

**КИНЕТИЧЕСКИ ИЗОЛИРОВАННЫЕ ПОДСИСТЕМЫ
ВРАЩАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛЫ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ
ПРИ АТОМ-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ.**

С.С.Бакастов, В.К.Конюхов, В.И.Тихонов

Сообщается об экспериментальном наблюдении аномалии в поведении времени вращательной релаксации T_1 молекулы D_2O как функции плотности атомарных частиц в газовой смеси. Аномалия связывается с существованием кинетически изолированных групп вращательных уровней молекулы, которые проявляют себя при атом-молекулярных столкновениях.

Известны столкновительные правила отбора для вращательных переходов многоатомных молекул, в основе которых лежит пространственная форма взаимодействующих частиц. Симметрия в расположении атомов, образующих молекулу, проявляется в свойствах потенциала межмолекулярного взаимодействия, который должен оставаться неизменным при операциях симметрии, переводящих конфигурацию атомов к самой в себя. В молекулах типа симметричного волчка несферическая часть потенциала взаимодействия, которая определяется формой молекулы, устанавливает некоторые правила отбора и каналы релаксации при несферическом рассеянии¹. В молекулах типа асимметричного волчка симметрия пространственной формы молекулы порождает правила отбора, разделяющие совокупность вращательных уровней молекулы на подсистемы, переходы между которыми оказываются запрещенными при столкновениях молекулы с атомом^{2,3}.

В настоящей работе сообщается о результатах опытов, направленных на выявление кинетически изолированных подсистем молекулы D_2O в газовой фазе.

Согласно работам^{2,3} система вращательных уровней молекул с точечной группой симметрии C_{2v} (молекулы H_2O , D_2O) разделяется на 4 подсистемы (A^+, B_1^+) , (A^-, B_1^-) , (B_2^+, B_3^+) , (B_2^-, B_3^-) , где A, B_1, B_2, B_3 принятая классификация уровней энергии асимметричного волчка, значки $(+), (-)$ указывают тип симметрии волновых функций по отношению к отражению в плоскости, проходящей через ось Oz' подвижной системы координат⁴. Первые две подсистемы принадлежат пара-модификации молекул D_2O (четный ядерный спин), две другие орто-модификации (нечетный ядерный спин). Столкновительные переходы между модификациями запрещены по ядерному спину. В опытах исследовались подсистемы (A^+, B_1^+) , (A^-, B_1^-) пара-модификации молекулы D_2O .

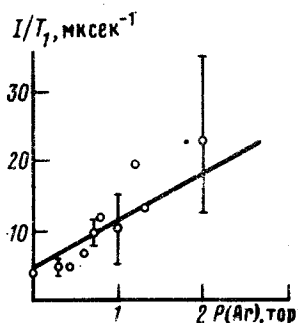


Рис.1

Кинетическая изоляция подсистем имеет место в том случае, если в газе преобладают столкновения $D_2O - Ar$, которые вызывают переходы только между уровнями каждой из подсистем, а столкновения $D_2O - D_2O$, которые вызывают переходы между уровнями без относительно их принадлежности к подсистемам, происходят достаточно редко. Правила отбора для столкновений $D_2O - D_2O$ определяется видом потенциала, например, диполь-дипольного, диполь-квадрольного. При отклонении от теплового равновесия столкновения $D_2O - Ar$ восстанавливают нарушенное равновесное распределение внутри подсистем, а столкновения $D_2O - D_2O$ устанавливают равновесие как внутри подсистем, так и между ними. При условии $\nu(D_2O - Ar) \gg \nu(D_2O - D_2O)$, где ν — частота соответствующих неупругих столкновений, на интервале времени $\ll 1/\nu(D_2O - D_2O)$ подсистемы ведут себя как термодинамически равновесные слабо взаимодействующие системы. Обнаружить подсистемы возможно, определяя время вращательной релаксации населенности для переходов внутри подсистем и между подсистемами.

Измерение коэффициента насыщенного поглощения производилось на автоматизированном субмиллиметровом спектрометре⁵ на спектральных переходах $2_{11} - 2_{20}, 2_{02} - 2_{11}, 1_{11} - 2_{02}$ с длинами волн 0,402, 0,735, 0,653 мм при постоянном давлении 0,04 тор паров D_2O и изменяющемся давлении аргона в пределах 0,3 — 4,5 тор. Газовая смесь находилась при ком-

натной температуре. В соответствии с описанием уровней $1_{11} - B_1^+$, $2_{02} - A^+$, $2_{11} - B_1^-$, $2_{20} - A^+$ первые два перехода связывают уровни разных подсистем, последний переход совершается внутри подсистемы. Из коэффициента поглощения при разном уровне мощности и ширины спектральной линии (время T_2) по стандартной процедуре ⁶ находилось время релаксации населенности T_1 . Следует отметить, что в опытах по стационарному насыщению измеряется нижняя граничная частота в спектре частот релаксации многоуровневой системы.

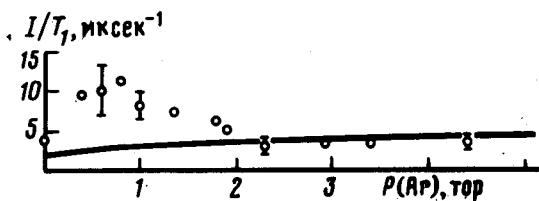


Рис.2.

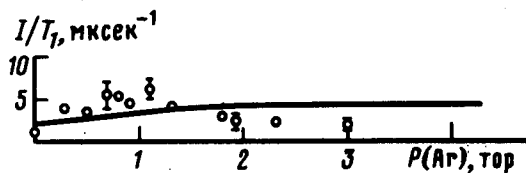


Рис.3.

Зависимость T_1 от концентрации аргона в смеси имеет обычный характер (см. рис.1) для перехода внутри подсистемы ($A^+ \rightarrow B_1^+$), оно укорачивается с увеличением давления газарелаксанта. Из-за короткого времени релаксации внутри подсистемы не удается получить насыщение на переходе $1_{11} - 2_{02}$ при давлениях аргона больше 2 тор. Для переходов между подсистемами (см.рис.2 и рис.3) время T_1 не зависит от давления атомарного газа, и при больших давлениях аргона оно остается на уровне времени релаксации в чистых парах D_2O .

Для численного моделирования условий настоящих опытов и расчета использовалась система кинетических уравнений с параметрами, которые наилучшим образом описывали неравновесное вращательное распределение пара-модификации молекул D_2O в струе аргона в интервале температур 300 – 60 К ⁷. В этой системе уравнений температурная зависимость вероятностей переходов дается формулой Поляни – Вудалла. Результаты расчетов T_1^{-1} как функции содержания аргона в смеси приводятся на рисунках 1 – 3 в виде сплошных линий. Соответствие с опытом получилось удивительно хорошим, если учесть, что параметры в системе кинетических уравнений определялись для интервала температур 60 – 120 К.

Литература

1. Борман В.Д., Бруев А.С., Максимов Л.А., Николаев Б.И. ЖЭТФ, 1977, 72, 2100.
2. Селяков В.И. ПМТФ, 1980, № 3, 10.
3. Конюхов В.К. КСФ, 1982, № 10, 20.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика, М.: Наука, 1974.
5. Булатов Е.Д., Виноградов Е.А., Ирисова Н.А., Конюхов В.К., Матросов И.В., Прохоров А.М., Сисакян И.Н., Тихонов В.И., Шишков П.О. ЖТФ, 1979, 49, 1290.
6. Пантел Р., Путхоф Г. Основы квантовой электроники, М.: Мир, 1972.
7. Tikhonov V.I. XIII-th Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, Book of abstracts, Novosibirsk, 1982, 496.