

АНОМАЛЬНЫЙ СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ДРЕЙФ ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛ

А. И. Пархоменко*

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

Поступила в редакцию 18 ноября 1998 г.

В рамках приближения внезапных возмущений по энергии получены аналитические формулы, описывающие аномальный светоиндуцированный дрейф (СИД) линейных молекул при поглощении излучения на колебательно-вращательном переходе $nJ_i - mJ_f$ (n и m — основное и возбужденное колебательные состояния, J_α — вращательное квантовое число в колебательном состоянии $\alpha = m, n$). Показано, что для любых линейных молекул с небольшим значением вращательной постоянной $B \lesssim 1 \text{ см}^{-1}$ всегда можно наблюдать аномальный СИД при соответствующем выборе экспериментальных условий (температуры T , вращательного квантового числа J_i , типа (P или R) перехода). По параметру $\gamma = B[J_i(J_i + 1) - J_f(J_f + 1)]\nu_n/2k_B T(\nu_m - \nu_n)$ получено условие наблюдения аномального СИД: $\gamma \sim 1$ (k_B — постоянная Больцмана, ν_α — транспортная частота столкновений молекул в колебательном состоянии α с буферными частицами при небольшой скорости молекул $v \ll \bar{v}_b$, где \bar{v}_b — среднетепловая скорость буферных частиц). При $\nu_m > \nu_n$ аномальный СИД может наблюдаться только на P -переходах, а при $\nu_m < \nu_n$ — только на R -переходах. Показано, что аномальный СИД возможен при любом соотношении $\beta = M_b/M$ масс резонансных (M) и буферных (M_b) частиц и при любом характере уширения (доплеровском или однородном) линии поглощения. Оптимальные условия для наблюдения аномального СИД реализуются при доплеровском уширении линии поглощения в атмосфере средних ($\beta \sim 1$) или тяжелых ($\beta \gg 1$) буферных частиц. В этом случае аномальный СИД на одном и том же переходе можно наблюдать в достаточно широком интервале температур $\Delta T \sim T$. В случае легких буферных частиц ($\beta \ll 1$) или в случае однородного уширения линии поглощения аномальный СИД на одном и том же переходе можно наблюдать только в узком интервале температур $\Delta T \ll T$.

1. ВВЕДЕНИЕ

После предсказания явления светоиндуцированного дрейфа (СИД) [1] и первого его экспериментального наблюдения [2] выполнено большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных СИД (см., например, [3], монографию [4], обзоры [5–8] и представленную там библиографию). Суть эффекта СИД состоит в возникновении направленного потока поглощающих частиц, взаимодействующих с бегущей световой волной и испытывающих столкновения с частицами буферного газа. Эффект СИД обусловлен селективным по скоростям возбуждением поглощающих излучение частиц (эффект Доплера) и изменением транспортных характеристик поглощающих частиц. Величина эффекта СИД пропорциональна относительной разности транспортных частот столкновений резонансных частиц в основном и возбужденном состояниях с буферными частицами.

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

До недавнего времени все экспериментальные результаты исследования СИД хорошо описывались теорией СИД с не зависящими от скорости транспортными частотами столкновений [4–10]. Эта теория давала характерную дисперсионно-подобную (производная по частоте от контура линии поглощения) частотную зависимость скорости дрейфа $u_L(\Omega)$ с одним нулем при нулевом значении расстройки Ω частоты излучения (см. ниже кривые 5 на рис. 1). В 1992 году при исследовании СИД молекул C_2H_4 в буферном газе Кг было обнаружено неожиданно резкое отклонение частотной зависимости скорости дрейфа $u_L(\Omega)$ от дисперсионно-подобной кривой [11]: наблюдался аномальный спектральный профиль скорости СИД с тремя нулями вместо одного нуля, как должно было бы быть по существовавшей тогда теории. Отличие от предсказаний теории было столь сильным, что эффект получил название «аномальный» СИД. К настоящему времени выполнено значительное количество экспериментальных [11, 13–18] и теоретических [12, 14, 18–24] исследований аномального СИД. Выяснилось, что аномальный СИД целиком и полностью обусловлен зависимостью транспортных частот столкновений от скорости v резонансных частиц, причем аномальность может возникать только в том случае, когда разность транспортных частот столкновений $\Delta\nu(v)$ на комбинирующих (затронутых излучением) уровнях изменяет свой знак как функция v .

Ввиду таких специфических требований к поведению $\Delta\nu(v)$ для проявления аномального СИД возникает вопрос: является ли наблюдаемый для некоторых молекул аномальный СИД следствием случайной экзотической особенности в поведении потенциалов взаимодействия молекул в комбинирующих состояниях с буферными частицами или же в его проявлении может наблюдаться некая регулярная неизвестная пока закономерность? Теоретическое решение этой задачи представляло бы заведомый интерес не только для физики явления СИД, но и для физики межмолекулярных взаимодействий.

В данной работе проблема аномального СИД рассмотрена для линейных молекул в приближении внезапных возмущений по энергии, которое достаточно эффективно для молекул с небольшим значением вращательной постоянной. Оказалось, что для таких молекул при соответствующем выборе экспериментальных условий всегда может наблюдаться аномальный СИД.

2. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

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

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

Здесь $\rho_\alpha(J_\alpha, \mathbf{v})$ — распределение заселенностей поглощающих молекул по скоростям \mathbf{v} и вращательным уровням J_α в колебательном состоянии α ($\alpha = n$ — основное колебательное состояние, $\alpha = m$ — возбужденное колебательное состояние, J_α означает совокупность вращательных квантовых чисел, характеризующих вращательное состояние); $S_\alpha(J_\alpha, \mathbf{v})$ — интеграл столкновений с буферными частицами для молекул, нахо-

дящихся в колебательном состоянии α и вращательном состоянии J_α ; $N = N_m + N_n$ — концентрация поглощающих молекул:

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

Вероятность $P(\mathbf{v})$ поглощения излучения в единицу времени молекулой с фиксированной скоростью \mathbf{v} дается формулой

$$NP(\mathbf{v}) = \frac{BI}{\pi} Y(\mathbf{v}) [\rho_n(J_i, \mathbf{v}) - \rho_m(J_f, \mathbf{v})], \quad (2)$$

где

$$Y(\mathbf{v}) = \frac{\Gamma(v)}{\Gamma^2(v) + (\Omega - \mathbf{k}\mathbf{v})^2}, \quad B = \frac{\lambda^2 A}{4\hbar\omega} \frac{2J_f + 1}{2J_i + 1}, \quad \Omega = \omega - \omega_{mn}, \quad (3)$$

I — интенсивность излучения; λ, ω и \mathbf{k} — длина волны, частота и волновой вектор излучения, резонансного колебательно-вращательному переходу $nJ_i - mJ_f$; ω_{mn} — частота перехода $nJ_i - mJ_f$; A — вероятность спонтанного излучения на переходе $nJ_i - mJ_f$; $\Gamma(v)$ — однородная полуширина линии поглощения на переходе $nJ_i - mJ_f$. Радиационной релаксацией в (1) пренебрегаем, поскольку на колебательно-вращательных переходах она сказывается только при очень низких давлениях.

Для диагонального интеграла столкновений будем использовать модель изотропно-го по скоростям «прихода»:

$$S_\alpha(J_\alpha, \mathbf{v}) = -\nu_\alpha(v, J_\alpha)\rho_\alpha(J_\alpha, \mathbf{v}) + S_\alpha^{(2)}(J_\alpha, v), \quad (4)$$

где член прихода $S_\alpha^{(2)}(J_\alpha, v)$ является функцией модуля скорости $v = |\mathbf{v}|$, а величина $\nu_\alpha(v, J_\alpha)$ имеет размерность и смысл частоты столкновений. Столкновительная модель (4) учитывает зависимость частоты столкновений от скорости и в то же время позволяет получить аналитическое решение рассматриваемой задачи.

Выясним зависимость от скорости и вращательного квантового числа входящей в выражение (4) частоты столкновений $\nu_\alpha(v, J_\alpha)$. Для этого рассмотрим силу внутреннего трения \mathbf{F}_α , обусловленную столкновениями молекул в колебательном состоянии α с буферным газом. С одной стороны, эта сила дается известным выражением через интеграл столкновений

$$\mathbf{F}_\alpha = M \sum_{J_\alpha} \int \mathbf{v} S_\alpha(J_\alpha, \mathbf{v}) d\mathbf{v}, \quad (5)$$

которое с учетом (4) принимает вид

$$\mathbf{F}_\alpha = -M \sum_{J_\alpha} \int \mathbf{v} \rho_\alpha(J_\alpha, \mathbf{v}) \nu_\alpha(v, J_\alpha) d\mathbf{v}, \quad (6)$$

где M — масса молекул. Сопоставляя это выражение с общим выражением для силы трения (см. [4, 25]) через транспортную частоту столкновений, приходим к выводу, что величина $\nu_\alpha(v, J_\alpha)$ в (4) имеет смысл транспортной частоты столкновений, а ее связь с характеристиками элементарного акта рассеяния дается формулой (см. [4, 25])

$$\nu_{\alpha}(v, J_{\alpha}) = \frac{q}{v^3} \int_0^{\infty} u^2 \exp\left(-\frac{u^2 + v^2}{\bar{v}_b^2}\right) F(uv) \sigma_{\alpha}^{tr}(u, J_{\alpha}) du, \quad (7)$$

где

$$F(uv) = \frac{2uv}{\bar{v}_b^2} \operatorname{ch} \frac{2uv}{\bar{v}_b^2} - \operatorname{sh} \frac{2uv}{\bar{v}_b^2}, \quad (8)$$

$$q = \frac{\mu}{M} \frac{N_b \bar{v}_b}{\sqrt{\pi}}, \quad \mu = \frac{M M_b}{M + M_b}, \quad \bar{v}_b = \sqrt{\frac{2k_B T}{M_b}},$$

N_b и M_b — концентрация и масса буферных частиц, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, u — величина относительной скорости сталкивающихся частиц до столкновения. Величина $\sigma_{\alpha}^{tr}(u, J_{\alpha})$ имеет смысл транспортного сечения рассеяния молекул на вращательном уровне J_{α} в колебательном состоянии α и дается следующим выражением:

$$\sigma_{\alpha}^{tr}(u, J_{\alpha}) = \sum_{J_{\alpha 1}} \int \left(1 - \frac{u_{1J_{\alpha} J_{\alpha 1}}}{u} \cos \theta\right) \sigma_{\alpha}(u, \theta, \phi; J_{\alpha} \rightarrow J_{\alpha 1}) d\Omega, \quad (9)$$

$$\sigma_{\alpha}(u, \theta, \phi; J_{\alpha} \rightarrow J_{\alpha 1}) = \frac{u_{1J_{\alpha} J_{\alpha 1}}}{u} \left| f_{\alpha}(u, \theta, \phi; J_{\alpha} \rightarrow J_{\alpha 1}) \right|^2,$$

$$u_{1J_{\alpha} J_{\alpha 1}} = \sqrt{u^2 - \frac{2\Delta\varepsilon_{\alpha}(J_{\alpha 1} J_{\alpha})}{\mu}}, \quad d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi.$$

Здесь $\sigma_{\alpha}(u, \theta, \phi; J_{\alpha} \rightarrow J_{\alpha 1})$ — дифференциальное сечение рассеяния по каналу $J_{\alpha} \rightarrow J_{\alpha 1}$; $f_{\alpha}(u, \theta, \phi; J_{\alpha} \rightarrow J_{\alpha 1})$ — амплитуда рассеяния на углы θ и ϕ по каналу $J_{\alpha} \rightarrow J_{\alpha 1}$; θ и ϕ — полярный и азимутальный углы рассеяния; $\Delta\varepsilon_{\alpha}(J_{\alpha 1} J_{\alpha}) = \varepsilon_{\alpha}(J_{\alpha 1}) - \varepsilon_{\alpha}(J_{\alpha})$ — изменение вращательной энергии молекул вследствие неупругих переходов $J_{\alpha} \rightarrow J_{\alpha 1}$ в колебательном состоянии α ; $\varepsilon_{\alpha}(J_{\alpha})$ — вращательная энергия состояния J_{α} колебательного уровня α ; $u_{1J_{\alpha} J_{\alpha 1}}$ — величина относительной скорости сталкивающихся частиц после столкновения. При получении формулы (7) полагалось, что буферные частицы бесструктурны и их распределение по скоростям является максвелловским.

В частном случае упругих столкновений (при этом в (9) формально следует положить $\Delta\varepsilon_{\alpha}(J_{\alpha 1} J_{\alpha}) = 0$) формула (7) переходит в известную формулу для транспортной частоты столкновений при упругом рассеянии [4].

Скорость светоиндуцированного дрейфа молекул определяется соотношением

$$\mathbf{u}_L \equiv \frac{\mathbf{j}_m + \mathbf{j}_n}{N}, \quad \mathbf{j}_{\alpha} = \sum_{J_{\alpha}} \int \mathbf{v} \rho_{\alpha}(J_{\alpha}, \mathbf{v}) d\mathbf{v}, \quad (10)$$

где \mathbf{j}_{α} — парциальный поток молекул в колебательном состоянии α . В стационарных и пространственно однородных условиях из (1), (4) и (10) для скорости СИД получаем формулу:

$$\mathbf{u}_L = \int \tau_{if}(v) \mathbf{v} P(\mathbf{v}) d\mathbf{v}, \quad \tau_{if}(v) = \frac{\nu_n(v, J_i) - \nu_m(v, J_f)}{\nu_n(v, J_i) \nu_m(v, J_f)}. \quad (11)$$

Как отмечалось во Введении, аномальный СИД может возникнуть только в том случае, когда разность транспортных частот столкновений $\Delta\nu(v) \equiv \nu_m(v, J_f) - \nu_n(v, J_i)$ на комбинирующих уровнях (или, что то же самое, фактор $\tau_{if}(v)$) изменяет свой знак как функция v . При этом в скорость дрейфа u_L дают вклад молекулы как с положительным значением $\tau_{if}(v)$, так и с отрицательным. Это может приводить к сильному отличию частотной зависимости скорости СИД $u_L(\Omega)$ от дисперсионно-подобной, вплоть до появления дополнительных нулей при определенных значениях Ω .

3. ПРИБЛИЖЕНИЕ ВНЕЗАПНЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ

Иследуем зависимость транспортной частоты столкновений молекул $\nu_\alpha(v, J_\alpha)$ от их скорости v и вращательного состояния J_α . Для анализа удобно преобразовать интеграл для $\nu_\alpha(v, J_\alpha)$ в (7), представив его в виде суммы двух членов:

$$\nu_\alpha(v, J_\alpha) = \nu_\alpha^t(v, J_\alpha) + \nu_\alpha^c(v, J_\alpha), \tag{12}$$

где

$$\nu_\alpha^t(v, J_\alpha) = \frac{q}{v^3} \int_0^\infty u^2 \exp\left(-\frac{u^2 + v^2}{\bar{v}_b^2}\right) F(uv) \sigma_\alpha^t(u, J_\alpha) du, \tag{13}$$

$$\nu_\alpha^c(v, J_\alpha) = \frac{q}{v^3} \sum_{J_{\alpha 1}} \int_0^\infty u^2 \exp\left(-\frac{u^2 + v^2}{\bar{v}_b^2}\right) F(uv) \left[1 - \frac{u_1 J_\alpha J_{\alpha 1}}{u}\right] \sigma_\alpha^c(u; J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}) du. \tag{14}$$

Здесь введены обозначения

$$\sigma_\alpha^t(u, J_\alpha) = \int (1 - \cos\theta) \left(\sum_{J_{\alpha 1}} \sigma_\alpha(u, \theta, \phi; J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}) \right) d\Omega, \tag{15}$$

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

Для дальнейших вычислений воспользуемся известной формулой связи для дифференциальных сечений RT -переходов в линейных молекулах при их столкновениях с атомами [26–29], полученной в рамках широко применяемого в теории неупругих молекулярных столкновений приближения внезапных возмущений:

$$\begin{aligned} \sigma_\alpha(u, \theta, \phi; J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}) &= \left[1 + \frac{2\varepsilon_\alpha(J_\alpha)}{\mu u^2}\right] (2J_{\alpha 1} + 1) \times \\ &\times \sum_{L=|J_\alpha - J_{\alpha 1}|}^{L=J_\alpha + J_{\alpha 1}} \begin{pmatrix} J_\alpha & J_{\alpha 1} & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sigma_\alpha\left(u + \frac{2\varepsilon_\alpha(J_\alpha)}{\mu u}, \theta, \phi; 0 \rightarrow L\right). \end{aligned} \tag{16}$$

Здесь $\begin{pmatrix} abc \\ 000 \end{pmatrix}$ — $3j$ -символ Вигнера [30]. Формула (16) справедлива при условии, что время столкновения τ_{col} атома с молекулой меньше вращательного периода τ_{rot} молекулы [31]:

$$\frac{\tau_{col}}{\tau_{rot}} \ll 1. \quad (17)$$

Для двухатомных молекул условие (17) принимает вид [32, 33]

$$\sqrt{\frac{\mu \Delta \varepsilon}{M_r k_B T}} \ll 1, \quad (18)$$

где μ — приведенная масса партнеров по столкновению, M_r — приведенная масса атомов, составляющих двухатомную молекулу, $\Delta \varepsilon = |\Delta \varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha)|$.

Формула (16) получена в [28] в приближении внезапных возмущений по энергии (energy sudden approximation), т. е. путем замены оператора вращательной энергии молекулы константой. В этом приближении не учитывается зависимость сечения от изменения энергии в выходном канале. Фактор $1 + 2\varepsilon_\alpha(J_\alpha)/\mu u^2$ в (16) возникает из-за требования удовлетворения принципу детального баланса [28, 32]. Приближение внезапных возмущений по энергии эффективно, когда изменение вращательной энергии мало по сравнению с полной.

Принимая во внимание соотношение ортогональности [30]

$$\sum_{J_{\alpha 1}} (2J_{\alpha 1} + 1) \begin{pmatrix} J_\alpha & J_{\alpha 1} & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = 1, \quad (19)$$

из (15) с учетом (16) получаем

$$\sigma_\alpha^t(u, J_\alpha) = \left[1 + \frac{2\varepsilon_\alpha(J_\alpha)}{\mu u^2} \right] \sigma_{0\alpha}^t \left(u + \frac{2\varepsilon_\alpha(J_\alpha)}{\mu u} \right), \quad (20)$$

где

$$\sigma_{0\alpha}^t \left(u + \frac{2\varepsilon_\alpha(J_\alpha)}{\mu u} \right) = \int (1 - \cos \theta) \left[\sum_L \sigma_\alpha \left(u + \frac{2\varepsilon_\alpha(J_\alpha)}{\mu u}, \theta, \phi; 0 \rightarrow L \right) \right] d\Omega. \quad (21)$$

Так как приближение внезапных возмущений по энергии предполагает малое изменение вращательной энергии, то соотношение (20) справедливо при условии $\varepsilon_\alpha(J_\alpha) \ll \mu u^2$. В линейном по малому параметру

$$\frac{\varepsilon_\alpha(J_\alpha)}{k_B T} \ll 1 \quad (22)$$

приближении из (13) и (20) получаем

$$\nu_\alpha^t(v, J_\alpha) = \nu_{0\alpha}^{vib}(v) + \frac{\varepsilon_\alpha(J_\alpha)}{k_B T} \nu_{1\alpha}^{vib}(v), \quad (23)$$

где

$$\nu_{0\alpha}^{vib}(v) = \frac{q}{v^3} \int_0^\infty u^2 \exp\left(-\frac{u^2 + v^2}{\bar{v}_b^2}\right) F(uv) \sigma_{0\alpha}^t(u) du, \quad (24)$$

$$\nu_{1\alpha}^{vib}(v) = \frac{q\bar{u}^2}{v^3} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{u^2 + v^2}{\bar{v}_b^2}\right) F(uv) \left[\sigma_{0\alpha}^t(u) + u \frac{d\sigma_{0\alpha}^t(u)}{du} \right] du, \quad \bar{u} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\mu}}, \quad (25)$$

$$\sigma_{0\alpha}^t(u) = \int (1 - \cos\theta) \left(\sum_L \sigma_\alpha(u, \theta, \phi; 0 \rightarrow L) \right) d\Omega. \quad (26)$$

В (23) величины $\nu_{0\alpha}^{vib}(v)$ и $\nu_{1\alpha}^{vib}(v)$, имеющие размерность частот столкновений, зависят только от скорости v и колебательного состояния α . Вся зависимость величины $\nu_\alpha^t(v, J_\alpha)$ от вращательного состояния J_α сосредоточена в факторе $\varepsilon_\alpha(J_\alpha)/k_B T$. Величина $\sigma_{0\alpha}^t(u)$ в (26) есть полное (с упругой и неупругой частями) транспортное сечение рассеяния молекулы, находящейся на колебательном уровне α во вращательном состоянии $J_\alpha = 0$.

Упростим теперь формулу (14) для члена $\nu_\alpha^c(v, J_\alpha)$. Так как основной вклад в интеграл (14) вносит область скоростей $u \sim \bar{u}$, то ввиду условия (22) в подынтегральном выражении член $u_{1J_\alpha J_{\alpha 1}}$, определенный в (9), можно разложить по малой величине $\Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha)/\mu u^2$ (область скоростей $u \rightarrow 0$ дает исчезающе малый вклад в интеграл). В линейном по малому параметру

$$\frac{|\Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha)|}{k_B T} \ll 1, \quad (27)$$

приближении из (14) получим

$$\nu_\alpha^c(v, J_\alpha) = \frac{q}{\mu v^3} \sum_{J_{\alpha 1}} \Delta\varepsilon_\alpha(J_{\alpha 1} J_\alpha) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{u^2 + v^2}{\bar{v}_b^2}\right) F(uv) \sigma_\alpha^c(u; J_\alpha \rightarrow J_{\alpha 1}) du. \quad (28)$$

В линейном приближении учет поправочного члена $\varepsilon_\alpha(J_\alpha)$ в соотношении (16) при подстановке (16) в (28) был бы превышением точности вычислений. Поэтому в (28) следует подставить соотношение (16) с $\varepsilon_\alpha(J_\alpha) = 0$. Учтем также, что для линейных молекул энергия вращательного уровня J_α равна

$$\varepsilon_\alpha(J_\alpha) = B_\alpha J_\alpha (J_\alpha + 1), \quad (29)$$

где B_α — вращательная постоянная для колебательного уровня α . Далее, воспользовавшись соотношением [34, 35]

$$\sum_{J_{\alpha 1}} J_{\alpha 1} (J_{\alpha 1} + 1) (2J_{\alpha 1} + 1) \begin{pmatrix} J_\alpha & J_{\alpha 1} & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = J_\alpha (J_\alpha + 1) + L(L + 1) \quad (30)$$

и принимая во внимание (19), из (28) получим

$$\nu_\alpha^c(v, J_\alpha) = \nu_\alpha^c(v) \equiv \frac{q}{\mu v^3} \sum_L \varepsilon_\alpha(L) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{u^2 + v^2}{\bar{v}_b^2}\right) F(uv) \sigma_\alpha^c(u; 0 \rightarrow L) du. \quad (31)$$

Как видно из (31), в линейном приближении величина $\nu_\alpha^c(v, J_\alpha)$ не зависит от начального вращательного состояния молекулы (от J_α).

Таким образом, если для молекул выполнены условия (18), (22), (27), то транспортная частота столкновений $\nu_\alpha(v, J_\alpha)$ в (11) в первом приближении равна

$$\nu_\alpha(v, J_\alpha) = \nu_\alpha^{vib}(v) + \frac{\varepsilon_\alpha(J_\alpha)}{k_B T} \nu_{1\alpha}^{vib}(v), \quad \nu_\alpha^{vib}(v) \equiv \nu_{0\alpha}^{vib}(v) + \nu_\alpha^c(v), \quad (32)$$

где величины $\nu_\alpha^{vib}(v)$ и $\nu_{1\alpha}^{vib}(v)$ зависят только от скорости v и колебательного состояния α . Зависимость транспортной частоты $\nu_\alpha(v, J_\alpha)$ от начального вращательного состояния J_α обусловлена только фактором $\varepsilon_\alpha(J_\alpha)/k_B T$, значение которого можно считать известным.

4. СКОРОСТЬ СВЕТОИНДУЦИРОВАННОГО ДРЕЙФА

Фактор $\tau_{if}(v)$, входящий в выражение (11) для скорости СИД, с учетом (32) можно записать в виде

$$\tau_{if}(v) = \frac{\nu_n^{vib}(v) - \nu_m^{vib}(v)}{\nu_n^{vib}(v)\nu_m^{vib}(v)} + \frac{\varepsilon_n(J_i)\nu_{1n}^{vib}(v) - \varepsilon_m(J_f)\nu_{1m}^{vib}(v)}{k_B T \nu_n^{vib}(v)\nu_m^{vib}(v)}. \quad (33)$$

Здесь мы в силу условия (22) пренебрегли в знаменателе членами $\varepsilon_\alpha(J_\alpha)\nu_{1\alpha}^{vib}(v)/k_B T$. Такое приближение никак не влияет на возможную смену знака фактора $\tau_{if}(v)$ и поэтому не отражается на описании формулой (11) аномального СИД. В (33) 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 [36] и его учет был бы превышением точности. Основываясь на тех экспериментальных фактах, что относительная разность транспортных частот столкновений молекул в основном и возбужденном колебательных состояниях, $|\nu_m^{vib}(v) - \nu_n^{vib}(v)|/\nu_n^{vib}(v)$, обычно $\lesssim 1\%$ [8, 10, 13–16], пренебрежем в (33) также и различием между $\nu_{1m}^{vib}(v)$ и $\nu_{1n}^{vib}(v)$, так как следует ожидать, что и оно того же порядка. Пренебрежем в знаменателе (33) и различием между $\nu_m^{vib}(v)$ и $\nu_n^{vib}(v)$, так как в силу сказанного выше его учет был бы превышением точности. В итоге для фактора $\tau_{if}(v)$ из (33) получаем

$$\tau_{if}(v) = \tau_{vib}(v) + \tau_{rot}(v), \quad (34)$$

где

$$\tau_{vib}(v) = \frac{\nu_n^{vib}(v) - \nu_m^{vib}(v)}{[\nu_n^{vib}(v)]^2}, \quad \tau_{rot}(v) = \frac{\varepsilon(J_i) - \varepsilon(J_f)}{k_B T} \frac{\nu_{1n}^{vib}(v)}{[\nu_n^{vib}(v)]^2}. \quad (35)$$

Здесь $\varepsilon(J) = BJ(J+1)$, B — вращательная постоянная. Таким образом, фактор $\tau_{if}(v)$ равен сумме двух не зависящих друг от друга членов: колебательного $\tau_{vib}(v)$, зависящего только от колебательных чисел m и n , и вращательного $\tau_{rot}(v)$, зависящего только от вращательных чисел J_i и J_f .

Поведение колебательного члена $\tau_{vib}(v)$ обусловлено природой сталкивающихся частиц и не регулируется по желанию экспериментатора. Что же касается вращательного члена $\tau_{rot}(v)$, то, благодаря фактору $[\varepsilon(J_i) - \varepsilon(J_f)]/k_B T$, его знак и величина легко задаются по желанию экспериментатора путем выбора температуры T , вращательного

квантового числа J_i , типа (P или R) перехода. При P -переходах знак $\tau_{rot}(v)$ положительный, а при R -переходах — отрицательный. Например, при $P(J_i)$ - и $R(J_i - 1)$ -переходах (т.е. соответственно при переходах $J_i \rightarrow J_f = J_i - 1$ и $J_i - 1 \rightarrow J_f = J_i$) абсолютная величина $\tau_{rot}(v)$ одинакова, но знаки противоположны:

$$[\tau_{rot}(v)]_{P(J_i)} = -[\tau_{rot}(v)]_{R(J_i-1)} = \frac{2BJ_i}{k_B T} \frac{\nu_n^{vib}(v)}{[\nu_n^{vib}(v)]^2}. \quad (36)$$

Величина $\tau_{rot}(v)$ пропорциональна отношению J_i/T и легко регулируется экспериментатором.

Из (11) и (34) следует важный вывод: если $\nu_n^{vib}(v) \neq \nu_m^{vib}(v)$, то в эксперименте всегда можно наблюдать аномальный СИД линейных молекул путем выбора соответствующих экспериментальных условий (температуры T , вращательного числа J_i , типа перехода). Действительно, как уже отмечалось, аномальный СИД возможен при смене знака фактора $\tau_{if}(v)$. Если $\nu_n^{vib}(v) = \nu_m^{vib}(v)$, то фактор $\tau_{if}(v) = \tau_{rot}(v)$ и знак его постоянен (не зависит от v), поэтому аномальный СИД не может наблюдаться. Если же $\nu_n^{vib}(v) \neq \nu_m^{vib}(v)$, то именно возможность изменения по желанию экспериментатора знака и величины вращательного члена $\tau_{rot}(v)$ обеспечивает регулируемый выбор поведения фактора $\tau_{if}(v)$, необходимый для наблюдения аномального СИД. Из общезначимых соображений следует, что частоты столкновений в разных колебательных состояниях, вообще говоря, всегда будут различаться, $\nu_n^{vib}(v) \neq \nu_m^{vib}(v)$. Это подтверждается и результатами экспериментов по СИД молекул [8, 10, 13–16]. Поэтому всегда можно наблюдать аномальный СИД линейных молекул при выборе соответствующих экспериментальных условий.

Следует заметить, что аналогичное (34) соотношение справедливо и для относительной разности транспортных частот столкновений $\Delta\nu/\nu$ на комбинирующих (затронутых излучением) уровнях:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} \equiv \frac{\nu_m(v, J_f) - \nu_n(v, J_i)}{\nu_n(v, J_i)} = \left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{vib} + \left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{rot}, \quad (37)$$

где

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{vib} = \tau_{vib}(v)\nu_n^{vib}(v), \quad \left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{rot} = \tau_{rot}(v)\nu_n^{vib}(v). \quad (38)$$

Представление (37) величины $\Delta\nu/\nu$, измеряемой в экспериментах по СИД, в виде суммы не зависящих друг от друга колебательного и вращательного членов было предположено ранее из качественных соображений в [13] и использовалось для обработки данных в экспериментах по СИД [13, 15, 16, 37].

Заметим также, что, согласно (36), в сумме скоростей СИД для $P(J_i)$ - и $R(J_i - 1)$ -переходов будет отсутствовать вращательная составляющая:

$$\langle \mathbf{u}_L \rangle_{P(J_i)} + \langle \mathbf{u}_L \rangle_{R(J_i-1)} = 2 \int \tau_{vib}(v) \mathbf{v} P(\mathbf{v}) dv. \quad (39)$$

В разности же скоростей СИД будет отсутствовать колебательная составляющая:

$$\langle \mathbf{u}_L \rangle_{P(J_i)} - \langle \mathbf{u}_L \rangle_{R(J_i-1)} = 2 \int [\tau_{rot}(v)]_{P(J_i)} \mathbf{v} P(\mathbf{v}) dv. \quad (40)$$

Далее для проведения конкретных расчетов ограничимся условием слабой интенсивности излучения:

$$I \ll \frac{8\pi^2 \hbar c (\Gamma + k\bar{v})}{w_{ni} \lambda^3}, \quad (41)$$

где Γ — характерное (среднее) значение $\Gamma(v)$; $\bar{v} = \sqrt{2k_B T/M}$ — наиболее вероятная скорость поглощающих частиц; w_{ni} — относительная заселенность уровня nJ_i в отсутствие излучения. При условии (41) в (2) можно пренебречь заселенностью возбужденного уровня ($\rho_m(J_f, \mathbf{v}) = 0$), а распределение заселенностей по скоростям в основном состоянии считать близким к максвелловскому ($\rho_n(J_i, \mathbf{v}) = w_{ni} N W(\mathbf{v})$), где $W(\mathbf{v})$ — распределение Максвелла. При этом из (2) получим

$$P(\mathbf{v}) = \frac{BIw_{ni}}{\pi} Y(\mathbf{v})W(\mathbf{v}). \quad (42)$$

Подставив (42) в (11), после интегрирования по направлениям скорости \mathbf{v} получим следующее выражение:

$$\mathbf{u}_L \equiv \frac{\mathbf{k}}{k} u_L, \quad u_L = \frac{2BIw_{ni}}{k\pi^{3/2}} \int_0^\infty t \tau_{if}(t) f(t) e^{-t^2} dt, \quad (43)$$

где

$$f(t) = x\psi(t) + \frac{y}{2} \ln \frac{y^2 + (t-x)^2}{y^2 + (t+x)^2}, \quad \psi(t) = \operatorname{arctg} \frac{t+x}{y} + \operatorname{arctg} \frac{t-x}{y}, \quad (44)$$

$$y = \frac{\Gamma(v)}{k\bar{v}}, \quad x = \frac{\Omega}{k\bar{v}}, \quad t = \frac{v}{\bar{v}},$$

фактор $\tau_{if}(t) \equiv \tau_{if}(t\bar{v}) \equiv \tau_{if}(v)$ определен в (34), (35).

5. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для вычисления скорости СИД по формуле (43) необходимо знать зависимость фактора $\tau_{if}(t)$ от безразмерной скорости t . Частоты столкновений, входящие в формулы (34), (35) для фактора $\tau_{if}(t)$, можно вычислить, полагая, что в (26) зависимость полного транспортного сечения рассеяния молекулы $\sigma_{0\alpha}^t$ от относительной скорости u является степенной:

$$\sigma_{0\alpha}^t(u) = \sigma_\alpha(\bar{v}_b) \left(\frac{u}{\bar{v}_b} \right)^{-4/\xi_\alpha}, \quad \alpha = m, n. \quad (45)$$

В случае упругого рассеяния такая зависимость сечения от относительной скорости соответствует степенному потенциалу взаимодействия $U \propto r^{-\xi_\alpha}$ [38]. Так как в условиях (27) неупругие вращательные переходы слабо влияют на траекторию сталкивающихся частиц, то и для полного транспортного сечения зависимость (45) также примерно соответствует потенциалу $U \propto r^{-\xi_\alpha}$.

Подставляя (45) в (24) и (25), находим

$$\nu_{0\alpha}^{vib}(t) = \nu_{\alpha} \Phi\left(a_{\alpha} - 1; \frac{5}{2}; -\beta t^2\right), \tag{46}$$

$$\nu_{1\alpha}^{vib}(t) = \nu_{1\alpha} \Phi\left(a_{\alpha}; \frac{5}{2}; -\beta t^2\right), \tag{47}$$

где

$$\nu_{\alpha} = \nu_{0\alpha}^{vib}(0) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{\mu}{M} N_b \bar{v}_b \sigma_{\alpha}(\bar{v}_b) \Gamma\left(3 - \frac{2}{\xi_{\alpha}}\right), \tag{48}$$

$$\nu_{1\alpha} = \nu_{1\alpha}^{vib}(0) = \frac{\xi_{\alpha} - 4}{2(\xi_{\alpha} - 1)} (1 + \beta) \nu_{\alpha}, \quad a_{\alpha} = \frac{2}{\xi_{\alpha}} + \frac{1}{2}, \quad \beta \equiv \frac{M_b}{M} \quad (\xi_{\alpha} > 1),$$

$\Phi(a; b; x)$ — вырожденная гипергеометрическая функция Куммера, $\Gamma(x)$ — гамма-функция. Величина $\nu_{0\alpha}^{vib}(t)$ монотонно убывает с ростом t при $\xi_{\alpha} < 4$ и монотонно возрастает при $\xi_{\alpha} > 4$. При $\xi_{\alpha} = 4$ величина $\nu_{0\alpha}^{vib}(t) = \text{const}$ не зависит от скорости. Величина $\nu_{1\alpha}^{vib}(t)$ монотонно убывает при любых значениях ξ_{α} .

Далее ради простоты будем рассматривать случай одинаковых параметров $\xi_m = \xi_n \equiv \xi$ в степенных потенциалах взаимодействия молекул в основном и возбужденном колебательных состояниях с буферными частицами. Это эквивалентно предположению о «подобии» частот столкновений (46), (47):

$$\frac{\nu_{0m}^{vib}(t)}{\nu_{0n}^{vib}(t)} = \text{const}, \quad \frac{\nu_{1m}^{vib}(t)}{\nu_{1n}^{vib}(t)} = \text{const}, \quad (\nu_m \neq \nu_n, \quad \nu_{1m} \neq \nu_{1n}). \tag{49}$$

Кроме того, ввиду условия (22) в формуле (32) для $\nu_{\alpha}^{vib}(v)$ можно пренебречь величиной $\nu_{\alpha}^{\varepsilon}(v)$ и при вычислении фактора $\tau_{if}(t)$ в формуле (43) для скорости СИД приближенно положить $\nu_{\alpha}^{vib}(v) \approx \nu_{0\alpha}^{vib}(v)$. При этом выражение для скорости u_L СИД, получающееся из (43), удобно записать в виде

$$u_L = u_0 u(x), \tag{50}$$

где введен параметр u_0 с размерностью скорости,

$$u_0 = \frac{\nu_n - \nu_m}{\nu_n \nu_m} \frac{2BIw_{ni}}{k\pi^{3/2}}, \tag{51}$$

и безразмерная скорость $u(x)$ в зависимости от безразмерной расстройки частоты излучения x

$$u(x) = \int_0^{\infty} t\tau(t)f(t)e^{-t^2} dt. \tag{52}$$

Здесь

$$\tau(t) = \frac{1 - \gamma K(\beta, t)}{\Phi\left(a - 1; \frac{5}{2}; -\beta t^2\right)}, \quad \gamma = \frac{\varepsilon(J_i) - \varepsilon(J_f)}{2k_B T} \frac{\nu_n}{\nu_m - \nu_n}, \tag{53}$$

$$K(\beta, t) = \frac{(1 + \beta)(\xi - 4)}{\xi - 1} \frac{\Phi\left(a; \frac{5}{2}; -\beta t^2\right)}{\Phi\left(a - 1; \frac{5}{2}; -\beta t^2\right)}, \quad a = \frac{2}{\xi} + \frac{1}{2}.$$

При $\xi \neq 4$ функция $K(\beta, t) \neq 0$ и монотонно убывает с ростом скорости t . В экспериментах по наблюдению СИД знак и величина параметра γ в (53) могут задаваться по желанию экспериментатора путем выбора типа (P или R) перехода, значения начального вращательного числа J_i и температуры T . При $\gamma > 0$ фактор $\tau(t)$ может изменять знак с ростом t и, следовательно, аномальный СИД может наблюдаться только при $\gamma > 0$. Из этого условия при $\nu_m > \nu_n$ следует, что аномальный СИД может наблюдаться только на P -переходах, а при $\nu_m < \nu_n$ — только на R -переходах.

При этих же условиях ($\xi_m = \xi_n$; $\nu_\alpha^{vib}(v) \approx \nu_{0\alpha}^{vib}(v)$) относительная разность транспортных частот столкновений (37) дается формулой

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu_m - \nu_n}{\nu_n} [1 - \gamma K(\beta, t)]. \quad (54)$$

Рисунки 1 и 2 иллюстрируют результаты численных расчетов по формулам (52)–(54).

На рис. 1а–в показаны зависимости скорости дрейфа от расстройки частоты излучения при различных соотношениях β масс резонансных и буферных частиц в случае доплеровского уширения линии поглощения молекул ($y = 0.01 \ll 1$) и при одинаковом значении параметра ξ в степенных потенциалах взаимодействия. Кривые 2, 3 и 4 на этих рисунках соответствуют аномальному СИД, причем кривые 2 и 4 примерно очерчивают границы графиков аномального СИД, а кривые 3 соответствуют максимальному проявлению аномального СИД (в области расстроек $x > 0$ или $x < 0$ амплитуды минимума и максимума скорости дрейфа $u(x)$ примерно одинаковы). Аномальный СИД возможен при любом соотношении β масс резонансных и буферных частиц. В случае тяжелых буферных частиц ($\beta \gg 1$) интервал $\Delta\gamma$ значений параметра γ , при которых наблюдается аномальный СИД, равен $\Delta\gamma \approx 1$ (см. кривые 2 и 4 на рис. 1а). В случае средних масс буферных частиц ($\beta \sim 1$) интервал $\Delta\gamma \approx 0.6$ (см. кривые 2 и 4 на рис. 1б). В случае же легких буферных частиц ($\beta \ll 1$, см. рис. 1в) интервал $\Delta\gamma \approx \beta \ll 1$. При максимальном проявлении аномального СИД (кривые 3 на рис. 1а–в) максимальное (или минимальное) значение скорости дрейфа $u(x)$ практически не зависит от параметра β в случае $\beta \gtrsim 1$ и убывает пропорционально β в случае легких буферных частиц ($\beta \ll 1$).

При однородном уширении линии поглощения молекул ($y \gg 1$) также можно наблюдать аномальный СИД (рис. 1г). Как видно из рис. 1г, при $y = 10$ интервал $\Delta\gamma$ значений параметра γ , при которых наблюдается аномальный СИД, очень узок и равен $\Delta\gamma \approx 0.005$.

Из численного анализа (частично представленного на рис. 1) следует, что аномальный СИД может наблюдаться только в том случае, когда значение параметра $\gamma \sim 1$.

Из сказанного выше следует, что при доплеровском уширении линии поглощения в случае тяжелых или средних масс буферных частиц аномальный СИД на одном и том же переходе (при фиксированных значениях вращательных чисел J_i и J_f) можно наблюдать в достаточно широком интервале температур

$$\Delta T \sim T \frac{\Delta\gamma}{\gamma} \sim T, \quad (55)$$

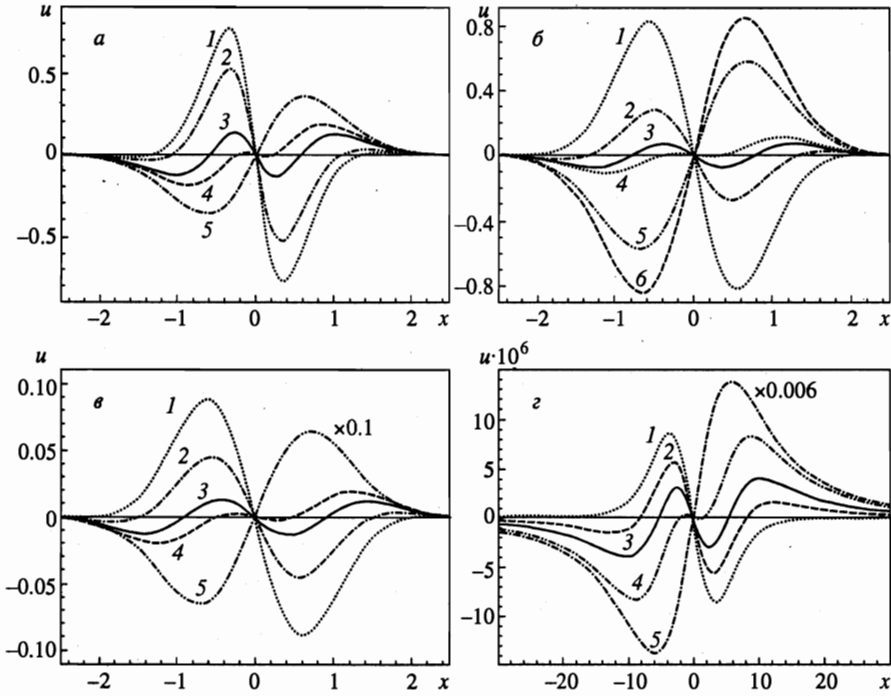


Рис. 1. Зависимости безразмерной скорости дрейфа $u(x)$ от безразмерной расстройки частоты излучения $x = \Omega/k\bar{v}$ при $\xi = 12$ для случаев: $a - \beta = 10, y = 0.01, \gamma = 1.7$ (1), 1.3 (2), 0.65 (3), 0.4 (4), 0 (5); $б - \beta = 1, y = 0.01, \gamma = 2.5$ (1), 1.5 (2), 1.1 (3), 0.95 (4), 0 (5), -0.5 (6); $в - \beta = 0.1, y = 0.01, \gamma = 1.5$ (1), 1.41 (2), 1.34 (3), 1.31 (4), 0 (5); $з - \beta = 1, y = 10, \gamma = 1.29$ (1), $\gamma = 1.288$ (2), $\gamma = 1.286$ (3), $\gamma = 1.283$ (4), 0 (5)

а в случае легких буферных частиц аномальный СИД можно наблюдать только в узком интервале температур

$$\Delta T \sim T \frac{\Delta\gamma}{\gamma} \sim \beta T \ll T. \tag{56}$$

При однородном уширении линии поглощения интервал температур ΔT также очень узок. Например, при $y = 10$ имеем $\Delta T \sim T \Delta\gamma/\gamma \sim 0.005T$.

На рис. 2 при тех же значениях параметров ξ, β и γ , что и на рис. 1б, показана зависимость относительной разности транспортных частот столкновений $\Delta\nu/\nu$ от скорости молекул. Из рис. 2 и рис. 1б хорошо видно, что при $\beta = 1$ аномальный СИД (кривые 2, 3 и 4 на рис. 1б) возникает только в том случае, когда разность транспортных частот столкновений $\Delta\nu(v)$ на комбинирующих уровнях изменяет свой знак как функция v вблизи среднетепловой скорости \bar{v} резонансных частиц.

Значение параметра степенного потенциала взаимодействия $\xi \gg 1$ обычно наиболее удовлетворительно для описания реальных потенциалов взаимодействия. Представленные на рис. 1 и 2 результаты численных расчетов получены при $\xi = 12$. Численный анализ показывает, что полученные в этом разделе выводы справедливы и при любом другом значении параметра $\xi \gg 1$, т.е. слабо чувствительны к деталям потенциала взаимодействия.

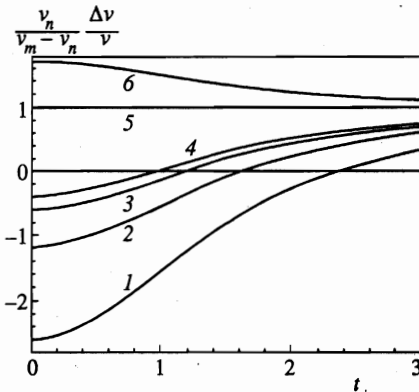


Рис. 2. Зависимость относительной разности транспортных частот столкновений $\Delta\nu/\nu$ молекул на комбинирующих (затронутых излучением) уровнях от безразмерной скорости $t = v/\bar{v}$ молекул при $\beta = 1$, $\xi = 12$ и различных значениях параметра γ : 1 — $\gamma = 2.5$; 2 — $\gamma = 1.5$; 3 — $\gamma = 1.1$; 4 — $\gamma = 0.95$; 5 — $\gamma = 0$; 6 — $\gamma = -0.5$

Приведем пример использования полученных результатов для оценок. Пусть имеется линейная молекула с вращательной постоянной $B = 0.5 \text{ см}^{-1}$ и пусть известен параметр $(\nu_m - \nu_n)/\nu_n = 10^{-2}$ (этот параметр может быть измерен в эксперименте по СИД). Спрашивается, на каком переходе при комнатной температуре будет наблюдаться аномальный СИД? Так как $\nu_m > \nu_n$, то аномальный СИД может наблюдаться только на $P(J_i)$ -переходах (т. е. при переходах $J_i \rightarrow J_f = J_i - 1$). При этом в формуле (53) для параметра γ имеем $\varepsilon(J_i) - \varepsilon(J_f) = 2BJ_i$ и, следовательно, $\gamma = 100BJ_i/k_B T$. Отсюда с учетом условия наблюдения аномального СИД, $\gamma \sim 1$, находим $J_i \sim k_B T/100B$. При $T = 300 \text{ К}$ и $B = 0.5 \text{ см}^{-1}$ получаем $J_i \sim 4$, т. е. аномальный СИД будет наблюдаться на переходе $P(4)$.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе известного соотношения факторизации сечений RT -переходов для линейных молекул при их столкновении с атомами, справедливого в рамках приближения внезапных возмущений по энергии, получены формулы, описывающие аномальный СИД линейных молекул. 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.

Результаты представленной в данной работе теории, в основе которой лежит соотношение факторизации сечений (16), можно проверить в экспериментах по СИД молекул с малым значением вращательной постоянной. Эксперименты по СИД значительно менее трудоемки, чем эксперименты с молекулярными пучками, и проверка точности и установление пределов применимости соотношения факторизации сечений (16) 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 [15, 16]. Для этой молекулы условие (18) применимости приближения внезапных возмущений по энергии не выполняется из-за большого

значения вращательной постоянной $B \approx 21 \text{ см}^{-1}$, и поэтому полученные в данной работе формулы не подходят для количественного описания аномального СИД молекул HF. Тем не менее в экспериментах [15, 16] подтверждено предсказание данной теории о том, что при $\nu_m > \nu_n$ аномальный СИД может наблюдаться только на P -переходах: в [16] для смеси HF–Ag найдено $(\nu_m - \nu_n)/\nu_n = 10^{-2}$ и аномальный СИД (с зависимостью $u(x)$, близкой по форме к кривым 3 на рис. 1а–в) наблюдался в [15, 16] на переходе $P(4)$.

Если по данным работы [16] $(\nu_m - \nu_n)/\nu_n = 10^{-2}$ для молекулы HF в атмосфере Ag при комнатной температуре) вычислить параметр γ (53) для молекулы HF на переходе $P(4)$, то получим $\gamma \approx 40$. По теории же при аномальном СИД должно быть $\gamma \sim 1$. Формально это означает, что для молекулы HF зависимость параметра γ от J_i в 40 раз слабее, чем дает формула (53). Объяснение этому можно связать с тем фактом, что столкновительные вращательные переходы, обуславливающие зависимость параметра γ от J_i , возникают всецело из-за анизотропии (несферичности) межмолекулярного потенциала взаимодействия. При нарушении условия (17) угол поворота молекулы за время столкновения τ_{col} не мал и потенциал взаимодействия эффективно усредняется по углу. В результате эффективная анизотропия потенциала взаимодействия уменьшается, что и обуславливает более слабую, чем в (53), зависимость γ от J_i в случае HF.

Автор выражает глубокую признательность А. М. Шалагину за ценные предложения, замечания и обсуждение полученных результатов.

Исследования, представленные в этой работе, были проведены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98–02–17924) и Государственной научно-технической программы «Лазерная физика» (грант № 7.41).

Литература

1. Ф. Х. Гельмуханов, А. М. Шалагин, Письма в ЖЭТФ **29**, 773 (1979).
2. В. Д. Анцыгин, С. Н. Агутов, Ф. Х. Гельмуханов, Г. Г. Телегин, А. М. Шалагин, Письма в ЖЭТФ **30**, 262 (1979).
3. *Физическая энциклопедия*, т. 4, гл. ред. А. М. Прохоров, Большая Российская энциклопедия, Москва (1994), с. 468.
4. S. G. Rautian and A. M. Shalagin, *Kinetic Problems of Nonlinear Spectroscopy*, North-Holland, Amsterdam–New York–Oxford (1991).
5. G. Nienhuis, *Phys. Rep.* **138**, 151 (1986).
6. H. G. C. Werij and J. P. Woerdman, *Phys. Rep.* **169**, 145 (1988).
7. E. R. Eliel, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 199 (1992).
8. L. J. F. Hermans, *Int. Rev. Phys. Chem.* **11**, 289 (1992).
9. В. Р. Мироненко, А. М. Шалагин, Изв. АН СССР, серия физ. **45**, 995 (1981).
10. П. Л. Чаповский, Изв. АН СССР, серия физ. **53**, 1069 (1989).
11. G. J. van der Meer, J. Smeets, S. P. Pod'yachev, and L. J. F. Hermans, *Phys. Rev. A* **45**, R1303 (1992).
12. F. Kh. Gel'mukhanov and A. I. Parkhomenko, *Phys. Lett. A* **162**, 45 (1992).
13. P. L. Chapovsky, G. J. van der Meer, J. Smeets, and L. J. F. Hermans, *Phys. Rev. A* **45**, 8011 (1992).
14. G. J. van der Meer, J. Smeets, E. R. Eliel, P. L. Chapovsky, and L. J. F. Hermans, *Phys. Rev. A* **47**, 529 (1993).
15. E. J. van Duijn, H. I. Bloemink, E. R. Eliel, and L. J. F. Hermans, *Phys. Lett. A* **184**, 93 (1993).

16. E. J. van Duijn, R. Nokhai, and L. J. F. Hermans, *J. Chem. Phys.* **105**, 6375 (1996).
17. F. Yahyaei-Moayyed and A. D. Streater, *Phys. Rev. A* **53**, 4331 (1996).
18. B. Nagels, P. L. Chapovsky, L. J. F. Hermans, G. J. van der Meer, and A. M. Shalagin, *Phys. Rev. A* **53**, 4305 (1996).
19. Ф. Х. Гельмуханов, А. И. Пархоменко, *ЖЭТФ* **102**, 424 (1992).
20. F. Kh. Gel'mukhanov, G. V. Kharlamov, and S. G. Rautian, *Opt. Commun.* **94**, 521 (1992).
21. I. Kuščer, L. J. F. Hermans, P. L. Chapovsky, J. J. M. Beenakker, and G. J. van der Meer, *J. Phys. B* **26**, 2837 (1993).
22. F. Kh. Gel'mukhanov and A. I. Parkhomenko, *J. Phys. B* **28**, 33 (1995).
23. А. И. Пархоменко, *Опт. и спектр.* **80**, 604 (1996).
24. F. Kh. Gel'mukhanov, A. I. Parkhomenko, T. I. Privalov, and A. M. Shalagin, *J. Phys. B* **30**, 1819 (1997).
25. А. И. Пархоменко, А. М. Шалагин, *ЖЭТФ* **113**, 1649 (1998).
26. R. Goldflam, D. J. Kouri, and S. Green, *J. Chem. Phys.* **67**, 5661 (1977).
27. A. Parker and R. T. Pack, *J. Chem. Phys.* **68**, 1585 (1978).
28. V. Khare, *J. Chem. Phys.* **68**, 4631 (1978).
29. M. Faubel, *Adv. At. Mol. Phys.* **19**, 345 (1983).
30. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Наука, Ленинград (1975).
31. A. S. Dickinson, *Comput. Phys. Comm.* **17**, 51 (1979).
32. Z. H. Top and D. J. Kouri, *Chem. Phys.* **37**, 265 (1979).
33. А. В. Богданов, Г. В. Дубровский, А. И. Осипов, *Хим. физ.* **4**, 1155 (1985).
34. М. Л. Стрекалов, *Хим. физ.* **7**, 1182 (1988).
35. А. В. Сторожев, М. Л. Стрекалов, *Хим. физ.* **16**, № 2, 17 (1997).
36. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, Москва (1980).
37. H. I. Bloemink, J. M. Boon-Engering, P. L. Chapovsky, L. J. F. Hermans, and E. R. Eliel, *J. Phys. B* **27**, 4559 (1994).
38. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика*, Наука, Москва (1988).