

## ЗАВИСИМОСТЬ ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛ ОТ ВРАЩАТЕЛЬНОГО КВАНТОВОГО ЧИСЛА

*А. И. Пархоменко, А. М. Шалагин\**

*Институт автоматики и электрометрии  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 29 ноября 1997 г.

Для относительной разности транспортных частот столкновений  $\Delta\nu/\nu$  молекул с атомами при их колебательно-вращательном возбуждении излучением (которая измеряется в экспериментах по светоиндуцированному дрейфу (СИД) и которой пропорционален сам эффект СИД) получена простая аналитическая зависимость от вращательных квантовых чисел комбинирующих (затронутых излучением) уровней молекул. Эта зависимость справедлива в приближении внезапных возмущений по энергии и получена на основе известного соотношения факторизации сечений  $RT$ -переходов для линейных молекул при их столкновении с атомами. Показано, что в рамках данного приближения фактор  $\Delta\nu/\nu$  равен сумме двух независимых друг от друга колебательного  $(\Delta\nu/\nu)_{vib}$  и вращательного  $(\Delta\nu/\nu)_{rot}$  членов, которые по отдельности можно измерять в экспериментах по СИД.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время эффект светоиндуцированного дрейфа (СИД) [1], предсказанный в [2], интенсивно изучается теоретически и экспериментально [3–6]. Суть эффекта состоит в возникновении макроскопического потока поглощающих частиц, взаимодействующих с бегущей световой волной и испытывающих столкновения с частицами буферного газа. Величина эффекта СИД пропорциональна фактору  $\Delta\nu/\nu \equiv (\nu_m - \nu_n)/\nu_n$  — относительной разности транспортных частот столкновений  $\nu_\alpha$  ( $\alpha = m, n$ ) резонансных частиц с буферными в основном ( $n$ ) и возбужденном ( $m$ ) состояниях. На этом базируется одно из основных научных приложений эффекта СИД — измерение относительного изменения транспортных частот столкновений при возбуждении частиц.

В недавних экспериментах по СИД молекул [7–9] выявилась неожиданно сильная (и до сих пор не объясненная) зависимость фактора  $\Delta\nu/\nu$  от вращательных квантовых чисел молекулы.

Теоретическое объяснение этой зависимости позволило бы прогнозировать величину эффекта СИД для конкретных молекул, а также вычислять изменение транспортных частот столкновений молекул при колебательно-вращательном возбуждении. Эти результаты были бы заведомо привлекательны для задач разделения смесей и изотопов молекулярных газов при помощи эффекта СИД и, кроме того, представляли бы интерес для физики межмолекулярных взаимодействий.

\*E-mail: shalagin@iae.nsk.su

В данной работе проблема зависимости фактора  $\Delta\nu/\nu$  от вращательных чисел рассмотрена для линейных молекул в приближении внезапных возмущений по энергии, которое достаточно эффективно для молекул с небольшим значением вращательной постоянной.

## 2. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ЧАСТОТ СТОЛКНОВЕНИЙ

Рассмотрим эффект СИД в поле бегущей световой волны. Взаимодействие излучения с молекулами, находящимися в буферном газе, описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\rho_m(J_m, \mathbf{v}) &= S_m(J_m, \mathbf{v}) + NP(\mathbf{v})\delta_{J_m J_{m0}}, \\ \frac{d}{dt}\rho_n(J_n, \mathbf{v}) &= S_n(J_n, \mathbf{v}) - NP(\mathbf{v})\delta_{J_n J_{n0}}. \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь  $\rho_\alpha(J_\alpha, \mathbf{v})$  — распределение заселенностей поглощающих молекул по скоростям  $\mathbf{v}$  и вращательным уровням  $J_\alpha$  в колебательном состоянии  $\alpha$  ( $\alpha = n$  — основное колебательное состояние,  $\alpha = m$  — возбужденное колебательное состояние,  $J_\alpha$  означает совокупность вращательных квантовых чисел, характеризующих вращательное состояние);  $S_\alpha(J_\alpha, \mathbf{v})$  — интеграл столкновений с буферными частицами для молекул, находящихся в колебательном состоянии  $\alpha$  и вращательном состоянии  $J_\alpha$ ;  $P(\mathbf{v})$  — вероятность поглощения излучения в единицу времени молекулой с фиксированной скоростью  $\mathbf{v}$ ;  $N = N_m + N_n$  — концентрация поглощающих молекул:

$$N_\alpha = \sum_{J_\alpha} \int \rho_\alpha(J_\alpha, \mathbf{v}) d\mathbf{v}.$$

В (1) предполагается, что излучение резонансно колебательно-вращательному переходу  $nJ_{n0} - mJ_{m0}$ . Радиационной релаксацией в (1) пренебрегаем, поскольку на колебательно-вращательных переходах она сказывается только при очень низких давлениях.

На поглощающие молекулы как целое действует сила трения

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_m + \mathbf{F}_n, \quad \mathbf{F}_\alpha = M \sum_{J_\alpha} \int \mathbf{v} S_\alpha(J_\alpha, \mathbf{v}) d\mathbf{v}, \quad \alpha = m, n, \tag{2}$$

обусловленная столкновениями возбужденных ( $\alpha = m$ ) и невозбужденных ( $\alpha = n$ ) молекул с частицами буферного газа ( $M$  — масса молекулы). Очевидно, что парциальные силы трения  $\mathbf{F}_\alpha$  должны быть направлены против парциальных потоков  $\mathbf{j}_\alpha = \sum_{J_\alpha} \int \mathbf{v} \rho_\alpha(J_\alpha, \mathbf{v}) d\mathbf{v}$  молекул в состояниях  $\alpha$ :

$$\mathbf{F}_\alpha = -M\nu_\alpha \mathbf{j}_\alpha, \quad \alpha = m, n. \tag{3}$$

Коэффициент пропорциональности  $\nu_\alpha$  имеет размерность и смысл частот столкновений. В стационарных и пространственно-однородных условиях из исходных уравнений (1) и определения  $\mathbf{F}_\alpha$  (2) следует соотношение  $\mathbf{F} = 0$  (режим стационарного потока),

с помощью которого из (2) и (3) для полного потока поглощающих частиц  $\mathbf{J} = \mathbf{j}_m + \mathbf{j}_n$  находим [10]

$$\mathbf{J} \equiv N\mathbf{u}_0 = \frac{\nu_n - \nu_m}{\nu_n} \mathbf{j}_m, \quad (4)$$

где  $\mathbf{u}_0$  — скорость СИД. В стационарных и пространственно-однородных условиях из первого уравнения (1), умноженного на  $\mathbf{v}$  и просуммированного по  $J_m$ , с учетом (2) и (3) находим

$$\mathbf{j}_m = \frac{N}{\nu_m} \int \mathbf{v} P(\mathbf{v}) d\mathbf{v}. \quad (5)$$

В итоге для скорости СИД получаем известную формулу [11]:

$$\mathbf{u}_0 = \frac{\nu_n - \nu_m}{\nu_n \nu_m} \int \mathbf{v} P(\mathbf{v}) d\mathbf{v}. \quad (6)$$

Эта формула использовалась для обработки большинства экспериментов по СИД молекул. В частности, на ее основе из экспериментальных данных определялся фактор  $\Delta\nu/\nu \equiv (\nu_m - \nu_n)/\nu_n$  — относительная разность транспортных частот столкновений.

Раскроем теперь содержание входящих в выражение (6) частот столкновений  $\nu_m$  и  $\nu_n$ , с тем чтобы выяснить их зависимость от вращательного квантового числа. Интеграл столкновений в (1), (2) имеет следующую структуру [5, 12]:

$$S_\alpha(J_\alpha, \mathbf{v}) = \sum_{J_{\alpha 1}} \int \left[ A(\alpha J_{\alpha 1} \mathbf{v}_1 \rightarrow \alpha J_\alpha \mathbf{v}) \rho_\alpha(J_{\alpha 1}, \mathbf{v}_1) - A(\alpha J_\alpha \mathbf{v} \rightarrow \alpha J_{\alpha 1} \mathbf{v}_1) \rho_\alpha(J_\alpha, \mathbf{v}) \right] d\mathbf{v}_1. \quad (7)$$

Ядра  $A(\alpha J_{\alpha 1} \mathbf{v}_1 \rightarrow \alpha J_\alpha \mathbf{v})$  и  $A(\alpha J_\alpha \mathbf{v} \rightarrow \alpha J_{\alpha 1} \mathbf{v}_1)$  интеграла столкновений описывают неупругие ( $J_\alpha \neq J_{\alpha 1}$ ) столкновительные переходы между вращательными состояниями данного колебательного уровня  $\alpha$  и упругие ( $J_\alpha = J_{\alpha 1}$ ) столкновения во вращательном состоянии  $J_\alpha$ . Столкновительными переходами  $m \rightarrow n, n \rightarrow m$  между колебательными уровнями в (7) пренебрегается. С помощью (7) силу трения  $\mathbf{F}_\alpha$  из (2) можно преобразовать к виду

$$\mathbf{F}_\alpha = M \sum_{J_\alpha} \sum_{J_{\alpha 1}} \int (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}) \rho_\alpha(J_\alpha, \mathbf{v}) A(\alpha J_\alpha \mathbf{v} \rightarrow \alpha J_{\alpha 1} \mathbf{v}_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1. \quad (8)$$

Ядро интеграла столкновений выглядит следующим образом [5, 12]:

$$A(\alpha J_\alpha \mathbf{v} \rightarrow \alpha J_{\alpha 1} \mathbf{v}_1) = 2 \int \rho_b(\mathbf{v} - \mathbf{u}) \left| f(\alpha J_\alpha \mathbf{u} \rightarrow \alpha J_{\alpha 1} \mathbf{u}_1) \right|^2 \times \\ \times \delta \left( \mathbf{v}_1 - \mathbf{v} - \frac{\mu}{M} (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}) \right) \delta \left( \mathbf{u}_1^2 - \mathbf{u}^2 + \frac{2\Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha)}{\mu} \right) d\mathbf{u} d\mathbf{u}_1. \quad (9)$$

Здесь  $\mathbf{u}$  и  $\mathbf{u}_1$  — относительные скорости сталкивающихся частиц до и после столкновения;  $\rho_b(\mathbf{v} - \mathbf{u})$  — распределение буферных частиц по скоростям (их мы предполагаем бесструктурными);  $f(\alpha J_\alpha \mathbf{u} \rightarrow \alpha J_{\alpha 1} \mathbf{u}_1)$  — амплитуда рассеяния по каналу  $J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}$  с изменением относительной скорости  $\mathbf{u} \rightarrow \mathbf{u}_1$ ;  $\mu$  — приведенная масса сталкивающихся частиц;  $\Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha) = \varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1}) - \varepsilon_\alpha(J_\alpha)$  — изменение вращательной энергии молекул

вследствие неупругих переходов  $J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}$  в колебательном состоянии  $\alpha$ ;  $\varepsilon_\alpha(J_\alpha)$  — вращательная энергия состояния  $J_\alpha$  колебательного уровня  $\alpha$ . Подставив (9) в (8), для парциальной силы трения  $F_\alpha$  получим выражение [5]

$$F_\alpha = -M \sum_{J_\alpha} \int \mathbf{v} \rho_\alpha(J_\alpha, \mathbf{v}) \nu_\alpha(\mathbf{v}, J_\alpha) d\mathbf{v}. \quad (10)$$

Здесь мы ввели транспортные частоты столкновений  $\nu_\alpha(\mathbf{v}, J_\alpha)$ , которые описываются соотношением

$$\begin{aligned} \nu_\alpha(\mathbf{v}, J_\alpha) &= \frac{\mu}{M} \sum_{J_{\alpha 1}} \int u \frac{\mathbf{u}\mathbf{v}}{v^2} \rho_b(\mathbf{v} - \mathbf{u}) \sigma_\alpha^{tr}(u, \Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha); J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}) du, \\ \sigma_\alpha^{tr}(u, \Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha); J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}) &= \int \left( 1 - \frac{\mathbf{u}\mathbf{u} J_\alpha J_{\alpha 1}}{u^2} \right) \sigma_\alpha(J_\alpha, \mathbf{u} \rightarrow J_{\alpha 1}, \mathbf{u}_1) d\mathbf{n}_1, \\ u_{1J_\alpha J_{\alpha 1}} &= \sqrt{u^2 - \frac{2\Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha)}{\mu}}, \quad \mathbf{n}_1 \equiv \frac{\mathbf{u}_1}{u_1}, \\ \sigma_\alpha(J_\alpha, \mathbf{u} \rightarrow J_{\alpha 1}, \mathbf{u}_1) &= \frac{u_{1J_\alpha J_{\alpha 1}}}{u} \left| f(\alpha J_\alpha \mathbf{u} \rightarrow \alpha J_{\alpha 1} \mathbf{u}_1) \right|^2. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь  $\sigma_\alpha(J_\alpha, \mathbf{u} \rightarrow J_{\alpha 1}, \mathbf{u}_1)$  и  $\sigma_\alpha^{tr}(u, \Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha); J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1})$  — соответственно дифференциальное и транспортное сечения рассеяния.

Если транспортные частоты столкновений  $\nu_\alpha(\mathbf{v}, J_\alpha)$ , входящие в соотношение (10), не зависят от скорости и вращательного числа, мы получаем соотношение (3) и, как следствие, формулу (6), где  $\nu_m$  и  $\nu_n$  целиком определяются свойствами среды и не зависят от параметров лазерного излучения (частоты, интенсивности, типа возбуждаемого перехода). В общем же случае  $\nu_m$  и  $\nu_n$  зависят от того, какая устанавливается функция распределения по скоростям и вращательным уровням. Казалось бы, для нахождения  $\nu_m$  и  $\nu_n$  мы снова возвращаемся к проблеме решения исходных кинетических уравнений. Однако в реальных ситуациях транспортные частоты столкновений достаточно слабо и достаточно плавно изменяются в тех интервалах скоростей и вращательных чисел, которые существенны для процесса. Это обстоятельство позволяет либо пренебрегать таким изменением, либо с удовлетворительной точностью приближенно его учитывать.

### 3. ПРИБЛИЖЕННЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Результаты многочисленных экспериментов по СИД молекул (см., например, [13–15] и цитируемую там литературу) показали, что в большинстве случаев модель не зависящих от скорости транспортных частот столкновений дает вполне удовлетворительные результаты. Лишь в относительно редких случаях экстремально малого различия  $\nu_m$  и  $\nu_n$  зависимость транспортных частот от скорости становится существенной и обуславливает проявление так называемого аномального СИД [7, 15–17]. В настоящей работе мы сосредоточим свое внимание на зависимости от  $J$  эффекта СИД, связанной, как выяснено выше, с зависимостью от  $J$  транспортных частот столкновений  $\nu_\alpha(\mathbf{v}, J_\alpha)$ . В

отношении же зависимости от  $v$   $\nu_\alpha(\mathbf{v}, J_\alpha)$  мы принимаем модель не зависящих от скорости транспортных частот столкновений. Для этого в формуле (10) сделаем замену

$$\nu_\alpha(\mathbf{v}; J_\alpha) \rightarrow \nu_\alpha(J_\alpha). \quad (12)$$

В качестве  $\nu_\alpha(J_\alpha)$  ради определенности будем рассматривать величину

$$\nu_\alpha(J_\alpha) = \frac{M}{kT} \int (\mathbf{nv})^2 W(\mathbf{v}) \nu_\alpha(\mathbf{v}, J_\alpha) d\mathbf{v}, \quad (13)$$

где  $\mathbf{n}$  — единичный вектор в произвольно выбранном направлении,  $W(\mathbf{v})$  — равновесное максвелловское распределение для поглощающих частиц. Легко убедиться в том, что если  $\nu_\alpha(\mathbf{v}, J_\alpha)$  в (13) не зависит от скорости, то это соотношение с учетом (12) обращается в тождество. Выбор  $\nu_\alpha(J_\alpha)$  в виде (13) удобен тем, что соотношением (13) обычно вводится средняя транспортная частота  $\nu$ , связанная простой формулой с коэффициентом диффузии:

$$D = \frac{kT}{M\nu}. \quad (14)$$

С учетом замены (12) на основе формулы (10) получаем для  $\nu_\alpha$  ( $\alpha = m, n$ ) из (6):

$$\nu_\alpha = \frac{\sum_{J_\alpha} \nu_\alpha(J_\alpha) j_\alpha(J_\alpha)}{\sum_{J_\alpha} j_\alpha(J_\alpha)}, \quad (15)$$

где  $j_\alpha$  — величина парциального потока поглощающих частиц, находящихся на вращательном уровне  $J_\alpha$  колебательного состояния  $\alpha$ .

Лазерным излучением индуцируется поток частиц  $j_\alpha(J_{\alpha 0})$  на вращательном уровне  $J_{\alpha 0}$ . Столкновениями этот поток частично переносится на соседние вращательные уровни  $J_\alpha$ . В процессе переноса поток тормозится. Эффективный интервал вращательных уровней в окрестности  $J_{\alpha 0}$ , где величина  $j_\alpha(J_\alpha)$  заметно отлична от нуля, вполне можно считать малым по сравнению с интервалом, на котором существенно изменяется величина  $\nu_\alpha(J_\alpha)$ . На этом основании в (15) из-под знака суммы по  $J_\alpha$  можно вынести величину  $j_\alpha(J_\alpha)$  со значением  $J_\alpha = J_{\alpha 0}$ , т. е. там, где величина потока  $j_\alpha(J_\alpha)$  максимальна. В итоге из (15) мы получаем

$$\nu_\alpha = \nu_\alpha(J_{\alpha 0}). \quad (16)$$

Таким образом, в указанном приближении зависимость от  $J$  эффекта СИД в явном виде связывается с зависимостью от  $J$  транспортных частот столкновений.

Для транспортных частот  $\nu_\alpha(J_\alpha)$  на основе выражений (13) и (11) получаем следующее выражение:

$$\nu_\alpha(J_\alpha) = \frac{2a}{3(kT)^3} \sum_{J_{\alpha 1} f(\Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1}, J_\alpha))} \int_0^\infty dE E^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \times \\ \times \int d\Omega \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1}, J_\alpha)}{E}} \cos\theta\right) \sigma_\alpha(E, \theta, \phi; J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}), \quad (17)$$

где

$$a = \frac{\mu}{M} N_b v_T, \quad v_T = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}, \quad E = \frac{\mu u^2}{2},$$

$$\cos \theta = \frac{uu_1 J_\alpha J_{\alpha 1}}{uu_1 J_\alpha J_{\alpha 1}}, \quad f(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0 \\ x, & x > 0 \end{cases}, \quad d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi,$$

$\theta$  и  $\phi$  — полярный и азимутальный углы рассеяния;  $\sigma_\alpha(E, \theta, \phi; J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1})$  — дифференциальное сечение рассеяния по каналу  $J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}$ ;  $E$  — кинетическая энергия относительного движения сталкивающихся частиц. Заметим, что в интеграле по  $E$  в (17) нижний предел интегрирования  $f(\Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha))$  формально всегда можно полагать равным нулю, так как при  $\Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha) > 0$  в области энергий  $0 \leq E < \Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha)$  имеем  $\sigma_\alpha(E, \theta, \phi; J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}) = 0$  вследствие закона сохранения энергии.

Для дальнейшего анализа удобно преобразовать интеграл для  $\nu_\alpha(J_\alpha)$  в (17), представив его в виде суммы двух членов:

$$\nu_\alpha(J_\alpha) = \nu_\alpha^t(J_\alpha) + \nu_\alpha^c(J_\alpha), \tag{18}$$

где

$$\nu_\alpha^t(J_\alpha) = \frac{2a}{3(kT)^3} \int_0^\infty E^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sigma_\alpha^t(E, J_\alpha) dE, \tag{19}$$

$$\nu_\alpha^c(J_\alpha) = \frac{2a}{3(kT)^3} \sum_{J_{\alpha 1}} \int_0^\infty dE E^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \times$$

$$\times \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha)}{E}}\right) \sigma_\alpha^c(E; J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}). \tag{20}$$

Здесь введены обозначения

$$\sigma_\alpha^t(E, J_\alpha) = \int (1 - \cos \theta) \left( \sum_{J_{\alpha 1}} \sigma_\alpha(E, \theta, \phi; J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}) \right) d\Omega, \tag{21}$$

$$\sigma_\alpha^c(E; J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}) = \int \cos \theta \sigma_\alpha(E, \theta, \phi; J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}) d\Omega.$$

Для дальнейших вычислений воспользуемся известной формулой связи для дифференциальных сечений  $RT$ -переходов в линейных молекулах при их столкновениях с атомами [18–21], полученной в рамках широко применяемого в теории неупругих молекулярных столкновений приближения внезапных возмущений:

$$\sigma_\alpha(E, \theta, \phi; J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}) = \frac{E + \varepsilon_\alpha(J_\alpha)}{E} (2J_{\alpha 1} + 1) \times$$

$$\times \sum_{L=|J_\alpha - J_{\alpha 1}|}^{L=J_\alpha + J_{\alpha 1}} \begin{pmatrix} J_\alpha & J_{\alpha 1} & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sigma_\alpha(E + \varepsilon_\alpha(J_\alpha), \theta, \phi; 0 \rightarrow L). \tag{22}$$

Здесь  $\begin{pmatrix} abc \\ 000 \end{pmatrix}$  —  $3j$ -символ Вигнера [22]. Формула (22) справедлива при условии, что время столкновения  $\tau_{col}$  атома с молекулой меньше вращательного периода  $\tau_{rot}$  молекулы [23]:

$$\frac{\tau_{col}}{\tau_{rot}} \ll 1. \quad (23)$$

Для двухатомных молекул условие (23) принимает вид [24, 25]

$$\sqrt{\frac{\mu \Delta \varepsilon}{M_r k T}} \ll 1, \quad (24)$$

где  $\mu$  — приведенная масса партнеров по столкновению,  $M_r$  — приведенная масса атомов, составляющих двухатомную молекулу,  $\Delta \varepsilon = |\Delta \varepsilon_\alpha(J_\alpha)|$ .

Формула (22) получена в [20] в приближении внезапных возмущений по энергии (energy sudden approximation), т. е. путем замены оператора вращательной энергии молекулы константой. В этом приближении по энергии не учитывается зависимость сечения от изменения энергии в выходном канале. Множитель  $1 + \varepsilon_\alpha(J_\alpha)/E$  в (22) возникает из-за требования удовлетворения принципу детального баланса [20, 24]. Приближение внезапных возмущений по энергии эффективно, когда изменение вращательной энергии мало по сравнению с полной.

Принимая во внимание соотношение ортогональности [20]

$$\sum_{J_{\alpha 1}} (2J_{\alpha 1} + 1) \begin{pmatrix} J_\alpha & J_{\alpha 1} & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = 1, \quad (25)$$

из (21) с учетом (22) получаем

$$\sigma_\alpha^t(E, J_\alpha) = \left[ 1 + \frac{\varepsilon_\alpha(J_\alpha)}{E} \right] \sigma_{0\alpha}^t(E + \varepsilon_\alpha(J_\alpha)), \quad (26)$$

где

$$\sigma_{0\alpha}^t(E + \varepsilon_\alpha(J_\alpha)) = \int (1 - \cos \theta) \left( \sum_L \sigma_\alpha(E + \varepsilon_\alpha(J_\alpha), \theta, \phi; 0 \rightarrow L) \right) d\Omega. \quad (27)$$

Так как приближение внезапных возмущений по энергии предполагает малое изменение вращательной энергии, то соотношение (26) справедливо при условии  $\varepsilon_\alpha(J_\alpha) \ll E$ . В линейном по малому параметру

$$\frac{\varepsilon_\alpha(J_\alpha)}{kT} \ll 1 \quad (28)$$

приближении из (19) и (26) получаем

$$\nu_\alpha^t(J_\alpha) = \nu_{0\alpha}^{vib} + \frac{\varepsilon_\alpha(J_\alpha)}{kT} \nu_{1\alpha}^{vib}, \quad (29)$$

где

$$\nu_{0\alpha}^{vib} = \frac{2a}{3(kT)^3} \int_0^\infty E^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sigma_{0\alpha}^t(E) dE, \quad (30)$$

$$\nu_{1\alpha}^{vib} = \nu_{0\alpha}^{vib} - \frac{2a}{3(kT)^2} \int_0^\infty E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sigma_{0\alpha}^t(E) dE, \quad (31)$$

$$\sigma_{0\alpha}^t(E) = \int (1 - \cos \theta) \left( \sum_L \sigma_\alpha(E, \theta, \phi; 0 \rightarrow L) \right) d\Omega. \quad (32)$$

В (29) величины  $\nu_{0\alpha}^{vib}$  и  $\nu_{1\alpha}^{vib}$ , имеющие размерность частот столкновений, зависят только от колебательного состояния  $\alpha$ . Вся зависимость величины  $\nu_\alpha^t(J_\alpha)$  от вращательного состояния  $J_\alpha$  сосредоточена в факторе  $\varepsilon_\alpha(J_\alpha)/kT$ . Величина  $\sigma_{0\alpha}^t(E)$  в (32) есть полное (с упругой и неупругой частями) транспортное сечение рассеяния молекулы, находящейся на колебательном уровне  $\alpha$  во вращательном состоянии  $J_\alpha = 0$ .

Упростим теперь формулу (20) для члена  $\nu_\alpha^c(J_\alpha)$ . Так как основной вклад в интеграл (20) вносит область энергий  $E \sim kT$ , то ввиду условия (28) радикал в подынтегральном выражении можно разложить по малой величине  $\Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha)/E$  (область энергий  $E \rightarrow 0$  дает исчезающе малый вклад в интеграл). В линейном по малому параметру

$$\frac{|\Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha)|}{kT} \ll 1 \quad (33)$$

приближении из (20) получим

$$\nu_\alpha^c(J_\alpha) = \frac{a}{3(kT)^3} \sum_{J_{\alpha 1}} \Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha) \int_0^\infty E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sigma_\alpha^c(E; J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}) dE. \quad (34)$$

В линейном приближении учет поправочного члена  $\varepsilon_\alpha(J_\alpha)$  в соотношении (22) при подстановке (22) в (34) был бы превышением точности вычислений. Поэтому в (34) следует подставить соотношение (22) с  $\varepsilon_\alpha(J_\alpha) = 0$ . Учтем также, что для линейных молекул энергия вращательного уровня  $J_\alpha$  равна

$$\varepsilon_\alpha(J_\alpha) = B_\alpha J_\alpha(J_\alpha + 1), \quad (35)$$

где  $B_\alpha$  — вращательная постоянная для колебательного уровня  $\alpha$ . Далее, воспользовавшись соотношением [26, 27]

$$\sum_{J_{\alpha 1}} J_{\alpha 1}(J_{\alpha 1} + 1)(2J_{\alpha 1} + 1) \begin{pmatrix} J_\alpha & J_{\alpha 1} & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = J_\alpha(J_\alpha + 1) + L(L + 1) \quad (36)$$

и принимая во внимание (25), из (34) получим

$$\nu_\alpha^c(J_\alpha) = \nu_\alpha^c \equiv \frac{a}{3(kT)^3} \sum_L \varepsilon_\alpha(L) \int_0^\infty E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sigma_\alpha^c(E; 0 \rightarrow L) dE. \quad (37)$$

Как видно из (37), в линейном приближении величина  $\nu_\alpha^c(J_\alpha)$  не зависит от начального вращательного состояния молекулы.



Таким образом, если для подавляющего большинства молекул выполнены условия (24), (28), (33), то транспортная частота столкновений  $\nu_\alpha(J_\alpha)$  в (17) в первом приближении равна

$$\nu_\alpha(J_\alpha) = \nu_\alpha^{vib} + \frac{\varepsilon_\alpha(J_\alpha)}{kT} \nu_{1\alpha}^{vib}, \quad (38)$$

где величины  $\nu_\alpha^{vib} \equiv \nu_{0\alpha}^{vib} + \nu_\alpha^c$  и  $\nu_{1\alpha}^{vib}$  зависят только от колебательного состояния  $\alpha$ . Зависимость транспортной частоты  $\nu_\alpha(J_\alpha)$  от начального вращательного состояния  $J_\alpha$  обусловлена только фактором  $\varepsilon_\alpha(J_\alpha)/kT$ .

#### 4. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РАЗНОСТЬ ТРАНСПОРТНЫХ ЧАСТОТ СТОЛКНОВЕНИЙ

Пусть излучение резонансно колебательно-вращательному переходу  $nJ_i \rightarrow mJ_f$ . Тогда для относительной разности частот столкновений, входящих в формулу (6) для скорости СИД, из (16) и (38) получим

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\nu}{\nu} &\equiv \frac{\nu_m - \nu_n}{\nu_n} = \frac{\nu_m(J_f) - \nu_n(J_i)}{\nu_n(J_i)} \approx \frac{\nu_m(J_f) - \nu_n(J_i)}{\nu_n^{vib}} = \\ &= \frac{\nu_m^{vib} - \nu_n^{vib}}{\nu_n^{vib}} + \frac{\varepsilon_m(J_f)\nu_{1m}^{vib} - \varepsilon_n(J_i)\nu_{1n}^{vib}}{kT\nu_n^{vib}}. \end{aligned} \quad (39)$$

В (39) можно пренебречь различием между значениями вращательной энергии  $\varepsilon_m(J)$  и  $\varepsilon_n(J)$  с одинаковым значением  $J$  в разных колебательных состояниях, так как оно не превышает нескольких процентов [28] и его учет был бы превышением точности. Основываясь на экспериментальных фактах, что относительная разность транспортных частот столкновений молекул в основном и возбужденном колебательных состояниях  $|\nu_m^{vib} - \nu_n^{vib}|/\nu_n^{vib}$  обычно  $\lesssim 1\%$  [7–9], пренебрежем в (39) также и различием между  $\nu_{1m}^{vib}$  и  $\nu_{1n}^{vib}$ , так как следует ожидать, что и  $|\nu_{1m}^{vib} - \nu_{1n}^{vib}|/\nu_n^{vib} \lesssim 1\%$ . В итоге для  $\Delta\nu/\nu$  из (39) получаем

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{vib} + \left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{rot}, \quad (40)$$

где

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{vib} = \frac{\nu_m^{vib} - \nu_n^{vib}}{\nu_n^{vib}}, \quad \left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{rot} = \frac{\varepsilon(J_f) - \varepsilon(J_i)}{kT} \frac{\nu_{1n}^{vib}}{\nu_n^{vib}}. \quad (41)$$

Здесь  $\varepsilon(J) = BJ(J+1)$ ,  $B$  — вращательная постоянная. Таким образом, фактор  $\Delta\nu/\nu$  равен сумме двух не зависящих друг от друга колебательного  $(\Delta\nu/\nu)_{vib}$  и вращательного  $(\Delta\nu/\nu)_{rot}$  членов. Колебательный член  $(\Delta\nu/\nu)_{vib}$  зависит только от колебательных чисел  $m$  и  $n$ , а вращательный член  $(\Delta\nu/\nu)_{rot}$  — только от вращательных чисел  $J_i$  и  $J_f$ .

Представление (40) фактора  $\Delta\nu/\nu$  в виде суммы независимых колебательного и вращательного членов было предложено ранее из качественных соображений в [7] и использовалось для обработки данных в экспериментах по СИД [7–9, 29].

Величину  $\delta \equiv \nu_{1n}^{vib}/\nu_n^{vib}$  в (41) можно вычислить, полагая, что зависимость полного транспортного сечения  $\sigma_{0n}^t(E)$  от кинетической энергии является степенной:  $\sigma_{0n}^t(E) \propto$

$\propto E^{-2/n}$ . В случае упругого рассеяния такая зависимость сечения от энергии соответствует степенному потенциалу взаимодействия  $U \propto r^{-n}$  [30]. Так как в условиях (33) неупругие вращательные переходы слабо влияют на траекторию сталкивающихся частиц, то и для полного транспортного сечения зависимость  $\sigma_{0n}^t(E) \propto E^{-2/n}$  также примерно соответствует потенциалу  $U \propto r^{-n}$ .

Подставляя  $\sigma_{0n}^t(E) \propto E^{-2/n}$  в (30) и (31), находим

$$\delta \approx \frac{\nu_{1n}^{vib}}{\nu_{0n}^{vib}} = \frac{(1 - 2/n) \Gamma(2 - 2/n)}{\Gamma(3 - 2/n)}, \tag{42}$$

где  $\Gamma(x)$  — гамма-функция. Так как значение  $n \gg 1$  обычно наиболее удовлетворительно для описания реальных потенциалов взаимодействия, то из (42) получаем  $\delta \approx 0.5$ . Таким образом, для достаточно короткодействующих потенциалов взаимодействия

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{rot} \approx \frac{\varepsilon(J_f) - \varepsilon(J_i)}{2kT}. \tag{43}$$

При переходах  $P(J_i)$  (т. е. при  $J_i \rightarrow J_f = J_i - 1$ ) и  $R(J_i - 1)$  (т. е. при  $J_i - 1 \rightarrow J_f = J_i$ ) абсолютная величина фактора  $(\Delta\nu/\nu)_{rot}$  одинакова, но знаки противоположны:

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{rotR(J_i-1)} = -\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{rotP(J_i)} = \frac{2BJ_i}{kT} \frac{\nu_{1n}^{vib}}{\nu_n^{vib}} \approx \frac{BJ_i}{kT}. \tag{44}$$

В сумме относительных разностей частот столкновений  $\Delta\nu/\nu$  для переходов  $P(J_i)$  и  $R(J_i - 1)$  будет отсутствовать вращательный член  $(\Delta\nu/\nu)_{rot}$ :

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{P(J_i)} + \left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{R(J_i-1)} = 2\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{vib}. \tag{45}$$

В разности же относительных частот столкновений будет отсутствовать колебательный член  $(\Delta\nu/\nu)_{vib}$ :

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{P(J_i)} - \left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{R(J_i-1)} = 2\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{rotP(J_i)}. \tag{46}$$

Приведем численный пример. При значении вращательной постоянной  $B = 0.5 \text{ см}^{-1}$  и температуре  $T = 300 \text{ К}$  следует ожидать  $(\Delta\nu/\nu)_{rotP(1)} \approx -0.25\%$ ,  $(\Delta\nu/\nu)_{rotP(4)} \approx -1\%$ . В этом случае при типичном значении  $(\Delta\nu/\nu)_{vib} \approx 1\%$  [7-9] для перехода  $P(4)$  имеем  $\Delta\nu/\nu \approx 0$  и, согласно [14], следует ожидать проявления аномального СИД [7, 15-17].

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках приближения внезапных возмущений по энергии получена простая аналитическая зависимость (40), (41) относительной разности транспортных частот столкновений  $\Delta\nu/\nu$  линейных молекул с атомами от вращательных чисел комбинирующих (затронутых излучением) уровней молекул. Фактор  $\Delta\nu/\nu$ , измеряемый в экспериментах по СИД молекул, оказался равен сумме двух независимых друг от друга колебательно-го  $(\Delta\nu/\nu)_{vib}$  и вращательного  $(\Delta\nu/\nu)_{rot}$  членов. Для величины вращательного члена

индивидуальность буферных частиц малосущественна ввиду слабой зависимости величины  $\nu_{ln}^{vib}/\nu_n^{vib}$  в (41) от деталей потенциала взаимодействия. Следует ожидать, что при комнатной температуре полученные выражения справедливы для линейных молекул с небольшим значением вращательной постоянной  $B \lesssim 1 \text{ см}^{-1}$  и для небольших значений начального вращательного числа  $J_i$ , так как приближение внезапных возмущений по энергии предполагает малое изменение вращательной энергии по сравнению с кинетической энергией относительного движения сталкивающихся частиц.

В экспериментах по СИД молекул с малым значением вращательной постоянной можно проверить формулу (41) для  $(\Delta\nu/\nu)_{rot}$ , в основе которой лежит соотношение факторизации сечений (22). Эксперименты по СИД значительно менее трудоемки, чем эксперименты с молекулярными пучками, и проверка точности и установление пределов применимости соотношения факторизации сечений (22) в экспериментах по СИД представляли бы интерес для физики межмолекулярных взаимодействий.

К настоящему времени из класса линейных молекул в экспериментах по СИД исследовалась только молекула HF [8, 9]. Для этой молекулы условие (24) применимости приближения внезапных возмущений по энергии не выполняется из-за большого значения вращательной постоянной  $B \approx 21 \text{ см}^{-1}$ . Тем не менее для небольших значений  $J_i = 1, 2$  и 3, при которых вращательная энергия  $\varepsilon(J_i) \lesssim kT$ , формула (44) удовлетворительно описывает тенденцию поведения с ростом  $J_i$  величины  $(\Delta\nu/\nu)_{rot}$  для переходов  $P(J_i)$  и  $R(J_i - 1)$  (в экспериментах [8, 9] для смесей HF-Ar, HF-Kr и HF-Xe с ростом  $J_i$  при  $J_i = 1, 2, 3$  наблюдалось близкое к линейному уменьшение величины  $(\Delta\nu/\nu)_{rotP(J_i)}$  и близкий к линейному рост величины  $(\Delta\nu/\nu)_{rotR(J_i - 1)}$ , в согласии с (44)).

Для молекулы HF формула (44) дает в несколько раз завышенную скорость изменения  $(\Delta\nu/\nu)_{rot}$  в зависимости от начального вращательного числа  $J_i$ . Это связано с тем, что столкновительные вращательные переходы, обуславливающие зависимость величины  $(\Delta\nu/\nu)_{rot}$  от  $J_i$ , возникают всецело из-за анизотропии (несферичности) межмолекулярного потенциала взаимодействия. При нарушении условия (23) угол поворота молекулы за время столкновения  $\tau_{col}$  не мал и потенциал взаимодействия эффективно усредняется по углу. В результате эффективная анизотропия потенциала взаимодействия уменьшается, что и обуславливает более слабую, чем в (44), зависимость  $(\Delta\nu/\nu)_{rot}$  от  $J_i$  в случае HF.

В эксперименте [29] по СИД молекул  $\text{CH}_3\text{F}$  также проводилось целенаправленное исследование зависимости фактора  $\Delta\nu/\nu$  от вращательных чисел. В [29] для этой молекулы, как и для молекулы HF, условие (24) применимости приближения внезапных возмущений по энергии не выполнялось. Хотя результаты нашей работы прямо не применимы к молекулам типа симметричного волчка (к ним относится молекула  $\text{CH}_3\text{F}$ ), сравним экспериментальные результаты с результатами, получаемыми из формулы (41) при замене энергетического фактора  $\varepsilon(J_f) - \varepsilon(J_i)$  на  $\varepsilon(J_f, K_f) - \varepsilon(J_i, K_i)$ , где  $K$  — проекция момента на ось волчка. При указанной замене формула (41) правильно описывает тенденцию поведения  $\Delta\nu/\nu$  от вращательного числа  $K_i$  (в эксперименте наблюдалась близкая к линейной зависимость  $\Delta\nu/\nu$  от  $K_i$ ), а в области  $J_i \geq 11$  — и от вращательного числа  $J_i$ .

Исследования, представленные в этой работе, были проведены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-19556) и Государственной научно-технической программы (раздел «Лазерная физика», грант № 7.41).

## Литература

1. *Физическая энциклопедия*, т. 4, гл. ред. А. М. Прохоров, Большая Российская энциклопедия, Москва (1994), с. 468.
2. Ф. Х. Гельмуханов, А. М. Шалагин, Письма в ЖЭТФ **29**, 773 (1979).
3. G. Nienhuis, Phys. Rep. **138**, 151 (1986).
4. H. G. C. Werij and J. P. Woerdman, Phys. Rep. **169**, 145 (1988).
5. S. G. Rautian and A. M. Shalagin, *Kinetic Problems of Nonlinear Spectroscopy*, North-Holland, Amsterdam, New-York, Oxford (1991).
6. E. R. Eliel, Adv. At. Mol. Opt. Phys. **30**, 199 (1992).
7. P. L. Chapovsky, G. J. van der Meer, J. Smeets, and L. J. F. Hermans, Phys. Rev. A **45**, 8011 (1992).
8. E. J. van Duijn, H. I. Bloemink, E. R. Eliel, and L. J. F. Hermans, Phys. Lett. A **184**, 93 (1993).
9. E. J. van Duijn, R. Nokhai, and L. J. F. Hermans, J. Chem. Phys. **105**, 6375 (1996).
10. Ф. Х. Гельмуханов, А. М. Шалагин, ЖЭТФ **78**, 1674 (1980).
11. В. П. Мироненко, А. М. Шалагин, Изв. АН СССР, серия физ. **45**, 995 (1981).
12. С. Г. Раутиан, Г. И. Смирнов, А. М. Шалагин, *Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул*, Наука, Новосибирск (1979).
13. П. Л. Чаповский, Изв. АН СССР, серия физ. **53**, 1069 (1989).
14. R. W. Hoogeveen, G. J. van der Meer, L. J. Hermans, and P. L. Chapovsky, J. Chem. Phys. **90**, 6143 (1989).
15. L. J. F. Hermans, Int. Rev. Phys. Chem. **11**, 289 (1992).
16. G. J. van der Meer, J. Smeets, S. P. Pod'yachev, and L. J. F. Hermans, Phys. Rev. A **45**, R1303 (1992).
17. F. Kh. Gel'mukhanov and A. I. Parkhomenko, Phys. Lett. A **162**, 45 (1992).
18. R. Goldflam, D. J. Kouri, and S. Green, J. Chem. Phys. **67**, 5661 (1977).
19. A. Parker and R. T. Pack, J. Chem. Phys. **68**, 1585 (1978).
20. V. Khare, J. Chem. Phys. **68**, 4631 (1978).
21. M. Faubel, Adv. At. Mol. Phys. **19**, 345 (1983).
22. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Наука, Ленинград (1975).
23. A. S. Dickinson, Comput. Phys. Commun. **17**, 51 (1979).
24. Z. H. Tor and D. J. Kouri, Chem. Phys. **37**, 265 (1979).
25. А. В. Богданов, Г. В. Дубровский, А. И. Осипов, Хим. физ. **4**, 1155 (1985).
26. М. Л. Стрекалов, Хим. физ. **7**, 1182 (1988).
27. А. В. Сторожев, М. Л. Стрекалов, Хим. физ. **16**, № 2, 17 (1997).
28. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, Москва (1980).
29. H. I. Bloemink, J. M. Boon-Engering, P. L. Chapovsky, L. J. F. Hermans, and E. R. Eliel, J. Phys. B **27**, 4559 (1994).
30. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика*, Наука, Москва (1988).