

ВЕРОЯТНОСТИ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ С АТОМОМ

В. И. Селяков

(Москва)

В работах [1, 2] развит квазиклассический метод расчета СВВП двухатомных молекул, взаимодействующих с налетающей тяжелой частицей. Полученные по этому методу СВВП затем были использованы для расчета кинетики населенностей вращательных уровней, что позволило показать принципиальную возможность получения инверсной населенности на вращательных уровнях двухатомных молекул при адиабатическом расширении газа [3]. В этом плане представляет интерес исследование вращательных переходов молекулы воды при столкновении с атомом. В связи с этим возникает необходимость вычисления СВВП трехатомных молекул типа асимметричного волчка.

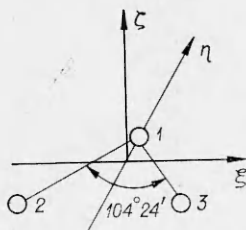
В данной работе проводится расчет СВВП трехатомных молекул на примере молекулы H_2O , которая взаимодействует с атомом в трехмерном пространстве. Для расчета используется квазиклассический метод, аналогичный использованному в работе [1]. Суть метода заключается в следующем. Траекторию движения атома и молекулы рассчитывают классическим образом и получают временную зависимость оператора возмущения, усредняя который по вращательным волновым функциям начального и конечного состояний молекулы, находят вероятность столкновительного перехода в первом приближении теории возмущения. Для расчета траектории используется сферически-симметричная часть потенциала. Анизотропная часть последнего определяет правила отбора и величину вероятностей. Условия применимости квазиклассического метода для расчета СВВП ранее обсуждались в работе [1] и сводятся к выполнению двух условий: $\Delta E/E \ll 1$, $|K| < 1/2$, где ΔE и K — соответственно энергия и модуль матричного элемента вращательного перехода; E — кинетическая энергия налетающей частицы. Первое требование определяет условие, при котором возможно классически рассчитывать траекторию, второе требование связано с применимостью первого приближения теории возмущения. В принципе, когда скорости сталкивающихся частиц достаточно велики и второе требование не выполняется, возможно использование последующих степеней теории возмущения, как это предлагается в работе [2].

1. Волновые функции системы молекула — атом. Волновые функции, характеризующие состояния системы молекула — атом, находятся из решения уравнения Шредингера [4]

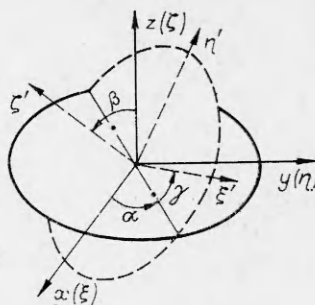
$$(1.1) \quad \hat{H}\Psi = i/\hbar \partial\Psi/\partial t,$$

$$\hat{H} = \hbar^2/2 [(I_{\xi})^{-1} \hat{L}_{\xi}^2 + (I_{\eta})^{-1} \hat{L}_{\eta}^2 + (I_{\zeta})^{-1} \hat{L}_{\zeta}^2] + V(R, \theta, \Phi, \alpha, \beta, \gamma) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2},$$

где $\hat{L}_{\xi}$, $\hat{L}_{\eta}$, $\hat{L}_{\zeta}$ — операторы проекции момента количества движения на оси ξ , η , ζ , направленные вдоль главных осей эллипсоида инерции молекулы (фиг. 1); I_{ξ} , I_{η} , I_{ζ} — главные моменты инерции молекулы; $V(R, \theta, \Phi, \alpha, \beta, \gamma)$ — потенциал взаимодействия молекулы с атомом; R — расстояние между центрами масс молекулы и атомом; α , β , γ — углы Эйлера, характеризующие положение системы координат ξ , η , ζ , жестко связанной с молекулой относительно лабораторной системы координат x , y , z (фиг. 2); углы θ , Φ характеризуют направление налетающего атома относительно лабораторной системы координат (фиг. 3); μ — приведенная масса молекулы и атома.



Ф и г. 1



Ф и г. 2

Волновую функцию, характеризующую состояние системы молекула—атом, можно представить в виде суперпозиции из произведений волновых функций, характеризующих собственное вращение молекулы, и волновой функции частицы, движущейся в направлении θ, Φ (фиг. 3) по отношению к молекуле, находящейся в центре лабораторной системы координат:

$$\Psi = \sum_{j,m,J,M} C(j,m,k_1,k_{-1},M,J|t) \Psi_{j,m,k_1,k_{-1}} \exp[i(E_{j,k_1,k_{-1}} + E_J)t/\hbar] \Psi_1,$$

где j, m, k_1, k_{-1} — квантовые числа, характеризующие вращательное состояние молекулы в соответствии с общепринятыми обозначениями [5]; J — квантовое число, характеризующее $J\hbar$ -момент количества движения системы молекула—частица; $\Psi_{j,m,k_1,k_{-1}}$ — функция, характеризующая собственное вращение молекулы; $E_{j,k_1,k_{-1}}$ — вращательная энергия молекулы в состоянии, определяемом квантовыми числами j, k_1 и k_{-1} ; E_J — энергия относительного вращения системы; Ψ_1 — волновая функция, которая описывает относительное движение частиц как движение частицы массы μ в центрально-симметричном поле $V(R)$. Эта функция характеризует вероятность нахождения частицы с массой μ в состоянии с тем или иным J в случае, когда ее кинетическая энергия равна E . Согласно [6], она имеет вид

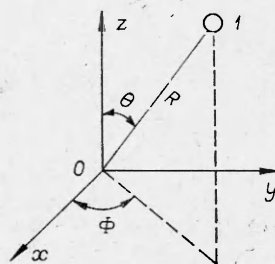
$$(1.2) \quad \Psi_1 = \sqrt{\mu/k_0\hbar} \exp(ik_0 R \cos \theta),$$

где $k_0 = \sqrt{2\mu E/\hbar}$ — волновой вектор. Плоскую волну (1.2) можно разложить по функциям

$$\Psi_{k_0 J M}^{\pm} = R_{k_0 J}^{\pm}(R) Y_{JM}(\theta, \Phi) \quad [6]:$$

$$\sqrt{\mu/k_0\hbar} \exp(ik_0 R \cos \theta) = \sum_{J=0}^{\infty} \sqrt{\pi(2J+1)} \frac{1}{ik_0} (\Psi_{k_0 J,0}^{+} - \Psi_{k_0 J,0}^{-}).$$

При этом квадрат модуля коэффициента при $\Psi_{k_0 J,0}^{-}$ в этом выражении определяет, согласно общим правилам, вероятность того, что частица будет обладать моментом $J\hbar$. Отметим, что угловая зависимость волновой функции частицы с фиксированным моментом количества движения $J\hbar$ и его проекций $M\hbar$ на ось описывается сферической функцией $Y_{JM}(\theta, \Phi)$. Собственные волновые функции асимметричного волчка удовлетворяют уравнению



Ф и г. 3

$$(1.3) \quad \hat{H}_r \Psi_{j,m,k_1,k_{-1}} = E \Psi_{j,m,k_1,k_{-1}}, \quad \hat{H}_r = \frac{\hbar^2}{2} [(I_\xi)^{-1} \hat{L}_\xi^2 + \\ + (I_\eta)^{-1} \hat{L}_\eta^2 + (I_\zeta)^{-1} \hat{L}_\zeta^2]$$

и обычно представляются в виде линейной комбинации волновых функций симметричного волчка $|jk\rangle$, которые могут быть выражены через обобщенные сферические функции [7]

$$(1.4) \quad |jk\rangle = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} D_{mk}^j(\alpha, \beta, \gamma).$$

Гамильтониан $\hat{H}_r$ и правила коммутации операторов $\hat{L}_\xi$, $\hat{L}_\eta$, $\hat{L}_\zeta$ инвариантны при преобразованиях группы симметрии D_2 [6]. Поэтому имеются четыре типа невырожденных уровней, соответствующих представлениям A , B_1 , B_2 , B_3 , и волновую функцию асимметричного волчка удобно разлагать не по функциям $|jk\rangle$, а используя функции Ψ_{jk} [6]:

$$\Psi_{jk}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (|j, k\rangle + |j, -k\rangle), \quad \Psi_{jk}^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (|j, k\rangle - |j, -k\rangle), \\ \Psi_{j0}^+ = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} D_{m,0}^j.$$

Типы представлений, соответствующие функциям Ψ_{jk} , приведены в табл. 1.

Таким образом, используя табл. 1, можно составить линейную комбинацию, соответствующую данному типу уровня:

$$(1.5) \quad \Psi_{j,m,k_1,k_{-1}} = \sum_k g_k \Psi_{jk},$$

подставляя которую в уравнение (1.3), получим систему уравнений

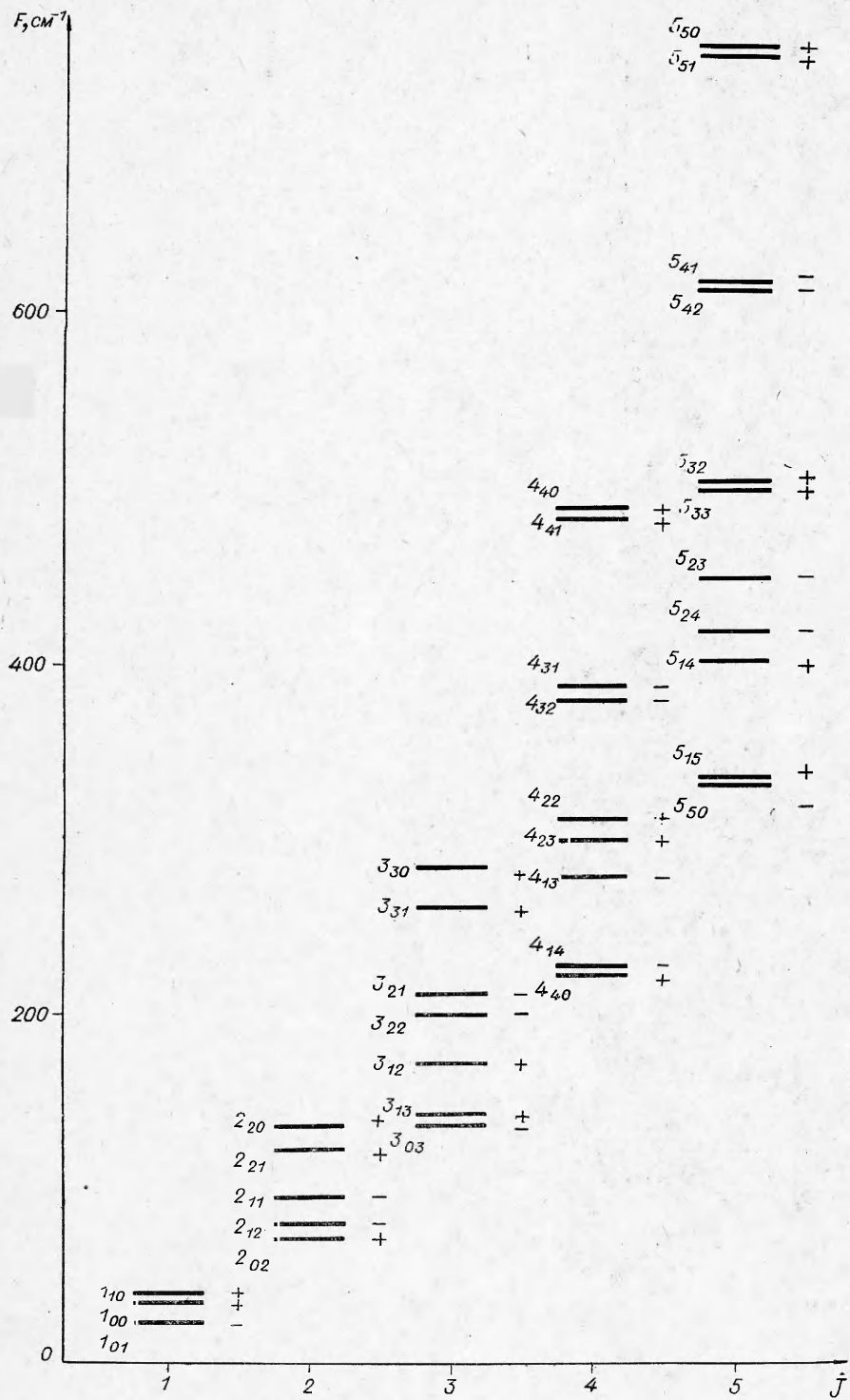
$$(1.6) \quad \sum_{k'} \{ \langle \Psi_{jk} | \hat{H} | \Psi_{jk'} \rangle - E \delta_{kk'} \} g_{k'} = 0.$$

Условие разрешимости этой системы сводится к степенному уравнению относительно E . Корни полученного уравнения определяют $E_{j,k_1,k_{-1}}$ — уровни энергии асимметричного волчка, соответствующего моменту j . Подставляя $E_{j,k_1,k_{-1}}$ в (1.6) и используя условие $\sum_{k'} |g_{k'}|^2 = 1$, можно найти коэффициенты разложения в (1.5). В принципе нет необходимости вычислять уровни энергии асимметричного волчка, поскольку они записаны в [5]. Некоторые вычисленные в явном виде волновые функции молекулы воды приведены в табл. 2. Система вращательных уровней воды приведена на фиг. 4.

2. Потенциал взаимодействия молекулы H_2O и атома. Молекула воды, как известно, имеет симметрию, которая характеризуется группой C_{2v} [7]. Вследствие тождественности атомов водорода потенциал взаимодействия не меняется при повороте молекулы на угол π вокруг оси η и отражении в плоскости $\xi\eta$ (фиг. 1). Поэтому угловая часть потенциала

Таблица 1

j	k	тип	j	k	тип
Ψ_{jk}^+	четное	A	Ψ_{jk}^-	четное	B_1
	нечетное	B_3		нечетное	B_2
	четное	B_1		четное	A
	нечетное	B_2		нечетное	B_3



Ф и г. 4

Таблица 2

$$\begin{aligned}
 J=1 \left\{ \begin{aligned} B_1: \Psi_{10} &= |10\rangle, \\ B_2: \Psi_{00} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|11\rangle + |1-1\rangle), \\ B_3: \Psi_{01} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|11\rangle - |1-1\rangle) \end{aligned} \right. \\
 J=2 \left\{ \begin{aligned} A: \Psi_{20} &= 0,374 \frac{1}{\sqrt{2}}(|22\rangle + |2-2\rangle) + 0,928|20\rangle, \\ B_3: \Psi_{21} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|21\rangle + |2-1\rangle), \\ B_2: \Psi_{11} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|21\rangle - |2-1\rangle), \\ B_1: \Psi_{12} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|22\rangle - |2-2\rangle), \\ A: \Psi_{02} &= -0,93 \frac{1}{\sqrt{2}}(|22\rangle + |2-2\rangle) + 0,3688|20\rangle \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

должна представляться через комбинации обобщенных сферических функций, инвариантные относительно этих преобразований. Отражение в плоскости $\xi\eta$ можно представить как результат последовательно проведенных поворота на угол π вокруг оси η и отражения в плоскости $\xi\zeta$. Первая операция умножает Ψ_{jk} на $(-1)^k$, а вторая эквивалентна изменению знака k . Учитывая определение функций Ψ_{jk} , получаем $\sigma_{\xi\eta}: \Psi_{jk} \rightarrow \Psi_{j,-k}$. Отсюда следует, что потенциал должен выражаться через функции Ψ_{jk}^+ , инвариантные относительно этого преобразования. Поворот на угол π вокруг оси η (операция симметрии $C_2^{(n)}$) приводит к умножению Ψ_{jk} на $(-1)^{n+k}$ [6]:

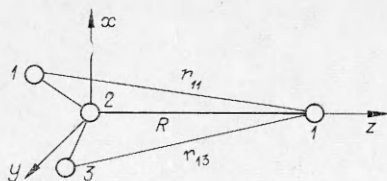
$$\Psi_{n,k} \rightarrow \Psi_{n,-k} (-1)^{n+k}.$$

Поэтому в разложении потенциала отличны от нуля лишь члены, для которых выполняется условие $n+k$ — четное число. Когда n и k четны, то член разложения соответствует представлению типа A , если n и k нечетные, то типу B_2 .

Для расчета СВВП необходимо задаться конкретным видом потенциала. В данной работе для расчета СВВП используется потенциал в виде суммы отталкивательных экспоненциальных потенциалов. При этом предполагается, что центр тяжести молекулы совпадает с атомом кислорода. Рассмотрение проведем в эйлеровой системе координат в случае, когда налетающий атом движется вдоль оси z (фиг. 5).

Используя формулы перехода между системами координат (x, y, z) и (ξ, η, ζ) , находим расстояния между налетающим атомом и атомами асимметричного волчка, главные моменты которого совпадают с осями ξ, η, ζ .

В случае молекулы воды с точностью $\sim (r/R)^2$ эти расстояния равны: $r_{12} = R$, $r_{11} \approx R + r \sin \beta \sin (\gamma + 52^\circ)$, $r_{13} \approx R + r \sin \beta \sin (\gamma - 52^\circ)$, где r — расстояние между атомом водорода и кислорода в молекуле. Соответственно потенциал взаимодействия запишется в виде



Фиг. 5

$$(2.1) \quad V(R, \gamma, \beta) = e^{-\kappa R} \{A_{12} + A_{11} [\exp(-\kappa r \sin \beta \sin(\gamma + 52^\circ)) + \exp(-\kappa r \sin \beta \sin(\gamma - 52^\circ))]\},$$

где A_{12} и A_{11} — предэкспоненциальные множители потенциалов взаимодействия налетающего атома с атомами молекулы. Потенциал (2.1), как и следовало ожидать, зависит лишь от двух углов β и γ , так как вращение вокруг оси ξ на угол α не изменяет величин r_{13} и r_{11} . В соответствии с вышесказанным разложение потенциала по обобщенным сферическим функциям имеет вид

$$(2.2) \quad V(R, \gamma, \beta) = e^{-\kappa R} \left\{ A_{12} + A_{11} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^n (-1)^p C_p^n \sqrt{\frac{2n+1}{4\pi}} \times \right. \\ \left. \times [D_{0,p}^n(0, \beta, \gamma) + D_{0,-p}^n(0, \beta, \gamma)] \right\}.$$

Коэффициенты разложения находятся по формуле

$$(2.3) \quad C_p^n = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \{ \exp[-\kappa r \sin \beta \sin(\gamma + 52^\circ)] + \exp[-\kappa r \sin \beta \sin(\gamma - 52^\circ)] \} Y_p^n(\beta, \gamma) \sin \beta d\beta d\gamma,$$

где $Y_p^n(\beta, \gamma)$ — нормированные сферические функции. Для значений $\kappa r = 1$ и 3 коэффициенты, отличные от нуля, вычислялись по формуле (2.3) на ЭВМ и представлены в табл. 3.

Таким образом, в случае, когда налетающий атом движется вдоль оси z , потенциал взаимодействия определяется формулой (2.2). Если же атом движется относительно лабораторной системы координат в направлении, определяемом углами θ, Φ (фиг. 3), то потенциал взаимодействия можно найти из выражения (2.2), воспользовавшись известным соотношением

$$D_{0p}^n(0, \beta', \gamma') = \sum_l D_{0l}^n(0, -\theta, -\Phi) D_{lp}^n(\alpha, \beta, \gamma).$$

Учитывая, что $D_{0l}^n(0, -\theta, -\Phi) = Y_l^n(\theta, \Phi) \sqrt{\frac{4\pi}{2n+1}}$, получаем разложение потенциала по функциям, характеризующим ориентацию атома и молекулы относительно лабораторной системы координат:

$$(2.4) \quad V(R, \theta, \Phi, \alpha, \beta, \gamma) \approx e^{-\kappa R} \{A_{12} + A_{11} [C_0^0 - C_1^1 [Y_{1,-1}(D_{1,1}^1 + D_{1,-1}^1) + Y_{1,0}(D_{0,1}^1 + D_{0,-1}^1) + Y_{1,1}(D_{-1,1}^1 + D_{-1,-1}^1)] + C_0^2 [Y_{2,-2}D_{2,0}^2 + Y_{2,-1}D_{1,0}^2 + Y_{2,0}D_{-1,0}^2 + Y_{2,1}D_{-2,0}^2] + \dots]\}.$$

3. Матричные элементы СВВП. Матричный элемент СВВП, найденный из уравнения (1.1) с использованием выражения для волновой функции системы Ψ , в первом приближении теории возмущения имеет вид

$$(3.1) \quad K = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \Psi^* | V(R(t), \theta, \Phi, \alpha, \beta, \gamma) | \Psi \rangle dt.$$

Как отмечалось в начале работы, временную зависимость радиальной ча-

Таблица 3

κr	C_0^0	C_1^1	C_0^2	C_2^2	C_1^3	C_3^3
1	8,3323	1,9665	0,566	-0,1676	-1,2773	0,0966
3	23,675	11,989	8,691	-2,5717	-2,733	-3,973

сти волновой функции системы молекула — атом можно найти, используя классическое уравнение движения в системе центра инерции:

$$(3.2) \quad \frac{1}{2} \mu (dR/dt)^2 = E - V(R, \theta, \Phi, \alpha, \beta, \gamma) - J^2 \hbar^2 / 2\mu R^2,$$

где E — полная энергия; $J\hbar$ — угловой момент относительного движения. При этом, согласно работе [4], можно получить аналитическое решение этого уравнения, если в уравнение (3.2) подставить главный сферически-симметричный член разложения потенциала (2.4), а величину R в третьем члене правой части (3.2) заменить на эффективную величину R_c . В результате получаем

$$(3.3) \quad (A_{12} + C_0^0 A_{11}) e^{-\kappa R(t)} = \text{ch}^{-2} \left\{ \kappa \left[\frac{E - J^2 \hbar^2 / 2\mu R_c^2}{2\mu} \right]^{1/2} \right\} [E - J^2 \hbar^2 / 2\mu R_c^2].$$

Поскольку потенциал взаимодействия разбивается на произведение радиальной и угловой части, с учетом выражения (3.3) находим с точностью до фазового множителя

$$(3.4) \quad K = -\frac{i}{\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^n C_p^n (-1)^p (n, j', l, m' | j, m) \times \\ \times S_{JM} S_j \frac{2 \sqrt{2\mu (E - J^2 \hbar^2 / 2\mu R_c^2)}}{\kappa \text{sh } \Lambda} \Lambda,$$

$$\text{где} \quad S_{JM} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{JM}^* Y_{n,-l} Y_{J'M'} \sin \theta d\theta d\varphi;$$

$$S_j = \frac{1}{A_{12} + C_0^0 A_{11}} \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} \sum_k \sum_{k'} g_k g_{k'} (n, j', p, k' | j, k) \sqrt{1 + (\delta_{k,0} - \delta_{k',0})^2}; \\ \Lambda = \frac{\pi (E_{j',m',k_1,k_{-1},J,M'} - E_{j,m,k_1,k_{-1},J,M})}{2\hbar \kappa \sqrt{\frac{1}{2\mu} (E - J^2 \hbar^2 / 2\mu R_c^2)}}.$$

Здесь g_k и $g_{k'}$ — коэффициенты разложения в (1.5) собственных волновых функций асимметричного волчка соответственно верхнего и нижнего уровней; $(n, j', p, k' | j, k)$ и $(n, j', l, m' | j, m)$ — коэффициенты Клебша — Гордана [7], которые появляются при усреднении анизотропной части потенциала. Коэффициенты отличны от нуля лишь при условии: $k = k' + p$; $m = m' + l$; $J = J' + n$.

Выражение, содержащее символы Кронекера $\delta_{k,0}$ и $\delta_{k',0}$, учитывает нормировочные коэффициенты функций Ψ_{jk} и Ψ_{j0} . Множитель S_{JM} появляется при усреднении потенциала взаимодействия по волновым функциям, характеризующим относительное вращение молекулы и атома; наличие множителей S_j и $(n, j', l, m' | j, m)$ связано соответственно с изменением момента количества движения молекулы и его проекции.

Матричный элемент K соответствует вращательному переходу молекулы из состояния, характеризовавшегося квантовыми числами j, m, k_1, k_{-1} , в состояние с квантовыми числами j', m', k'_1, k'_{-1} . В силу закона сохранения момента количества движения одновременно изменяется относительное вращение молекулы и атома, что соответствует переходу из состояния с квантовыми числами J и M в состояние с квантовыми числами J' и M' .

Усреднение анизотропной части потенциала по волновым функциям определяет правила отбора и величину угловой части матричного элемента.

Как отмечалось выше, члены разложения потенциала, зависящие от углов α, β, γ , принадлежат типам симметрии A и B_2 . Так как члены потенциала, соответствующие типу симметрии A , являются полносимметричными, то при усреднении их по собственным волновым функциям молекулы матричные элементы отличны от нуля только для переходов $A \leftrightarrow A$, $B_1 \leftrightarrow B_1$, $B_2 \leftrightarrow B_2$, $B_3 \leftrightarrow B_3$. Разложениями прямых произведений B_2 с другими неприводимыми представлениями группы D_2 будут: $B_1 \times B_1 = B_3$, $B_3 \times B_2 = B_1$, $A \times B_2 = B_2$. Поэтому для членов потенциала, обладающих типом симметрии B_2 , отличны от нуля матричные элементы для переходов $B_1 \leftrightarrow B_3$, $A \leftrightarrow B_2$. Кроме того, дополнительные запреты на переходы налагаются законом сохранения четности. Из закона сохранения четности замкнутой системы следует, что числа $\Delta j = j' - j$ и $\Delta J = J' - J$, характеризующие изменение состояния системы молекула — атом, должны быть одинаковой четности.

При усреднении потенциала по сферическим функциям $Y_{JM}(\theta, \Phi)$ отличный от нуля результат получается, когда выполняется условие [4]: $J + J' + n$ — четное число. Это означает, что члены разложения потенциала с нечетным (четным) n определяют переходы с нечетным (четным) ΔJ . Поэтому члены потенциала типа A определяют переходы между уровнями одинаковой четности с $\Delta j = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$, а члены типа B_2 — переходы с $\Delta j = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$ между уровнями с различной четностью. Отсюда с учетом полученных выше правил отбора следует, что положительные уровни не комбинируют с отрицательными уровнями.

4. Столкновительные вероятности вращательных переходов. В первом приближении СВВП можно найти из выражения (3.4), оставив в нем для данного перехода главные члены разложения, дающие основной вклад в модуль матричного элемента этого перехода. После усреднения по квантовым числам m и M получаем СВВП для переходов $j \rightarrow j - \Delta j$:

$$P(j, k_1, k_{-1}, J) = \frac{1}{\hbar^2} S_{jj}^{\Delta j} R_j^{\Delta j} \frac{8\mu(E - J^2 \hbar^2 / 2\mu R_c^2)}{\kappa^2} \frac{\Lambda^2}{\text{sh}^2 \Lambda},$$

$$\text{где } S_{jj}^{\Delta j} = \frac{1}{(2j+1)(2J+1)} \sum_m \sum_M S_{JM}^{\Delta j}(n, j', -l, m' | j, m)^2.$$

Выражения для $R_j^{\Delta j}$ и $S_{jj}^{\Delta j}$, а также правила отбора в случае $\Delta j = 0, 1, 2$ приведены ниже

$$\Delta j = 0: \quad \Delta m = \Delta M = 0, \quad S_{jJ}^0 = 1, \quad R_j^0 = \left[\sum_k g_k \varepsilon_{k'} \right]^2,$$

$(+) \leftrightarrow (+), (-) \leftrightarrow (-)$, четные $\leftrightarrow$ четные, нечетные $\leftrightarrow$ нечетные;

$$\Delta j = 1: \quad \begin{matrix} j+1 \rightarrow j, \\ k+1 \rightarrow k, \end{matrix} \quad R_j^1 = \left(\frac{C_{1A_{11}}^1}{A_{12} + C_{0A_{11}}^0} \right)^2 \frac{2j+1}{2j+3} (S_j^1)^2,$$

$$\text{где } S_j^1 = \sum_{k>0} g_k g_{k'} \sqrt{\frac{(j+k+1)(j+k+2)}{(2j+1)(2j+2)}} \sqrt{1 + (\delta_{k,0} - \delta_{k',0})^2};$$

$$S_{jJ}^1 \approx 1,45 \cdot 10^{-1}; \quad \Delta m = -\Delta M = 0, \quad \pm 1;$$

$(+) \leftrightarrow (+); (-) \leftrightarrow (-)$; четные $\leftrightarrow$ нечетные;

$$\Delta j = 2: \quad \begin{matrix} j+2 \rightarrow j, \\ k+2 \rightarrow k, \\ k \rightarrow k, \end{matrix} \quad R_j^2 = \frac{(2j+1)}{(2j+5)} [C_0^2 S_{j,k \rightarrow k}^2 + C_2^2 S_{j,k \rightarrow k-2}^2]^2,$$

где

$$S_{j,k \rightarrow k}^2 = \sum_{k>0} g_k g_{k'} \left[\frac{6(j+k+2)(j+k+1)(j-k+2)(j-k+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)} \right]^{1/2};$$

$$S_{j,k \rightarrow k-2}^2 = \sum_{k>0} g_k g_{k'} \left\{ \frac{(j-k+1)(j-k)(j-k+1)(j-k+2)[1+(\delta_{k,0}-\delta_{k',0})^2]}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)} \right\}^{1/2};$$

$$S_{jJ}^2 \approx 3,1 \cdot 10^{-2}; \quad \Delta m = -\Delta M = 0, \pm 1, \pm 2; (+) \leftrightarrow (+); (-) \leftrightarrow (-);$$

четные $\leftrightarrow$ четные; нечетные $\leftrightarrow$ нечетные.

Здесь g_k и $g_{k'}$ — коэффициенты в разложении волновых функций. Значения величины R_j^0 , S_j^1 и S_j^2 для некоторых переходов приведены в табл. 4.

Для расчета кинетики населенностей вращательных уровней необходимо знать температурные зависимости сечений столкновительных переходов с j -го уровня молекулы. В случае максвелловского распределения частиц по скоростям сечение перехода можно найти, проведя усреднение по скоростям и по квантовому числу J . При этом вероятность столкновения молекулы с атомом, обладающим квантовым числом J , определяется соотношением (1.2) [4]. Пренебрегая интерференцией парциальных волн и заменяя суммирование по J интегрированием, температурную зависимость сечения можно найти по формуле

$$Q(j \rightarrow j', T) \approx \pi \int_0^{\infty} \frac{v^2}{2\mu E} Z(E, T) \int_0^{\infty} P_{j \rightarrow j'}(2J+1) dJ dE,$$

где $Z(E, T) dE = N_0 d_0^2 \sqrt{\frac{8\pi}{qT}} \exp\left(-\frac{E}{qT}\right) dE$ — число столкновений в единицу времени между частицами газа, обладающими энергией относительного движения в интервале от E до $E+dE$; N_0 — концентрация атомов; d_0 — газокинетический диаметр молекулы; q — постоянная Больцмана.

Используя при усреднении по E «метод перевала» [8], получаем следующее выражение для сечения перехода с $\Delta j = 0, 1, 2$:

Таблица 4

Переходы	$2_{20} \rightarrow 2_{12}$	$3_{30} \rightarrow 3_{12}$	$3_{22} \rightarrow 3_{03}$	$4_{40} \rightarrow 4_{22}$	$4_{22} \rightarrow 4_{04}$	$5_{50} \rightarrow 5_{32}$	$6_{60} \rightarrow 6_{42}$
R_j^0	0,14	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-2}$	0,925	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$
	$6_{42} \rightarrow 6_{24}$	$7_{70} \rightarrow 7_{52}$	$7_{52} \rightarrow 7_{34}$	$7_{34} \rightarrow 7_{16}$	$7_{61} \rightarrow 7_{43}$		
R_j^0	$3,24 \cdot 10^{-4}$	$4,35 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,425	$2,5 \cdot 10^{-3}$		
	$3_{30} \rightarrow 2_{21}$	$4_{40} \rightarrow 3_{31}$	$4_{22} \rightarrow 4_{31}$	$5_{51} \rightarrow 4_{40}$	$5_{42} \rightarrow 4_{31}$	$6_{16} \rightarrow 5_{05}$	
S_j^1	0,58	0,62	0,335	0,4	0,65	0,54	
	$5_{50} \rightarrow 3_{30}$	$5_{51} \rightarrow 3_{31}$	$5_{50} \rightarrow 3_{12}$				
S_j^2	0,042	0,033	0,2				

$$Q(j, k_1, k_{-1}, T) = \frac{8\pi R_c^2}{\hbar^2} \sqrt{\frac{8}{3u}} N_0 d_0^2 (A_0 q T)^{1/3} S_{jJ}^{\Delta j} R_j^{\Delta j} \exp[-3A_0^{2/3}/(qT)^{1/3}],$$

$$\text{где} \quad A_0 = \pi (E_{j, k_1, k_{-1}} - E_{j', k'_1, k'_{-1}}) / 2\hbar\kappa.$$

5. Обсуждение результатов. В работе получены правила отбора для столкновительных вращательных переходов молекулы воды и вычислены СВВП в случае взаимодействия молекулы с налетающей тяжелой частицей. Наиболее примечательным оказывается тот факт, что отсутствуют вращательные переходы между (+) и (−) уровнями. Это связано с симметрией молекулы, потенциал которой не меняется при перестановке атомов водорода, а также с запретами, налагаемыми законом сохранения четности. Таким образом, в условиях, когда вероятность радиационных переходов много меньше СВВП, вращательная релаксация протекает независимо у (+) и (−) уровней.

Необходимо отметить, что независимо от вида потенциала взаимодействия в нулевом приближении разрешенными оказываются переходы с $\Delta j = 0$, определяемые главным сферически-симметричным членом потенциала. В первом приближении разрешены переходы с $\Delta j = \pm 1$, во втором — с $\Delta j = \pm 2$ и т. д. При этом сечения столкновительных вращательных переходов, как следует из формулы (3.4), определяются двумя факторами: сферическим фактором и энергией вращательного кванта ΔE_j , соответствующего данному переходу. Соотношение между сечениями при этом имеет вид

$$\frac{Q_{j \rightarrow j-\Delta j}}{Q_{j \rightarrow j}} \frac{R_j^{\Delta j} S_{jJ}^{\Delta j}}{R_j^0} \left(\frac{A_0^{\Delta j}}{A_0} \right)^{1/3} \exp \{-3[(A_0^{\Delta j})^{2/3} - A_0^{2/3}]/(qT)^{1/3}\},$$

где $A_0^{\Delta j} = \pi \Delta E_j^{\Delta j} / 2\hbar\kappa$; $\Delta E_j^{\Delta j}$ — энергия вращательного кванта, соответствующего переходу с $\Delta j = 0, 1, 2$.

Кроме того, соотношение зависит от величины κr , которую в принципе необходимо определять из эксперимента. Как показывают оценки, значение величины κr находится в интервале от 1 до 3. В случае взаимодействия молекулы воды с атомом Не предэкспоненциальные множители равны [1]

$$\text{H} - \text{He}: A_{11} = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ эрг}, \quad \text{O} - \text{He}: A_{12} = 10^{-9} \text{ эрг}.$$

В этом случае

$$(5.1) \quad \frac{R_j^1 S_{jJ}^1}{R_j^0} \approx \begin{cases} 3,3 \cdot 10^{-3} (S_j^1)^2 / R_j^0 & \text{при } \kappa r = 1, \\ 3,54 \cdot 10^{-2} (S_j^1)^2 / R_j^0 & \kappa r = 3, \end{cases}$$

$$\frac{R_j^2 S_{jJ}^2}{R_j^0} \approx \begin{cases} 5,7 \cdot 10^{-5} (S_{j,h \rightarrow k}^2)^2 / R_j^0 & \text{при } \kappa r = 1, \\ 4 \cdot 10^{-3} (S_{j,h \rightarrow k}^2)^2 / R_j^0 & \kappa r = 3. \end{cases}$$

Подставляя в (5.1) значения, приведенные в табл. 4, можно убедиться, что сечения многоквантовых переходов могут быть сравнимы с сечениями переходов с $\Delta j = 0$. Поэтому картина вращательной релаксации у молекулы воды оказывается весьма сложной и для выяснения основных каналов релаксации необходим детальный анализ.

Поступила 12 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Варгин А. Н., Ганина Н. А., Колюхов В. К., Селяков В. И. Расчет вероятностей вращательных переходов двухатомных молекул при столкновении с тяжелыми частицами. — ПМТФ, 1975, № 2.
2. Варгин А. Н., Ганина Н. А., Камалова Э. К., Колюхов В. К., Луковников А. И., Селяков В. И. Расчет вероятностей вращательных переходов двухатомных молекул с потенциалом Морзе. — ПМТФ, 1978, № 3.
3. Варгин А. Н., Ганина Н. А., Колюхов В. К., Луковников А. И., Селяков В. И. Получение инверсии на вращательных уровнях двухатомных молекул при адиабатическом расширении газа. — Квант. электроника, 1975, т. 2, № 3.
4. Takayanagi K. Supplement of theoretical physics, 1953, N 25.
5. Давыдов А. С. Квант. механика. М., Наука, 1973.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квант. механика. М., 1963.
7. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М., ИЛ, 1959.
8. Арсенин В. Я. Уравнения математической физики. М., Наука, 1968.

УДК 621.378.33

К ВОПРОСУ О РЕЗОНАНСНОМ ПОГЛОЩЕНИИ ИЗЛУЧЕНИЯ (10,6 МКМ) В СМЕСЯХ $\text{CO}_2\text{—N}_2$ ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

А. Б. Британ, А. М. Старик

(Москва)

Важным параметром, определяющим форму линии поглощения (усиления), является величина столкновительной ширины спектральной линии. Применительно к течениям смесей $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—H}_2\text{O}$ (He) точность ее задания во всем интервале изменения поступательной температуры потока при охлаждении газа в сопле существенно влияет на правильность вычисления показателя усиления среды. Вопрос о температурной зависимости ширины спектральной линии молекулы CO_2 занимает особое место при создании математических моделей колебательного энергообмена, если критерием их справедливости при сравнении теории и эксперимента является показатель усиления.

К настоящему времени значение столкновительной ширины спектральной линии b_c для молекулы CO_2 известно с достаточной точностью при $T = 300$ К в смесях $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—He}$ [1]. В то же время, несмотря на довольно большое число работ по исследованию температурной зависимости $b_c(T)$ [2—5], этот вопрос до сих пор остается открытым. Для улучшения согласия теоретических и экспериментальных зависимостей показателя поглощения в CO_2 от температуры привлекались различные законы изменения $b_c = f(T)$. Так, в [2] наилучшее согласие теории и эксперимента при $T = 360\text{—}400$ К было получено в предположении $b_c \sim T^{-3/2}$, а в [4] вплоть до $T = 1600$ К при объяснении экспериментальных результатов использовалась зависимость $b_c \sim 1/T$ и учитывался вклад «горячих» переходов $R23(01^1_4 \rightarrow 11^1_0)$ и $R4(02^0_4 \rightarrow 12^0_0)$. В то же время в [3, 5] изменение показателя поглощения k_v с температурой удалось объяснить в предположении $b_c \sim T^{-1/2}$ с учетом вклада дополнительных переходов и эффекта перекрытия вращательных полос при $p > 1$ ата и $T > 1000$ К. Следует также отметить, что в основном эти работы были посвящены рассмотрению зависимости $k_v(T)$ в чистом CO_2 , данные же для смесей $\text{CO}_2\text{—N}_2$ практически отсутствуют.