

ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ В ТЕОРИИ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ АТОМАМИ

М. Л. Стрекалов

В предлагаемой работе развивается экспоненциальное приближение для неадиабатической матрицы рассеяния. Оказывается, что во вращающейся системе отсчета в области сильного взаимодействия появляется малый параметр, по которому идет разложение в экспоненте (разложение Магнуса). Его малость позволяет оборвать этот ряд. В формализме матрицы рассеяния рассматривается задача о вращательном возбуждении молекул пучка с учетом движения атомов мишени. Сечение оказывается зависящим от ориентации молекул по отношению к вектору скорости пучка. Вследствие этого возникает столкновительная поляризация рассеянных частиц. Приведена численная оценка поляризующего эффекта в случае вращательного возбуждения молекул CsF при столкновениях с атомами инертных газов.

Как известно, общая задача о расчете дифференциальных и полных сечений неупругих атомно-молекулярных столкновений решается путем численного интегрирования бесконечной системы связанных уравнений для радиальной волновой функции поступательного движения [1-3]. Задача нахождения сечений неупругих процессов существенно упрощается, если относительное движение частиц может быть описано классически, а возбуждение внутренних степеней свободы — квантовомеханически. Ниже в рамках квазиклассики рассматривается экспоненциальное приближение для матрицы рассеяния. Суть метода заключается в следующем: матрица рассеяния представляется в виде $\exp(-i\Omega)$, где Ω — эрмитов оператор, может быть разложен в ряд временных интегралов от коммутаторов гамильтониана взаимодействия (разложение Магнуса [4, 5]). Хорошо известное в литературе приближение внезапных возмущений соответствует в неадиабатическом пределе $\omega\tau_c \ll 1$ первому члену этого разложения [3-6]. В нулевом приближении по параметру $\omega\tau_c$ все остальные члены ряда обращаются в нуль из-за коммутации $V(t)$ в разные моменты времени. Здесь τ_c — время столкновения, ω — характерная частота, отвечающая внутреннему движению молекулы, а $V(t)$ — гамильтониан взаимодействия. Расчет матрицы рассеяния сводится к разложению $\exp(-i\Omega)$ в ряд по собственным функциям оператора вращательного углового момента с последующим вычислением коэффициентов разложения численными методами [3]. С другой стороны, во вращающейся системе отсчета коэффициенты разложения можно вычислить аналитически [см. (2.19)], что существенно упрощает задачу нахождения сечений неупругих переходов. Поскольку оператор вращательного углового момента J не коммутирует с $V(t)$ во вращающейся системе отсчета, мы сформулируем процедуру нахождения последовательных приближений для Ω как разложение в ряд по малому параметру как раз в той области прицельных параметров, где возмущение, действующее на систему, велико. Мы покажем, что для короткодействующих потенциалов ряд сходится быстро во всей области изменения прицельного параметра, так что уже первое приближение является достаточно хорошим для практических целей. Наша модификация метода внезапных возмущений, не уступая стандартному подходу [4, 5] по точности, обладает

тем преимуществом, что позволяет делать простые оценки сечений с минимумом затрат машинного времени, а в некоторых случаях и аналитически.

При выводе настоящих формул нами будут сделаны следующие приближения. Во-первых, частицы движутся по классическим траекториям, что имеет место, если относительный угловой момент пары сталкивающихся частиц велик. Его можно считать сохраняющимся даже тогда, когда рассеяние сопровождается неупругими процессами. С той же точностью можно считать, что рассеяние происходит в плоскости столкновения. Во-вторых, мы будем считать, что энергия относительного движения E значительно превышает квант $\hbar\omega$. Первое условие является необходимым, а второе достаточным, чтобы ввести одну для всех неупругих каналов траекторию и пренебречь ее изменением за счет отдачи.

Матрица рассеяния

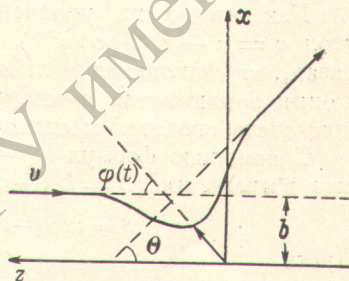
Рассмотрим неупругое рассеяние

$$A + M(nj_i m_i) \rightarrow A + M(nj_f m_f),$$

где A — атом в основном состоянии (или другая частица, рассматриваемая как бесструктурная); M — двухатомная молекула; j_i, m_i — вращательный угловой момент и его проекция на выделенное направление до рассеяния; j_f, m_f — те же квантовые числа после рассеяния; n — колебательное квантовое число. Потенциал взаимодействия атома с двухатомной молекулой представим в виде разложения в ряд по полиномам Лежандра

$$V = \sum_k V_k(R) P_k(\cos \gamma), \quad (1)$$

где \mathbf{R} — вектор, соединяющий центры масс атома и молекулы, γ — угол ориентации молекулярной оси \mathbf{r} по отношению к вектору \mathbf{R} . Рассеяние происходит в плоскости столкновения, ось z которой направим по относительной скорости v , ось x — по прицельному параметру b , ось y — по орбитальному угловому моменту (см. рисунок).



Система столкновения.

Начало отсчета совпадает с центром инерции сталкивающихся частиц.

Центральным моментом настоящей работы является расчет матрицы рассеяния во вращающейся системе отсчета. В этой системе ось z' все время направлена по радиус-вектору \mathbf{R} . Переход во вращающуюся систему отсчета осуществим с помощью оператора конечного вращения $\exp[-i\varphi(t)J_y]$ (см. в [7] стр. 26). Здесь $\varphi(t)$ — угол между осью z и вектором \mathbf{R} . За момент наибольшего сближения выбираем время $t=0$, так что $\varphi(-\infty)=0$ и $\varphi(+\infty)=\pi-\Theta$, где Θ — классический угол рассеяния.

В нулевом приближении по $\omega\tau_c$, заменяя приближенно гамильтониан в представлении взаимодействия $V_{\text{int}}(t)$ на $V(t)$, получаем для оператора эволюции следующее уравнение:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, -\infty) = V(t) U(t, -\infty) + \hbar\dot{\varphi}(t) [J_y, U(t, -\infty)]. \quad (2)$$

Будем искать решение уравнения (2) в виде

$$U(t, -\infty) = \exp[-i\Omega(t)] \exp[i\varphi(t)J_y], \quad (3)$$

где $\Omega(t) = \varphi(t)J_y + A(t)$. Подставляя (3) в (2), получаем

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \exp[-i\Omega(t)] = [V(t) + \hbar\dot{\varphi}(t)J_y] \exp[-i\Omega(t)]. \quad (4)$$

Решение уравнения (4) будем искать по методу Магнуса в виде ряда последовательных приближений для $A(t)$ [см. в [4] уравнение (5)]. Первые члены ряда, которые нам понадобятся, таковы [$A = A(+\infty)$]:

$$A_1 = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt V(t) = \sum_k \delta_k P_k(\cos \gamma), \quad (5)$$

$$A_3 = \varphi^2 \left\{ \frac{1}{6} [J_y, [J_y, A_1]] - \frac{1}{2\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{\varphi^2(t)}{\varphi^2} [J_y, [J_y, V(t)]] \right\}. \quad (6)$$

Здесь $\varphi = \varphi(+\infty) = \pi - \Theta$, δ_k — фаза, набегающая вдоль классической траектории в потенциале $V_k(R)$

$$\delta_k = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt V_k(R). \quad (7)$$

Все четные члены $A_{2n}(+\infty)$ обращаются в нуль. При выводе мы использовали следующие тождества: $R(-t) = R(t)$, $\varphi(-t) + \varphi(t) = \varphi$, из которых первое тривиально, а второе легко доказывается, исходя из определения

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^t \frac{bv}{R^2(t')} dt'. \quad (8)$$

Как видно из уравнений (5), (6), параметром разложения является угол $\varphi = \pi - \Theta (A_n \propto \varphi^{n-1})$. При углах рассеяния, близких к π (рассеяние назад), φ становится малым параметром. Другая особенность этого разложения заключается в том, что n -кратные интегралы по времени в конечном счете сводятся к однократным.

С помощью формул (3)–(6) получаем для матрицы рассеяния следующее выражение [$S = U(+\infty, -\infty)$]:

$$S = \exp[-i(\varphi J_y + A_1 + A_3 + \dots)] \exp(i\varphi J_y). \quad (9)$$

Пусть

$$\hat{a} = -i\varphi J_y, \quad \hat{b} = -i(A_1 + A_3 + \dots).$$

Заметим, что все операторы A_n коммутируют друг с другом, поскольку [7]

$$[J_y, Y_{kq}] = \frac{i}{2} \{ [(k+q)(k-q+1)]^{1/2} Y_{kq-1} - [(k-q)(k+q+1)]^{1/2} Y_{kq+1} \},$$

а перестановочность сферических функций очевидна. Однако $[\hat{a}, \hat{b}] \neq 0$, но $[\hat{b}, [\hat{a}, \hat{b}]] = 0$ и обращаются в нуль все коммутаторы, в которых \hat{b} встречается больше, чем один раз. Рассмотрим производящую функцию вида

$$Q(t) = \exp[(\hat{a} + \hat{b})t] \exp(-\hat{a}t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} Q_n. \quad (10)$$

Дифференцируя n раз обе стороны равенства (10), находим для коэффициентов Q_n рекуррентное соотношение

$$Q_n = [\hat{a}, Q_{n-1}] + \hat{b}Q_{n-1}, \quad Q_0 = 1. \quad (11)$$

С другой стороны, экспоненту от суммы двух некоммутирующих операторов можно представить в виде бесконечного произведения экспонент [8]. Поступим следующим образом:

$$\begin{aligned} Q(t) &= \exp\left(\frac{1}{2}\hat{a}t\right) \exp\left(\frac{1}{2}\hat{a}t\right) \exp(\hat{b}t) \exp(c_2 t^2) \dots \exp\left(-\frac{1}{2}\hat{a}t\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\hat{a}t\right) = \\ &= \exp\left(\frac{1}{2}\hat{a}t\right) \exp(q_1 t) \exp(q_2 t^2) \dots \exp\left(-\frac{1}{2}\hat{a}t\right). \end{aligned} \quad (12)$$

Сравнивая коэффициенты разложения при $t \rightarrow 0$ в (10) и (12), находим

$$q_1 = \delta, \quad q_2 = \frac{1}{24} [\hat{a}, [\hat{a}, \delta]]. \quad (13)$$

Таким образом, мы получаем для матрицы рассеяния следующее выражение:

$$S = \exp\left(-i \frac{\varphi}{2} J_y\right) \exp[-iA(\varphi)] \exp\left(i \frac{\varphi}{2} J_y\right), \quad (14)$$

где $A(\varphi) = A_1 + \Delta A(\varphi)$ и

$$\Delta A(\varphi) = \varphi^2 \left\{ \frac{1}{8} [J_y, [J_y, A_1]] - \frac{1}{2\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{\varphi^2(t)}{\varphi^2} [J_y, [J_y, V(t)]] \right\}. \quad (15)$$

Обсудим это выражение. В области сильного взаимодействия (малые прицельные параметры, рассеяние назад) появляется малый параметр — угол φ . Малость φ позволяет ограничиться конечным числом слагаемых в $\hat{\delta}$ и конечным числом экспонент в бесконечном произведении (12). При рассеянии на малые углы параметр φ перестает быть малым. Возникает вопрос о сходимости бесконечного произведения (12). С этой целью оценим слагаемое $\Delta A(\varphi)$ вдоль прямолинейной траектории. Для потенциала $V \sim R^{-n}$ находим

$$\Delta A(\varphi) = -\frac{1}{4} \Psi^{(1)}\left(\frac{n}{2}\right) [J_y, [J_y, A_1]], \quad (16)$$

где $\Psi^{(1)}(x) = \frac{d^2}{dx^2} \ln \Gamma(x)$. Численный коэффициент убывает с ростом n как $(2n)^{-1}$. Следовательно, для короткодействующих потенциалов ($n \gg 1$) поправка $\Delta A(\varphi)$ является малой по сравнению с ведущим слагаемым A_1 при всех значениях параметра φ . Таким образом, формулой (14) охватывается как область сильного взаимодействия, так и слабого, причем области сшиваются непрерывным образом.

Для конкретных приложений нам остается вычислить элементы матрицы рассеяния (14). С этой целью разложим экспоненту $\exp(-iA_1)$ в ряд по полиномам Лежандра, ограничившись важным случаем, когда $k \leq 2$ в уравнении (1). С помощью формулы разложения плоской волны [9] получаем

$$\begin{aligned} \exp(-iA_1) = \exp\left[-i\left(\delta_0 + \frac{\delta_2}{4}\right)\right] \sum_{l_1, l_2} (-is_1)^{l_1} (-is_2)^{l_2} [l_1^2 l_2^2] j_{l_1}(|\delta_1|) \times \\ \times j_{l_2}\left(\frac{3}{4}|\delta_2|\right) P_{l_1}(\cos \gamma) P_{l_2}(\cos 2\gamma). \end{aligned} \quad (17)$$

Мы ввели стандартное обозначение $[l^2] = 2l + 1$, считая $[l] = (2l + 1)^{1/2}$, а также положили $s_i = \text{sign } \delta_i$ для краткости обозначений. С другой стороны,

$$\exp(-iA_1) = \sum_{J=0}^{\infty} [J^2] S_J P_J(\cos \gamma). \quad (18)$$

Коэффициенты разложения этой функции в ряд по полиномам Лежандра даются выражением

$$\begin{aligned} S_J = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \gamma d\gamma P_J(\cos \gamma) \exp(-iA_1) = \exp\left[-i\left(\delta_0 + \frac{\delta_2}{4}\right)\right] \sum_{l_1, l_2} (-is_1)^{l_1} (-is_2)^{l_2} \times \\ \times [l_1^2 l_2^2] G_J(l_1 l_2) j_{l_1}(|\delta_1|) j_{l_2}\left(\frac{3}{4}|\delta_2|\right), \end{aligned} \quad (19)$$

где

$$C_J(l_1 l_2) = \sum_{LM} [L^2] \begin{pmatrix} l_1 & L & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_2 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_2 & L \\ M & -M & 0 \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Результат (20) получается с помощью формулы d -функции от удвоенного аргумента и интеграла от произведения четырех d -функций [7]. Выражение в круглых скобках в (20) — $3j$ -символ. Для каждой тройки чисел J, l_1, l_2 сумма (20) является конечной.

Рассмотрим частные случаи. Пусть $V_1(R) \gg V_2(R)$, тогда

$$S_J = (-is_1)^J \exp(-i\delta_0) j_J(|\delta_1|). \quad (21)$$

Пусть $V_1(R) = 0$ (молекула типа M_2)

$$S_J = \exp\left[-i\left(\delta_0 + \frac{\delta_2}{4}\right)\right] \sum_{l_2 M} (-is_2)^{l_2} [l_2^2] \begin{pmatrix} l_2 & l_2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_2 & J \\ M & -M & 0 \end{pmatrix} j_{l_2}\left(\frac{3}{4}|\delta_2|\right). \quad (22)$$

Вставляя в (14) выражение (18), находим элементы матрицы рассеяния

$$\langle n j_i m_i | S | n j_f m_f \rangle = (-1)^{m_i} [j_i j_f] \sum_{JM} [J^2] \begin{pmatrix} j_i & J & j_f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_i & J & j_f \\ -m_i & M & m_f \end{pmatrix} d_{M0}^J\left(\frac{\pi}{2}\right) S_J(n). \quad (23)$$

Здесь J пробегает значения $|j_i - j_f| \leq J \leq j_i + j_f$ такие, что сумма $j_i + j_f + J$ есть четное число. При нечетных значениях этой суммы $3j$ -символ с равными нулю проекциями моментов обращается в нуль. Условие неадиабатичности $\omega\tau_c \ll 1$ означает, что выражение (23) применимо для таких переходов $j_i - j_f$, для которых $J \leq j^*$, где $Bj^*(j^* + 1) = \hbar\tau_c^{-1}$, B — вращательная постоянная [3].

Возбуждение вращений при анизотропных столкновениях

Рассмотрим случай, когда пучок исследуемых молекул рассеивается в газе буферных атомов. Сечение перехода $i - f$ определяется в квазиклассическом пределе очевидным образом [10]

$$\sigma_{if} = \int d^3v_2 W(v_2) \frac{v}{v_1} \int d^2b |T_{if}(\mathbf{b}, \mathbf{v})|^2, \quad (24)$$

где \mathbf{v}_1 — скорость частиц пучка, \mathbf{v}_2 — скорость частицы газа, $\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ — относительная скорость, $W(v_2)$ — распределение по скоростям частиц мишени, $T = S - 1$. Интегрирование по углам выполняется в общем виде, если произвести в (24) замену переменной $\mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}$ и выразить матрицу рассеяния в лабораторной системе отсчета через матрицу рассеяния в системе столкновения [11]

$$S(\mathbf{b}, \mathbf{v}) = D^{-1}(\alpha \beta \gamma) S(b, v) D(\alpha \beta \gamma). \quad (25)$$

Здесь D — матрица конечных вращений [7]; β, γ — полярные углы \mathbf{v} ; α — азимутальный угол \mathbf{b} в плоскости, перпендикулярной \mathbf{v} . С максвелловским распределением по скоростям после громоздких, но элементарных выкладок приходим к окончательному результату

$$\sigma(j_i m_i \rightarrow j_f m_f) = \sum_{x_1 x_2 q} (-1)^q [x_1^2 x_2^2] \begin{pmatrix} j_i & x_1 & j_f \\ -m_i & q & m_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_i & x_2 & j_f \\ -m_i & q & m_f \end{pmatrix} \sigma_q(x_1 x_2; \mathbf{v}_1), \quad (26)$$

$$\sigma_q(x_1 x_2; \mathbf{v}_1) = \sum_{Jq'} (-1)^{q'} [J^2] \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & J \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & J \\ -q' & q' & 0 \end{pmatrix} d_{00}^J(\beta_1) \langle \sigma_{q'}(x_1 x_2; v) \rangle_J, \quad (27)$$

$$\sigma_{q'}(x_1 x_2; v) = \int_0^\infty 2\pi b db \sum_{\{\mu_i\}} (-1)^{\mu_i - \mu_i'} \begin{pmatrix} j_i & x_1 & j_f \\ -\mu_i & q' & \mu_i' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_i & x_2 & j_f \\ -\mu_i' & q' & \mu_i' \end{pmatrix} \times \\ \times \langle n j_i \mu_i | T | n j_f \mu_i' \rangle \langle n j_i \mu_i' | T | n j_f \mu_i' \rangle^*. \quad (28)$$

В выражении (27) β_1 — угол между скоростью пучка \mathbf{v}_1 и осью z лабораторной системы, которую выбираем за ось квантования, например по внешнему полю. Для краткости обозначений мы положили

$$\langle \dots \rangle_J = \frac{4\pi \exp(-t^2)}{(\sqrt{\pi} u_2)^3 v_1} \int_0^\infty dv v^3 \exp\left[-\left(\frac{v}{u_2}\right)^2\right] i_J\left(\frac{2v_1 v}{u_2^2}\right) (\dots), \quad (29)$$

где $t = v_1/u_2$, u_2 — наиболее вероятная скорость атомов газа, $i_J(x) = \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{1/2} I_{J+1/2}(x)$. Наконец, подставляя в (28) и (27) S -матрицу из (23), получаем выражение, пригодное для практических расчетов,

$$\sigma_q(x_1 x_2; \mathbf{v}_1) = [j_i^2 j_f^2] \begin{pmatrix} j_i & x_1 & j_f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_i & x_2 & j_f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sum_J [J^2] \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & J \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ \times d_{00}^J(\beta_1) \int_0^\infty 2\pi b db \left\langle d_{00}^J\left(\frac{\varphi}{2}\right) T_{x_1} T_{x_2}^* \right\rangle_J, \quad (30)$$

где $T_x = S_x - \delta_{x0}$.

Поскольку сечение перехода по определению величина положительная, то из (30) следует очевидное свойство симметрии

$$\sigma_q(x_1 x_2; \mathbf{v}_1) = \sigma_q^*(x_2 x_1; \mathbf{v}_1). \quad (31)$$

Из обращения во времени следует, что

$$\left. \begin{aligned} \sigma_q(x_1 x_2; \mathbf{v}_1) &= (-1)^{x_1+x_2} \sigma_{-q}(x_1 x_2; -\mathbf{v}_1), \\ \sigma(j_i m_i \rightarrow j_f m_f; \mathbf{v}_1) &= \sigma(j_i - m_i \rightarrow j_f - m_f; -\mathbf{v}_1). \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

а из сохранения четности

$$\left. \begin{aligned} \sigma_q(x_1 x_2; \mathbf{v}_1) &= \sigma_q(x_1 x_2; -\mathbf{v}_1), \\ \sigma_{if}(-\mathbf{v}_1) &= \sigma_{if}(\mathbf{v}_1). \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Комбинируя (32) и (33), получим еще одно свойство симметрии

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{-q}(x_1 x_2; \mathbf{v}_1) &= (-1)^{x_1+x_2} \sigma_q(x_1 x_2; \mathbf{v}_1), \\ \sigma(j_i - m_i \rightarrow j_f - m_f; \mathbf{v}_1) &= \sigma(j_i m_i \rightarrow j_f m_f; \mathbf{v}_1). \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Свойства симметрии (31)–(34) легко проверяются, исходя из определений (26), (30), известных свойств $3j$ -символов, свойств сферических функций по отношению к операции инверсии координат.

Аналогичным образом можно рассмотреть случай двух пучков, сталкивающихся под определенным углом в лабораторной системе отсчета. Теперь углы относительной скорости \mathbf{v} фиксированы в лабораторной системе.

Угол α [см. (25)] произволен и по нему надлежит выполнить усреднение от 0 до 2π . Сечение по-прежнему определяется формулой (26), но выражение для σ_q меняется

$$\sigma_q(x_1 x_2; \mathbf{v}) = \frac{v}{v_1} [j_i^2 j_f^2] \begin{pmatrix} j_i & x_1 & j_f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_i & x_2 & j_f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ \times \sum_J [J^2] \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & J \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} d_{00}^J(\beta) \int_0^\infty 2\pi b db d_{00}^J\left(\frac{\varphi}{2}\right) T_{x_1} T_{x_2}^*. \quad (35)$$

Все свойства симметрии (31)–(34) имеют место и в этом случае. Последнее из них наиболее важно. Из равенства (34) следует, что если первичный молекулярный пучок селективирован по абсолютной величине m -проекции вращательного момента, например в неоднородном электрическом поле, то вероятности переходов в состояния $+m_f$ и $-m_f$ будут одинаковые. Напротив, если молекулярный пучок приготовлен в состоянии, скажем

$+m_i$, то вероятности переходов в состояния $+m_f$ и $-m_f$ будут разные и, в принципе, поддаются измерению с помощью техники магнитного резонанса [12].

Если поляризация падающего и рассеянного пучков не фиксируется, то, суммируя по всем конечным состояниям B (26) и усредняя по всем начальным, получаем полное сечение перехода [13]

$$\sigma(j_i \rightarrow j_f) = [j_f^2] \sum_x [x^2] \begin{pmatrix} j_i & x & j_f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \int_0^\infty 2\pi b db \langle |T_x|^2 \rangle. \quad (36)$$

Угловыми скобками обозначено усреднение по скорости, предусмотренное в (29) с $J=0$.

Поляризация рассеянных частиц

Имея в виду качественную сторону обсуждаемого здесь вопроса, проиллюстрируем развитую выше теорию на простом примере, допускающем аналитическое решение. Рассмотрим рассеяние на малые углы в потенциале вида [14]

$$V = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_7}{R^7} P_1(\cos \gamma), \quad (37)$$

который соответствует взаимодействию атомов инертных газов с молекулами, обладающими большими дипольными и квадрупольными моментами. Область применимости формулы (21) как раз соответствует этому случаю. Рассмотрим возбуждение вращательного перехода $0-1$ при столкновениях молекул пучка с атомами буферного газа. С помощью формул (26), (30) и (36) находим

$$\sigma(00 \rightarrow 1m) = \frac{1}{3} \bar{\sigma} [1 + q(2 - 3m^2) P_2(\cos \beta_1)], \quad (38)$$

где $\bar{\sigma}$ — полное сечение перехода $0-1$

$$\bar{\sigma} = 0.662 \left(\frac{C_7}{\hbar u_2} \right)^{1/3} \frac{u_2}{v_1} \Phi \left(-\frac{1}{3}, \frac{3}{2}; -t^2 \right) \quad (39)$$

и q — параметр анизотропии

$$q = \frac{22}{45} t^2 \frac{\Phi \left(\frac{3}{2}, \frac{7}{2}; -t^2 \right)}{\Phi \left(-\frac{1}{3}, \frac{3}{2}; -t^2 \right)}. \quad (40)$$

В выражениях (39), (40) Φ — вырожденная гипергеометрическая функция. При выводе была использована важная формула

$$\langle v^{-\mu} \rangle_J = \frac{\Gamma \left(\frac{4-\mu+J}{2} \right)}{\Gamma \left(J + \frac{3}{2} \right)} u_2^{-\mu} t^{J-1} \Phi \left(\frac{J+\mu-1}{2}, J + \frac{3}{2}; -t^2 \right). \quad (41)$$

При рассеянии на малые углы S -матрицу, в принципе, нужно рассчитывать в неподвижной системе отсчета (см. рисунок). Выполняя этот расчет, найдем численный коэффициент в формуле (39) равным 0.644. Сравнение свидетельствует о том, что уже первое приближение (5) позволяет оценить сечение с точностью в 3%. Интересно отметить, что с учетом поправки (16) численный коэффициент в формуле (39) получается равным 0.644.

Поскольку мы рассматриваем случай, когда существует одно преимущественное направление столкновений, то сечение возбуждения оказывается зависящим от ориентации молекул пучка по отношению к вектору скорости пучка. Как видно из выражения (38), поляризация рассеянных

частиц возникает благодаря связи между вращательным угловым моментом J и вектором скорости v_1 — выделенным направлением в газе атомов. Эта связь возникает из-за анизотропной природы взаимодействия между атомом и молекулой.

Интенсивность пучка при прохождении в газе длины dL ослабляется на величину

$$dI = -IN_2\sigma(00 \rightarrow 1m) dL, \quad (42)$$

где N_2 — плотность газа. Вставляя в (42) сечение (38), для отношения интенсивностей получаем формулу

$$\frac{I(m=0)}{I(m=\pm 1)} = \exp[-N_2\bar{\sigma}LqP_2(\cos\beta_1)]. \quad (43)$$

Теперь видно, что в случае, когда возмущаемые частицы можно рассматривать как неподвижные относительно возмущающих ($v_1 \ll u_2$), сферическая симметрия задачи восстанавливается и поляризующий эффект исчезает. В другом предельном случае (неподвижные атомы) параметр анизотропии достигает максимального значения ($q=1$) и соответственно будет максимальным поляризующий эффект. Эти выводы остаются в силе и для гомоядерных молекул, не имеющих дипольного момента.

Приведем численную оценку эффекта на примере пар CsF—He, Xe. Полагая $v_1 = 5 \cdot 10^4$ см/с, $T = 300$ К и принимая $C_7 = \frac{48}{5} a_2 d_1 Q_1$ ($d_1 = 3.1$ а. е., $Q_1 = 14.9$ а. е.), находим для CsF—He $\bar{\sigma} = 33 \text{ \AA}^2$, $q = 0.09$. В тех же условиях для пары CsF—Xe получаем соответственно $\bar{\sigma} = 49 \text{ \AA}^2$ и $q = 0.8$.

В случае истечения в вакуум смеси газов с сильно различающимися молекулярными весами столкновительная поляризация также имеет место [15]. Сечение перехода можно оценить по формулам (26), (35), если в последней выполнить усреднение по относительной скорости с подходящей функцией распределения.

Литература

- [1] A. M. Arthurs, A. Dalgarno. Proc. Roy. Soc., *A256*, 540, 1960.
- [2] Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. «Химия», М., 1970.
- [3] A. S. Dickinson. Comput. Phys. Commun., *17*, 51, 1979.
- [4] P. Pechukas, J. C. Light. J. Chem. Phys., *44*, 3897, 1966.
- [5] А. М. Дыхне, Г. Л. Юдин. Усп. физ. наук, *125*, 377, 1978.
- [6] A. P. Stark, A. S. Dickinson, D. Richards. Adv. Chem. Phys., *36*, 63, 1977.
- [7] Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский. Квантовая теория углового момента. «Наука», М., 1975.
- [8] R. M. Wilcox. J. Math. Phys., *8*, 962, 1967.
- [9] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. «Наука», М., 1974.
- [10] J. P. Toennies. Z. Phys., *193*, 76, 1966.
- [11] М. И. Дьяконов, В. И. Перель. ЖЭТФ, *48*, 345, 1965.
- [12] J. Reuss. Adv. Chem. Phys., *30*, 389, 1975.
- [13] D. A. Varshalovich, V. K. Khersonsky. Astrophys. Lett., *18*, 167, 1977.
- [14] A. D. Buckingham. J. Chem. Phys., *48*, 3827, 1968.
- [15] A. G. Visser, J. P. Bekooij, L. K. Van Der Meij, C. De Vreund, J. Korving. Chem. Phys., *20*, 391, 1977.

Поступило в Редакцию 19 июля 1979 г.