

М.Р. Черкасов

Столкновительная интерференция колебательных полос в молекулярных спектрах

Томский политехнический университет,
Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 23.03.2000 г.

Показано, что вследствие изотропного взаимодействия между сталкивающимися молекулами возможна столкновительная интерференция колебательных полос. Для двух интерферирующих полос выведены формулы расчета релаксационных параметров и обсуждены спектральные проявления эффекта. Дана физическая интерпретация механизма столкновительной интерференции линий.

Введение

Явлению столкновительной интерференции (спектрального обмена) спектральных линий в литературе уделялось довольно большое внимание как в теоретическом плане, так и в экспериментальном. Теоретические работы были посвящены развитию теории и методик расчета релаксационных параметров, формы спектра, анализу спектральных проявлений в модельных и реальных квантовых системах [1 – 18]. Экспериментально это явление впервые было зарегистрировано в инверсионном спектре аммиака при самоуширении (хотя первоначально интерпретировалось совершенно иначе, см., например, [3, 19]), затем в спектрах ядерного магнитного резонанса [22], в спектрах комбинационного рассеяния. В последние годы оно неоднократно регистрировалось в инфракрасных колебательно-вращательных спектрах ряда молекул [20 – 25].

Анализ выполненных по этой теме работ, однако, показывает, что в настоящее время все еще отсутствует ясное понимание механизма столкновительной интерференции спектральных линий, недостаточно развиты систематические методы расчета релаксационных параметров, особенно параметров кросс-релаксации, которые позволяли бы учитывать и анализировать соответствующие эффекты в колебательно-вращательных спектрах молекул. Устранение, в определенном смысле, указанных пробелов – одна из целей, поставленных в данной статье. Другая цель – рассмотреть принципиальную возможность возникновения столкновительной интерференции колебательных полос вследствие наличия в потенциале взаимодействия изотропной составляющей.

В первом разделе для удобства восприятия приведены некоторые общие результаты теории столкновительного уширения интерферирующих спектральных линий в ударном приближении, при этом основное внимание обращено на методику расчета релаксационных параметров, которая будет впоследствии использована. Во втором разделе, опираясь на работу [26], мы излагаем физический механизм столкновительной интерференции спектральных линий. Далее здесь же обсуждаются используемые в ряде работ

соотношения между релаксационными параметрами, полученные не вполне строгим путем. В третьем разделе описанная выше методика расчета ударных релаксационных параметров модифицируется и приспособляется для расчетов в специфическом случае столкновительной интерференции колебательных полос молекул. В четвертом разделе выводится выражение для коэффициента поглощения в модели двух интерферирующих колебательных полос. В последнем разделе на качественной основе обсуждаются возможные спектральные проявления эффекта.

1. Некоторые сведения из теории ударного уширения интерферирующих спектральных линий

В формализме пространства линий [1, 27] и в ударном приближении коэффициент поглощения изотропной газовой средой неполяризованного $2K$ -польного излучения четности π (для электрического дипольного излучения $K = 1$ и $\pi = -1$) имеет вид

$$\alpha(\omega) = -\frac{4\pi\omega\eta_s}{c\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega\beta}{2} (2K+1)^{-1} \operatorname{Im} \sum_Q (-1)^Q \operatorname{Tr}^s \times \\ \times \left\{ P_Q^{(\pi K)}(0) [\hat{\omega} - \hat{L}_s - \hat{\Lambda}]^{-1} [P_Q^{(\pi K)}, \rho^s]_+ \right\}, \quad (1)$$

где $P_Q^{(\pi K)}$ – Q -компонента неприводимого тензорного оператора $2K$ -польного момента поглощающей излучение молекулы; \hat{L}_s и ρ^s – ее невозмущенные супероператор Лиувилля (лиувиллиан) и матрица плотности (в отличие от обычных, супероператоры лиувилевского типа будут помечаться сверху уголком); η_s – плотность оптически активного газа; $\hat{\Lambda}$ – ударный релаксационный супероператор и через $[\dots]_+$ обозначен антикоммутатор. Все остальные обозначения соответствуют общепринятым.

Супероператор $\hat{\Lambda}$ действует в пространстве линий поглощающей излучений молекулы, его диагональные мат-

ричные элементы определяют полуширины и сдвиги центров отдельных линий в спектре, а недиагональные, которые в дальнейшем будут называться параметрами кросс-релаксации, ответственны за столкновительную интерференцию. В терминах супероператора рассеяния $\hat{U}(-\infty, \infty)$ в прямом произведении лиувиллевских пространств поглощающей излучение молекулы и частицы термостата он имеет вид

$$\hat{\Lambda} = -i\eta_b \int dv P(v) \text{Tr}^b \{ [\hat{1} - \hat{U}(-\infty, \infty)] \rho^b \}, \quad (2)$$

где η_b – плотность частиц термостата; $\int dv P(v)$ – оператор усреднения по классическим параметрам столкновения. Его матричные элементы в инвариантном относительно преобразованной вращательно-инверсионной группы базисе [5, 9] определяются формулой

$$\hat{\Lambda}_{nm}^{(\pi K)} = -i\eta_b \int dv P(v) \times \left\{ \delta_{nm}^{\wedge\wedge} - \sum_{(\beta l)} \rho_{\beta l}^b \left(\frac{2l+1}{2l+1} \right)^{1/2} \langle \langle \hat{n}(\hat{\gamma}) \| \hat{U}^{(\pi K)}(-\infty, \infty) \| (\hat{\beta})\hat{m} \rangle \rangle \right\}, \quad (3)$$

круглые скобки у индексов суммирования указывают на то, что суммирование ведется как по нештрихованным, так и по штрихованным заключенным в них индексам.

В целях сокращения записи для векторов инвариантного базиса приняты следующие обозначения:

$$|\hat{m}\rangle = |\alpha_f j_f(\alpha_i j_i)^+; \pi K Q\rangle, \quad |\hat{n}\rangle = |\alpha_f' j_f'(\alpha_i' j_i')^+; \pi K Q\rangle, \quad (4)$$

$$|\hat{\beta}\rangle = |\beta l(\beta l)^+; 00\rangle, \quad |\hat{\gamma}\rangle = |\beta' l'(\beta' l')^+; 00\rangle, \quad (5)$$

$$|(\hat{\beta})\hat{m}\rangle = |\hat{\beta}\rangle |\hat{m}\rangle, \quad |(\hat{\gamma})\hat{n}\rangle = |\hat{\gamma}\rangle |\hat{n}\rangle. \quad (6)$$

Заметим, что векторы $|(\hat{\beta})\hat{m}\rangle$ являются частным случаем векторов $|\alpha_f j_f(\alpha_i j_i)^+; K_s | \beta_f l_f(\beta_i l_i)^+; K_b | K Q\rangle$, соответствующих схеме связи моментов

$$\mathbf{j}_f - \mathbf{j}_i = \mathbf{K}_s, \quad \mathbf{l}_f - \mathbf{l}_i = \mathbf{K}_b, \quad \mathbf{K}_s + \mathbf{K}_b = \mathbf{K} \quad (7)$$

и образующих полный набор. В этих формулах $j(l)$ – квантовое число оператора полного углового момента поглощающей излучение молекулы (частицы термостата), $\alpha(\beta)$ – краткое обозначение всех прочих квантовых чисел.

Согласно формуле (3) расчет матричных элементов супероператора $\hat{\Lambda}$ тесно связан с расчетом матричных элементов супероператора рассеяния $\hat{U}(-\infty, \infty)$. Последние, естественно, можно вычислять, применяя любые известные методы расчета матриц рассеяния, записанные в супероператорной форме. Будем следовать работе [10], в которой для этой цели использован в несколько модифицированной форме развитый в [31] метод решения уравнения эволюции в матричной форме, приводящий к решению в экспоненциальной форме. Так как этим методом находится диагональный матричный элемент оператора эволюции, перепишем формулу (3) в виде

$$\hat{\Lambda}_{nm}^{(\pi K)} = -i\eta_b \int dv P(v) \left\{ \delta_{nm}^{\wedge\wedge} - \sum_{(\beta l)} \rho_{\beta l}^b \left(\frac{2l+1}{2l+1} \right)^{1/2} \times \sum_{\hat{k}, \hat{\alpha}} \langle \langle \hat{n}(\hat{\gamma}) \| D \| (\hat{\alpha})\hat{k} \rangle \rangle \langle \langle \hat{k}(\hat{\alpha}) \| D^{-1} \| (\hat{\beta})\hat{m} \rangle \rangle \times \langle \langle \hat{\sigma}_u \| \hat{U}^{(\pi K)}(-\infty, \infty) \| \hat{\sigma}_u \rangle \rangle \right\}, \quad (8)$$

где $|\hat{\sigma}_u\rangle$ – собственные векторы супероператора $\hat{U}^{(\pi K)}(-\infty, \infty)$, связанные с векторами исходного базиса преобразованием

$$|\hat{\sigma}_u\rangle = D |\hat{k}(\hat{\alpha})\rangle. \quad (9)$$

Представляя лиувиллиан взаимодействия $\hat{L}_c(t)$ в виде суммы изотропной $\hat{V}(t)$ и анизотропной $\hat{R}(t)$ частей и учитывая изотропную часть уже в первом порядке, а анизотропную начиная со второго, получим

$$\langle \langle \hat{\sigma}_u \| \hat{U}^{(\pi K)}(-\infty, \infty) \| \hat{\sigma}_u \rangle \rangle = \exp \{ -\langle \langle \hat{\sigma}_u \| \hat{A}^{(\pi K)} \| \hat{\sigma}_u \rangle \rangle \}, \quad (10)$$

где $\hat{A}^{(\pi K)}$ – диагональная в базисе векторов $|\hat{\sigma}_u\rangle$ матрица приведенных матричных элементов супероператора \hat{A} , определяемого рядом

$$\hat{A} = i \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{V}(t) dt + \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \hat{L}'_c(t_1) \hat{L}_c(t_2) + \dots, \quad (11)$$

где тильда означает, что оператор берется в представлении взаимодействия, а штрих указывает на то, что у изотропной части лиувиллиана взаимодействия отсутствуют диагональные матричные элементы. Подстановка (10) в (8) дает для матричного элемента ударного релаксационного супероператора искомое экспоненциальное представление:

$$\hat{\Lambda}_{nm}^{(\pi K)} = -i\eta_b \int dv P(v) \left\{ \delta_{nm}^{\wedge\wedge} - \sum_{(\beta l)} \rho_{\beta l}^b \left(\frac{2l+1}{2l+1} \right)^{1/2} \times \sum_{\hat{k}, \hat{\alpha}} \langle \langle \hat{n}(\hat{\gamma}) \| D \| (\hat{\alpha})\hat{k} \rangle \rangle \langle \langle \hat{k}(\hat{\alpha}) \| D^{-1} \| (\hat{\beta})\hat{m} \rangle \rangle \times \exp \left[-\langle \langle \hat{\sigma}_u \| \hat{A}^{(\pi K)} \| \hat{\sigma}_u \rangle \rangle \right] \right\}. \quad (12)$$

В базисе векторов (4)–(6), явный вид которых приведен в [4, 9], матричные элементы супероператора $\hat{A}^{(\pi K)}$ имеют вид

$$\langle \langle \hat{n}(\hat{\beta}) \| \hat{A} \| (\hat{\gamma})\hat{m} \rangle \rangle = iS_1(\hat{n}, \hat{m} | \nu) \delta_{\beta\gamma} + S_2(\hat{n}, \hat{m} | \nu)_{\text{outer}} \delta_{\beta\gamma} + \Theta_2(\hat{n}, \hat{m} | \nu)_{\text{middle}} + \dots, \quad (13)$$

а входящие сюда величины $S_1(\hat{n}, \hat{m} | \nu)$, $S_2(\hat{n}, \hat{m} | \nu)_{\text{outer}}$, $\Theta_2(\hat{n}, \hat{m} | \nu)_{\text{middle}}$ определяются формулами:

$$S_1(\hat{n}, \hat{m} | v) = \eta^{-1} \{ \varepsilon_{f'f}(\beta l) \delta_{\alpha, \alpha_i} - (f \rightarrow i') \} \delta_{j, j_i'} \delta_{j, j_{f'}}, \quad (14)$$

где $(f \rightarrow i')$ означает, что нужно добавить член, подобный предыдущему, заменив в нем индексы f на i' и f' на i :

$$\varepsilon_{f'f}(\beta l) = a_{00}^{00} \frac{(\alpha_{f'j_f} || T^0(s) || \alpha_{fj_f})(\beta l || T^0(b) || \beta l)}{[(2j_{f'} + 1)(2l + 1)]^{1/2}}; \quad (15)$$

$$a_{00}^{00} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-i\omega_{mn} t) C_{00}^{00}(t); \quad (16)$$

$$\omega_{mn} = \hbar^{-1} (E_{\alpha_{f'j_f}} - E_{\alpha_{fj_f}}). \quad (17)$$

(Используется разложение гамильтониана взаимодействия по непродовимым тензорным операторам мультипольных моментов сталкивающихся молекул вида $H_c(t) = \sum_{k_1, k_2} C_{q_1, q_2}^{k_1, k_2}(t) T_{q_1}^{k_1}(s) T_{q_2}^{k_2}(b)$ [10]). Из этих формул видно, что член первого порядка обусловлен исключительно изотропной частью потенциала взаимодействия:

$$S_2(\hat{n}, \hat{m} | v)_{\text{outer}} = \sum_{k_1 k_2} \frac{C_{k_1 k_2}}{2\hbar^2} \sum_{\beta'' l''} \left\{ \sum_{\alpha' j_{f''}} D(\alpha_{f'j_f}; \alpha_{f'j_{f''}} | k_1) \times \right. \\ \left. \times \overline{D(\alpha_{f'j_f}; \alpha_{f'j_{f''}} | k_1)} \tilde{f}_{k_1 k_2}(f'f) \delta_{\alpha, \alpha_i} \delta_{j, j_i'} \delta_{j, j_{f''}} + \right. \\ \left. + \overline{(f \rightarrow i')} \right\} |D(\beta l; \beta'' l'' | k_2)|^2 \delta_{\beta \beta'} \delta_{l l'}. \quad (18)$$

Черта здесь означает комплексное сопряжение и обозначено:

$$D(\alpha j; \alpha' j' | k) = \frac{(a j || T^k || a' j')}{[(2k + 1)(2j + 1)]^{1/2}} \quad (19)$$

и введена функция неадиабатичности $\tilde{f}_{k_1 k_2}(f'f)$ формулой

$$C_{k_1 k_2} \tilde{f}_{k_1 k_2}(f'f) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \exp \{ i(\omega_{nm} t_1 - \omega_{nm}^{\sim} t_2) \} \times \\ \times \sum_{q_1 q_2} C_{q_1, q_2}^{k_1, k_2}(t_1) C_{q_1, q_2}^{k_1, k_2}(t_2) \quad (20)$$

с частотами ω_{nm} и ω_{nm}^{\sim} соответственно, равными

$$\omega_{nm} = \hbar^{-1} \{ E_{\alpha_{f'j_f}} - E_{\alpha_{f'j_{f''}}} + E_{\beta l} - E_{\beta'' l''} \}, \quad (21)$$

$$\omega_{nm}^{\sim} = \hbar^{-1} \{ E_{\alpha_{f'j_f}} - E_{\alpha_{f'j_{f''}}} + E_{\beta l} - E_{\beta'' l''} \}. \quad (22)$$

Отметим, что коэффициент $C_{k_1 k_2}$ в формуле (20), определяющей функцию неадиабатичности $\tilde{f}_{k_1 k_2}(f'f)$, всегда может быть выбран так, что для диагонального матричного элемента, когда $f' = f$ и $\omega_{nm}^{\sim} = \omega_{nm}$, ее вещественная и мнимая части будут совпадать с соответствующими функциями теории [29, 30, 32]. Представление $\tilde{f}_{k_1 k_2}(f'f)$ в терминах функций Бесселя для ряда мультипольных взаимодействий имеется в [9]:

$$\Theta_2(\hat{n}, \hat{m} | v)_{\text{middle}} = \sum_{k_1 k_2} (-1)^{j_i' + j_f' + K + k_1 + 1} \times \\ \times [(2j_{i'} + 1)(2j_{f'} + 1)]^{1/2} \frac{C_{k_1 k_2}}{2\hbar^2} \times \\ \times D(\alpha_i j_i'; \alpha_i j_i | k_1) D(\alpha_{f'j_f}; \alpha_{f'j_f} | k_1) \left(\frac{2l + 1}{2l' + 1} \right)^{1/2} \times \\ \times W(j_f j_i; j_f j_i; K k_1 | D(\beta l; \beta' l' | k_2)) \text{Re} \tilde{f}_{k_1 k_2}(i'f), \quad (23)$$

где $W(j_f j_i; j_f j_i; K k_1)$ – коэффициент Рака и

$$C_{k_1 k_2} \text{Re} \tilde{f}_{k_1 k_2}(i'f) = \sum_{q_1 q_2} (-1)^{q_1 + q_2} a_{q_1, q_2}^{k_1, k_2}(\omega_{nm}) a_{-q_1, -q_2}^{k_1, k_2}(\omega_{nm}^{\sim}) \quad (24)$$

с частотами

$$\omega_{nm} = \hbar^{-1} \{ E_{\alpha_{f'j_f}} - E_{\alpha_{f'j_f}} + E_{\beta l} - E_{\beta' l'} \}, \quad (25)$$

$$\omega_{nm}^{\sim} = \hbar^{-1} \{ E_{\alpha_{f'j_f}} - E_{\alpha_{f'j_f}} + E_{\beta l} - E_{\beta'' l''} \}. \quad (26)$$

Коэффициенты $a_{q_1, q_2}^{k_1, k_2}$ возникли в результате интегрирования коэффициентов $C_{q_1, q_2}^{k_1, k_2}(t)$ по времени в формуле, подобной (15). В терминах функций Бесселя (24) совпадает с вещественной частью функции из (20).

Рассчитав матрицу A по формулам (13)–(26), далее ее следует привести к диагональной форме, что даст совокупности ее собственных значений и собственных векторов. Процедуру следует повторить для каждого шага усреднения по классическим параметрам столкновения и по квантовым состояниям частицы термостата. После этого приведенный матричный элемент ударного релаксационного оператора $\hat{\Lambda}$ вычисляется по формуле (12).

2. Физический механизм столкновительной интерференции спектральных линий в ударном приближении

Для выяснения физического механизма столкновительной интерференции спектральных линий представим супероператор рассеяния $\hat{U}(-\infty, \infty)$ в виде прямого произведения прямой и обратной матриц рассеяния, действующих соответственно в пространствах *ket*- и *bra*-волновых векторов:

$$\hat{U}(-\infty, \infty) = S \otimes S^+, \quad (27)$$

и рассмотрим его типичный матричный элемент:

$$\langle\langle \hat{n}(\hat{\gamma}) | \hat{U}(-\infty, \infty) | \hat{\beta}(\hat{m}) \rangle\rangle = \langle\langle f' i^+(\gamma^+) | S \otimes S^+ | (\beta \beta^+) f i^+ \rangle\rangle = \\ = \langle\langle f'(\gamma) | S | (\beta \beta) \rangle\rangle \overline{\langle\langle i'(\gamma) | S | (\beta) i \rangle\rangle}. \quad (28)$$

Посредством подобных матричных элементов в (3) определяются матричные элементы релаксационного супероператора $\hat{\Lambda}$. Умножив его на сопряженный, получим

$$\begin{aligned} & \langle \langle \hat{n}(\hat{\gamma}) | \hat{U}(-\infty, \infty) | (\hat{\beta}) \hat{m} \rangle \rangle^2 = \\ & = | \langle i'(\gamma) | S | (\beta)i \rangle |^2 | \langle f'(\gamma) | S | (\beta)f \rangle |^2. \end{aligned} \quad (29)$$

Квадрат модуля матричного элемента матрицы рассеяния определяет, как известно, вероятность того, что две частицы, столкнувшись, например, в состояниях $|i\rangle$ и $|\beta\rangle$, после столкновения будут находиться соответственно в состояниях $|i'\rangle$ и $|\gamma\rangle$. Поскольку мы интересуемся только такими состояниями $|i\rangle$ и $|f\rangle$, а также $|i'\rangle$ и $|f'\rangle$, которые связаны между собой правилами отбора для $2K$ -польного излучения четности π , что следует непосредственно из формулы (1), то величина

$$\omega_{\hat{n}\hat{m}}^s(\beta, \gamma | \nu) = | \langle \langle \hat{n}(\hat{\gamma}) | \hat{U}(-\infty, \infty) | (\hat{\beta}) \hat{m} \rangle \rangle |^2 \quad (30)$$

может быть интерпретирована как вероятность того, что молекула, поглощавшая излучение при переходе $\hat{m} = f \leftarrow i$, после столкновения с частицей термостата, находившейся в состоянии $|\beta\rangle$, возникшем при наборе классических параметров ν , будет совершать радиационный переход (т.е. поглощать или излучать – последний процесс тоже не исключен) $\hat{n} = f' \leftarrow i'$ той же мультипольности и четности, а частица термостата перейдет в состояние $|\gamma\rangle$. Усреднив эту вероятность по всем начальным состояниям $|\beta\rangle$ частицы термостата, просуммировав по всем ее конечным состояниям $|\gamma\rangle$, а также по всем «конечным переходам» $\hat{n} \neq \hat{m}$ и усреднив по классическим параметрам столкновения, получим полную вероятность того, что молекула, поглощавшая излучение при переходе $\hat{m} = f \leftarrow i$, после столкновения с частицей термостата будет совершать какой-либо другой переход (но той же мультипольности и четности). Отсюда, в частности, следует строгий критерий изолированности спектральной линии. Именно спектральная линия $\hat{m} = f \leftarrow i$ уширяется в спектре независимо от всех других линий, если

$$\sum_{\hat{n} \neq \hat{m}} \sum_{\beta} \rho_{\beta}^b \sum_{\gamma} \int d\nu | \langle \langle \hat{n}(\hat{\gamma}) | \hat{U}(-\infty, \infty) | (\hat{\beta}) \hat{m} \rangle \rangle |^2 \ll 1. \quad (31)$$

Таким образом, в теории ударного уширения спектральных линий механизм столкновительной интерференции спектральных линий может быть интерпретирован как явление перебрасывания радиационного процесса (с возможным его обращением) в результате столкновения с одного перехода на другой той же мультипольности и четности и, следовательно, имеет чисто неадиабатический характер. Существенно, что этот перебор идет без нарушения когерентности радиационного процесса [10]. Вследствие этого среднее время когерентности возрастает, что ведет к уменьшению полуширин линий, участвующих в спектральном обмене, по сравнению с теми значениями, которые они бы имели, если бы уширялись как изолированные. Именно на этой основе в [16] было объяснено значительное превышение над экспериментом полуширин линий инверсионного спектра аммиака, рассчитывавшихся в приближении изолированных линий с учетом только дипольного взаимодействия.

Следует особо обратить внимание на то, что сами релаксационные параметры определяются лишь амплитудами вероятностей соответствующих переходов и по этой причине всякие попытки придать им какую-либо вероят-

ностную интерпретацию несостоятельны (за исключением модельного случая двухуровневой системы и некоторых других частных случаев). Между тем такие попытки имеются, и при проведении расчетов в целях сокращения объема вычислений широко используются соотношения, в наших обозначениях имеющие вид

$$\sum_{\hat{n}} \hat{\Lambda}_{\hat{n}\hat{m}}^{(\pi K)} = \sum_{\hat{m}} \hat{\Lambda}_{\hat{n}\hat{m}}^{(\pi K)} = 0; \quad (32)$$

$$\hat{\Lambda}_{\hat{n}\hat{m}}^{(\pi K)} \rho_i^s = \hat{\Lambda}_{\hat{n}\hat{m}}^{(\pi K)} \rho_{i'}^s. \quad (33)$$

Первое может быть получено из (3), если в этом равенстве второе слагаемое интерпретировать как вероятность соответствующего перехода. Однако это не так и, как показано в [13], это соотношение оказывается справедливым лишь в случае изотропного рамановского рассеяния.

Второе соотношение получено в [5] и в литературе интерпретируется как условие детального баланса [13]. Центральное место в выводе этого соотношения отводится тождеству $\rho_i^s \rho_{\beta}^b = \rho_{i'}^s \rho_{\beta'}^b$, где $|i\rangle$, $|\beta\rangle$ и $|i'\rangle$, $|\beta'\rangle$ – соответственно состояния поглощающей излучение молекулы и частицы термостата до и после столкновения. Это тождество, в сущности, является следствием трех предположений:

1. Полная энергия при столкновении сохраняется и, следовательно, $E_{\beta} + E_i = E_{\beta'} + E_{i'}$.

2. Начальные корреляции пренебрежимо малы, и матрица плотности факторизуется, т.е. $\rho = \rho^s \rho^b$.

3. Состояния сталкивающихся частиц невырождены, так что: $\rho_i^s = Z_s^{-1} e^{-E_i/(k_B T)}$, $\rho_{\beta}^b = Z_b^{-1} e^{-E_{\beta}/(k_B T)}$ (k_B – постоянная Больцмана, T – температура) и т.д.

Первые два предположения в ударном приближении сомнений не вызывают, однако третье, вообще говоря, неправомерно. В самом деле, в статистическом ансамбле молекул число молекул, находящихся в состоянии $|i\rangle$ с энергией E_i , пропорционально не только множителю $e^{-E_i/(k_B T)}$, но и статистическому весу g_i^s этого уровня, т.е. $\rho_i^s = Z_s^{-1} g_i^s e^{-E_i/(k_B T)}$, $\rho_{\beta}^b = Z_b^{-1} g_{\beta}^b e^{-E_{\beta}/(k_B T)}$ и т.д. Но тогда в предположениях «1» и «2» для справедливости обсуждаемого тождества необходимо выполнение условия $g_i^s g_{\beta}^b = g_{i'}^s g_{\beta'}^b$, т.е. произведение статистических весов уровней сталкивающихся молекул должно быть инвариантом при столкновении, что в общем случае, конечно, не имеет места. По этой причине практическая ценность соотношения (33) представляется неопределенной, особенно при малых значениях полного углового момента.

В заключение остановимся еще на одном соотношении, введенном в [6] и получившем некоторое распространение [28]. Этим соотношением устанавливается связь между недиагональными и диагональными матричными элементами релаксационного супероператора, и оно может быть представлено в форме

$$\sum_{\hat{n} \neq \hat{m}} \rho_i^{1/2} P_{\hat{m}} \hat{\Gamma}_{\hat{n}\hat{m}} = - \rho_{i'}^{1/2} P_{\hat{n}} \hat{\Gamma}_{\hat{n}\hat{m}}. \quad (34)$$

Нужно, однако, иметь в виду, что в работе [6] использовано скалярное произведение в пространстве Лиувилля вида $(A, B) = \text{Tr}\{\rho A^{\dagger} B\}$ и поэтому матричные элементы релаксационного супероператора в этом соотношении нельзя ото-

ждествовать с матричными элементами, основанными на скалярном произведении $(A, B) = \text{Tr}\{A^+B\}$, в частности, используем в данной работе, и которые, собственно, и являются параметрами формы спектра. (Вывод этого соотношения приведен в приложении и, в частности, там показано, что зависимость от ρ_i в нем фиктивна).

Более того, при таком определении скалярного произведения соотношение типа (34) просто невозможно. В самом деле, в наших обозначениях оно имело бы вид

$$\sum_{\hat{n} \neq \hat{m}} \rho_i^{1/2} P_{\hat{m}} \hat{\Lambda}_{\hat{n}\hat{m}} = -\rho_i'^{1/2} P_{\hat{n}} \hat{\Lambda}_{\hat{n}\hat{m}} \quad (35)$$

и его соотношение можно получить единственным способом, а именно если положить

$$|M\rangle = \sum_{\hat{m}} \rho_i^{1/2} P_{\hat{m}} |\hat{m}\rangle \quad (36)$$

и принять $\hat{L}_c |M\rangle \equiv 0$ и, как следствие, $\hat{\Lambda} |M\rangle \equiv 0$. В этом случае

$$\hat{\Lambda} |M\rangle = \sum_{\hat{n}\hat{m}} |\hat{n}\rangle \hat{\Lambda}_{\hat{n}\hat{m}} \rho_i^{1/2} P_{\hat{m}} \equiv 0 \quad (37)$$

и, в силу линейной независимости векторов пространства линий

$$\sum_{\hat{m}} \rho_i^{1/2} P_{\hat{m}} \hat{\Lambda}_{\hat{n}\hat{m}} = 0, \quad (38)$$

что непосредственно ведет к (35). Нетрудно, однако видеть, что при определении вектора $|M\rangle$ формулой (36) $\hat{L}_c |M\rangle \neq 0$, так как

$$\hat{L}_c |M\rangle = \hat{L}_c (\rho^{1/2} P) = \frac{1}{\hbar} (H_c (\rho^{1/2} P) - (\rho^{1/2} P) H_c) \neq 0, \quad (39)$$

поскольку $[H_c, \rho] \neq 0$ и $[P, \rho] \neq 0$, что и доказывает утверждение.

3. Столкновительная интерференция колебательных полос. Релаксационные параметры

В дальнейшем, в целях некоторого упрощения обозначений, состояния поглощающей излучение молекулы будем отмечать индексами v, j , понимая под v совокупность колебательных квантовых чисел и опуская все прочие квантовые числа.

Из формул (13)–(26) можно видеть, что роль изотропной и анизотропной частей потенциала взаимодействия в процессах столкновительной интерференции различается и за интерференцию колебательных полос ответственна изотропная часть, в то время как анизотропная ответственна за интерференцию линий внутри одной и той же полосы. Изотропная часть потенциала, согласно формулам (13)–(26), дает ненулевой вклад уже в первом порядке, а члены второго порядка являются лишь малыми добавками. В данной работе не будем принимать их во внимание.

Согласно формуле (14) структура члена первого порядка $S_1(\hat{n}, \hat{m} | v)$ такова, что при $\hat{n} \neq \hat{m}$ он может быть от-

личен от нуля только для переходов \hat{m} и \hat{n} , имеющих общим либо начальный, либо конечный уровень. Кроме этого, из-за наличия δ -символов по квантовым числам углового момента он не смешивает колебательно-вращательные линии в полосах. Для определенности будем считать, что общим у переходов \hat{m} и \hat{n} является начальный уровень, и, соответственно, полагать $\hat{m} = v_j j_f \leftarrow v_i j_i$, $\hat{n} = v'_j j'_f \leftarrow v'_i j'_i$. Для этого случая $S_1(\hat{n}, \hat{m} | v)$ принимает вид

$$S_1(\hat{n}, \hat{m} | v) = \hbar^{-1} \varepsilon'_{f'f}(\beta, l), \quad (40)$$

где $\varepsilon'_{f'f}(\beta l)$ определяется формулами

$$\varepsilon'_{f'f}(\beta l) = a_{00}^{00} \langle v'_j j'_f | T_0^0(s) | v_j j_f \rangle \langle \beta l | T_0^0(b) | \beta l \rangle; \quad (41)$$

$$a_{00}^{00} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-i\omega_{v'_j v_j} t) C_{00}^{00}(t); \quad (42)$$

$$\omega_{v'_j v_j} = \hbar^{-1} (E_{v'_j} - E_{v_j}). \quad (43)$$

Мы воспользовались теоремой Вигнера–Эккарта и выразили приведенные матричные элементы через обычные.

Заметим, что в (41) в явной форме нарушается закон сохранения энергии при столкновении. Это прямое следствие используемого приближения классических траекторий. При строгом подходе избыток энергии компенсируется изменением энергии трансляционного движения. По этой причине проводимое рассмотрение имеет смысл лишь при $\hbar \omega_{v'_j v_j} \ll k_B T$, что при стандартных условиях дает $\omega \sim 250 \text{ см}^{-1}$. Это условие, однако, не является сильным ограничением, поскольку наличие в (42) экспоненциального множителя также накладывает ограничение на частоты $\omega_{v'_j v_j}$, а именно $\omega_{v'_j v_j} \tau < 1$, где τ – средняя длительность столкновения, что ведет к оценке $\omega_{v'_j v_j} < \sim 30 \text{ см}^{-1}$, т.е. колебательные полосы, отстоящие одна от другой примерно на 30 см^{-1} и более, для анализа интерференции которых необходимо уточнять модель отказом от приближения классических траекторий, слабо интерферируют в нормальных термодинамических условиях.

Для потенциала вида $V(t) \sim 1/R^n$, где $R = (b^2 + v^2 t^2)^{1/2}$ – расстояние между сталкивающимися молекулами; b – прицельный параметр и v – относительная скорость, интеграл в (42) вычисляется в аналитической форме и может быть приведен к виду

$$a_{00}^{00} = \frac{C_{00}(n)}{b^{n-1} v} f_{00}(k | n), \quad (44)$$

где введены параметр неадиабатичности $k = b\omega_{v'_j v_j}/v$ и функция неадиабатичности

$$C_{00}(n) f_{00}(k | n) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\Gamma(n/2)} k^{(n-1)/2} K_{(n-1)/2}(k), \quad (45)$$

$K_\nu(z)$ – модифицированная функция Бесселя (функция Макдональда) [33], причем коэффициент C_{00} может быть выбран так, чтобы $f_{00}(0 | n) = 1$.

Диагональные матричные элементы рассчитываются непосредственно по формулам (14)–(16) без каких-либо особенностей. Ими в значительной мере определяются

сдвиги центров линий в колебательно-вращательных полосах. Наконец, отметим, что при вещественном потенциале и подходящем выборе фаз волновых функций матрица величин $S_1(\hat{n}, \hat{m} | \nu)$ действительна и симметрична.

Уширение и возможная интерференция линий внутри колебательных полос, как уже говорилось, определяются анизотропной частью потенциала взаимодействия. В данной работе мы акцентируем внимание на столкновительной интерференции колебательных полос и поэтому не будем вдаваться в подробности анализа интерференции линий внутри полосы. Более того, мы ограничимся случаем интерференции двух колебательных полос. Это позволит нам представить матрицу супероператора $\hat{A}^{(\pi K)}$ в виде блочной матрицы:

$$\hat{A}^{(\pi K)} = i \begin{pmatrix} p_1 - iq_1 & a \\ a & p_2 - iq_2 \end{pmatrix}, \quad (46)$$

где p_1, p_2 и a – диагональные матрицы размерности r , равной числу колебательно-вращательных линий в полосах, образованные величинами $S_1(\hat{n}, \hat{m} | \nu)$, в то время как q_1 и q_2 в общем случае – недиагональные матрицы той же размерности, образованные величинами второго порядка и обусловленные анизотропной частью потенциала взаимодействия.

В дальнейшем, в целях некоторого упрощения, будем пренебрегать эффектами колебательно-вращательного взаимодействия, считая достаточным аргументом близость колебательных состояний ν_f и ν'_f . Это позволит отождествить матрицы q_1 и q_2 и представить матрицу $\hat{A}^{(\pi K)}$ в виде

$$\hat{A}^{(\pi K)} = i \begin{pmatrix} p_1 - iq & a \\ a & p_2 - iq \end{pmatrix}. \quad (47)$$

Эту блочную матрицу, учитывая диагональность матриц p_1, p_2 и a , можно привести к блочно-диагональному виду

$$D^{-1} \hat{A}^{(\pi K)} D = i \begin{pmatrix} \tilde{c}_{11} & 0 \\ 0 & \tilde{c}_{22} \end{pmatrix} \quad (48)$$

Преобразованием

$$D = \begin{pmatrix} c & -s \\ s & c \end{pmatrix}, D^{-1} = \begin{pmatrix} c & s \\ -s & c \end{pmatrix}, \quad (49)$$

где обозначено

$$c = \cos\Theta; s = \sin\Theta; \quad (50)$$

$$\Theta = \frac{1}{2} \arctg \frac{2a}{p_1 - p_2}, \quad |\Theta| < \frac{\pi}{4}. \quad (51)$$

Диагональные матричные элементы в (48) равны:

$$\tilde{c}_{11} = c^2 p_1 + 2csa + s^2 p_2 - iq \equiv c_{11} - iq; \quad (52)$$

$$\tilde{c}_{22} = s^2 p_1 - 2csa + c^2 p_2 - iq \equiv c_{22} - iq. \quad (53)$$

Использование (48) и (49) в (12) для приведенных матричных элементов релаксационного супероператора $\hat{\Lambda}$ дает:

$$\hat{\Lambda}_{11}^{(\pi K)} = -i\eta_b \int dv P(\nu) \sum_{\beta l} \rho_{\beta l}^b \{c^2(1 - e^{-i\tilde{c}_{11}}) + s^2(1 - e^{-i\tilde{c}_{22}})\}, \quad (54)$$

$$\hat{\Lambda}_{22}^{(\pi K)} = -i\eta_b \int dv P(\nu) \sum_{\beta l} \rho_{\beta l}^b \{s^2(1 - e^{-i\tilde{c}_{11}}) + c^2(1 - e^{-i\tilde{c}_{22}})\}, \quad (55)$$

$$\hat{\Lambda}_{12}^{(\pi K)} = -i\eta_b \int dv P(\nu) \sum_{\beta l} \rho_{\beta l}^b cs \{(1 - e^{-i\tilde{c}_{11}}) - (1 - e^{-i\tilde{c}_{22}})\} = \hat{\Lambda}_{21}^{(\pi K)}, \quad (56)$$

где мы пренебрегли несущественной для данного рассмотрения недиагональностью матрицы q по состояниям частицы термостата.

Как видно из этих формул, матрица приведенных матричных элементов релаксационного супероператора блочно симметрична. Напомним, также, что c, s и, если пренебречь недиагональностью матрицы q , то и \tilde{c}_{11} и \tilde{c}_{22} – диагональные матрицы размерности r . Поэтому, фиксируя вращательные квантовые числа, будем получать релаксационные параметры, включая параметры кросс-релаксации, для индивидуальных линий в полосах. Эти параметры будут зависеть от вращательных квантовых чисел несмотря на то, что интерференция обусловлена изотропной частью потенциала взаимодействия. Если учитывать недиагональность матрицы q , то задача существенно усложнится и для получения релаксационных параметров для индивидуальных линий матрицу q следует привести к диагональному виду посредством некоторого преобразования R и экспоненты в (54)–(56) заменить на выражения вида $\text{Re}^{-R^{-1}\tilde{c}_{11}R} R^{-1}$, где $R^{-1}\tilde{c}_{22}R$ – диагональная матрица, и затем взять соответствующий матричный элемент по колебательно-вращательным переходам в полосе.

4. Столкновительная интерференция колебательных полос. Форма спектра

Раскрывая в (1) шпур и переходя к приведенным матричным элементам путем выделения суммирований по магнитным квантовым числам, для коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ получим

$$\alpha(\omega) = -\frac{4\pi\omega\eta_b}{c\hbar} \text{th} \frac{\hbar\omega\beta}{2} (2K+1)^{-1} \text{Im} \sum_{i \leq f} \sum_{i', f'} (\rho_i^s + \rho_f^s) P_{f'i'}^{(\pi K)} P_{fi}^{(\pi K)} \times \{R_{i'f':if'}^{(\pi K)} + R_{fi'f'i}^{(\pi K)}\}. \quad (57)$$

Суммирование в первой сумме ведется по состояниям, для которых $E_i \leq E_f$, приведенные матричные элементы неприводимого тензорного оператора $2K$ -польного момента молекулы предполагаются вещественными, через R обозначен оператор резольвенты в (1). Его приведенные матричные элементы определяются формулой

$$R_{f'i':fi}^{(\pi K)} = \sum_{\substack{(m_i, m_f) \\ Q}} \frac{(j_i' K m_i' Q | j_f' m_f') (j_i K m_i Q | j_f m_f)}{[(2j_f + 1)(2j_f' + 1)]^{1/2}} \times \langle\langle \alpha_{f'j' m_f'} (\alpha_i j_i m_i')^\dagger | \hat{R} | \alpha_{fj m_f} (\alpha_i j_i m_i)^\dagger \rangle\rangle. \quad (58)$$

Учитывая, что супероператор Лиувилля \hat{L}_s сферически симметричен, и в случае изотропной газовой среды релаксационный супероператор $\hat{\Lambda}$ диагонален по π , K и Q и не зависит от Q [4], приведенный матричный элемент резольвенты может быть представлен в виде

$$R_{f'i';fi}^{(\pi K)} = \left(\frac{1}{\hat{\omega} - \hat{L}_s^{(\pi K)} - \hat{\Lambda}^{(\pi K)}} \right)_{f'i';fi}, \quad (59)$$

где под операторами, входящими в правую часть равенства, понимаются матрицы, составленные из приведенных матричных элементов соответствующих операторов.

Пренебрегая в (57) вкладом антирезонансных членов, что всегда можно сделать в инфракрасной и более высокочастотных областях спектра, перепишем выражение для коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ в виде

$$\alpha(\omega) = -\frac{4\pi\omega\eta_s}{c\hbar} \text{th} \frac{\hbar\omega\beta}{2} (2K+1)^{-1} \text{Im} \sum_{\hat{m}, \hat{n}} (\rho_i^s + \rho_f^s) P_{\hat{n}}^{(\pi K)} P_{\hat{m}}^{(\pi K)} \hat{R}_{\hat{n}\hat{m}}^{(\pi K)}. \quad (60)$$

Здесь суммирование уже ведется по $2K$ -полным линиям поглощения, включенным в рассмотрение.

Возвращаясь к задаче об интерференции двух колебательных полос и предполагая матрицу q в (47), (52), (53) диагональной, что делает диагональными блоки в матрице релаксационного супероператора, а значит, и в матрице супероператора резольвенты, можно видеть, что формулу (60) для коэффициента поглощения следует несколько видоизменить:

$$\alpha(\omega) = -\frac{4\pi\omega\eta_s}{c\hbar} \text{th} \frac{\hbar\omega\beta}{2} (2K+1)^{-1} \text{Im} \sum_{\hat{m}, \hat{n}} P_{\hat{n}}^{(\pi K)+} \hat{R}_{\hat{n}\hat{m}}^{(\pi K)} ([P^{(\pi K)}, \rho^s]_{\hat{m}}), \quad (61)$$

поскольку \hat{m} и \hat{n} теперь пробегают по полосам (т.е. принимают значения $\hat{1}$ и $\hat{2}$, как это уже использовалось выше) и все имеющие отношение к делу матрицы имеют блочную структуру типа

$$\hat{P}^{(\pi K)} = \begin{pmatrix} \hat{P}_{\hat{1}}^{(\pi K)} \\ \hat{P}_{\hat{2}}^{(\pi K)} \end{pmatrix}; \quad \hat{L}_s^{(\pi K)} = \begin{pmatrix} \omega_{\hat{1}} & 0 \\ 0 & \omega_{\hat{2}} \end{pmatrix};$$

$$\hat{\Lambda}^{(\pi K)} = \begin{pmatrix} \delta_{\hat{1}} + i\gamma_{\hat{1}} & \xi + i\zeta \\ \xi + i\zeta & \delta_{\hat{2}} + i\gamma_{\hat{2}} \end{pmatrix} \dots \quad (62)$$

Матрица оператора резольвенты в (59) легко рассчитывается, однако выражение для коэффициента поглощения получается довольно громоздкими, и мы его не приводим.

Фиксируя вращательные квантовые числа, из (61) будем получать коэффициенты отдельными линиями в спектре. И хотя в данной модели эти линии столкновениями не перемешиваются, форма каждой из них отличается от дисперсионной вследствие столкновительной интерференции колебательных полос и становится дисперсионной в пределе $|\xi + i\zeta| \rightarrow 0$.

Если полосы имеют равные интенсивности и одинаково уширяются, то форма линий будет описываться формулой, подобной известной формуле Бен-Ривена [3], с небольшими отличиями, связанными с тем, что в данном случае отлична от нуля и вещественная часть параметра кросс-релаксации.

Заключение

Итак, спектральный обмен колебательных полос рождается изотропной частью потенциала взаимодействия, которая дает вклад уже в первом порядке теории возмущений. Интерферировать могут лишь полосы, имеющие общий либо начальный, либо конечный уровень. Для эффективной интерференции необходимо, чтобы центры полос были достаточно близки ($\Delta\omega \leq \sim 30 \text{ см}^{-1}$). Интерференция колебательных полос не сводится к интерференции идентичных колебательно-вращательных линий в полосах, поскольку релаксационные параметры индивидуальных линий определяются как изотропной, так и анизотропной частями потенциала взаимодействия, а параметры кросс-релаксации изотропной частью зависят, хотя и слабо, от вращательных квантовых чисел.

Спектроскопически интерференция колебательных полос (при $\Delta\omega \sim 30 \text{ см}^{-1}$) будет проявляться при довольно высоких давлениях буферного газа, при которых значения параметров кросс-релаксации станут сравнимыми с частотой разнесения центров полос. При этом можно ожидать следующую картину трансформации формы спектра давлением: вначале будет происходить некоторый подъем внутренних крыльев линий и опускание наружных ($p \sim 5\text{--}20 \text{ атм}$), затем начнут проявляться сдвиг центров линий в сторону центра тяжести спектра и, возможно, некоторая перекачка интенсивности от одной полосы к другой ($p \sim 10\text{--}50 \text{ атм}$); при дальнейшем росте давления полосы начнут сливаться в единую однородно уширенную линию.

Конечно, описанная картина является весьма приближенной и носит лишь качественный характер. Реально на нее будут накладываться многие факторы, связанные как с неучтенными эффектами (как, например, игнорирование интерференции линий внутри полос, нарушение применимости ударного приближения и т.п.), так и с фактическими значениями различных параметров и, в частности, с расположением линий в полосах. Особо отметим характерные отличия интерференции колебательных полос от интерференции линий в полосах. При интерференции линий в полосах с ростом давления линии смещаются к «центру тяжести» полосы и происходит перекачка интенсивности из периферийных частей полосы в центральную часть. Если же интерферируют колебательные полосы, то с ростом давления возникает уже сдвиг полос к их «центру тяжести», следствием чего будет замывание провала между полосами и опускание их внешних крыльев.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 98-02-16375.

ПРИЛОЖЕНИЕ

К выводу соотношения (34)

В работе [6] векторы пространства линий и дипольный момент определены формулами (используются наши обозначения):

$$|\hat{m}\rangle = \rho_i^{-1/2} |if^+\rangle = \rho_i^{-1/2} |f\rangle \langle i|; \quad (I)$$

$$|M\rangle = \sum_{\hat{m}} M_{\hat{m}} |\hat{m}\rangle, \quad (II)$$

где

$$M_{\hat{m}} = \rho_i^{1/2} P_{fi} \quad (III)$$

и, следовательно, вектор $|M\rangle$ не зависит от ρ . Поэтому справедливо равенство $\hat{G}|M\rangle = 0$, что непосредственно дает

$$\begin{aligned} \hat{G}|M\rangle &= \sum_{\hat{m}} \hat{G}|\hat{m}\rangle M_{\hat{m}} = \sum_{\hat{m}, \hat{n}, \hat{k}} |\hat{n}\rangle \langle \hat{n} | \hat{G} | \hat{k} \rangle \langle \hat{k} | \hat{m} \rangle M_{\hat{m}} = \\ &= \sum_{\hat{m}, \hat{n}} |\hat{n}\rangle \langle \hat{n} | \hat{G} | \hat{m} \rangle M_{\hat{m}} = 0, \end{aligned} \quad (IV)$$

откуда, вследствие линейной независимости векторов $|\hat{n}\rangle$, получаем

$$\sum_{\hat{m}} \langle \hat{n} | \hat{G} | \hat{m} \rangle M_{\hat{m}} = 0, \quad (V)$$

что с помощью (III) может быть записано в виде

$$\sum_{\hat{m}} \langle \hat{n} | \hat{G} | \hat{m} \rangle \rho_i^{-1/2} P_{\hat{m}} = 0. \quad (VI)$$

Произвольный матричный элемент релаксационного супероператора при определении скалярного произведения формулой $(A, B) = \text{Tr}\{\rho A^\dagger B\}$ равен

$$\langle \hat{n} | \hat{G} | \hat{m} \rangle = \rho_i^{-1/2} \rho_{i'}^{-1/2} \text{Tr}\{\rho |i'\rangle \langle i'| (\hat{G} |f\rangle \langle i|)\}. \quad (VII)$$

Используя его в предыдущем соотношении, нетрудно убедиться, что зависимость в нем от $\rho_i^{-1/2}$ фиктивна:

$$\sum_{\hat{m}} \rho_i^{-1/2} \text{Tr}\{\rho |i'\rangle \langle i'| (\hat{G} |f\rangle \langle i|)\} P_{\hat{m}} = 0. \quad (VIII)$$

Сокращая на $\rho_i^{-1/2}$, получаем

$$\sum_{\hat{m}} \text{Tr}\{\rho |i'\rangle \langle i'| (\hat{G} |f\rangle \langle i|)\} P_{\hat{m}} = 0, \quad (IX)$$

что эквивалентно обычному соотношению

$$\sum_{\hat{m}} \langle \hat{i}' f^+ | \hat{G} | \hat{i} f^+ \rangle P_{\hat{m}} = 0, \quad (X)$$

являющемуся следствием коммутативности потенциала межмолекулярного взаимодействия с любой функцией координат и, в частности, с оператором дипольного момента молекулы.

M.R. Cherkasov. The collisional interference of vibrational bands in the molecular spectra.

It is shown, that the isotropic interaction between colliding molecules can produce the collisional interference of vibrational bands. The case of two interfering bands is considered and the formulas for calculation a set of relaxation parameters have been obtained. The spectral effects of this phenomenon are discussed.

1. Baranger M. // Phys. Rev. 1958. V. 112. № 2. P. 494–504.
2. Fittak J. // Acta Phys. Polon. 1965. V. 27. P. 753–761.
3. Ben-Reuven A. // Phys. Rev. Letters. 1965. V. 14. № 10. P. 349–353.
4. Ben-Reuven A. // Phys. Rev. 1966. V. 141. № 1. P. 34–40.
5. Ben-Reuven A. // Phys. Rev. 1966. V. 145. № 1. P. 7–22.
6. Тонков М.В., Филиппов Н.Н. // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 54. В. 6. С. 999–1004.
7. Gersten J.L., Foley H.M. // Phys. Rev. 1969. V. 188. № 1. P. 24–28.
8. Lam K.S. // JQSRT. 1977. V. 17. № 2. P. 351–358.
9. Черкасов М.Р. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 40. В. 1. С. 7–13.
10. Черкасов М.Р. // Оптика и спектроскопия. 1994. Т. 7. В. 7. С. 894–902.
11. Gordon R.J., McGinnes R.P. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 5. P. 2455–2456.
12. Rozenkranz P.W. // IEEE Trans. Ant. Propag. 1975. V. 23. P. 489.
13. Smith E.W. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 12. P. 6658–6673.
14. Бурштейн А.И., Стрекалов М.Л., Темкин С.И. // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. В. 3. С. 894–906.
15. Алексеев В.А., Собельман И.И. // ЖФХ. 1968. Т. 34. В. 4. С. 579–583.
16. Петрова А.И., Черкасов М.Р. // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 48. В. 1. С. 43–48; 1980. Т. 48. В. 2. С. 256–261; 1980. Т. 48. В. 5. С. 870–877; 1982. Т. 53. В. 3. С. 429–434.
17. Green S., Boissoles J., Boulet C. // JQSRT. 1988. V. 39. № 1. P. 33–42.
18. Boissoles J., Robert D., Boulet C., Green S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 89. № 2. P. 625–635.
19. Чен Р., Такео С. // УФН. 1958. Т. 66. С. 391–474.
20. Bleaney B., Loubser J.H.N. // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63A. № 2. P. 483–489.
21. Nethercot A.H., Klein J.A., Loubser J.H.N., Townes C.H. // Nuovo Cimento. 1952. V. 9. № 2. P. 358–363.
22. Абрагам Р. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 564 с.
23. Ben-Reuven A., Lightman A. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 2489.
24. Lightman A., Ben-Reuven A. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 1. P. 351.
25. Докучаев А.Б., Тонков М.В. // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 50. В. 3. С. 738–743.
26. Черкасов М.Р. // Депонир. в ВИНТИ. 1977. Рег. № 4281–77. Деп. 21 с.
27. Fano U. // Phys. Rev. 1963. V. 131. № 1. P. 259–268.
28. Кузнецов Н.Н., Гальцев А.П. // Препринт № 9. ИФА АН СССР. 1990. С. 40.
29. Anderson P.W. // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 647–661.
30. Tsao C.J., Curnutte D. // JQSRT. 1962. V. 2. P. 41–91.
31. Murphy J.S., Boggs J.E. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 691–699.
32. Frost B.S. // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 1967. V. 9. P. 1001–1024.
33. Люк Ю. Специальные математические функции и их аппроксимации. М.: Мир, 1980. 608 с.