

# Оглавление

<b>1</b>	<b>Введение</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Теоретическое введение</b>	<b>5</b>
2.1	Взаимодействие электромагнитного излучения с молекулярными системами . .	5
2.2	Теория временных функций корреляции и спектральные моменты . . . . .	9
	<b>Appendices</b>	<b>11</b>
2.A	Временная теория возмущений. . . . .	11
<b>3</b>	<b>Моделирование трансляционного столкновительно-индуцированного спек-</b>	
	<b>тра смеси благородных газов</b>	<b>15</b>



# Глава 1

## Введение

Поглощение света описывается законом Бугера-Ламберта-Бера

$$I = I_0 \exp(-\alpha l). \quad (1.1)$$

По закону Бера коэффициент поглощения  $\alpha$  связан линейно с плотностью поглощающего газа  $n$

$$\alpha = \sigma n, \quad (1.2)$$

где через  $\sigma$  обозначено сечение поглощения. Зависимость предполагает, что поглощение происходит индивидуальными молекулами. В общем случае, для описания этой зависимости может быть использовано вириальное разложение

$$\alpha = \sigma n + \alpha_{\text{binary}} n^2 + \alpha_{\text{ternary}} n^3 + O(n^4), \quad (1.3)$$

в котором квадратичное слагаемое описывает столкновительно-индуцированное поглощение бинарными комплексами, кубическое слагаемое – тройными комплексами, и т.д. Стоит отметить, что сечение поглощения мономера  $\sigma$  зависит от давления (проявляется это, например, в сдвигах и уширениях линий), поэтому при каждой фиксированной частоте поглощение мономера не является линейным по плотности  $n$ , однако интегральная интенсивность линейна по плотности.

Таким образом, для моделирования суммарного профиля поглощения необходимо знать сечение поглощения  $\sigma$ , коэффициент бинарного поглощения  $\alpha_{\text{binary}}$ , и т.д., и как эти величины зависят от атмосферных характеристик, таких как температура. Данная работа посвящена расчету коэффициентов бинарного поглощения  $\alpha_{\text{binary}}$  для различных систем, имеющих практическую значимость в атмосферных приложениях.

Спектры плотных газов и газовых смесей существенно отличаются от спектров, зарегистрированных при низких плотностях. По мере увеличения плотности, наблюдается линейное увеличение интенсивностей разрешенных колебательно-вращательных и электронных полос. При промежуточных значениях плотности могут возникнуть новые полосы поглощения, которые не наблюдались при более низких плотностях, причем интенсивность этих полос (по крайней мере в первом приближении) может быть описана квадратичным или кубическим законом. За появление этих полос ответственны ван дер Ваальсовы комплексы двух или большего количества молекул. Подобные полосы поглощения найдены во многих молекулярных газах, даже молекулы которых не обладают постоянным дипольным моментом.

---

Состояния ван дер Ваальсовых комплексов классифицируют на связанные, полная колебательно-вращательная энергия меньше энергии диссоциации, и свободные.

Впервые квадратичную зависимость коэффициента поглощения от плотности наблюдал Йенсен (Janssen) в 1885 году на полосах поглощениях кислорода [1].

# Глава 2

## Теоретическое введение

### 2.1 Взаимодействие электромагнитного излучения с молекулярными системами

Рассмотрим систему из  $N$  взаимодействующих частиц (молекул) в квантовом состоянии  $|j\rangle$ . Обозначим гамильтониан системы через  $\hat{H}_0$ . Пусть система подвергается воздействию электрического поля частоты  $\omega$ , которое индуцирует переходы в другие состояния системы  $|k\rangle$  при условии, что частота поля близка к частотам Бора системы

$$\omega_{jk} = (E_j - E_k)/\hbar. \quad (2.1)$$

Будем считать, что длина волны рассматриваемого поля  $\lambda$  много больше размеров молекул в системе, поэтому в локальной окрестности молекул поле можно считать однородным в пространстве. Электрическая составляющая электромагнитной волны может быть записана в виде суммы

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \boldsymbol{\varepsilon} \cos \omega t = \frac{E_0 \boldsymbol{\varepsilon}}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \quad (2.2)$$

где  $E_0$  – амплитуда волны, а  $\boldsymbol{\varepsilon}$  – единичный вектор, направленный вдоль направления распространения волны. Энергия взаимодействия молекулярной системы с электрическим полем в дипольном приближении равна

$$W(t) = -(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}) = -\frac{E_0}{2} (\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) [e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}], \quad (2.3)$$

где через  $\boldsymbol{\mu}$  обозначен полный дипольный момент системы. Взаимодействие молекулярных систем с электромагнитным полем часто рассматривают в этом приближении, считая поле классическим объектом. Уравнение (2.3) подразумевает, что взаимодействие между полем и молекулярной системой исчезает, когда напряженность поля  $\mathbf{E}$  равна 0. Однако это не так, иначе бы не наблюдалось явления спонтанного излучения. Связь между электромагнитным полем и системой должна быть двухсторонней, наличие поля может вызывать изменения в состоянии системы, но и наличие системы может изменять состояние поля.

Взаимодействие молекулярных систем с электрическим полем традиционно рассматривается в рамках временной теории возмущений [2, 3]. Согласно приложению А, вероятность индуцированного возмущением  $W(t)$  перехода между состояниями невозмущенной системы

$|j\rangle \rightarrow |k\rangle$  в первом порядке временной теории возмущения равна

$$\mathcal{P}_{jk}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t W_{jk}(t') e^{i\omega_{jk}t'} dt' \right|^2, \quad (2.4)$$

где через  $W_{jk}(t)$  обозначен матричный элемент возмущения на состояниях невозмущенной системы, равный в данном случае

$$W_{jk} = -\frac{E_0}{2} \langle j | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle [e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}]. \quad (2.5)$$

Коэффициенты разложения первого порядка  $b_n^{(1)}(t)$  возмущенной волновой функции  $|\psi(t)\rangle$  в базисе собственных функций невозмущенного гамильтониана равны (см. соотношение (2.42))

$$b_n^{(1)}(t; \omega) = -\frac{E_0}{2\hbar} \langle j | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle \left[ \frac{e^{i(\omega_{jk}+\omega)t} - 1}{\omega_{jk} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{jk}-\omega)t} - 1}{\omega_{jk} - \omega} \right]. \quad (2.6)$$

Квадрат модуля коэффициента  $b_n^{(1)}$  определяет вероятность перехода в  $n$ -ое стационарное состояние невозмущенного гамильтониана. Возводя в квадрат выражение (2.6), после алгебраических преобразований приходим к

$$|b_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{E_0^2}{\hbar^2} \left[ \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}(\omega_{jk} + \omega)t\right)}{(\omega_{jk} + \omega)^2} + \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}(\omega_{jk} - \omega)t\right)}{(\omega_{jk} - \omega)^2} + \frac{8 \cos(\omega t) \sin\left(\frac{1}{2}(\omega_{jk} + \omega)t\right) \sin\left(\frac{1}{2}(\omega_{jk} - \omega)t\right)}{(\omega_{jk} + \omega)(\omega_{jk} - \omega)} \right]. \quad (2.7)$$

В данном контексте нас интересуют не вероятности переходов, а скорости переходов  $\Gamma_{jk}$  (иными словами, вероятности  $P_{jk}$ , отнесенные к единице времени) при больших значениях  $t$

$$\Gamma_{jk} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{P_{jk}}{t}. \quad (2.8)$$

При предельном переходе в (2.7) первые два слагаемые преобразуются к дельта-функционалам, в то время как последнее слагаемое оказывается нулевым [4]. Итак, выражение для скорости переходов оказывается следующим [5]

$$\Gamma_{jk} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar^2} |\langle j | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \left[ \delta(\omega_{jk} - \omega) + \delta(\omega_{jk} + \omega) \right]. \quad (2.9)$$

Выражение (2.9) определяет скорость переходов между конкретными состояниями невозмущенной системы  $|j\rangle$  и  $|k\rangle$ . Скорость поглощения энергии в ходе переходов между этими состояниями равна  $\hbar\omega_{jk}\Gamma_{jk}$ , т.к. в ходе одно акта поглощения, система поглощает энергию, равную  $\hbar\omega_{jk}$ . Скорость поглощения энергии в ходе переходов с заданного уровня  $|j\rangle$  может быть получена при суммировании по всем состояниям  $|k\rangle$ , которые доступны системе для перехода. Наконец, суммарная скорость поглощения излучения системой  $-\dot{E}_{\text{rad}}$  получается в результате суммирования по всем возможным начальным состояниям  $|j\rangle$  с соответствующими заселенностями  $\rho_j$

$$-\dot{E}_{\text{rad}} = \sum_j \sum_k \rho_j \hbar\omega_{jk} \Gamma_{jk} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_{j,k} \omega_{jk} \rho_j |\langle j | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \left[ \delta(\omega_{jk} - \omega) + \delta(\omega_{jk} + \omega) \right]. \quad (2.10)$$

Для получения более симметричной формы уравнения (2.10) осуществим алгебраические преобразования. Рассмотрим отдельно вторую сумму, получающуюся при раскрытии скобок в уравнении (2.10). Поменяем местами индексы  $j \leftrightarrow k$ , что обосновывается тем, что оба индекса пробегает по всем квантовым состояниям системы,

$$\frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_{j,k} \omega_{jk} \rho_j |\langle j | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \delta(\omega_{jk} + \omega) = -\frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_{j,k} \omega_{jk} \rho_j |\langle j | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \delta(\omega_{jk} - \omega). \quad (2.11)$$

Подстановка (2.11) в (2.10) приводит к выражению, в котором индексы  $j$  и  $k$  входят симметричным образом

$$-\dot{E}_{\text{rad}} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_{j,k} \omega_{jk} (\rho_j - \rho_k) |\langle j | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \delta(\omega_{jk} - \omega). \quad (2.12)$$

Предположим, что возмущение достаточно слабо и действует на протяжении малого промежутка времени, таким образом, что в любой момент система находится в состоянии теплового равновесия при температуре  $T$ . Используя это предположение, выразим заселенность  $k$ -ого состояния через заселенность  $j$ -го состояния (понятно, что можно воспользоваться и обратной связью, т.к. мы специально привели формулу к симметричному виду относительно замены индексов)

$$\rho_k = \rho_j \exp(-\beta \hbar \omega_{jk}), \quad (2.13)$$

где  $\beta = k_b T$  и  $k_b$  – постоянная Больцмана. Кроме того, вследствие того, что внутри суммы находятся дельта-функционалы, центрированные на  $\omega_{jk}$ , функции от  $\omega$ , вычисленные при частоте  $\omega_{jk}$ , могут быть вынесены из под знака суммы: **[Может быть вынести небольшой список свойств дельта-функционала в виде аппендикса? И кроме того пояснить там свойства ядра Фейера]**.

$$-\dot{E}_{\text{rad}} = \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \sum_{j,k} \omega_{jk} \rho_j (1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{jk})) |\langle j | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \delta(\omega_{jk} - \omega) = \quad (2.14)$$

$$= \frac{\pi E_0^2}{2\hbar} \omega (1 - \exp(-\beta \hbar \omega)) \sum_{j,k} \rho_j |\langle j | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \delta(\omega_{jk} - \omega). \quad (2.15)$$

Суммарный поток энергии  $I$ , переносимой электромагнитной волной через среду с показателем преломления  $n$ , равен усредненному по времени модулю вектора Пойнтинга  $\langle S \rangle$  и равен [6]

$$I = \langle S \rangle = \frac{c}{8\pi} n E_0^2, \quad (2.16)$$

где  $c$  – скорость света в вакууме. Показатель поглощения среды  $\alpha(\omega)$  определяют как отношение энергии, поглощаемой средой в единицу времени при частоте  $\omega$ , к энергии, переносимой электромагнитной волной в единицу времени [5]

$$\alpha(\omega) = \frac{-\dot{E}_{\text{rad}}}{I} = \frac{4\pi^2}{\hbar c n} \omega (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \sum_{j,k} \rho_j |\langle j | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \delta(\omega_{jk} - \omega). \quad (2.17)$$

На основании выражения (2.17) определяют *спектральную функцию*  $J(\omega)$  [7]

$$J(\omega) = \frac{3\hbar c n \alpha(\omega)}{4\pi^2 \omega (1 - e^{-\beta \hbar \omega})} = 3 \sum_{j,k} \rho_j |\langle j | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle|^2 \delta(\omega_{jk} - \omega). \quad (2.18)$$

Отметим, что обычно спектральную функцию определяют таким образом, чтобы ее интеграл по частотному диапазону был равен единице. Здесь принято несколько иное определение, эта функция не нормирована.

Альтернативную форму выражения (2.18) получают осуществляя смену Шредингеровского представления квантовой механики на представление Гейзенберга. Состояния в представлении Гейзенберга не зависят от времени – временная эволюция заложена в операторах. Эволюция оператора  $\hat{A}(t)$  описывается оператором эволюции  $U(t)$

$$\hat{A}(t) = U^\dagger(t) \hat{A}(0) U(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H t} \hat{A}(0) e^{-\frac{i}{\hbar} H t}. \quad (2.19)$$

Удобно перейти в выражении (2.18) к представлению Гейзенберга, представив дельта-функционал как Фурье-образ мнимой экспоненты

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt, \quad (2.20)$$

получаем

$$J(\omega) = \frac{3}{2\pi} \sum_{j,k} \rho_j \langle j | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle \langle k | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | j \rangle \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ \left( \frac{E_j - E_k}{\hbar} - \omega \right) t \right] dt. \quad (2.21)$$

Т.к. состояния  $|k\rangle$  и  $|j\rangle$  являются собственными состояниями гамильтониана  $\hat{H}_0$ , то

$$\exp \left( -\frac{i}{\hbar} E_j t \right) |j\rangle = \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) |j\rangle, \quad \exp \left( \frac{i}{\hbar} E_k t \right) \langle k| = \exp \left( \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) \langle k|. \quad (2.22)$$

Произведение матричного элемента и экспоненты с Боровской частотой, получаемое при внесении матричного элемента под интеграл в (2.21), легко переводится в представление Гейзенберга

$$\exp \left( \frac{i}{\hbar} (E_k - E_j) t \right) \langle k | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | j \rangle = \langle k | \exp \left( \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right) | j \rangle = \langle k | \boldsymbol{\mu}(t) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | j \rangle. \quad (2.23)$$

Подставляя (2.23) в (2.21), приходим к

$$J(\omega) = \frac{3}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{j,k} \rho_j \langle j | \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | k \rangle \langle k | \boldsymbol{\mu}(t) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | j \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (2.24)$$

Заметим, что суммирование по состояниям  $|k\rangle$  может быть устранено, так как его можно выделить как соотношение замкнутости (2.44).

$$J(\omega) = \frac{3}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_j \rho_j \langle j | \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | j \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (2.25)$$



Сумма в подынтегральном выражении является квантово-механическим средним по ансамблю значений оператора, которое в дальнейшем будем обозначать через  $\langle \dots \rangle$ . Считая среду изотропной, проинтегрируем по всем возможным ориентациям  $\epsilon$ :

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (2.26)$$

Итак, спектральная функция является Фурье-образом автокорреляционной функции оператора дипольного момента поглощающих молекул [7].

Следует подчеркнуть, что никаких приближений, касающихся характера движения диполей в этом рассмотрении сделано не было. Движение системы полностью обусловлено уравнениями движения, определяемыми гамильтонианом системы  $\hat{H}_0$ .

## 2.2 Теория временных функций корреляции и спектральные моменты

Теория корреляционных функций получила широкое развитие для описания неравновесных систем [8], однако ее применение к равновесным системам также является очень продуктивным. В системах, находящихся в термодинамическом равновесии, макроскопические параметры не претерпевают эволюции во времени, таким образом для них не имеет смысла вводить какой-то точки отсчета времени. Однако, часто рассматривают условные вероятности, такие как  $P(B, t_2 | A, t_1) dB$  – вероятность того, что динамическая переменная  $B$  примет значение в диапазоне  $(B, \dots, B + dB)$  в момент времени  $t_2$  при условии, что другая динамическая переменная имела значение  $A$  в момент времени  $t_1$  [9]. Также можно рассмотреть совместную вероятность  $P(B, t_2; A, t_1) dB dA$  – вероятность того, что переменная  $A$  примет значение в диапазоне  $(A, \dots, A + dA)$  в момент времени  $t_1$  и переменная  $B$  примет значение в диапазоне  $(B, \dots, B + dB)$  в момент времени  $t_2$ . Эти две вероятности связаны соотношением (формулой полной вероятности)

$$P(B, t_2; A, t_1) = P(B, t_2 | A, t_1) P(A, t_1), \quad (2.27)$$

где  $P(A, t_1) dA$  – вероятность того, что переменная  $A$  примет значение в диапазоне  $(A, \dots, A + dA)$  в момент времени  $t_1$ . В стационарных системах последняя вероятность, очевидно, не зависит от времени  $P(A, t_1) = P(A)$ ; условная и совместная вероятности зависят только от разности времени

$$P(B, t_2; A, t_1) = P(B, t_2 - t_1; A, 0); \quad P(B, t_2 | A, t_1) = P(B, t_2 - t_1 | A, 0), \quad (2.28)$$

где  $t = 0$  было положено произвольным образом.

Временную корреляционную функцию двух динамических переменных  $A$  и  $B$  определяют, как интеграл следующего вида

$$C_{AB}(t_1, t_2) = \langle A(t_1) B(t_2) \rangle = \iint dA dB A B P(B, t_2; A, t_1). \quad (2.29)$$

В стационарных системах функция корреляции суть функция разности времен

$$\langle A(t_1) B(t_2) \rangle = \langle A(0) B(t) \rangle = \langle A(-t) B(0) \rangle, \quad t = t_2 - t_1. \quad (2.30)$$

С точки зрения классической механики динамические переменные  $A, B$  являются функциями координат  $\mathbf{r}(t)$  и импульсов  $\mathbf{p}(t)$  всех частиц системы

$$A(t) = A(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)), \quad B(t) = B(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)). \quad (2.31)$$

Фазовая траектория  $\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)$  однозначно определена начальными условиями  $\mathbf{r}(0), \mathbf{p}(0)$ . Таким образом, совместная вероятность в (2.29) определяется функцией распределения  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  начальных условий для фазовых траекторий

$$C_{AB}(t_1, t_2) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) A(t_1; \mathbf{r}, \mathbf{p}, t=0) B(t_2; \mathbf{r}, \mathbf{p}, t=0); \quad (2.32)$$

обозначение  $A(t_1; \mathbf{r}, \mathbf{p}, t=0)$  означает, что динамическая переменная  $A$  в момент времени  $t_1$  вычисляется как функция координат и импульсов  $A(\mathbf{r}(t_1), \mathbf{p}(t_1))$ , вычисленных в момент времени  $t_1$ .

При  $t \rightarrow 0$  корреляционная функция  $C_{AB}(t)$  становится средним значением произведения динамических переменных  $A$  и  $B$

$$C_{AB}(0) = \langle AB \rangle. \quad (2.33)$$

В другом пределе  $t \rightarrow \infty$  можно предположить, что корреляция между переменными исчезает, то есть

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \langle B \rangle. \quad (2.34)$$

Как уже отмечалось, корреляционные функции в равновесных системах зависят только от разности времени  $t_1 - t_2$ . Следовательно,

$$0 = \frac{d}{ds} \langle A(t+s)B(s) \rangle = \langle \dot{A}(t+s)B(s) \rangle + \langle A(t+s)\dot{B}(s) \rangle = \langle \dot{A}(t)B(0) \rangle + \langle A(t)\dot{B}(0) \rangle. \quad (2.35)$$

Получаем следующее соотношение

$$\langle \dot{A}(t)B(0) \rangle = -\langle A(t)\dot{B}(0) \rangle, \quad (2.36)$$

которое для автокорреляционных функций переходит в

$$\langle A\dot{A} \rangle = 0. \quad (2.37)$$

# Appendix

## 2.A Временная теория возмущений.

Представленное ниже изложение основано на [2]. Рассмотрим физическую систему, описываемую гамильтонианом  $\hat{H}_0$ ; пусть  $E_n$  и  $|\varphi_n\rangle$  – собственные значения и собственные векторы гамильтониана  $\hat{H}_0$ :

$$\hat{H}_0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle. \quad (2.38)$$

Для простоты будем считать, что спектр гамильтониана  $\hat{H}_0$  является дискретным и невырожденным. Дополнительно будем считать, что  $\hat{H}_0$  не зависит явно от времени, и его собственные состояния являются стационарными.

В течении конечного интервала времени от  $t = 0$  до  $t = T$  к физической системе прикладывается возмущение, зависящее явно от времени, и гамильтониан принимает вид

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}(t), \quad (2.39)$$

где  $\lambda$  – малый вещественный безразмерный параметр, а  $\hat{W}(t)$  – наблюдаемая, равная нулю при  $t < 0$ .

Предполагаем, что в начальный момент времени система находится в стационарном состоянии  $|\varphi_i\rangle$ , являющемся собственным состоянием оператора  $\hat{H}_0$  с собственным значением  $E_i$ . В момент времени  $t = 0$  приложения возмущения система начинает испытывать эволюцию, т.к. состояние  $|\varphi_i\rangle$  в общем случае уже не будет собственным состоянием возмущенного гамильтониана. Нашей целью является вычисление вероятности  $\mathcal{P}_{if}(t)$  найти систему в момент времени  $t$  в другом собственном состоянии  $|\varphi_f\rangle$  гамильтониана  $\hat{H}_0$ .

Между моментами времени 0 и  $t$  система эволюционирует в соответствии с временным уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = [\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}(t)] |\psi(t)\rangle, \quad |\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle. \quad (2.40)$$

Искомая вероятность может быть записана в форме:

$$\mathcal{P}_{if}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2. \quad (2.41)$$

Пусть  $c_n(t)$  – компоненты кет-вектора  $|\psi(t)\rangle$  в базисе  $\{|\varphi_n\rangle\}$ :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n(t)\rangle, \quad c_n(t) = \langle \varphi_n | \psi(t) \rangle, \quad (2.42)$$

и  $W_{nk}(t)$  – матричные элементы наблюдаемой  $\hat{W}(t)$  в том же базисе

$$W_{nk}(t) \equiv \langle \varphi_n | \hat{W}(t) | \varphi_k \rangle. \quad (2.43)$$

Введем соотношение замкнутости по базису функций  $\{|\varphi_n\rangle\}$

$$\sum_k |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k| = 1 \quad (2.44)$$

и используем его, чтобы спроектировать обе части временного уравнения Шредингера (2.40) на вектор состояния  $|\varphi_n\rangle$ , после чего получим:

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = E_n c_n(t) + \sum_k \lambda W_{nk}(t) c_k(t). \quad (2.45)$$

Уравнения (2.45), записанные для разных  $n$ , образуют систему связанных дифференциальных уравнений, позволяющую определить компоненты  $c_n(t)$  вектора  $|\psi(t)\rangle$ .

Если возмущение  $\lambda \hat{W}(t)$  равно нулю, то уравнения (2.45) не связаны друг с другом, и их решение имеет форму

$$c_n(t) = b_n e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (2.46)$$

где  $b_n$  – постоянные, зависящие от начальных условий. Это решение традиционно называют адиабатическим решением.

Если теперь рассмотреть систему с малым возмущением  $\lambda \hat{W}(t) \neq 0$ , то можно ожидать, что решение  $c_n(t)$  уравнений (2.45) будет близким к решению (2.46). Таким образом, если выполнить замену функций

$$c_n(t) = b_n(t) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (2.47)$$

то в случае малого возмущения мы ожидаем, что  $b_n(t)$  будут медленно меняющимися функциями времени. Подставим (2.47) в уравнение (2.45) и получим

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk} t} W_{nk}(t) b_k(t), \quad (2.48)$$

где через  $\omega_{nk}$  обозначены частоты Бора

$$\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}. \quad (2.49)$$

Система уравнений (2.48) абсолютно эквивалентна уравнению Шредингера (2.40). Применим теорию возмущений для решения системы (2.48). Будем искать решение в форме ряда по степеням  $\lambda$

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + O(\lambda^3). \quad (2.50)$$

Подставив разложение (2.50) в (2.48) и приравняв коэффициенты при  $\lambda^r$ , находим

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(0)}(t) &= 0, & r &= 0, \\ i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(r)}(t) &= \sum_k e^{i\omega_{nk} t} W_{nk}(t) b_k^{(r-1)}(t), & r &\neq 0. \end{aligned} \quad (2.51)$$

При  $t < 0$ , в соответствии с предположением, система находится в состоянии  $|\varphi_i\rangle$ , следовательно, среди коэффициентов  $b_n(t)$  отличен от нуля только  $b_i(t)$ . В момент  $t = 0$  возмущение  $\lambda\hat{W}(t)$  испытывает разрыв, переходя от нулевого значения к значению  $\lambda\hat{W}(0)$ ; однако решение уравнения Шредингера остается непрерывным при  $t = 0$ . Следовательно,

$$b_n(t = 0) = \delta_{ni}, \quad (2.52)$$

и это равенство должно оставаться справедливым при любых значениях  $\lambda$ . Коэффициенты разложения (2.50) должны удовлетворять условиям:

$$\begin{aligned} b_n^{(0)}(t = 0) &= \delta_{ni}, \\ b_n^{(r)}(t = 0) &= 0, \quad r \geq 1. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Таким образом, решение нулевого порядка получается при  $t > 0$ :

$$b_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}. \quad (2.54)$$

Этот результат позволяет переписать уравнение (2.51) для  $r = 1$

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(1)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} W_{nk}(t) \delta_{ki} = W_{ni}(t) e^{i\omega_{ni}t}. \quad (2.55)$$

С учетом начального условия (2.53) находим коэффициенты разложения первого порядка

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t W_{ni}(t') e^{i\omega_{ni}t'} dt'. \quad (2.56)$$

Согласно выражению (2.41) вероятность перехода  $\mathcal{P}_{if}(t)$  равна

$$\mathcal{P}_{if}(t) = |c_f(t)|^2 = |b_f(t)|^2. \quad (2.57)$$

Допустим теперь, что состояния  $|\varphi_i\rangle$  и  $|\varphi_f\rangle$  являются различными, то есть, будем интересоваться переходами, индуцированными возмущениями  $\lambda\hat{W}(t)$ , между двумя различными стационарными состояниями гамильтониана  $\hat{H}_0$ . Тогда  $b_f^{(0)}(t) = 0$  и получим окончательно выражение для вероятности перехода (выполнена подстановка  $\lambda = 1$ )

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \lambda^2 \left| b_f^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2. \quad (2.58)$$

Выражение (2.58) показывает, что вероятность  $\mathcal{P}_{if}(t)$  пропорциональна квадрату модуля преобразования Фурье матричного элемента возмущения  $W_{fi}(t)$ , взятого на частоте Бора, соответствующей рассматриваемому переходу. Т.к. возмущение действует в течение конечного интервала времени до  $t = T$ , то при  $t \geq T$  коэффициент  $b_m^{(1)}(t)$  становится постоянным:

$$b_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^T W_{if}(t') e^{i\omega_{if}t'} dt' = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} W_{if}(t') e^{i\omega_{if}t'} dt'. \quad (2.59)$$

Используя Фурье преобразование матричного элемента  $W_{if}(t)$

$$W_{if}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} W_{if}(t) e^{i\omega t} dt, \quad (2.60)$$

приходим к следующему выражениям для коэффициента

$$b_m^{(1)}(t) = \frac{2\pi}{i\hbar} W_{if}(\omega_{if}) \quad (2.61)$$

и вероятности перехода

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |W_{if}(\omega_{if})|^2, \quad t \geq T. \quad (2.62)$$

В данном параграфе мы предполагали, что переход происходит между состояниями дискретного спектра невозмущенного оператора  $\hat{H}_0$ . Более того, мы предполагали, что невозмущенный оператор  $\hat{H}_0$  обладает исключительно дискретным спектром. Если оператор  $\hat{H}_0$  обладает и непрерывным спектром, то полный набор собственных функций состоит из

$$\hat{H}_0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle, \quad \hat{H}_0 |\varphi, \alpha\rangle = E(\alpha) |\varphi, \alpha\rangle, \quad (2.63)$$

где  $\alpha$  – непрерывный индекс, нумерующий состояния непрерывного спектра  $|\varphi, \alpha\rangle$ . Решение возмущенной задачи  $|\psi(t)\rangle$  разложимо по полному набору собственных функций – как дискретного, так и непрерывного спектра:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n(t)\rangle + \int c_\alpha(t) |\varphi(t), \alpha\rangle d\alpha. \quad (2.64)$$

Изложенное выше рассмотрение может быть дополнено для учета непрерывной составляющей спектра невозмущенного оператора  $\hat{H}_0$  [3].

## Глава 3

# Моделирование трансляционного столкновительно-индуцированного спектра смеси благородных газов

Наиболее простым видом столкновительно-индуцированных спектров являются трансляционные спектры, порождаемые смесью двух благородных газов при низком давлении, где доминируют бинарные столкновения. При более высоких давлениях будут случаться столкновения с участием трех и более атомов, которые будут видоизменять форму спектра поглощения. На рис. 3 приведены примеры экспериментальных столкновительно-индуцированных спектров поглощения в дальней ИК области систем He—Ar, Ne—Ar и Ar—Kr [10]. Было экспериментально подтверждено, что интенсивность поглощения линейно зависит от произведения плотностей газов  $\rho_1\rho_2$ , что говорит о том, что спектр порождается парами разных атомов. Отклонение от линейной зависимости будет говорить о том, что при данных концентрациях существенный вклад вносят многочастичные столкновения. Спектры, изображенные на рис 3, сняты при разных концентрациях от 60 амага (He—Ar) до 200 амага (Ar—Kr).

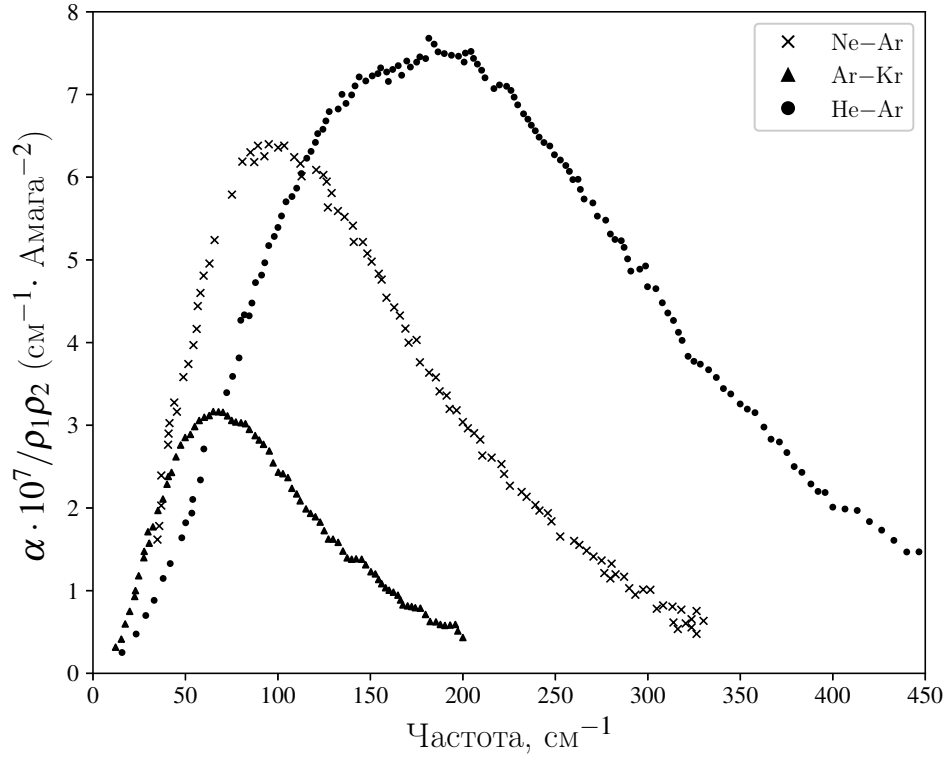


Рис. 3.1: Экспериментальные спектры бинарного поглощения систем гелий—аргон, неон—аргон и аргон—криптон при комнатной температуре [10]

В работе [11] авторы разрабатывают формализм расчета столкновительно-индуцированного спектра в приближении бинарных столкновений. Авторы рассматривают систему, состоящую из молекулы  $H_2$ , возмущенной атомами  $Ar$ . Вращательное движение молекулы  $H_2$  исключено из рассмотрения – обе сталкивающиеся молекулы рассматриваются как безструктурные сферически-симметричные частицы.

Спектральная функция, определяющая профиль спектра поглощения, связана с функцией автокорреляции суммарного дипольного момента системы преобразованием Фурье

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \boldsymbol{\mu}(0) \boldsymbol{\mu}(t) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (3.1)$$

В приближении бинарных столкновений корреляционная функция суммарного дипольного момента становится

$$\langle \boldsymbol{\mu}(0) \boldsymbol{\mu}(t) \rangle = N \langle \boldsymbol{\mu}_1(0) \boldsymbol{\mu}_1(t) \rangle, \quad (3.2)$$

где через  $\boldsymbol{\mu}_1(t)$  обозначен дипольный момент индуцированный квадрупольным полем молекулы  $H_2$  на атоме  $Ar$ , а  $N$  – количество рассматриваемых пар. Приведенную массу системы обозначают через  $\mu$ ; вектор, соединяющий центр масс молекулы  $H_2$  атомом  $Ar$  – через  $\mathbf{R}$ ; потенциал взаимодействия – через  $V(R)$  [как уже говорилось, вращательное движение молекулы водорода не рассматривается, поэтому потенциал зависит только от расстояния между центрами масс  $R$ ]. Затем как-то получают следующее выражение для корреляционной функ-



---

ции

$$C(t) = \frac{N}{V} \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \iint \boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{R}) \cdot \boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{R}(t)) \exp \left( -\frac{\mu \dot{\mathbf{R}}^2}{2kT} + \frac{V(R)}{kT} \right) d\mathbf{R} d\dot{\mathbf{R}}, \quad (3.3)$$

где  $\mathbf{R}(t)$  – значение  $\mathbf{R}$ , вычисленное в момент времени  $t$ , вычисляется путем расчета классической траектории, начальными условиями для которой взяты  $\mathbf{R}$  и  $\dot{\mathbf{R}}$ .

---

# Литература

- [1] J. Janssen. *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 101(649), 1885.
- [2] Лалоев Ф. Коэн-Таннуджи К., Диу Б. *Квантовая механика*. Издательство Уральского университета, 2000.
- [3] D.A. Bromley W. Greiner. *Quantum mechanics. An introduction*. Research Reports Esprit. Springer, 4th edition, 2000.
- [4] G. Baym. *Lectures on quantum mechanics*. Westview Press, 1974.
- [5] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper & Row, 1976.
- [6] Лифшиц Е.М. Ландау Л.Д. *Теоретическая физика. Том 2. Теория поля*. ФМЛ, 2003.
- [7] R. G. Gordon. Correlation functions for molecular motion. 3:1–42, 1968.
- [8] Robert Zwanzig. Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics. *Annual Review of Physical Chemistry*, 16(1):67–102, 1965.
- [9] Abraham Nitzan. *Chemical dynamics in condensed phases: relaxation, transfer and reactions in condensed molecular systems*. Oxford graduate texts. Oxford University Press, illustrated edition edition, 2006.
- [10] Lothar Frommhold. *Collision-induced absorption in gases*. Cambridge University Press, 2006.
- [11] J Van Kranendonk and DM Gass. Theory of the line shape in quadrupole-induced infrared spectra. *Canadian Journal of Physics*, 51(23):2428–2440, 1973.