение взаимодействия, а в d -состоянии электронная плотность неподвижна и такого усреднения не происходит.

Для определения вероятностей вращательных переходов обычно достаточно знать взаимодействие молекулы с атомом на расстояниях, превышающих газокинетические размеры. Общий метод расчета адиабатических электронных термов системы атом + гомоядерная двухатомная молекула при таких расстояниях развит в [15]. Там при следующих предположениях: 1) в разложении молекулярных орбиталей по сферическим функциям достаточно ограничиться первым исчезающим членом; 2) обменное и дисперсионное взаимодействия можно считать аддитивными и рассчитывать независимо; 3) для расчета дисперсионного взаимодействия можно использовать приближение замкнутости, получены выражения для матричных элементов обменного $V_{обм.}$ и дисперсионного $V_{дисп.}$ взаимодействий атома с молекулой. Для рассматриваемого здесь случая взаимодействия молекулы с одним возбужденным π -электроном с атомом инертного газа, имеющего замкнутую электронную оболочку, эти выражения принимают следующий простой вид: ¹

$$\langle \Lambda | V_{обм.} | \Lambda' \rangle = -\frac{J_{\sigma}(R)}{3} \left[\delta_{\Lambda\Lambda'} - \sqrt{10} \begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ \Lambda' & \Lambda & -\Lambda \end{bmatrix} D_{0; \Lambda-\Lambda'}^2(0, \beta, 0) \right], \quad (6)$$

где $J_{\sigma}(R) < 0$ — обменный двухэлектронный σ -интеграл между Π_u -орбиталью молекулы и внешней s - или p -орбиталью атома, R — расстояние между ядром атома и центром масс молекулы, β — угол между \mathbf{R} и осью молекулы, $\begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ \Lambda' & \Lambda & -\Lambda \end{bmatrix}$ — коэффициент Клебша—Гордана,

$$\langle \Lambda | V_{дисп.} | \Lambda' \rangle = -\frac{\alpha \langle r^2 \rangle}{R^6} \left[\delta_{\Lambda\Lambda'} - \frac{2}{\sqrt{10}} \begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ \Lambda' & \Lambda & -\Lambda \end{bmatrix} D_{0; \Lambda-\Lambda'}^2(0, \beta, 0) \right], \quad (7)$$

где α — поляризуемость атома инертного газа, а $\langle r^2 \rangle$ — средний квадрат радиуса распределения плотности возбужденного π_u -электрона в молекуле. При получении выражения (6) было учтено, что обменные σ -интегралы при интересующих нас расстояниях значительно превышают интегралы других типов (см., например, [16]), а в выражении (7) учтено, что потенциал ионизации атома инертного газа значительно превышает потенциал ионизации возбужденного π_u -электрона в молекуле. В выражениях (6) и (7) не учтено взаимодействие атома инертного газа с остовом молекулы, которое диагонально по Λ и при достаточно больших R мало по сравнению с взаимодействием, определяемым возбужденным электроном.

Усреднение электронных взаимодействий по вращениям молекулы в системе координат, ось Z которой направлена по \mathbf{R} , дает в пределе $j \gg 1$ следующие выражения для взаимодействия молекулы с заданными квантовыми числами j , M и $\delta=c, d$ с атомом:

$$\langle jMc | V_{обм.} | jMc \rangle = -\frac{J_{\sigma}}{2} (1 - \cos^2 \Psi), \quad (8a)$$

$$\langle jMc | V_{дисп.} | jMc \rangle = -\frac{\alpha \langle r^2 \rangle}{R^6} \left[1 - \frac{1}{10} (3 \cos^2 \Psi - 1) \right] \quad (8б)$$

$$\langle jMd | V_{обм.} | jMd \rangle = -J_{\sigma} \cos^2 \Psi, \quad (9a)$$

$$\langle jMd | V_{дисп.} | jMd \rangle = -\frac{\alpha \langle r^2 \rangle}{R^6} \left[1 + \frac{2}{10} (3 \cos^2 \Psi - 1) \right], \quad (9б)$$

где $\cos \Psi = M/j$. Эти выражения, очевидно, согласуются с общими качественными выводами о характере взаимодействия, сделанными выше. Особенно нагляден результат в случае обменного взаимодействия, поскольку угол Ψ равен углу между \mathbf{R} и классическим вектором \mathbf{j} . Поэтому обменное

¹ Ниже везде, где не оговорено особо, используется атомная система единиц.

взаимодействие просто пропорционально квадрату косинуса угла между направлением максимума распределения электронной плотности электрона на π_u -орбитали, аппроксимированной атомной p -орбиталью и направлением на налетающий атом (рис. 1) в соответствии с общими представлениями квантовой химии. Множитель же $1/2$ в случае s -состояния отражает отмеченное выше усреднение взаимодействия при вращении оси молекулы.

Из выражений (6) и (7) для электронного взаимодействия следует, что при заданном j оно диагонально по δ . Однако если учесть известную корреляцию электронно-вращательных состояний с ядерным спином (табл. 1), то можно сделать вывод, что такая диагональность должна иметь место

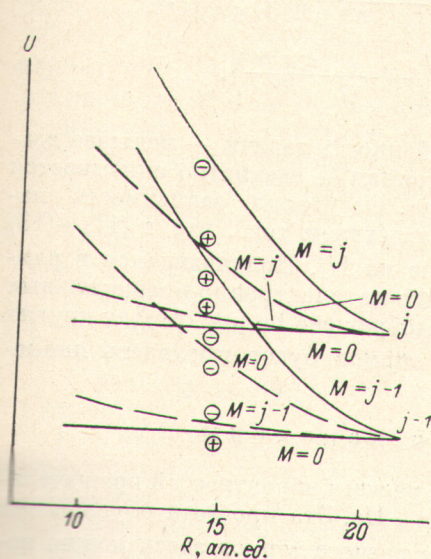


Рис. 2. Электронно-вращательные термы системы молекула в Π -состоянии + атом инертного газа.

Сплошные кривые ограничивают пучки термов, коррелирующих с s -компонентами Λ -дублетов, а штриховые — пучки термов, коррелирующих с s -компонентами Λ -дублетов.

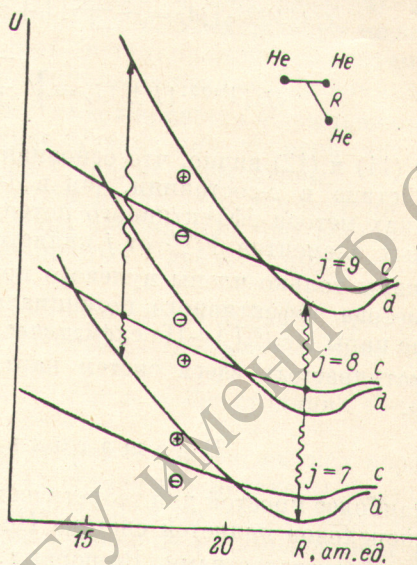


Рис. 3. Электронно-вращательные термы системы $\text{He}_2(^3\Pi_g) + \text{He}$, построенные в приближении эффективного потенциала Рабица.

Стрелками указаны возможные переходы.

и для взаимодействия атома с гомоядерной двухатомной молекулой, рассчитанного в любом приближении, если только не учитывается сверхтонкое взаимодействие. Диагональность по M также имеет место в общем случае, поскольку электронное взаимодействие может зависеть только от угла β . Матричные элементы (8) и (9) определяют $2(j+1)$ электронно-вращательных терма грубого адиабатического приближения. Пучки таких термов для случая, когда преобладает обменное взаимодействие, схематически изображены на рис. 2.

Недиагональные элементы взаимодействия для представляющих наибольший интерес переходов $j \rightarrow j+1$ при больших j имеет вид

$$\langle jMc | V_{\text{обм.}} + V_{\text{дисп.}} | j \pm 1Md \rangle = \mp \left(\frac{I_\sigma}{2} + \frac{3}{10} \frac{\alpha \langle r^2 \rangle}{R^6} \right) \cos \Psi \sin \Psi, \quad (10a)$$

$$\langle jMd | V_{\text{обм.}} + V_{\text{дисп.}} | j \pm 1Mc \rangle = \langle jMc | V_{\text{обм.}} + V_{\text{дисп.}} | j \pm 1Mc \rangle = 0. \quad (10б)$$

Матричные элементы для переходов $jc \rightarrow j \pm 1c$ и $jd \rightarrow j \pm 1d$ обращаются в нуль и для электронного взаимодействия, рассчитанного в любом приближении вследствие правила отбора, связанного с сохранением ядерного спина (табл. 1).

В случае больших j снятие вырождения по проекциям j на R приводит к большому числу электронно-вращательных термов, что значительно усложняет картину интересующего нас процесса. Поэтому кажется целе-

сообразным, особенно учитывая довольно грубый характер используемых потенциалов, применить в рассматриваемой задаче метод эффективного потенциала Рабица [17]. Вклад каждого члена разложения исходного взаимодействия по мультиполям в матричный элемент этого эффективного потенциала V при больших j совпадает по модулю со среднеквадратичным по M матричным элементом этого члена разложения исходного взаимодействия, а фазы выбираются из требования эрмитовости. В рассматриваемом здесь случае матричные элементы $V^{эфф.}$ при $j \gg 1$ имеют вид

$$\langle jc | V^{эфф.} | jc \rangle = -\frac{J_\sigma}{3} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{5}}\right) - \frac{\alpha \langle r^2 \rangle}{R^6} \left(1 - \frac{1}{5\sqrt{5}}\right), \quad (11)$$

$$\langle jd | V^{эфф.} | jd \rangle = -\frac{J_\sigma}{3} \left(1 + \frac{2}{\sqrt{5}}\right) - \frac{\alpha \langle r^2 \rangle}{R^6} \left(1 + \frac{2}{5\sqrt{5}}\right), \quad (12)$$

$$\langle jc | V^{эфф.} | j \pm 1d \rangle = \sqrt{\frac{2}{15}} \left(\frac{J_\sigma}{2} + \frac{3}{10} \frac{\alpha \langle r^2 \rangle}{R^6}\right). \quad (13)$$

Из (11) и (12) видно, что основная особенность задачи — меньшее взаимодействие в c -состоянии, чем в d -состоянии — адекватно описывается в рамках метода эффективного потенциала. Отсутствие зависимости матричных элементов $V^{эфф.}$ от j является следствием того, что в (11)–(13) удержаны только члены нулевого порядка по $1/j$. Получающаяся в рамках метода эффективного потенциала система электронно-вращательных термов пары $\text{He}_2(^3\Pi_g) + \text{He}$ схематически изображена на рис. 3. Для других рассматриваемых здесь систем картина термов будет выглядеть аналогично.

Вращательные переходы

Наиболее простой для теоретического расчета вероятностей вращательных переходов является система $\text{He}_2(^3\Pi_g) + \text{He}$. Эта простота обусловлена двумя обстоятельствами. Во-первых, для расчета термов здесь можно использовать метод длины рассеяния [16], в рамках которого

$$J_\sigma = -\frac{3}{2} A^2 L R^{2\gamma-2} e^{-2\gamma R}, \quad (14)$$

где L — длина рассеяния электрона на атоме He , $\gamma = \sqrt{2J}$, J — потенциал ионизации $\text{He}_2(^3\Pi_g)$, а постоянная A определяется асимптотикой π_u -орбитали.

$$\varphi_{1u}^{\pi_u}(r)_{r \rightarrow \infty} \rightarrow A r^{1/\gamma-1} e^{-\gamma r}. \quad (15)$$

Поскольку $J = 1.63$ эВ [18], то для A можно использовать кулоновское выражение [16], и, следовательно, величина J_σ полностью определена. Что касается дисперсионного взаимодействия, то, как показывают оценки, им можно пренебречь по сравнению с обменным вследствие малости поляризуемости He .

Второе обстоятельство, облегчающее расчет, состоит в том, что вращательная постоянная B молекулы $\text{He}_2(^3\Pi_g)$ довольно велика ($B = 7.45$ см⁻¹ [19]). Поэтому для исследованных экспериментально переходов с вращательного уровня $j=8$ дефект резонанса Δ_ϵ оказывается довольно большим — для перехода $j=8 \rightarrow j=7$ $\Delta_\epsilon = 119$ см⁻¹, а для перехода $j=8 \rightarrow j=9$ $\Delta_\epsilon = 134$ см⁻¹. Оценки показывают, что для таких дефектов резонанса параметр Мессе $\xi = \Delta_\epsilon l / \bar{v}$, где l — радиус действия потенциала, а \bar{v} — средняя скорость относительного движения атома и молекулы, оказывается больше единицы. В такой ситуации при расчетах вероятностей переходов можно в удовлетворительном приближении ограничиться связью только двух рассматриваемых состояний.

Из табл. 1 имеем, что при $j=8$ возможно только c -состояние Λ -дублета. Для $j=7, 9$ имеются только d -состояния Λ -дублета. В то же время из рис. 3 видно, что термы $8c$ и $7d$ пересекаются, а термы $8c$

и $9d$ расходятся. Поэтому, принимая во внимание то обстоятельство, что $\xi > 1$, можно ожидать, что вероятность перехода $8c \rightarrow 7d$ будет значительно превосходить вероятность перехода $8c \rightarrow 9d$. Действительно, оценки в рамках полуклассической теории неупругих столкновений с использованием экспоненциальной модели двух состояний [20] дали для константы скорости $k(8c \rightarrow 7d)$ при $T=300$ К значение $7 \cdot 10^{-10}$ см³/с при применении метода эффективного потенциала и $2.5 \cdot 10^{-10}$ см³/с при рассмотрении без применения этого метода. В то же время величина $k(8c \rightarrow 9d)$ оказалась более чем на два порядка меньше. Из принципа детального равновесия в этом случае можно было бы ожидать, что $k(8c \rightarrow 7d)$ превышает $k(8c \rightarrow 9d)$ примерно в два раза. В [1] для $k(8c \rightarrow 7d)$ приводится значение $2 \cdot 10^{-11}$ см³/с. Расхождение может быть обусловлено не учитывавшимся здесь отталкивательным взаимодействием остова He_2 ($^3\Pi_g$) с He . Это отталкивательное взаимодействие аддитивно добавляется ко всем термам и поэтому может привести к уменьшению константы скорости перехода вследствие увеличения энергии активации, но не может существенно повлиять на величину асимметрии.

Из приведенного выше рассмотрения видно, что асимметрия наблюдаемых вращательных переходов обязана комбинации трех обстоятельств:

1) заселению определенной компоненты Λ -дублета при поглощении лазерного излучения;

2) отсутствию переходов между компонентами Λ -дублета, принадлежащими одному значению j , обязанному в общем случае сохранению полного ядерного спина;

3) разному взаимодействию молекулы в c - и d -состояниях Λ -дублета с атомом.

При этом из общих представлений теории неадиабатических переходов следует ожидать, что разрешенные по симметрии переходы будут идти с большей вероятностью, если соответствующие термы сближаются. При этом, поскольку обменное и дисперсионное взаимодействия имеют разный знак, то на больших и малых расстояниях данный терм будет сближаться с различными соседними термами, и, следовательно, при разных расстояниях оказываются более предпочтительными переходы с различными Δj . Кроме того, следует принять во внимание, что если обменное взаимодействие (отталкивание на малых расстояниях на рис. 3) довольно слабо меняется при переходе от одного атома инертного газа к другому, то дисперсионное взаимодействие (притяжение на больших расстояниях на рис. 3) сильно растет при переходе от He к Xe вследствие роста поляризуемости. В то же время с увеличением вращательного квантового числа j , следовательно, $\Delta \epsilon$ и ξ вклад экспоненциально зависящего от R обмен-

Таблица 2

Условия	Заселяемая компонента Λ -дублета	
	c	d
Малая поляризуемость, большой вращательный квант ($\xi > 1$)	$k(j \rightarrow j-1) > k(j \rightarrow j+1)$ Сильная асимметрия	$k(j \rightarrow j-1) < k(j \rightarrow j+1)$ Сильная асимметрия
Малая поляризуемость, малый вращательный квант ($\xi < 1$)	$k(j \rightarrow j-1) > k(j \rightarrow j+1)$ Средняя асимметрия	$k(j \rightarrow j-1) < k(j \rightarrow j+1)$ Средняя асимметрия
Большая поляризуемость, большой вращательный квант ($\xi > 1$)	$k(j \rightarrow j-1) > k(j \rightarrow j+1)$ Средняя асимметрия	$k(j \rightarrow j-1) < k(j \rightarrow j+1)$ Средняя асимметрия
Большая поляризуемость, малый вращательный квант ($\xi < 1$)	$k(j \rightarrow j-1) < k(j \rightarrow j+1)$ Средняя асимметрия	$k(j \rightarrow j-1) > k(j \rightarrow j+1)$ Средняя асимметрия

ного взаимодействия в вероятность перехода становится более существенным, чем вклад дисперсионного взаимодействия, пропорционального R^{-6} . Учитывая все эти соображения, на основании рис. 3 можно сделать следующие приведенные в табл. 2 качественные предсказания о знаке асимметрии и характере ее изменения при изменении j и партнера по столкновению.

Что касается переходов с $\Delta j = \pm 2$, то на основании того же рис. 3 можно ожидать, что соответствующие константы скорости будут равны с точностью до множителя, ответственного за выполнение принципа детального равновесия.

Для молекул $Li_2(^1\Pi_u)$ и $Na_2(^1\Pi_u)$, для которых экспериментально наблюдался эффект асимметрии, вращательный квант при исследованных значениях j можно считать малым (как показывают оценки $\xi < 1$), и приведенные в табл. 2 качественные предсказания согласуются со всей совокупностью экспериментальных данных [2-6]. Для получения же количественных результатов при $\xi < 1$ необходимо решение многоуровневой задачи, которое возможно только численно.

Литература

- [1] С. В. Collins, В. W. Johnson. J. Chem. Phys., 57, 5317, 1972.
- [2] Ch. Ottinger, R. Velasco, R. Zare. J. Chem. Phys., 52, 1636, 1970.
- [3] Ch. Ottinger, D. Pore. Chem. Phys. Lett., 8, 513, 1971.
- [4] K. Bergmann, W. Demtroder. J. Phys., 243, 1, 1971.
- [5] K. Bergmann, W. Demtroder. J. Phys., B5, 1386, 1972.
- [6] K. Bergmann, W. Demtroder. J. Phys., B5, 2098, 1972.
- [7] K. Bergmann, H. Klar, W. Schlecht. Chem. Phys. Lett., 12, 522, 1972.
- [8] D. Pore. Chem. Phys. Lett., 19, 63, 1973.
- [9] H. Klar. J. Phys., B6, 1439, 1973.
- [10] H. Klar, M. Klar. J. Phys., B8, 129, 1975.
- [11] D. Pore. Chem. Phys. Lett., 24, 75, 1974.
- [12] R. Zare. Chem. Phys., 7, 62, 1975.
- [13] А. Эдмондс. Деформация атомных ядер, 305. ИЛ, М., 1958.
- [14] Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. ИЛ, М., 1960.
- [15] Е. Е. Nikitin, S. Ja. Umansky. Theoret. Chim. Acta, 28, 121, 1973.
- [16] Б. М. Смирнов. Асимптотические методы в теории атомных столкновений. Атомиздат, М., 1974.
- [17] H. Rabitz. J. Chem. Phys., 57, 1718, 1972.
- [18] M. L. Ginter, R. Battino. J. Chem. Phys., 52, 4469, 1970.
- [19] А. А. Радциг. Химия плазмы, вып. 2, 1. Атомиздат, М., 1975.
- [20] Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. «Химия», М., 1970.

Поступило в Редакцию 5 октября 1976 г.