ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆԻ ԳԻՏԱԿԱՆ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ ЕРЕВАНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Բնական գիտություններ 3, 1978 Естественные науки

Физика

М. М. МКРТЧЯН, Д. М. СЕДРАКЯН

К ТЕОРИИ СТОЛКНОВИТЕЛЬНО-РАДИАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Исследованы столкновительно-радиационные переходы типа $A^*+B\rightleftarrows A^*+B^*+\hbar\omega$ в квадрупольном приближении разложения энергии взаимодействия сталкивающихся молекул по мультиполям. Вероятность таких переходов выражена через комбинационную поляризуемость одной и квадрупольный момент перехода другой молекулы. Сделано сравнение коэффициентов поглощения света в индуцированных колебательно-вращательных спектрах двухкомпонентных сред, обусловленных дипольной и квадрупольной индукцией. Обсуждена возможность определения комбинационной поляризуемости, дипольных и квадрупольных моментов, а также их производных по колебательной координате при помощи интенсивностей индуцированных колебательно-вращательных спектров.

Как известно, под воздействием внешнего излучения при столкновении двух различных молекул возможны одновременные колебательно-вращательные переходы [1—4]. Такие переходы обусловлены появлением индуцированных в молекулах электрических моментов под воздействием поля излучения и поля молекулы партнера. В частности, в работе [1] исследовался столкновительно-радиационный переход типа

$$A^*+B\rightleftarrows A+B^*+\hbar\omega \tag{1}$$

в приближении дипольной индукции. Была найдена зависимость интегрального коэффициента Эйнштейна спонтанного излучения кванта $\hbar\omega$ и перехода (1) от комбинационных поляризуемостей и дипольных моментов переходов молекул партнеров. Точное значение коэффициента Эйнштейна может быть установлено по интенсивности линии поглощения на соответствующей частоте, и тем самым представляется возможность спектроскопического применения вероятностей переходов (1) для определения комбинационных поляризуемостей и дипольных моментов переходов молекул.

С точки зрения расширения спектроскопических применений столкновительно-радиационных переходов представляется интересным нахождение вероятностей таких переходов в приближении квадрупольной индукции, а также в случае, когда одна из сталкивающихся молекул обладает постоянным дипольным моментом.

1. Пусть на систему из двух молекул действует внешнее электрическое поле $E=E_0 e^{i\omega t}+$к. с. Разложение энергии взаимодействия молекул друг с другом и внешним полем в квадрупольном приближении имеет вид

$$V=-(d^{(A)}+d^{(B)})E+\frac{d^{(A)}d^{(B)}-3(nd^{(A)})(nd^{(B)})}{R^3}-$$

$$-\frac{2n_\beta\delta_{\alpha l}-5n_l n_\alpha n_\beta}{2R^4}[Q^{(B)}_{\alpha\beta}d_l^{(A)}+Q^{(A)}_{\alpha\beta}d_l^{(B)}], \quad (2)$$

где $\mathbf{d}^{(A)}$, $\mathbf{d}^{(B)}$ —операторы квадрупольного момента молекул А и В, включающие в себя момент, индуцированный полем $\mathbf{E}$ и полем молекулы партнера; $Q^{(A)}_{\alpha\beta}$, $Q^{(B)}_{\alpha\beta}$— операторы квадрупольного момента молекул А и В; $\mathbf{R}$—радиус-вектор, соединяющий центры молекул А и В; $\mathbf{n}=\mathbf{R}/R$.

Для простоты предположим, что дипольный момент перехода с возбужденного состояния молекулы в основное равен нулю, так что $\mathbf{d}^{(A)}$ — есть индуцированный дипольный момент:

$$d_i^{(A)}=\alpha_{ij}(\omega)E_j-\alpha_{ij}(\omega_\beta)\frac{d_j^{(B)}-3n_j(nd^{(B)})}{R^3}-\alpha_{ij}(\omega_B)\,Q^{(B)}_{\alpha\beta}\frac{2n_\beta\delta_{\alpha j}-5n_j n_\alpha n_\beta}{2R^4}, \quad (3)$$

где $\alpha(\omega)$ — оператор тензора поляризуемости молекулы А, $\omega_B=(\mathscr{E}_1^{(B)}-\mathscr{E}_0^{(B)})/\hbar$; $\mathscr{E}_1^{(B)}$, $\mathscr{E}_0^{(B)}$—энергии возбужденного и основного состояний молекулы В. При таком упрощении последний член в прямоугольных скобках в (2) соответствует процессу обмена колебательными квантами между молекулами, и поэтому можно его опустить. Для простоты рассмотрим случай прозрачных сред, когда поляризуемость представляется полно-симметричным тензором. Тогда, подставив (3) в (4) и учитывая сделанные предположения, для оператора взаимодействия получим выражение

$$V=V_D+V_Q=\alpha_{ij}E_i(D_j+Q_j), \quad (4)$$

где

$$D_j=\frac{d_j-3n_j(nd)}{R^3},\quad Q_j=\frac{Q_{\alpha\beta}}{2R^4}[2\delta_{\alpha j}n_\beta-5n_j n_\alpha n_\beta],\quad \alpha_{ij}\equiv\alpha_{ij}(\omega)+d_{ij}(\omega_B),$$

$$d_i\equiv d_i^{(B)} \text{ и } Q_{\alpha\beta}\equiv Q^{(B)}_{\alpha\beta}.$$

Вероятность процесса (1) с энергией взаимодействия $V=V_D$ получена в работе [1]. Нас будет интересовать вероятность перехода (1) с энергией взаимодействия $V=V_Q$. Подставив V_Q из (4) в известную формулу теории возмущений [5] для вероятности $W_{v,b}(\omega)$ индуцированного дипольного перехода в молекуле А и квадрупольного перехода в молекуле В при столкновении молекул с относительной скоростью v и прицельным параметром b, во внешнем поле $\mathbf{E}$ найдем

$$W_{v,b}(\omega)=\frac{|E_0|^2}{\hbar^2}\left|\int\limits_{-\infty}^{\infty}<0|\alpha_{ij}|1>l_i<0|Q_j|1>\exp(i\Delta t)dt\right|^2, \quad (5)$$

где $\Delta=\omega-\omega_0$; $\omega_0=(\mathscr{E}_{1A}+\mathscr{E}_{1B}-\mathscr{E}_{0A}-\mathscr{E}_{0B})/\hbar$; $\mathscr{E}_{0A}$, $\mathscr{E}_{0B}$, $\mathscr{E}_{1A}$, $\mathscr{E}_{1B}$—энергии начальных и конечных состояний молекул А и В, а $\mathbf{e}$ — единичный вектор по направлению поля $\mathbf{E}$.

Заменив в (5) $/E_0/^2$ на $2\pi\hbar\omega\rho(\omega)d\omega$ ($\rho(\omega)$ — плотность мод поля) и усреднив по всем направлениям вектора е, получим вероятность спонтанного излучения кванта $\hbar\omega$ в интервале $d\omega$ и перехода $A(0)B(0)\to$ $\to A(1)B(1)$:

$$W^{cn}_{v,b}(\omega)d\omega = \frac{2\pi\omega}{3\hbar}\rho(\omega)d\omega<0|\alpha_{ij}|1><0|\alpha_{jk}|1>^{*}\times$$

$$\times\int_{-\infty}^{\infty}dt\int_{-\infty}^{\infty}dt'<0|Q_i(t)|1><0|Q_k(t)|1>^{*}\exp(i\Delta(t-t')). \qquad (6)$$

В дальнейшем нас будет интересовать интегральный коэффициент Эйнштейна или вероятность перехода в единицу времени. Проинтегрировав (6) по ω и проведя усреднение по всем направлениям сближения молекул и по всем ориентациям дипольного момента молекулы B, получим

$$\int_{-\infty}^{\infty}W^{cn}_{v,b}(\omega)d\omega = \frac{2\pi^2\omega\rho(\omega)}{105\hbar}[2Sp(\hat{\alpha}\hat{\alpha}^{*})+\hat{\alpha}_{3k}\hat{\alpha}^{*}_{k3}]|<0\|Q\|1>|^2\int_{-\infty}^{\infty}dt|R^8(t), \qquad (7)$$

где $\hat{\alpha}$ — матрица, элементами которой являются $<0|\alpha_{ij}|1>$, $<0\|Q\|1>$ — приведенный матричный элемент главного значения оператора квадрупольного момента.

Определим интегральный коэффициент Эйнштейна аналогично [1]:

$$A^{cn}=\int_0^{\infty}2\pi b db\int_0^{\infty}vf(v)dv\int_{-\infty}^{\infty}W^{cn}_{v,b}(\omega)d\omega, \qquad (8)$$

где $f(v)$ — нормированная на единицу функция распределения по относительным скоростям молекул. Выполнив дальнейшее преобразование (7) и (8) для модели сталкивающихся жестких шаров, полусумма диаметров которых равна R_0, получим

$$A^{cn}=\frac{4}{3}\,\frac{\omega^3|<0\|Q\|1>|^2}{\hbar c^3R_0^5}\cdot\frac{2\pi}{25}\cdot\frac{1}{7}[2Sp(\hat{\alpha}\hat{\alpha}^{*})+\hat{\alpha}_{3k}\hat{\alpha}^{*}_{k3}]. \qquad (9)$$

Для дальнейшего упрощения выражения (9) ось координатной системы z выберем по направлению оси-симметрии молекулы A. В этой системе координат тензор поляризуемости приводится к главным осям, а отличными от нуля компонентами будут $\alpha_{\parallel}\equiv\alpha_{zz}$, $\alpha_{xx}=\alpha_{yy}\equiv\alpha_{\perp}$. Обычно вместо $\alpha_{\parallel}$ и $\alpha_{\perp}$ вводят среднюю поляризуемость $\alpha=\frac{1}{3}Sp(\hat{\alpha})$ и анизотропию $\gamma=\alpha_{\parallel}-\alpha_{\perp}$, которые являются инвариантами. Выразив компоненты тензора поляризуемости через α и γ, из (9) получим

$$A^{cn}=\frac{8\pi}{75}\,\frac{\omega^3|<0\|Q\|1>|^2}{\hbar c^3R_0^5}\left[|<0|\alpha|1>|^2+\frac{4}{21}<0|\gamma|1>(<0|\alpha|1>+<0|\gamma|1>)\right]. \qquad (10)$$

Для примера рассмотрим столкновение во внешнем переменном поле **E** аксиально симметричной молекулы (например, H_2) с невозбужденной молекулой (например, CO_2), у которой в результате перехода

$$A+B+\hbar\omega\rightarrow A^{*}+B^{*} \qquad (11)$$

могут возбуждаться как симметричные (с частотой $\omega_B^{(s)}$), так и антисимметричные (с частотой $\omega_B^{(a)}$) колебания. Обозначим интегральные коэффициенты поглощения света с возбуждением симметричных и антисимметричных колебаний молекулы CO_2 через $B^{(s)}$ и $B^{(a)}$. Воспользовавшись выражением $A_{cn}^{(s)}$ из (10) и

$$A_{cn}^{(a)}=\frac{4}{3}\frac{\omega^3|\langle 0\|d_a\|1\rangle|^2}{\hbar c^3}\cdot\frac{8\pi}{9}\frac{Sp(\hat{\alpha}_{01}\hat{\alpha}_{01}^*)}{R_0^3} \tag{12}$$

из работы [1], а также известной связью между коэффициентами поглощения и спонтанного излучения для отношения $B^{(s)}|B^{(a)}$, получим

$$\frac{B^{(s)}}{B^{(a)}}=\frac{3}{100}\frac{|\langle 0\|Q_s\|1\rangle|^2}{R_0^2|\langle 0\|d_a\|1\rangle|^2}, \tag{13}$$

где Q_s и d_a — соответственно квадрупольный момент симметричных и дипольный момент антисимметричных колебаний молекулы B. Численную оценку проведем для системы H_2+CO_2. Выразив $\langle 0\|Q_s\|1\rangle$ и $\langle 0\|d_a\|1\rangle$ через матричные элементы нормальных координат симметричных и антисимметричных колебаний из (13), получим

$$B^{(s)}/B^{(a)}\approx 0{,}13.$$

Следовательно, интенсивность поглощения света при переходе (11) с возбуждением антисимметричных колебаний молекулы CO_2 (дипольная индукция) приблизительно 8 раз превышает интенсивность поглощения света с возбуждением симметричных колебаний CO_2 (квадрупольная индукция).

Точные значения интегральных коэффициентов поглощения $B^{(a)}$, $B^{(a)}$ (следовательно, и $A_{cn}^{(s)}$, $A_{cn}^{(a)}$) могут быть определены по интенсивности линий поглощения света двухкомпонентной средой. Зная точные значения $A_{cn}^{(s)}$, $A_{cn}^{(a)}$ и одной из трех величин α_{01}, d_{01} или Q_{01}, можем определить значения остальных двух, воспользовавшись найденными выражениями (10) и (12), при условии, что полусумма кинетических диаметров R_0 сталкивающихся молекул известна. Если же известны величины d_{01} и α_{01} и точное значение $A_{cn}^{(a)}$ из выражения (12), легко определить полусумму диаметров сталкивающихся молекул R_0. Определив экспериментально точное значение отношения $B^{(s)}/B^{(a)}$ и воспользовавшись выражением (13), можем установить важную количественную связь между $Q_{01}^{(s)}$ и $d_{01}^{(a)}$, если известна полусумма кинетических диаметров сталкивающихся молекул R_0.

Заметим, что имея значения матричных элементов α_{01}, d_{01}, Q_{01}, можем также найти производные этих величин по колебательной нормальной координате.

2. Рассмотрим переход (1) в случае, когда молекула B обладает постоянным дипольным моментом, значение которого может на порядок и более превышать дипольный момент перехода с возбужденного колебательного уровня на основной. В этом случае при переходе (1) спонтанное излучение кванта сопровождается возбуждением преимущественно вращательных подуровней основного колебательного состояния молекулы B. Вероятность такого перехода получим, усреднив ве-

роятность спонтанного излучения кванта и перехода из состояния $S(v_A, j_A, v_B, j_B)$ в состояние $S'(v'_A, j'_A, v'_B, j'_B)$ по вращательным состояниям молекул (j_A, j_B и j'_A, j'_B — вращательные квантовые числа молекул партнеров до и после столкновения). Зависимость последней от вращательных квантовых чисел легко установить, если перейти с фиксированной в пространстве координатной системы (x, y, z) к закрепленной с молекулой системе (ξ, η, ζ). Используя связь матричных элементов тензорных операторов в двух координатных системах [5], из (12) получим

$$A^{j_A j_B}_{j'_A j'_B} = \frac{32\pi}{27\hbar}\frac{\omega^3|d_\zeta|^2}{c^3R_0^3}\left[\frac{(j_B+1)\delta_{j'_B, j_B+1}+j_B\delta_{j'_B, j_B-1}}{2j_B+1}\right]\times$$

$$\times\left[3\delta_{j_A j'_A}|\alpha_{v_A v'_A}|^2+\frac{2}{3}|\gamma_{v_A v'_A}|^2\sum_{j'_A} b^{j_A}_{j'_A}[\delta_{j_A j'_A}+\delta_{j_A-2,\, j'_A}+\delta_{j_A+2,\, j'_A}]\right], \quad (14)$$

где введены следующие обозначения (по аналогии с работой [6]):

$$b^j_j=\frac{j(j+1)}{(2j-1)(2j+3)};\quad b^j_{j+2}=\frac{3}{2}\frac{(j+1)(j+2)}{(2j+1)(2j+3)};\quad b^j_{j-2}=\frac{j(j-1)}{(2j+1)(2j-1)}. \quad (15)$$

Просуммировав (14) по конечным вращательным состояниям и усреднив по начальным, для коэффициента Эйнштейна спонтанчого излучения кванта и перехода $A(0)B(0)\to A(1)B(0)$ получим

$$\bar{A}^{cn}\equiv\sum_{\substack{j_A j_B\\ j'_A j'_B}} n_{j_A}n_{j_B}A^{j_A j_B}_{j'_A j'_B}=\frac{32\pi}{27\hbar}\frac{\omega^3|d_\zeta|^2}{c^3R_0^3}\left[3|\alpha_{01}|^2+\frac{2}{3}|\gamma_{01}|^2\right], \quad (16)$$

где n_{j_A} и n_{j_B} — функции распределения молекул A и B по вращательным состояниям $(\sum_{j_A} n_{j_A}\equiv\sum_{j_B} n_{j_B}=1)$.

Выражение (16) отличается от (12) множителем $\chi^2=|d_\zeta|^2/|d_{01}|^2$. Параметр χ для разных молекул B имеет следующие значения:

$$\chi_{CO}\approx30;\ \chi_{HJ}\approx18;\ \chi_{HCl}\approx17;\ \chi_{HBr}\approx14{,}4;\ \chi_{HF}\approx14.$$

Таким образом, в том случае, когда молекула B обладает постоянным дипольным моментом, вероятность спонтанного излучения при столкновительно-радиационном процессе может значительно (более, чем на порядок) превышать эту же вероятность при отсутствии постоянного дипольного момента.

Точное значение $\bar{A}_{cn}$ может быть определено по интенсивности полосы поглощения (с центром ω_A) двухкомпонентной среды (например, H_2+HCl; HJ; HBr; HF). Зная точное значение $\bar{A}^{cn}$, R_0 и одной из двух величин d_ζ или α_{01}, можем определить значение второй, воспользовавшись выражением (16) (как правило, пропорциональным γ_{01} членом в (16) можно пренебречь). Исследовав полосу поглощения двухкомпонентной газовой среды с известными α_{01} и d_ζ, можем определить полусумму кинетических диаметров молекул.

Таким образом, полученные (в результате исследования столкновительно-радиационных переходов) выше выражения для коэффициентов поглощения и спонтанного излучения можем использовать для экспериментального определения ряда важных физических величин, опираясь на экспериментальные данные, полученные из индуцированных колебательно-вращательных спектров.

МГУ, ЕГУ *Поступила 14.11.1977*

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мкртчян М. М., Платоненко В. Т., Хохлов Р. В.**, ЖЭТФ, 65, 145, 1973.
2. Спектроскопия взаимодействующих молекул, изд. ЛГУ, 1970.
3. **Ketelaar T. A. A., Rettschnik R. P.H.**, Mol. Phys , 7, 191 1963.
4. **Gebbie H. A., Stone N. N, B., Williams D.** Mol. Phys., 6, 215, 1963.
5. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.**, Квантовая механика, изд. «Наука», 1974.
6. **Плачек Г.** Релеевское рассеяние и Раман-эффект, ОНТИ УССР, 1935.

Մ. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Դ. Մ. ՍԵԴՐԱԿՅԱՆ

ԲԱԽՈՒՄՆԱ-ՃԱՌԱԳԱՅԹԱՅԻՆ ԱՆՑՈՒՄՆԵՐԻ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Ամփոփում

Քննարկված են $A^* + B \rightleftarrows A + B^* + \hbar\omega$ *տիպի բախումնա-ճառագայթային անցումները բախվող մոլեկուլների մուլտիպոլային վերլուծության կվադրուպոլ մոտավորությամբ։ Այդ անցումների հավանականությունը արտահայտվում է մեկ մոլեկուլի կոմբինացիոն բևեռացման և մյուս մոլեկուլի անցման կվադրուպոլ մոմենտի միջոցով։*