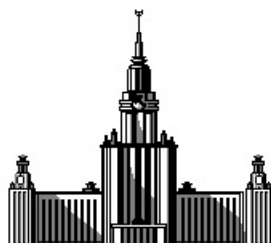


Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

Кафедра физической химии
Лаборатория строения и квантовой механики молекул



Финенко Артем Андреевич

Моделирование спектров
столкновительно-индуцированного поглощения в
дальней инфракрасной области методом классических
траекторий

Дипломная работа

Научные руководители:
к.ф.-м.н., с.н.с. Петров С.В.
м.н.с. Локштанов С.Е.

Москва
2019

1	Введение	2
2	Теоретическое введение	3
2.1	Взаимодействие электромагнитного излучения с молекулярными системами	3
2.2	Теория временных функций корреляции и спектральных моментов	7
	Приложение	10
2.A	Временная теория возмущений.	10
3	Моделирование трансляционного столкновительно-индуцированного спектра смеси благородных газов	14
3.1	Системы координат для описания движения двух атомов	17
3.2	Усреднение функций по фазовому пространству в разных системах координат	20
3.3	Распределения координат и импульсов в фазовом пространстве в разных системах координат в условиях канонического ансамбля	21
3.4	Спектральная функция при рассмотрении динамики столкновения в плоскости	25
3.5	Трансляционные спектры газовой смеси He–Ar	30
3.6	Вычислительные аспекты расчета столкновительно– индуцированного спектра методом классических траекторий	31
4	Моделирование рототрансляционного столкновительно-индуцированного спектра систем с вращательными степенями свободы	38
4.1	Теоретические подходы к моделированию столкновительно-индуцированных спектров	38
4.2	Колебательно-вращательный гамильтониан в молекулярной системе координат	39
4.3	Уравнения относительного вращения молекулярной системы отсчета . . .	46
4.4	Полные системы динамических уравнений и обращение классических траекторий	48
4.4.1	Полная система динамических уравнений с углами Эйлера и сопряженными импульсами	50
4.4.2	Полная система динамических уравнений с компонентами углового момента	51
4.4.3	Полная система динамических уравнений со сферическими углами углового момента	53
4.5	Начальные условия для траекторного расчета	56
4.6	Проблемы, связанные с использованием подвижной системы отсчета . . .	58
4.7	Квантово-химические данные	61
4.8	Результаты траекторных расчетов	61
	Приложение	67
4.A	Вектор углового момента в подвижной системе отсчета	67
5	Выводы	68

Введение

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 ω , 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 λ 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

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

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

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

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 [1, 2]. 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

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

Коэффициенты разложения первого порядка $b_n^{(1)}(t)$ возмущенной волновой функции $|\psi(t)\rangle$ в базисе собственных функций невозмущенного гамильтониана равны (см. соотношение (2.55))

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

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 Γ_{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 [3]. Итак, выражение для скорости переходов оказывается следующим [4]

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

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 одного 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 ρ_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 пробегают 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 ω_{jk} , функции от ω , вычисленные при частоте ω_{jk} , могут быть вынесены из под знака суммы:

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

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

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 [5]

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

где c – скорость света в вакууме. Показатель поглощения среды $\alpha(\omega)$ определяют как отношение энергии, поглощаемой средой в единицу времени при частоте ω , к энергии, переносимой электромагнитной волной в единицу времени [4]

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

На основании выражения (2.17) определяют *спектральную функцию* $J(\omega)$ [6]

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

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. Кроме того, спектральная функция может быть определена и для отрицательных частот, в этом случае она относится к испусканию излучения.

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 (2.57).

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

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 $\boldsymbol{\varepsilon}$:

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

Итак, спектральная функция является Фурье-образом автокорреляционной функции оператора дипольного момента поглощающих молекул [6]. При работе в единицах СИ в выражении (2.27) следует добавить переводной множитель

$$J(\omega) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (2.27)$$

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 .

Будем использовать следующее выражение для нормированного коэффициента поглощения через спектральную функцию

$$\alpha(\nu) = \frac{(2\pi)^3 N_L^2}{3\hbar c} \nu \left[1 - \exp \left(-\frac{h\nu}{kT} \right) \right] V J(\nu), \quad (2.28)$$

где через N_L обозначена постоянная Лошмидта, для частоты в обратных сантиметрах применяем обозначение ν .

2.2 Теория временных функций корреляции и спектральных моментов

Теория корреляционных функций получила широкое развитие для описания неравновесных систем [7], 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 [8]. Также можно рассмотреть совместную вероятность $P(B, t_2; A, t_1)dBdA$ – 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)

$$P(B, t_2; A, t_1) = P(B, t_2|A, t_1)P(A, t_1), \quad (2.29)$$

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

$$P(B, t_2; A, t_1) = P(B, t_2 - t_1; A, 0); \quad P(B, t_2|A, t_1) = P(B, t_2 - t_1|A, 0), \quad (2.30)$$

где $t = 0$ было положено произвольным образом.

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

$$C_{AB}(t_1, t_2) = \langle A(t_1)B(t_2) \rangle = \iint dAdB ABP(B, t_2; A, t_1). \quad (2.31)$$

В стационарных системах функция корреляции суть функция разности времен

$$\langle A(t_1)B(t_2) \rangle = \langle A(0)B(t) \rangle = \langle A(-t)B(0) \rangle, \quad t = t_2 - t_1. \quad (2.32)$$

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

$$A(t) = A(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)), \quad B(t) = B(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)). \quad (2.33)$$

Фазовая траектория $\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)$ однозначно определена начальными условиями $\mathbf{r}(0), \mathbf{p}(0)$. Таким образом, совместная вероятность в (2.31) определяется функцией распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ начальных условий для фазовых траекторий

$$C_{AB}(t_1, t_2) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) A(t_1; \mathbf{r}, \mathbf{p}, t=0) B(t_2; \mathbf{r}, \mathbf{p}, t=0); \quad (2.34)$$

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

$$C_{AB}(0) = \langle AB \rangle. \quad (2.35)$$

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

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \langle B \rangle. \quad (2.36)$$

Часто, объем системы, появляющийся в формуле (2.28), рассматривают как часть спектральной функции $J(\omega)$ или рассматривают их произведение совместно. Поэтому в соответствии с обозначениями, используемыми в [9], определим автокорреляционную функцию дипольного момента $C(t)$ как

$$C(t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{V}{2\pi} \langle \boldsymbol{\mu}(0) \cdot \boldsymbol{\mu}(t) \rangle. \quad (2.37)$$

Спектральная функция (2.27) принимает действительные значения, следовательно

$$VJ^+(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C(t)^+ e^{i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} C(-t)^+ e^{-i\omega t} dt = VJ(\omega), \quad (2.38)$$

где была сделана замена переменной $t \rightarrow -t$, а индекс $+$ обозначает комплексное сопряжение. Сравнивая (2.38) с (2.27), получаем

$$C(t) = C(-t)^+. \quad (2.39)$$

Если мы разложим корреляционную функцию на действительную и мнимую часть, то получим следующие соотношения

$$\operatorname{Re} C(t) = \operatorname{Re} C(-t), \quad \operatorname{Im} C(t) = -\operatorname{Im} C(t). \quad (2.40)$$

То есть, действительная часть корреляционной функции является четной функцией времени, а мнимая часть – нечетной. Так как классические корреляционные функции являются действительными функциями, то они должны быть четными функциями времени. Квантово-механические же корреляционные функции, как правило, являются комплексными функциями, мнимая часть является исключительно квантово-механическим вкладом, отсутствующим при классическом рассмотрении.

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

$$0 = \frac{d}{ds} \langle A(t+s)B(s) \rangle = \langle \dot{A}(t+s)B(s) \rangle + \langle A(t+s)\dot{B}(s) \rangle = \langle \dot{A}(t)B(0) \rangle + \langle A(t)\dot{B}(0) \rangle. \quad (2.41)$$

Получаем следующее соотношение

$$\langle \dot{A}(t)B(0) \rangle = -\langle A(t)\dot{B}(0) \rangle, \quad (2.42)$$

которое для автокорреляционных функций переходит в

$$\langle A\dot{A} \rangle = 0. \quad (2.43)$$

Разложим автокорреляционную функцию в ряд по степеням времени t

$$\langle A(0)A(t) \rangle = \left\langle A(0) \left[A(0) + t\dot{A}(0) + \frac{t^2}{2!}\ddot{A}(0) + \dots \right] \right\rangle = \langle A(0)A(0) \rangle + t\langle A(0)\dot{A}(0) \rangle + \frac{t^2}{2!}\langle A(0)\ddot{A}(0) \rangle + \dots \quad (2.44)$$

Отметим, что коэффициенты перед степенями t^n не требуют знания динамики $A(t)$, а являются средними по ансамблю, т.к. временные производные могут быть записаны через скобку Пуассона

$$\frac{dA}{dt} = [A, H] = \sum_k \left[\frac{\partial A}{\partial x_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial A}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial x_k} \right]. \quad (2.45)$$

Соотношение (2.43) соотносится с тем, что корреляционная функция является четной функцией. Из четности функции следует, что все коэффициенты перед нечетными степенями t в (2.44) обращаются в ноль. В квантово-механической корреляционной функции нечетные степени не исчезают и, более того, именно за счет них корреляционная функция обладает мнимой частью.

Коэффициенты в ряду по степеням времени (2.44) имеют физический смысл моментов соответствующего частотного спектра. Разрешим соотношение (2.27) относительно автокорреляционной функции дипольного момента и разложим комплексную экспоненту в подынтегральной функции в ряд

$$C(t) = 2\pi V \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{i\omega t} d\omega = 2\pi V \int_{-\infty}^{\infty} J(\nu) e^{i2\pi\nu ct} d\nu = 2\pi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\pi i c t)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \nu^n V J(\nu) d\nu. \quad (2.46)$$

Величины

$$M_n = \int_{-\infty}^{\infty} \nu^n V J(\nu) d\nu \quad (2.47)$$

называют n -ыми спектральными моментами. Теоретически, знание всех спектральных моментов эквивалентно знанию спектральной функции (так называемая проблема моментов), однако на практике моменты выше второго находят редко.

Итак, спектральные моменты являются моментами спектральной функции и пропорциональны производным автокорреляционной функции дипольного момента в точке $t = 0$:

$$\frac{1}{2\pi} \frac{d^n C}{dt^n} \Big|_{t=0} = (2\pi i c)^n M_n, \quad (2.48)$$

что позволяет вычислить их как средние значения по фазовому пространству. Подробно рассматривать вопрос вычисления спектральных моментов рассматривать не будем, приведем лишь выражения, по которым могут быть рассчитаны первые два спектральных момента:

$$M_0 = \frac{\int \mu^2 \exp[-H(\mathbf{q}, \mathbf{p})/k_b T] d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int \exp[-H(\mathbf{q}, \mathbf{p})/k_b T] d\mathbf{q} d\mathbf{p}}, \quad (2.49)$$

$$M_2 = \frac{\int \dot{\mu}^2 \exp[-H(\mathbf{q}, \mathbf{p})/k_b T] d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int \exp[-H(\mathbf{q}, \mathbf{p})/k_b T] d\mathbf{q} d\mathbf{p}}, \quad (2.50)$$

где производную по времени дипольного момента $\dot{\mu}$ в выражении для второго спектрального момента следует преобразовать в скобку Пуассона (2.45).

В данной работе мы применяем спектральные моменты полученные по формулам (2.49), (2.50) для контроля сходимости траекторного расчета. В траекторном расчете мы получаем спектральную функцию $J(\omega)$, моменты которой (2.47), в пределе должны совпасть с моментами по фазовому пространству.

2.A Временная теория возмущений.

Представленное ниже изложение основано на [1]. Рассмотрим физическую систему, описываемую гамильтонианом \hat{H}_0 ; пусть E_n и $|\varphi_n\rangle$ – собственные значения и собственные векторы гамильтониана \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle. \quad (2.51)$$

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

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}(t), \quad (2.52)$$

где λ – 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:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = [\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}(t)] |\psi(t)\rangle, \quad |\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle. \quad (2.53)$$

Искомая вероятность может быть записана в форме:

$$\mathcal{P}_{if}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2. \quad (2.54)$$

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

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n(t)\rangle, \quad c_n(t) = \langle \varphi_n | \psi(t) \rangle, \quad (2.55)$$

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

$$W_{nk}(t) \equiv \langle \varphi_n | \hat{W}(t) | \varphi_k \rangle. \quad (2.56)$$

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

$$\sum_k |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k| = 1 \quad (2.57)$$

и используем его, чтобы спроектировать обе части временного уравнения Шредингера (2.53) на вектор состояния $|\varphi_n\rangle$, после чего получим:

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = E_n c_n(t) + \sum_k \lambda W_{nk}(t) c_k(t). \quad (2.58)$$

Уравнения (2.58), 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 (2.58) не связаны друг с другом, и их решение имеет форму

$$c_n(t) = b_n e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (2.59)$$

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 (2.58) будет близким к решению (2.59). Таким образом, если выполнить замену функций

$$c_n(t) = b_n(t) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (2.60)$$

то в случае малого возмущения мы ожидаем, что $b_n(t)$ будут медленно меняющимися функциями времени. Подставим (2.60) в уравнение (2.58) и получим

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \lambda \sum_k e^{i\omega_{nk}t} W_{nk}(t) b_k(t), \quad (2.61)$$

где через ω_{nk} обозначены частоты Бора

$$\omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}. \quad (2.62)$$

Система уравнений (2.61) абсолютно эквивалентна уравнению Шредингера (2.53). Применим теорию возмущений для решения системы (2.61). Будем искать решение в форме ряда по степеням λ

$$b_n(t) = b_n^{(0)}(t) + \lambda b_n^{(1)}(t) + \lambda^2 b_n^{(2)}(t) + O(\lambda^3). \quad (2.63)$$

Подставив разложение (2.63) в (2.61) и приравняв коэффициенты при λ^r , находим

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(0)}(t) &= 0, & r &= 0, \\ i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(r)}(t) &= \sum_k e^{i\omega_{nk}t} W_{nk}(t) b_k^{(r-1)}(t), & r &\neq 0. \end{aligned} \quad (2.64)$$

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,

$$b_n(t = 0) = \delta_{ni}, \quad (2.65)$$

и это равенство должно оставаться справедливым при любых значениях λ . Коэффициенты разложения (2.63) должны удовлетворять условиям:

$$\begin{aligned} b_n^{(0)}(t = 0) &= \delta_{ni}, \\ b_n^{(r)}(t = 0) &= 0, \quad r \geq 1. \end{aligned} \quad (2.66)$$

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

$$b_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}. \quad (2.67)$$

Этот результат позволяет переписать уравнение (2.64) для $r = 1$

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^{(1)}(t) = \sum_k e^{i\omega_{nk}t} W_{nk}(t) \delta_{ki} = W_{ni}(t) e^{i\omega_{ni}t}. \quad (2.68)$$

С учетом начального условия (2.66) находим коэффициенты разложения первого порядка

$$b_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t W_{ni}(t') e^{i\omega_{ni}t'} dt'. \quad (2.69)$$

Согласно выражению (2.54) вероятность перехода $\mathcal{P}_{if}(t)$ равна

$$\mathcal{P}_{if}(t) = |c_f(t)|^2 = |b_f(t)|^2. \quad (2.70)$$

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 $\lambda = 1$)

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \lambda^2 |b_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2. \quad (2.71)$$

Выражение (2.71) 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:

$$b_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^T W_{if}(t') e^{i\omega_{if}t'} dt' = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} W_{if}(t') e^{i\omega_{if}t'} dt'. \quad (2.72)$$

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

$$W_{if}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} W_{if}(t) e^{i\omega t} dt, \quad (2.73)$$

приходим к следующему выражениям для коэффициента

$$b_m^{(1)}(t) = \frac{2\pi}{i\hbar} W_{if}(\omega_{if}) \quad (2.74)$$

и вероятности перехода

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |W_{if}(\omega_{if})|^2, \quad t \geq T. \quad (2.75)$$

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

$$\hat{H}_0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle, \quad \hat{H}_0 |\varphi, \alpha\rangle = E(\alpha) |\varphi, \alpha\rangle, \quad (2.76)$$

где α – 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:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\varphi_n(t)\rangle + \int c_\alpha(t) |\varphi(t), \alpha\rangle d\alpha. \quad (2.77)$$

Изложенное выше рассмотрение может быть дополнено для учета непрерывной составляющей спектра невозмущенного оператора \hat{H}_0 [2].

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 [9]. 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).

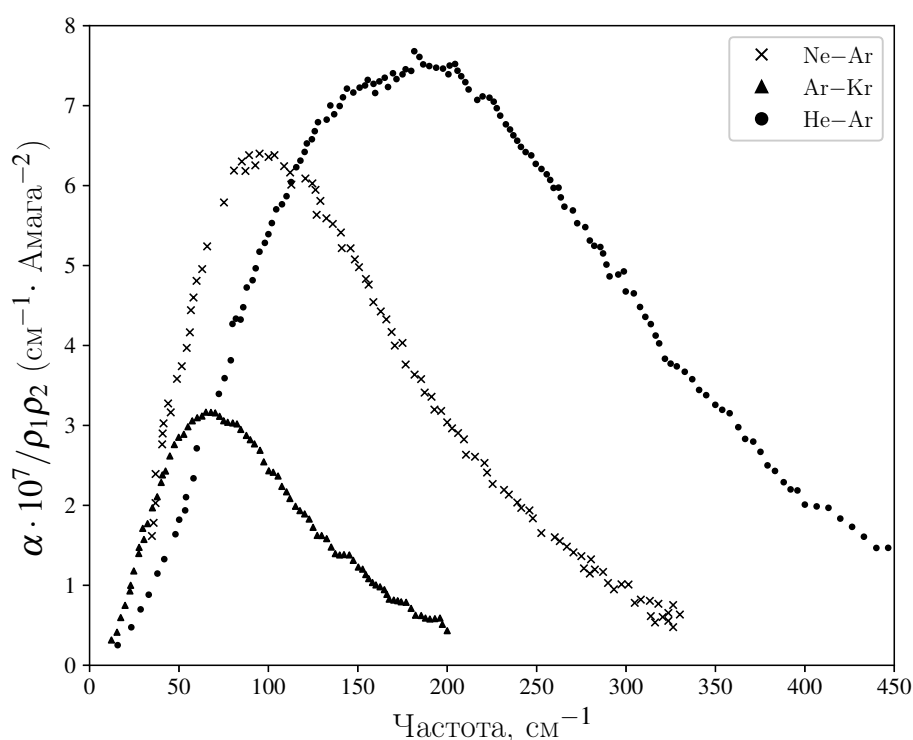


Рис. 3.1: Экспериментальные спектры бинарного поглощения систем гелий–аргон, неон–аргон и аргон–криптон при комнатной температуре [9]

В работе [10] 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

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \boldsymbol{\mu}(0) \boldsymbol{\mu}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (3.1)$$

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 μ ; вектор, соединяющий центр масс молекулы H_2 атомом Ar – через \mathbf{R} ; потенциал взаимодействия – через $V(R)$ (вращательное движение молекулы водорода не рассматривается, поэтому потенциал зависит только от расстояния между центрами масс R). Автокорреляционную функцию дипольного момента приводят к виду

$$C(\tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{N}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \iint \boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{R}(0)) \cdot \boldsymbol{\mu}_1(\mathbf{R}(\tau)) \exp\left(-\frac{\mu \dot{\mathbf{R}}^2}{2kT}\right) g_0(R) d\mathbf{R} d\dot{\mathbf{R}}, \quad (3.3)$$

где $\mathbf{R}(\tau)$ – значение \mathbf{R} , вычисленное в момент времени τ путем расчета классической траектории, начальными условиями для которой взяты \mathbf{R} и $\dot{\mathbf{R}}$, и $g_0(R)$ – парная функция распределения

$$g_0(R) = \exp\left(-\frac{V(R)}{kT}\right). \quad (3.4)$$

Выражение (3.3) неудобно для численного расчета, т.к. в нем имеется $R(\tau)$ для произвольного момента времени τ . Для более эффективной вычислительной схемы авторы представляют интегральное выражение (3.3) в виде интеграла по полным столкновительным траекториям. При этом будут рассматриваться только траектории рассеяния, связанные состояния исключаются из рассмотрения. В лабораторной системе отсчета энергия система может быть записана в виде

$$E = \frac{1}{2} \mu \dot{\mathbf{R}}^2 + V(R). \quad (3.5)$$

Траектория рассеяния, имеющая в момент времени t радиус-вектор \mathbf{R} и скорость $\dot{\mathbf{R}}$, однозначно определена относительной скоростью \mathbf{g} в момент времени $t = -\infty$, прицельным параметром b , углом, определяющим ориентацию плоскости столкновения ϵ , и моментом времени t_0 , в которое произошло столкновение. Применяя теорему Лиувилля

$$d\mathbf{R} d\dot{\mathbf{R}} = g d(t - t_0) b db d\epsilon d\mathbf{g}, \quad (3.6)$$

выражение (3.3) преобразуют к виду

$$C(\tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{N}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int \cdots \int \boldsymbol{\mu}_1(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_1(t + \tau) g \exp\left(-\frac{\mu \mathbf{g}^2}{2kT}\right) b db d\epsilon d\mathbf{g} dt. \quad (3.7)$$

Корреляцией двух функций $f(z)$ и $g(z)$, определенных на комплексной плоскости \mathbb{C} , называют функцию, определенную следующим интегралом

$$K(z) = \int_{-\infty}^{\infty} f^+(s) g(z + s) ds, \quad (3.8)$$

где $+$ обозначает комплексное сопряжение. Здесь происходит неудачное совпадение названий, т.к. два разных, но близких объекта носят название корреляции. «Математическую» корреляционную функцию будем обозначать через K , а за физическим объектом сохраним обозначение C . Обозначим через $F(\omega)$, $G(\omega)$ Фурье-образы функций $f(z)$, $g(z)$. Перепишем выражение для корреляции, представив функции через обратное преобразование Фурье от $F(\omega)$, $G(\omega)$, соответственно.

$$K(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} F^+(\omega) e^{-i\omega s} \frac{d\omega}{2\pi} \right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} G(\omega') e^{i\omega'(z+s)} \frac{d\omega'}{2\pi} \right] ds \quad (3.9)$$

Осуществляя перестановку внутри интегрального выражения, приходим к следующему выражению

$$\begin{aligned} K(z) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F^+(\omega) G(\omega') e^{i\omega' z} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega' - \omega)s} \frac{ds}{2\pi} \right] d\omega d\omega' = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F^+(\omega) G(\omega') e^{i\omega' z} \delta(\omega' - \omega) d\omega d\omega' = \hat{F}^{-1} [F^+(\omega) G(\omega)], \end{aligned} \quad (3.10)$$

где через \hat{F} обозначен оператор преобразования Фурье. Если рассмотреть эту цепочку преобразований для автокорреляционной функции действительной функции f , то приходим к теореме Винера-Хинчина [9]

$$\hat{F}[K(z)] = \left| \hat{F}[f](\omega) \right|^2. \quad (3.11)$$

Автокорреляционная функция дипольного момента $K(t)$ в подынтегральном выражении (3.7) распадается на сумму автокорреляционных функций $K_\alpha(t)$ компонент дипольного момента

$$K(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \boldsymbol{\mu}_1(t) \boldsymbol{\mu}_1(t+\tau) dt = \sum_{\alpha=x,y,z} \int_{-\infty}^{\infty} \mu_1^\alpha(t) \mu_1^\alpha(t+\tau) dt = K_x(\tau) + K_y(\tau) + K_z(\tau). \quad (3.12)$$

Следовательно, согласно теореме Винера-Хинчина преобразование Фурье от автокорреляционной функции $K(\tau)$ представляет собой сумму квадратов преобразований Фурье от компонент дипольного момента

$$\hat{F}[K(\tau)] = \sum_{\alpha=x,y,z} \hat{F}[K_\alpha(\tau)] = \sum_{\alpha=x,y,z} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \mu_1^\alpha(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2, \quad (3.13)$$

что для краткости сокращают в виде

$$\hat{F}[K(\tau)] = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \boldsymbol{\mu}_1(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2. \quad (3.14)$$

Итак, получаем следующее выражение для спектральной функции от автокорреляционной функции $C(t)$ (3.7)

$$VJ(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{N}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int \cdots \int \left| \int_{-\infty}^{\infty} \boldsymbol{\mu}_1(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \exp\left(-\frac{\mu g^2}{2kT}\right) b db d\epsilon 4\pi g^3 dg. \quad (3.15)$$

Выражение (3.15) используют при моделировании спектров столкновительно-индуцированного поглощения систем двух атомов методом классических траекторий [11, 12, 13]. Также это выражение можно обобщить на системы, содержащие вращательные степени свободы [14]. Однако использовать это выражение затруднительно при рассмотрении динамики столкновения в молекулярной системе отсчета, поэтому мы используя похожие соображения мы выведем несколько иное выражение для спектральной функции для системы двух атомов и будем использовать его обобщение для моделирования столкновительно-индуцированных спектров систем с вращательными степенями свободы.

3.1 Системы координат для описания движения двух атомов

Рассмотрим движение двух атомов с массами m_1, m_2 с радиус - векторами $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ в поле межатомного потенциала $U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. Задача о движении двух взаимодействующих атомов сводится к задаче о движении виртуальной частицы с приведенной массой μ , равной

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (3.16)$$

в заданном потенциальном поле U [15]. Для описания движения виртуальной частицы введем несколько систем координат. Системой I будем называть декартову систему координат – положение частицы задается вектором $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. В этой системе координат лагранжиан и гамильтониан системы записываются как

$$\mathcal{L}_{\text{cartesian}} = \frac{\mu \dot{\mathbf{r}}^2}{2} - U(|\mathbf{r}|), \quad (3.17)$$

$$\mathcal{H}_{\text{cartesian}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + U(|\mathbf{r}|), \quad (3.18)$$

где вектор импульса \mathbf{p} равен

$$\mathbf{p} = \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{cartesian}}}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = \mu \dot{\mathbf{r}}. \quad (3.19)$$

Вектор \mathbf{r} можно представить в сферической системе координат – длину вектора обозначим через r , зенитный и азимутальный углы через θ и ϕ , соответственно ($\theta \in [0, \pi], \phi \in [0, 2\pi]$). Будем называть эту координатную систему системой II. Лагранжиан и гамильтониан в ней записываются как

$$\mathcal{L}_{\text{spherical}} = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} \mu r^2 \dot{\theta}^2 + \frac{1}{2} \mu r^2 \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta - U(r), \quad (3.20)$$

$$\mathcal{H}_{\text{spherical}} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{p_\theta^2}{2\mu r^2} + \frac{p_\phi^2}{2\mu r^2 \sin^2 \theta} + U(r), \quad (3.21)$$

где обобщенные импульсы p_r, p_θ, p_ϕ связаны с обобщенными скоростями соотношениями

$$p_r = \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{spherical}}}{\partial \dot{r}} = \mu \dot{r}, \quad \dot{r} = \frac{p_r}{\mu} \quad (3.22)$$

$$p_\theta = \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{spherical}}}{\partial \dot{\theta}} = \mu r^2 \dot{\theta}, \quad \dot{\theta} = \frac{p_\theta}{\mu r^2} \quad (3.23)$$

$$p_\phi = \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{spherical}}}{\partial \dot{\phi}} = \mu r^2 \dot{\phi} \sin^2 \theta \quad \dot{\phi} = \frac{p_\phi}{\mu r^2 \sin^2 \theta}. \quad (3.24)$$

Декартовы координаты виртуальной частицы связаны со сферическими координатами следующими соотношениями

$$\begin{cases} x = r \cos \varphi \sin \theta \\ y = r \sin \varphi \sin \theta \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (3.25)$$

Рассмотрим, как связаны декартовы импульсы \mathbf{p} с импульсами p_r, p_θ, p_φ , сопряженными сферическим координатам. Для этого продифференцируем соотношения (3.25) по времени и умножим обе части на приведенную массу μ , получив в левой части компоненты вектора \mathbf{p} согласно (3.19), а в правой части подставим выражения обобщенных скоростей $\dot{r}, \dot{\theta}, \dot{\varphi}$ через соответствующие импульсы (3.22), (3.23), (3.24)

$$\begin{cases} p_x = p_r \cos \varphi \sin \theta + \frac{p_\theta}{r} \cos \varphi \cos \theta - \frac{p_\varphi}{r} \frac{\sin \varphi}{\sin \theta} \\ p_y = p_r \sin \varphi \sin \theta + \frac{p_\theta}{r} \sin \varphi \cos \theta + \frac{p_\varphi}{r} \frac{\cos \varphi}{\sin \theta} \\ p_z = p_r \cos \theta - \frac{p_\theta}{r} \sin \theta \end{cases} \quad (3.26)$$

Разрешая линейные соотношения (3.26) относительно импульсов p_r, p_θ, p_φ , находим соотношения, выражающие обратную связь импульсов.

$$\begin{cases} p_r = r (p_x \cos \varphi \sin \theta + p_y \sin \varphi \sin \theta + p_z \cos \theta) \\ p_\varphi = r \sin \theta (p_y \cos \varphi - p_x \sin \varphi) \\ p_\theta = r (p_x \cos \varphi \cos \theta + p_y \sin \varphi \cos \theta - p_z \sin \theta) \end{cases} \quad (3.27)$$

Выразим компоненты углового момента через координаты и импульсы системы II, пользуясь соотношениями (3.26)

$$\mathbf{J} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] = \begin{bmatrix} -p_\theta \sin \varphi - p_\varphi \cos \varphi \cot \theta \\ -p_\varphi \sin \varphi \cot \theta + p_\theta \cos \varphi \\ p_\varphi \end{bmatrix}. \quad (3.28)$$

Известно, что в отсутствии внешнего момента сил движение двухатомной системы происходит в плоскости, перпендикулярной вектору углового момента \mathbf{J} [16]. Следовательно, движение системы можно описать при помощи полярных координат r, ψ , определенных в плоскости, и соответствующих обобщенных скоростей $\dot{r}, \dot{\psi}$. Ориентацию плоскости будем задавать при помощи пары сферических углов Φ, Θ , описывающих ориентацию вектора углового момента. Определим систему координат таким образом, чтобы координатные оси OXY совпадали с плоскостью движения, а ось OZ была сонаправлена с вектором углового момента \mathbf{J} . Будет называть эту координатную систему системой III; лагранжиан и гамильтониан в ней равны

$$\mathcal{L}_{\text{plane}} = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} \mu r^2 \dot{\psi}^2 - U(r), \quad (3.29)$$

$$\mathcal{H}_{\text{plane}} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{p_\psi^2}{2\mu r^2} + U(r), \quad (3.30)$$

где обобщенные импульсы p_r, p_ψ связаны с обобщенными скоростями следующими соотношениями

$$p_r = \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{plane}}}{\partial \dot{r}} = \mu \dot{r}, \quad \dot{r} = \frac{p_r}{\mu} \quad (3.31)$$

$$p_\psi = \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{plane}}}{\partial \dot{\psi}} = \mu r^2 \dot{\psi}, \quad \dot{\psi} = \frac{p_\psi}{\mu r^2}. \quad (3.32)$$

Перевод полярных координат r, ψ системы III в декартовы координаты $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$ системы I можно осуществить при помощи ортогональной матрицы вращения \mathbb{S} , параметризованной углами Φ, Θ [16]

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \mathbb{S}_{\Phi}^{-1} \mathbb{S}_{\Theta}^{-1} \begin{bmatrix} r \cos \psi \\ r \sin \psi \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (3.33)$$

где матрицы поворота $\mathbb{S}_{\Phi}, \mathbb{S}_{\Theta}$ определены равны

$$\mathbb{S}_{\Phi} = \begin{bmatrix} -\sin \Phi & \cos \Phi & 0 \\ -\cos \Phi & -\sin \Phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbb{S}_{\Theta} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Theta & \sin \Theta \\ 0 & -\sin \Theta & \cos \Theta \end{bmatrix}. \quad (3.34)$$

Раскрывая матричное выражение (3.33), получаем

$$\begin{cases} x = -r \cos \psi \sin \Phi - r \sin \psi \cos \Phi \cos \Theta \\ y = r \cos \psi \cos \Phi - r \sin \psi \sin \Phi \cos \Theta \\ z = r \sin \psi \sin \Theta \end{cases} \quad (3.35)$$

Продифференцируем соотношения (3.35) по времени, учитывая, что углы Φ, Θ от времени не зависят.

$$\begin{bmatrix} \dot{x} \\ \dot{y} \\ \dot{z} \end{bmatrix} = \mathbb{S}_{\Phi}^{-1} \mathbb{S}_{\Theta}^{-1} \begin{bmatrix} \dot{r} \cos \psi - r \dot{\psi} \sin \psi \\ \dot{r} \sin \psi + r \dot{\psi} \cos \psi \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.36)$$

$$\begin{cases} \dot{x} = -\dot{r} (\cos \psi \sin \Phi + \sin \psi \cos \Phi \cos \Theta) + r \dot{\psi} (\sin \psi \sin \Phi - \cos \psi \cos \Phi \cos \Theta) \\ \dot{y} = \dot{r} (\cos \psi \cos \Phi - \sin \psi \sin \Phi \cos \Theta) - r \dot{\psi} (\sin \psi \cos \Phi + \cos \psi \sin \Phi \cos \Theta) \\ \dot{z} = \dot{r} \sin \psi \sin \Theta + r \dot{\psi} \cos \psi \sin \Theta \end{cases} \quad (3.37)$$

При рассмотрении средних значений функций по фазовому пространству нам понадобятся выражения импульсов \mathbf{p} через импульсы p_r, p_{ψ} . При умножении левых частей соотношений (3.37) на приведенную массу μ мы получим компоненты вектора \mathbf{p} (согласно (3.19)). Подставив выражения обобщенных скоростей $\dot{r}, \dot{\psi}$ через импульсы p_r, p_{ψ} (3.31), (3.32), получаем

$$\begin{cases} p_x = -p_r (\sin \psi \cos \Phi \cos \Theta + \cos \psi \sin \Phi) + \frac{p_{\psi}}{r} (\sin \psi \sin \Phi - \cos \psi \cos \Phi \cos \Theta) \\ p_y = p_r (\cos \psi \cos \Phi - \sin \psi \sin \Phi \cos \Theta) - \frac{p_{\psi}}{r} (\sin \psi \cos \Phi + \cos \psi \sin \Phi \cos \Theta) \\ p_z = p_r \sin \psi \sin \Theta + \frac{p_{\psi}}{r} \cos \psi \sin \Theta \end{cases} \quad (3.38)$$

Найдем координаты вектора углового момента через координаты системы III, исходя из определения вектора углового момента

$$\mathbf{J} = \mu [\mathbf{r} \times \dot{\mathbf{r}}] = \begin{bmatrix} \mu r^2 \dot{\psi} \cos \Phi \sin \Theta \\ \mu r^2 \dot{\psi} \sin \Phi \sin \Theta \\ \mu r^2 \dot{\psi} \cos \Theta \end{bmatrix}, \quad (3.39)$$

или, пользуясь соотношением между скоростью $\dot{\psi}$ и импульсом p_{ψ} (3.32),

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} p_{\psi} \cos \Phi \sin \Theta \\ p_{\psi} \sin \Phi \sin \Theta \\ p_{\psi} \cos \Theta \end{bmatrix}. \quad (3.40)$$

Выражение (3.40) подтверждает, что углы Φ , Θ действительно являются сферическими углами для вектора углового момента. Кроме того, замечаем, что импульс p_ψ имеет физический смысл модуля вектора углового момента. Этот факт, впрочем, может быть понят из вида гамильтониана (3.30). При составлении гамильтониана для движения в плоскости мы использовали два интеграла движения – например, постоянство двух сферических углов, задающих ориентацию вектора углового момента. Координата ψ является циклической для гамильтониана (3.30) из чего следует, что p_ψ является интегралом движения. Поэтому можно предположить, что импульс p_ψ соответствует третьему интегралу движения – модулю вектора углового момента, что и подтверждает приведенное рассмотрение.

3.2 Усреднение функций по фазовому пространству в разных системах координат

Рассмотрим усреднение некоторой функции $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ по фазовому пространству двухатомной системы, где \mathbf{r} , \mathbf{p} – векторы декартовых координат и сопряженных импульсов (система I).

$$\langle f \rangle = \int \cdots \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{kT}\right) d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (3.41)$$

Целью нашего рассмотрения будет нахождение выражений, позволяющих производить усреднение функции f по фазовому пространству, пользуясь координатами систем II и III.

Рассмотрим совокупную систему уравнений (3.35), (3.38) и найдем якобиан замены переменных $\{x, y, z, p_x, p_y, p_z\} \rightarrow \{r, p_r, \psi, p_\psi, \Phi, \Theta\}$. Ввиду громоздкости выкладки приводить не будем, выражение для якобиана получается следующее

$$\text{Jac} = \left| \frac{\partial [x, y, z, p_x, p_y, p_z]}{\partial [r, p_r, \psi, p_\psi, \Phi, \Theta]} \right| = p_\psi \sin \Theta. \quad (3.42)$$

Итак, среднее значение (3.41) в системе координат III записывается как

$$\langle f \rangle = \int_0^\infty dr \int_{-\infty}^\infty dp_r \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\infty p_\psi dp_\psi \int_0^\pi \sin \Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\Phi f(r, \psi, p_r, p_\psi, \Theta, \Phi) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_{\text{plane}}}{kT}\right). \quad (3.43)$$

Если усредняемая функция $f(r, \psi, p_r, p_\psi, \Theta, \Phi)$ не зависит от углов Θ , Φ , то среднее значение (3.43) приходит к виду

$$\langle f \rangle = 4\pi \int_0^\infty dr \int_{-\infty}^\infty dp_r \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\infty p_\psi dp_\psi f(r, \psi, p_r, p_\psi, \Theta, \Phi) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_{\text{plane}}}{kT}\right). \quad (3.44)$$

Как уже отмечалось ранее, импульс p_ψ имеет физический смысл модуля углового момента, поэтому область интегрирования этого импульса составляет полуось $(0, +\infty)$, в то время как для радиального импульса – вся прямая $(-\infty, +\infty)$.

Аналогично, рассмотрим совокупную систему уравнений (3.25), (3.26) и найдем якобиан замены переменных $\{x, y, z, p_x, p_y, p_z\} \rightarrow \{r, p_r, \varphi, p_\varphi, \theta, p_\theta\}$. Якобиан оказывается единичным

$$\text{Jac} = \left| \frac{\partial [x, y, z, p_x, p_y, p_z]}{\partial [r, p_r, \varphi, p_\varphi, \theta, p_\theta]} \right| = 1. \quad (3.45)$$

Таким образом, среднее значение (3.41) в системе координат II записывается как

$$\langle f \rangle = \int_0^\infty dr \int_{-\infty}^\infty dp_r \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^\infty dp_\varphi \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^\infty dp_\theta f(r, p_r, \varphi, p_\varphi, \theta, p_\theta) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_{\text{spherical}}}{kT}\right). \quad (3.46)$$

3.3 Распределения координат и импульсов в фазовом пространстве в разных системах координат в условиях канонического ансамбля

Рассмотрим вопрос распределения координат и импульсов в фазовом пространстве в системах координат II и III в условиях канонического ансамбля. Функция распределения в фазовом пространстве в условиях канонического ансамбля задана гамильтонианом системы \mathcal{H} [17]

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{k_b T}\right), \quad (3.47)$$

где постоянная Γ_0 определяется из условия нормировки функции распределения

$$\int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = 1. \quad (3.48)$$

Рассмотрим распределения угловых координат θ, φ и импульсов p_r, p_θ, p_φ системы II при фиксированном большом значении межатомного расстояния $r_{\text{fixed}} \gg 1$. Пренебрежем значением потенциала $U(r_{\text{fixed}}) \approx 0$ на расстоянии r_{fixed} (для системы He–Ar было использовано фиксированное межатомное расстояние, равное $r_{\text{fixed}} = 40a_0$). Удобно представить отношение $\mathcal{H}/k_b T$ в виде трех квадратичных членов $\left\{\frac{1}{2}x_j^2\right\}_{j=1\dots 3}$

$$\frac{\mathcal{H}_{\text{spherical}}}{k_b T} = \frac{p_r^2}{2\mu k_b T} + \frac{p_\theta^2}{2\mu r_{\text{fixed}}^2 k_b T} + \frac{p_\varphi^2}{2\mu r_{\text{fixed}}^2 k_b T \sin^2 \theta} = \frac{1}{2}x_1^2 + \frac{1}{2}x_2^2 + \frac{1}{2}x_3^2, \quad (3.49)$$

где переменные x_j выражены как

$$\begin{cases} x_1 = \frac{p_r}{\sqrt{\mu k_b T}} \\ x_2 = \frac{p_\theta}{\sqrt{\mu r_{\text{fixed}}^2 k_b T}} \\ x_3 = \frac{p_\varphi}{\sqrt{\mu r_{\text{fixed}}^2 k_b T \sin^2 \theta}} \end{cases} \quad (3.50)$$

Переписав гамильтониан в виде (3.49), мы видим, что вероятность нахождения системы в элементе фазового объема $d\theta d\varphi dx_1 dx_2 dx_3$ пропорциональна произведению

$$\rho(\theta, \varphi, x_1, x_2, x_3) \propto \rho_1(x_1)\rho_1(x_2)\rho_1(x_3)\sin\theta, \quad (3.51)$$

где случайные величины x_j распределены по нормальному закону

$$\rho_1(x_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x_j^2}{2}\right). \quad (3.52)$$

Соотношения (3.50) позволяют установить следующие функции распределения для двух импульсов

$$\begin{cases} p_r \sim \mathcal{N}(0, \mu k_b T) \\ p_\theta \sim \mathcal{N}(0, \mu r_{\text{fixed}}^2 k_b T) \end{cases}, \quad (3.53)$$

3.3 Распределения координат и импульсов в фазовом пространстве в разных системах координат в условиях канонического ансамбля

где через $\mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$ обозначено нормальное распределение со математическим ожиданием μ и дисперсией σ^2 . Импульс p_φ представляет собой произведение двух случайных величин

$$p_\varphi = x_3 \cdot \sin \Theta, \quad (3.54)$$

где величина x_3 распределена по нормальному распределению $\mathcal{N}(0, \mu r_{\text{fixed}}^2 k_b T)$, а плотность распределения случайной величины Θ в силу (3.51) равна

$$\rho(\Theta) = \frac{1}{2} \sin \Theta. \quad (3.55)$$

Численная генерация случайных величин p_φ легко осуществляется по выражению (3.54), однако интересно получить аналитическое выражение для плотности распределения, так как похожие распределения возникают при рассмотрении импульсов в многоатомных ван-дер-Ваальсовых комплексах. Сначала получим плотность распределения величины $\sin \Theta$, используя то, что $\cos \Theta$ распределен равномерно на отрезке $[-1, 1]$. Очевидно, что в области определения зенитного угла $[0, \pi]$ знак $\sin \Theta$ определен однозначно, поэтому можем выразить синус угла Θ через его косинус

$$\sin \Theta = \sqrt{1 - \cos^2 \Theta}. \quad (3.56)$$

Воспользуемся формулой преобразования случайной величины $Y = g(X)$

$$\rho_Y(y) = \left| \frac{d}{dy} g^{-1}(y) \right| \cdot \rho_X(g^{-1}(y)), \quad (3.57)$$

где через $\rho_X(x)$, $\rho_Y(y)$ обозначены плотности случайных величин X , Y , соответственно. В данном случае преобразование осуществляется функцией $g(x) = \sqrt{1 - x^2}$, подставив которую в (3.57) приходим к следующей плотности распределения

$$\rho_{\sin \Theta}(x) = \frac{x}{\sqrt{1 - x^2}} \cdot \mathbb{I}[0, 1], \quad (3.58)$$

где через $\mathbb{I}[0, 1]$ обозначена индикаторная функция, ограничивающая носитель функции отрезком $[0, 1]$. Отметим, что полученное распределение является частным случаем распределения Кумарасвами с параметрами $a = 2$, $b = 1/2$.

Плотность распределения ρ_{p_φ} может быть получена по стандартной формуле плотности случайной величины, являющейся произведением двух других случайных величин

$$\rho_{p_\varphi}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{x_3}(z/x) \rho_{\sin \Theta}(x) \frac{dx}{|x|}. \quad (3.59)$$

Подставив явные выражения для плотностей распределения, получаем следующий интеграл

$$\rho_{p_\varphi}(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^1 \frac{\exp\left(-\frac{z^2}{2x^2}\right)}{\sqrt{1 - x^2}} dx, \quad (3.60)$$

разрешив который приходим к

$$\rho_{p_\varphi}(z) = \frac{\pi}{8} \left(1 - \operatorname{sgn}(z) \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{2}}\right) \right). \quad (3.61)$$

3.3 Распределения координат и импульсов в фазовом пространстве в разных системах координат в условиях канонического ансамбля

Т.к. угол φ не входит в гамильтониан $\mathcal{H}_{\text{spherical}}$, то он распределен с равномерной плотностью на отрезке $[0, 2\pi]$.

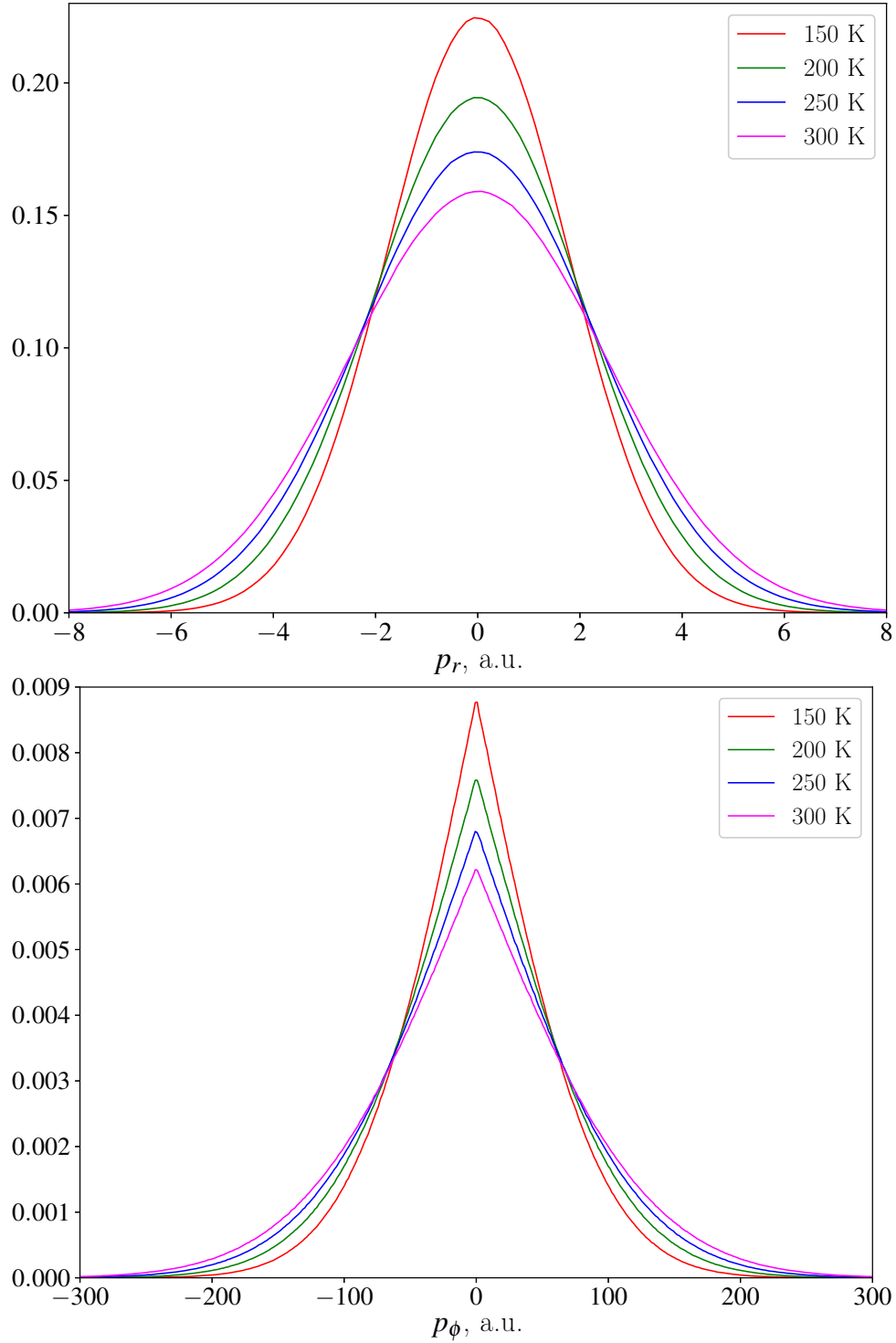


Рис. 3.1: Плотности распределений импульсов p_r и p_ϕ при температурах от 150K до 300K с шагом 50K для системы He–Ar. Максимумы плотностей распределений убывают с увеличением температуры. Межатомное расстояние r_{fixed} взято равным $40a_0$. Количество сгенерированных точек при каждой температуре – $N = 5 \cdot 10^7$.

Если переходить теперь к переменным системы координат III, то легко заметить, что плотность распределения импульса p_r совпадает с той, что была получена в системе координат II. Угол ψ не входит в гамильтониан, следовательно распределен с равномерной

плотностью. Т.к. якобиан замены декартовых координат и импульсов на координаты и импульсы системы III равен $p_\psi \sin \Theta$ (соотношение, следовательно распределен с равномерной плотностью. Т.к. якобиан замены декартовых координат и импульсов на координаты и импульсы системы III равен $p_\psi \sin \Theta$ (соотношение (3.42)), то получаем, что плотность распределения импульса p_ψ пропорциональна

$$\rho(p_\psi) \propto p_\psi \exp \left(-\frac{p_\psi^2}{2\mu r_{\text{fixed}}^2 k_b T} \right), \quad (3.62)$$

где константа пропорциональна устанавливается из условия нормировки, оказывается равной $1/(\mu r_{\text{fixed}}^2 k_b T)$. Из того же якобиана замечаем, что угол Θ распределен равномерно с косинусом.

Распределение для импульса p_ψ может быть установлено и из других соображений. Как уже отмечалось, p_ψ имеет физический смысл модуля углового момента J . Исходя из выражения (3.28) получаем, что квадрат модуля углового момента J^2 связан с импульсами p_φ , p_θ соотношением

$$J^2 = p_\psi^2 = p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta}. \quad (3.63)$$

Мы уже установили, что слагаемых в правой части (3.63) распределены согласно нормальному распределению. Квадраты нормально распределенных случайных величин распределены согласно хи-квадрат распределению с одной степенью свободы χ_1^2 [18]. А сумма двух одномерных хи-квадрат распределений χ_1^2 дает двумерное хи-квадрат распределение χ_2^2 . Наконец, для того, чтобы получить распределение величины p_ψ , извлекаем корень из двумерного хи-квадрат распределения χ_2^2 и получаем двумерное хи-распределение χ_2 , известное как распределение Рэлея, плотность которого задается

$$\rho(x; \sigma) = \frac{x}{\sigma^2} \exp \left(-\frac{x^2}{2\sigma^2} \right). \quad (3.64)$$

Выражение (3.62) является частным случаем (3.64) с $\sigma^2 = \mu r_{\text{fixed}}^2 k_b T$.

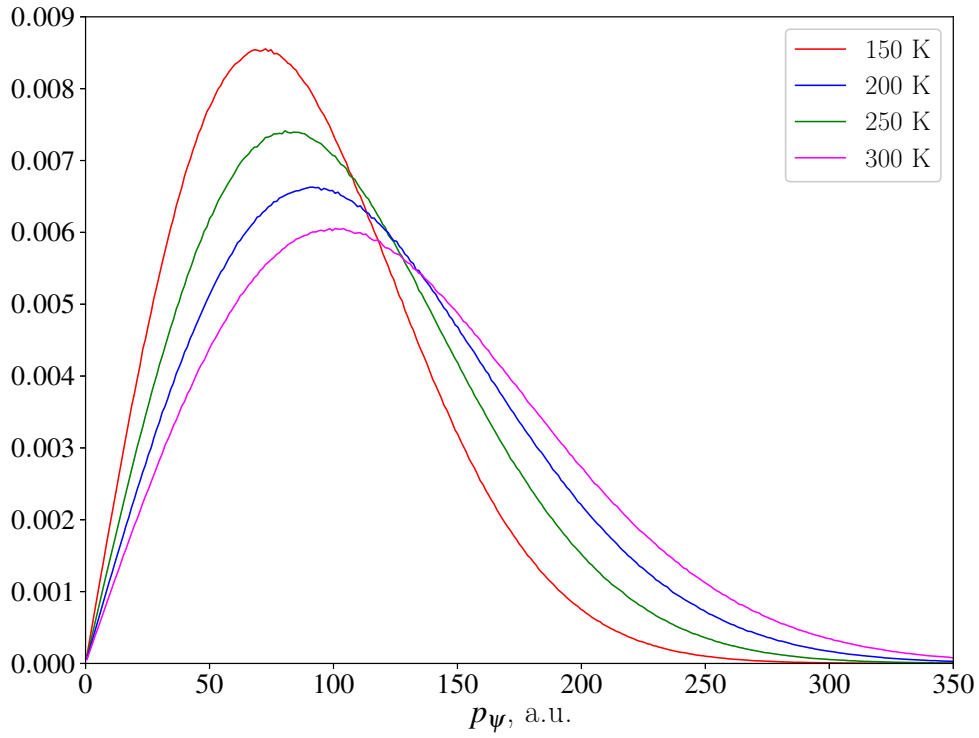


Рис. 3.2: Плотности распределений импульса p_ψ при температурах от 150K до 300K с шагом 50K для системы He–Ag. Максимумы распределений уменьшаются и сдвигаются вправо с уменьшением температуры. Межатомное расстояние r_{fixed} было взято равным $40a_0$. Количество сгенерированных точек при каждой температуре – $N = 5 \cdot 10^7$.

3.4 Спектральная функция при рассмотрении динамики столкновения в плоскости

Рассмотрим произведение спектральной функции на объем, являющееся преобразованием Фурье от автокорреляционной функции дипольного момента согласно (2.37)

$$VJ(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{V}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \boldsymbol{\mu}(0) \boldsymbol{\mu}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (3.65)$$

Мы будем пользоваться приближением бинарных столкновений, то есть, будем предполагать, что суммарная автокорреляционная функция распадается на сумму автокорреляционных функций индуцированных диполей пар. Для индуцированного дипольного момента пары, для простоты, мы сохраним обозначение $\boldsymbol{\mu}$. Итак, мы будем работать со следующим выражением для спектральной функции с трактовкой интеграла как интеграла по начальным условиям классических динамических траекторий, как обсуждалось в пункте 2.2

$$VJ(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{V}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\int \cdots \int \boldsymbol{\mu}(0) \boldsymbol{\mu}(t) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int \cdots \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) d\mathbf{q} d\mathbf{p}} e^{-i\omega t} dt. \quad (3.66)$$

Вектор координат при рассмотрении в плоскости столкновений равен $\mathbf{q} = \{r, \psi, \Phi, \Theta\}$, а вектор импульсов – $\mathbf{p} = \{p_r, p_\psi\}$. Кроме того, согласно пункту 3.2 в интеграле появляется дополнительный весовой множитель, равный $J \sin \Theta = p_\psi \sin \Theta$. Следовательно, полное

интегральное выражение в этой системе координат выглядит следующим образом

$$VJ(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{V}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \frac{\int_0^{\infty} dr \int_{-\infty}^{\infty} dp_r \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\infty} p_{\psi} dp_{\psi} \int_0^{\pi} \sin\Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\Phi \mu(0)\mu(t) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)}{\int_0^{\infty} dr \int_{-\infty}^{\infty} dp_r \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\infty} p_{\psi} dp_{\psi} \int_0^{\pi} \sin\Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\Phi \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)}. \quad (3.67)$$

Заметим, что скалярное произведение дипольных моментов $\mu(0)\mu(t)$ и гамильтониан \mathcal{H} не зависят от углов Φ , Θ . Проинтегрировав по ним, мы получаем фактор 4π как в числителе, так и знаменателе, поэтому суммарно никаких дополнительных множителей не возникает.

$$VJ(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{V}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \frac{\int_0^{\infty} dr \int_{-\infty}^{\infty} dp_r \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\infty} p_{\psi} dp_{\psi} \mu(0)\mu(t) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)}{\int_0^{\infty} dr \int_{-\infty}^{\infty} dp_r \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\infty} p_{\psi} dp_{\psi} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)}. \quad (3.68)$$

Как известно, решение задачи о движении частицы с приведенной массой μ в центральном поле можно получить, основываясь на законах сохранения энергии и углового момента в интегральном виде [15]. Гамильтониан, записанный в полярных координатах, определенных в плоскости движения (система III),

$$\mathcal{H}_{\text{plane}} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{p_{\psi}^2}{2\mu r^2} + U(r) = E, \quad (3.69)$$

является интегралом движения. Как уже отмечалось, импульс p_{ψ} имеет смысл модуля вектора углового момента, следовательно, также является интегралом движения. Решение уравнений движений в интегральном виде выглядит следующим образом [15]

$$t = \int_{r_{\text{нач}}}^r \frac{dr}{\sqrt{\frac{2}{\mu}(E - U(r)) - \frac{p_{\psi}^2}{\mu^2 r^2}}}, \quad (3.70)$$

$$\psi = \int_{r_{\text{нач}}}^r \frac{\frac{p_{\psi}}{r^2} dr}{\sqrt{2\mu(E - U(r)) - \frac{p_{\psi}^2}{r^2}}}, \quad (3.71)$$

где $r_{\text{нач}}$ – начальное значение межатомного расстояния, а r – межатомное расстояние в момент времени t .

Рассмотрим замену координат в интеграле в числителе (3.68) следующего вида

$$\{r, p_r, \psi, p_{\psi}\} \rightarrow \{r_{\text{fixed}}, \tau, p'_r, \psi', p_{\psi}\}. \quad (3.72)$$

Физический смысл этой замены координат состоит в том, что вместо того, чтобы начинать классическую траекторию с произвольного межатомного расстояния r , мы хотим использовать фиксированное начальное расстояние r_{fixed} (r_{fixed} взят в скобках, потому что

фиксирован для всех траекторий). Переменная τ задает время, за которое межатомное расстояние становится равным r . Если взять исходное r_{fixed} бесконечно большим, то набор переменных $\{\tau, p'_r, \psi', p_\psi\}$ опишет тот же массив свободно-разлетных траекторий, что и набор переменных $\{r, p_r, \psi, p_\psi\}$. Понятно, что в интеграле (3.68) нам нужно перечислить лишь те классические траектории, на которых межатомное расстояние уменьшилось до такой степени, чтобы появился значительный индуцированный дипольный момент. Поэтому, если мы положим r_{fixed} больше некоторого расстояния, за которым мы считаем индуцированный дипольный момент равным нулю, то мы перечислим весь значимый массив траекторий (классические траектории, минимальное сближение между атомами в ходе которых больше r_{fixed} , не будут тогда учтены в интеграле, но и вклад от них равен нулю). Подходящее расстояние r_{fixed} следует подбирать на основании радиальной зависимости индуцированного дипольного момента для каждой конкретной системы по-своему. Отметим, что импульс p_ψ является интегралом движения, поэтому он сохраняется при описанной замене.

Для оговоренного набора траекторий замена переменных (3.72) является взаимоднозначной в силу единственности решения системы дифференциальных уравнений с начальными условиями Коши.

Заметим, что интегральные выражения (3.70), (3.71) описывают ровно половину классической траектории – от r_{fixed} до поворотной точки r_0 , определяемой уравнением

$$\frac{2}{\mu} \left(E - V(r_0) - \frac{p_\psi^2}{2\mu r_0^2} \right) = 0. \quad (3.73)$$

Классические траектории столкновения двух тел являются симметричными относительно поворотной точки [16], поэтому мы без ограничения общности можем рассматривать только ту половину траектории, в ходе которой происходит разлет двух тел от поворотной точки r_0 до некоторого выбранного значения r_{fixed} . Другими словами, будем рассматривать такие наборы начальных условий $\{r, p_r, \psi, p_\psi\}$, в которых импульсы p_r являются положительными и будем сопоставлять им наборы начальных условий $\{\tau, p'_r, \psi', p_\psi\}$, в которых импульсы p'_r также являются положительными величинами.

Итак, координаты τ, p'_r, ψ' связаны с исходными r, p_r, ψ следующими соотношениями

$$\begin{cases} \tau = \int_r^{r_{\text{fixed}}} \frac{dr'}{\sqrt{\frac{2}{\mu} \left(E - U(r') - \frac{p_\psi^2}{2\mu r'^2} \right)}}, \\ \psi' = \psi + \int_r^{r_{\text{fixed}}} \frac{\frac{p_\psi}{r'^2} dr'}{\sqrt{2\mu \left(E - U(r') - \frac{p_\psi^2}{2\mu r'^2} \right)}}, \\ p'_r = \sqrt{2\mu \left(E - \frac{p_\psi^2}{2\mu r_{\text{fixed}}^2} - U(r_{\text{fixed}}) \right)}, \end{cases} \quad (3.74)$$

где последнее соотношение получено исходя из закона сохранения энергии в форме

$$E = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{p_\psi^2}{2\mu r^2} + U(r) = \frac{p_r'^2}{2\mu} + \frac{p_\psi^2}{2\mu r_{\text{fixed}}^2} + U(r_{\text{fixed}}). \quad (3.75)$$

Учитывая в какой форме записаны соотношения (3.74), найдем якобиан $\left| \frac{\partial [\tau, p'_r, \psi', p_\psi]}{\partial [r, p_r, \psi, p_\psi]} \right|$, а затем, пользуясь тем, что якобианы обратны друг к другу

$$\left| \frac{\partial [\tau, p'_r, \psi', p_\psi]}{\partial [r, p_r, \psi, p_\psi]} \right| \cdot \left| \frac{\partial [r, p_r, \psi, p_\psi]}{\partial [\tau, p'_r, \psi', p_\psi]} \right| = 1, \quad (3.76)$$

найдем интересующий нас якобиан

$$\text{Jac} = \left| \frac{\partial [r, p_r, \psi, p_\psi]}{\partial [\tau, p'_r, \psi', p_\psi]} \right|. \quad (3.77)$$

Итак, матрица якобиана Jac^{-1} имеет следующую структуру

$$\text{Jac}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \tau}{\partial r} & \frac{\partial \tau}{\partial p_r} & \frac{\partial \tau}{\partial \psi} & \frac{\partial \tau}{\partial p_\psi} \\ \frac{\partial p'_r}{\partial r} & \frac{\partial p'_r}{\partial p_r} & \frac{\partial p'_r}{\partial \psi} & \frac{\partial p'_r}{\partial p_\psi} \\ \frac{\partial \psi'}{\partial r} & \frac{\partial \psi'}{\partial p_r} & \frac{\partial \psi'}{\partial \psi} & \frac{\partial \psi'}{\partial p_\psi} \\ \frac{\partial p_\psi}{\partial r} & \frac{\partial p_\psi}{\partial p_r} & \frac{\partial p_\psi}{\partial \psi} & \frac{\partial p_\psi}{\partial p_\psi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b & 0 & c \\ d & e & 0 & f \\ g & h & 1 & k \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.78)$$

Все производные по ψ , за исключением $\partial \psi' / \partial \psi$, равны 0, т.к. ψ не входит в выражениях для соответствующих переменных. Производная же $\partial \psi' / \partial \psi$ равна 1, потому что ψ только аддитивно входит в выражение для ψ' . Переменная p_ψ остается неизменной в результате замены, поэтому последняя строчка матрицы оказывается такой простой.

Вследствие особенностей структуры матрицы, получается, что детерминант матрицы якобиана Jac^{-1} зависит только от 4 элементов

$$\det \{\text{Jac}^{-1}\} = a \cdot e - b \cdot d. \quad (3.79)$$

Явные выражения для этих элементов матрицы выглядят следующим образом

$$a = \frac{\partial \tau}{\partial r} = -\frac{\mu}{p_r} - \frac{1}{\mu} \left(\frac{dU}{dr} - \frac{p_\psi^2}{\mu r^3} \right) \cdot I_1, \quad (3.80)$$

$$b = \frac{\partial \tau}{\partial p_r} = -\frac{p_r}{\mu^2} I_1, \quad (3.81)$$

$$d = \frac{\partial p'_r}{\partial r} = \frac{\mu \left(\frac{dU}{dr} - \frac{p_\psi^2}{\mu r^3} \right)}{\sqrt{2\mu \left(E - \frac{p_\psi^2}{2\mu r_{\text{fixed}}^2} - U(r_{\text{fixed}}) \right)}} = \frac{\mu}{p'_r} \left(\frac{dU}{dr} - \frac{p_\psi^2}{\mu r^3} \right), \quad (3.82)$$

$$e = \frac{\partial p'_r}{\partial p_r} = \frac{p_r}{\sqrt{2\mu \left(E - \frac{p_\psi^2}{2\mu r_{\text{fixed}}^2} - U(r_{\text{fixed}}) \right)}} = \frac{p_r}{p'_r}, \quad (3.83)$$

где введено обозначение

$$I_1 = \int_r^{r_{\text{fixed}}} \left[\frac{2}{\mu} \left(E - U(r') - \frac{p_\psi^2}{2\mu r'^2} \right) \right]^{-3/2} dr'. \quad (3.84)$$

Для полноты, представим остальные элементы матрицы якобиана

$$c = \frac{\partial \tau}{\partial p_\psi} = -\frac{p_\psi}{\mu} \int_r^{r_{\text{fixed}}} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r'^2} \right) \left[\frac{2}{\mu} \left(E - U(r') - \frac{p_\psi^2}{2\mu r'^2} \right) \right]^{-3/2} dr' \quad (3.85)$$

$$f = \frac{\partial p'_r}{\partial p_\psi} = \frac{p_\psi \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_{\text{fixed}}^2} \right)}{\sqrt{2\mu \left(E - \frac{p_\psi^2}{2\mu r_{\text{fixed}}^2} - U(r_{\text{fixed}}) \right)}} = \frac{p_\psi}{p'_r} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_{\text{fixed}}^2} \right) \quad (3.86)$$

$$g = \frac{\partial \psi'}{\partial r} = -\frac{p_\psi}{p_r r^2} - \mu p_\psi \left(\frac{dU}{dr} - \frac{p_\psi^2}{\mu r^3} \right) I_2, \quad (3.87)$$

$$h = \frac{\partial \psi'}{\partial p_r} = -p_\psi p_r \cdot I_2, \quad (3.88)$$

$$k = \frac{\partial \psi'}{\partial p_\psi} = \int_r^{r_{\text{fixed}}} \frac{1}{r'^2} \left[2\mu \left(E - U(r') - \frac{p_\psi^2}{2\mu r'^2} \right) \right] \left[2\mu \left(E - U(r') - \frac{p_\psi^2}{2\mu r'^2} \right) \right]^{-3/2} dr', \quad (3.89)$$

где было введено обозначение

$$I_2 = \int_r^{r_{\text{fixed}}} \frac{dr'}{r'^2} \left[2\mu \left(E - U(r') - \frac{p_\psi^2}{2\mu r'^2} \right) \right]^{-3/2}. \quad (3.90)$$

Итак, якобианы оказываются равными

$$\left| \frac{\partial [\tau, p'_r, \psi', p_\psi]}{\partial [r, p_r, \psi, p_\psi]} \right| = \frac{\mu}{p'_r}, \quad \left| \frac{\partial [r, p_r, \psi, p_\psi]}{\partial [\tau, p'_r, \psi', p_\psi]} \right| = \frac{p'_r}{\mu}. \quad (3.91)$$

Следовательно, выражение для спектральной функции (3.68) может быть переписано в виде

$$VJ(\omega) = \frac{1}{2\pi\Gamma_0} \frac{V}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \int_0^{\infty} d\tau \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p'_r}{\mu} dp'_r \int_0^{2\pi} d\psi' \int_0^{\infty} p_\psi dp_\psi \mu(0) \mu(\tau) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_{\text{plane}}}{kT}\right), \quad (3.92)$$

где через Γ_0 обозначен интеграл, находящийся в знаменателе (3.68)

$$\Gamma_0 = \int_0^{\infty} dr \int_{-\infty}^{\infty} dp_r \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\infty} p_\psi dp_\psi \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_{\text{plane}}}{kT}\right). \quad (3.93)$$

Переставив интеграл по времени t с интегралами по переменным τ , p'_r , ψ' и p_ψ , воспользуемся корреляционной теоремой (3.14)

$$VJ(\omega) = \frac{1}{2\pi\Gamma_0} \frac{V}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{\infty} \frac{p'_r}{\mu} dp'_r \int_0^{2\pi} d\psi' \int_0^{\infty} p_\psi dp_\psi \left| \int_{-\infty}^{\infty} \mu(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_{\text{plane}}}{kT}\right). \quad (3.94)$$

Итак, выражение для спектральной функции (3.94) является аналогом выражения (3.15) при рассмотрении динамики в гамильтоновых переменных в плоскости столкновения. В следующем параграфе будут приведены результаты расчетов спектральных функций и профилей по выражению (3.94). Рассмотрение систем типа атом–линейная молекула и пара линейных молекул, описанное в следующей главе, опирается на обобщение выведенного выражения для спектральной функции.

3.5 Трансляционные спектры газовой смеси He–Ar

Экспериментальные исследования газовых смесей инертных газов He–Ar и Ne–Ar производились в работах [19, 20] при околокомнатных температурах. Полученные в более ранней работе [21] данные ограничены спектральным диапазоном от 350 до 700 см⁻¹ и плохо согласуются с более подробными данными, представленными в [20], поэтому при комнатной температуре сравнение теоретического спектрального профиля мы будем производить с данными из [20]. Трансляционные спектры систем He–Ar и Ne–Ar при низких температурах экспериментально исследовались в работах [22, 23, 24].

Исторически при моделировании трансляционных спектров благородных газов авторы пользовались модельными поверхностями потенциальной энергии и дипольного момента. В работе [11] авторы рассматривают прямолинейные классические траектории столкновения в отсутствии межатомного потенциала; в качестве модели функции дипольного момента была взята гауссова функция, которая совершенно не воспроизводит физического поведения дипольного момента, однако позволяет производить аналитические выкладки. Сделанные приближения позволили получить аналитическое выражение для коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ с использованием спецфункций. В результате подгонки параметров функции дипольного момента было получено согласие аналитической модели для коэффициента поглощения с экспериментальными данными.

В работе [12] представлено моделирование столкновительно-индуцированного спектра методом классических траекторий. Авторы использовали потенциал Леннарда-Джонса (6, 12) с параметрами, подогнанными под экспериментальные данные о сечениях рассеяния. Зависимость дипольного момента от расстояния аппроксимировалась экспоненциальной функцией в области малых межатомных расстояний; при больших расстояниях предполагалось, что дипольный момент отсутствует. При помощи подгонки коэффициента, определяющего скорость спада функции дипольного момента от расстояния, авторам удалось добиться неплохого согласия с экспериментальными данными [20].

Работа [25] посвящена моделированию столкновительно-индуцированного спектра с позиций квантового формализма. Авторы использовали функции дипольного момента, построенные на основе дальнедействующей компоненты с радиальной асимптотикой r^{-7} и короткодействующей компоненты, имеющей экспоненциальный рост с уменьшением расстояния, рассчитанной методом Хартри-Фока. Качество используемых поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента не позволило достичь высокого уровня согласия с экспериментальными данными.

Работа [26] Фроммхольда и Мейера является одной из самых ранних работ, в которой была получена *ab initio* поверхность дипольного момента и получена на основе нее зависимость спектральной функции $J(\omega)$ в рамках квантового формализма. Расчеты дипольного момента производились методами Хартри-Фока и конфигурационного взаимодействия в разных базисных наборах. Полученные расчетные значения дипольного момента были аппроксимированы простой аналитической функцией. Отклонение спектральной функции от экспериментальных данных не превышает 10%.

С развитием современных квантовохимических методов поверхности потенциальной энергии и дипольного момента смесей благородных газов были подробно изучены многими авторами [27, 28, 29]. Расчеты производились с использованием методов CCSD/CCSD(T) в корреляционно-согласованных базисных наборах, дополненные связевыми функциями, расположенными на равном расстоянии от обоих атомов. В наиболее современной работе [29] авторы использовали метод CCSD(T) и базисный набор aug-cc-pV6Z-33211 для расчета поверхности потенциальной энергии и CCSD/d-aug-cc-pVQZ-33211 для расчета поверхности дипольного момента. Для оценки точности поверхности потенциальной энергии авторы рассчитали температурную зависимость смешанного вириального коэф-

фициента $B_{12}(T)$. Авторы отмечают, что полученные ими поверхности находятся в практически полном согласии с данными [27]. В наших расчетах мы использовали предложенные авторами аналитические разложения поверхностей потенциальной энергии и дипольного момента.

Нашей научной группой в 2014 году была выполнена работа [13], в которой было проведено сравнение траекторного и квантового подходов к расчету трансляционных спектров систем He–Ar и Ne–Ar. При сравнении использовались поверхности потенциальной энергии [29], поверхности дипольного момента [29, 26]. Несмотря на то, что квантовые расчеты должны давать более точные спектральные профили, результаты, полученные в траекторном расчете, оказываются в хорошем согласии как с квантовыми расчетами, так и с экспериментальными данными. Было отмечено, что некоторую проблему при классическом моделировании спектра представляет собой процедура десимметризации профиля, которую мы обговорим подробнее позже.

3.6 Вычислительные аспекты расчета столкновительно– индуцированного спектра методом классических траекторий

Расчет спектральной функции системы из двух атомов в нашей работе мы будем производить по выражению (3.94). Вычисление многомерного интеграла будем производить методом Монте-Карло, т.к. при рассмотрении систем с большим количеством вращательных степеней свободы мы столкнемся с интегралами значительно более высокой размерности, вычисление которых квадратурными методами не представляется возможным. В данном случае при интегрировании квадратурами общие вычислительные затраты могут оказаться меньше, однако т.к. такая схема интегрирования оказывается непереносимой на системы, в которых мономеров обладают несколькими вращательными степенями свободы, то мы отказались от ее реализации. Известно, что погрешность метода Монте-Карло асимптотически ведет себя как $N^{-1/2}$, где N – количество точек, по которым производилась оценка интеграла [30]. Такая асимптотика ошибки не позволяет получать очень точных оценок интегралов, что в некоторых задачах оказывается неудовлетворительным. В задаче моделирования континуального спектрального профиля точность порядка $\sim 0.5\%$ оказывается приемлимой, что достижимо с использованием метода Монте-Карло. Более подробно вопрос о точности получающегося спектрального профиля в нашем подходе мы обсудим после описания вычислительной схемы.

Интегрирование в (3.94) мы будем производить методом Монте-Карло с весовой функцией $p_{\xi}(\xi) = p_{\psi} \exp(-\mathcal{H}_{\text{plane}}(\xi)/k_b T)/\Gamma_1$, где $\xi = \{p'_r, \psi', p_{\psi}\}$, а Γ_1 – нормировочный множитель, равный

$$\Gamma_1 = \int_0^{\infty} dp'_r \int_{-\infty}^{\infty} d\psi' \int_{-\infty}^{\infty} p_{\psi} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_{\text{plane}}}{k_b T}\right) dp_{\psi}. \quad (3.95)$$

Выражение (3.94) может быть рассмотрено как математическое ожидание квадрата преобразования Фурье на распределении ξ

$$VJ(\omega) = \frac{V}{4\pi\epsilon_0} \frac{\Gamma_1}{2\pi\Gamma_0} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{p'_r(\xi_k)}{\mu} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \mu(t; \xi_k) e^{i\omega t} dt \right|^2, \quad (3.96)$$

где обозначение $p'_r(\xi_k)$ подразумевает, что импульс, сопряженный радиальной координате, взят из вектора ξ , реализующего распределение с плотностью p_{ξ} .

Основываясь на выкладках, сделанных в параграфе 3.2, несложно получить аналитические выражения для интегралов Γ_0, Γ_1

$$\Gamma_0 = \int_0^\infty dr \int_{-\infty}^\infty dp_r \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\infty p_\psi \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_{\text{plane}}}{k_b T}\right) dp_\psi = \frac{4}{3} \pi r_{\text{fixed}}^3 (2\pi \mu k_b T)^{3/2}, \quad (3.97)$$

$$\Gamma_1 = \int_0^\infty dp_r \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\infty p_\psi \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_{\text{plane}}}{k_b T}\right) dp_\psi = 2\pi r_{\text{fixed}}^2 (2\pi \mu k_b T)^{3/2}. \quad (3.98)$$

Таким образом, конечное выражение для спектральной функции, как среднее значение на распределении с плотностью $p_\xi(\xi)$, приходит к виду

$$VJ(\omega) = r_{\text{fixed}}^2 \sum_{k=1}^\infty \frac{p'_r(\xi_k)}{\mu} \left| \int_{-\infty}^\infty \mu(t; \xi_k) e^{i\omega t} dt \right|^2. \quad (3.99)$$

Вопрос генерации реализаций случайной величины ξ с плотностью распределения p_ξ был обсужден в параграфе 3.2. Рассмотрим вопрос расчет классических траекторий рассеяния. Несмотря на то, что для динамических переменных могут быть выписаны квадратурные выражения, которыми мы пользовались в параграфе 3.4, вычисления по ним производить не очень удобно. В первую очередь неудобство связано с тем, что для вычисления усредняемого выражения в (3.99) нам потребуется вычислять преобразование Фурье от дипольного момента вдоль траектории, которое эффективно реализуется в виде дискретного преобразования Фурье. Для этого нам потребуются значения дипольного момента $\mu(t)$ с равномерным шагом по времени, что вызовет некоторые затруднения при вычисления по квадратурной формуле. Кроме того, квадратуры для всех динамических переменных являются несобственными интегралами, имеющими особенность в поворотной точке. Поэтому траектории рассеяния рассчитывались интегрированием трех уравнений Гамильтона

$$\begin{cases} \dot{r} = \frac{p_r}{\mu} \\ \dot{\psi} = \frac{p_\psi^2}{\mu r^3} - \frac{dU}{dr} \\ \dot{p}_\psi = \frac{p_\psi}{\mu r^2} \end{cases} \quad (3.100)$$

Была разработана программа на языке C++, реализующая классический траекторный расчет по описанной схеме. Система уравнений (3.100) численно интегрировалась при помощи пакета процедур для решения дифференциальных уравнений SUNDIALS [31]. Использовались процедуры, реализующие BDF формулы переменного порядка. Решение нелинейных уравнений, возникающих в результате применения BDF формул, происходит с использованием стандартного метода Ньютона. Вычисления производились с двойной точностью со значением параметра, определяющего относительную ошибку решения, равным 10^{-15} . Так как каждая траектория может быть рассчитана в независимости от остальных, то легко может быть написана программа для расчета массива траекторий в параллельном режиме. В коде была использована библиотека MPI [32], стандартизирующая передачу сообщений между узлами параллельного приложения. Приложение реализовано в модели взаимодействия «ведущий-ведомый», в которой «ведущий» процесс отвечает за распределение начальных условий между «ведомыми» процессами, осуществляющими расчет траекторий. Получив начальное условие, «ведомый» процесс рассчитывает

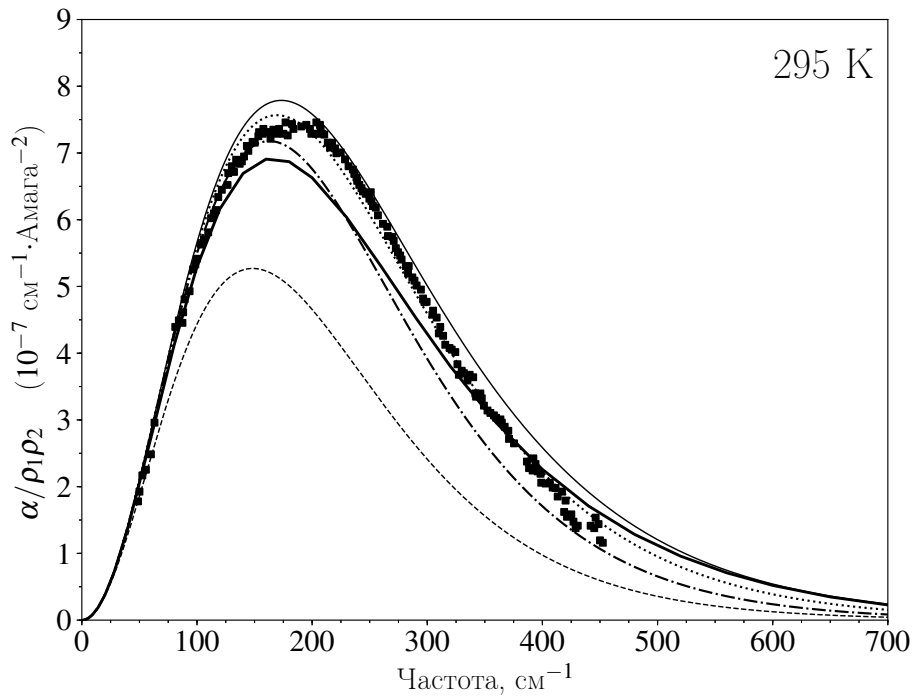


Рис. 3.1: Сравнение классического и квантового спектральных профилей с профилями, полученными в результате применения различных процедур десимметризации. Пунктиром обозначен классический профиль, сплошной толстой линией – квантовый профиль [13], точками с пунктиром – профиль, полученный в результате применения процедуры D1, точечной линией – профиль, полученный в результате применения процедуры D2, сплошной линией – профиль, полученный в результате применения процедуры D3. Квадратами обозначены экспериментальные данные [20].

траекторию рассеяния с внутренним переменным шагом по времени, при этом с фиксированным шагом по времени $\Delta t = 200$ атомных единиц времени (около 5 фс) вдоль траектории вычисляется значение индуцированного дипольного момента и собирается в заранее подготовленный массив, содержащий $L = 2^{15}$ ячеек. Расчет траектории заканчивается в тот момент, когда межатомное расстояние вновь достигает начального значения или количество вычислений дипольного момента превышает L . Затем в рамках «ведомого» процесса осуществляется дискретное преобразование Фурье временной зависимости индуцированного дипольного момента. Выбор длины массива L обусловлен тем, что наиболее эффективно дискретное преобразование Фурье выполняется для массива, длина которого есть некоторая степень двух (так называемое быстрое преобразование Фурье). Согласно выражению (3.99) вычисляется квадрат преобразования Фурье (трактовка вычисления квадрата обсуждалась в самом начале главы 3), умножается на отношение радиального импульса p_r в начальный момент времени к приведенной массе μ и полученный массив передается на «ведущий» процесс. «Ведущий» процесс накапливает результаты «ведомых» процессов и после усреднения получает спектральную функцию. Спектральный профиль, полученный в результате траекторного расчета, представлен на рис. 3.1.

Как известно, классические траектории обратимы во времени. Это свойство классических траекторий приводит к тому, что автокорреляционная функция дипольного момента $C(t)$ является симметричной функцией от времени [9]

$$C(t) = C(-t). \quad (3.101)$$

Классическая спектральная функция, получающаяся в результате применения пре-

образования Фурье к автокорреляционной функции, также оказывается симметричной функции частоты

$$J_{\text{class.}}(\omega) = J_{\text{class.}}(-\omega). \quad (3.102)$$

Однако квантовая спектральная функция удовлетворяет так называемому условию детального баланса [9]

$$J(-\omega) = J(\omega) \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_b T}\right), \quad (3.103)$$

которое может быть получено из выражения (2.18) перестановкой индексов j, k . Условие детального баланса (3.103) отражает разницу в заселенностях исходного и конечного состояний. Ввиду этого, соотношение (3.102) называют классическим условием детального баланса.

Считается, что симметричная разница между классической и квантовой спектральной функциями может быть устранена при помощи так называемой процедуры десимметризации. Предполагается, что классическую спектральную функцию можно определенным образом «десимметризовать» так, что функция, получившаяся в результате, будет удовлетворять квантовому условию детального баланса [33]. Однако процедура десимметризации не может быть однозначна задан условием детального баланса – можно построить бесконечное количество процедур, которые будут приводить к спектральной функции, которая будет удовлетворять квантовому условию детального баланса [9]. Поэтому от процедуры десимметризации дополнительно требуют совпадения десимметризованного классического профиля с квантовым профилем в особенности в области дальних крыльев.

В литературе представлен набор различных процедур десимметризации [34]. Некоторые из них устроены следующим образом:

$$J_{D1}(\omega) = \frac{2}{1 + \exp(-\hbar\omega/k_b T)} J_{\text{class}}(\omega) \quad (3.104)$$

$$J_{D2}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{k_b T} \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_b T)} J_{\text{class}}(\omega) \quad (3.105)$$

$$J_{D3}(\omega) = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{2k_b T}\right) J_{\text{class}}(\omega) \quad (3.106)$$

В литературе также используется преобразование Эгельстаффа [35]; мы его практически не использовали, поэтому результаты применения этой процедуры не приводятся.

Несложно убедиться, что приведенные процедуры десимметризации D1-D3 приводят к спектральным функциям, удовлетворяющим квантовому условию детального баланса. Продемонстрируем это на примере десимметризации D3, используя классическое правило детального баланса для $J_{\text{class}}(\omega)$:

$$J_{D3}(\omega) = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{2k_b T}\right) J_{\text{class}}(\omega) \implies J_{\text{class}}(\omega) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_b T}\right) J_{D3}(\omega), \quad (3.107)$$

$$J_{D3}(-\omega) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_b T}\right) J_{\text{class}}(-\omega) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_b T}\right) J_{\text{class}}(\omega), \quad (3.108)$$

$$J_{D3}(-\omega) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_b T}\right) J_{D3}(\omega). \quad (3.109)$$

Основываясь на рисунке 3.2 замечаем, что при малых частотах все спектральные функции ведут себя примерно одинаковым образом, однако с увеличением частоты

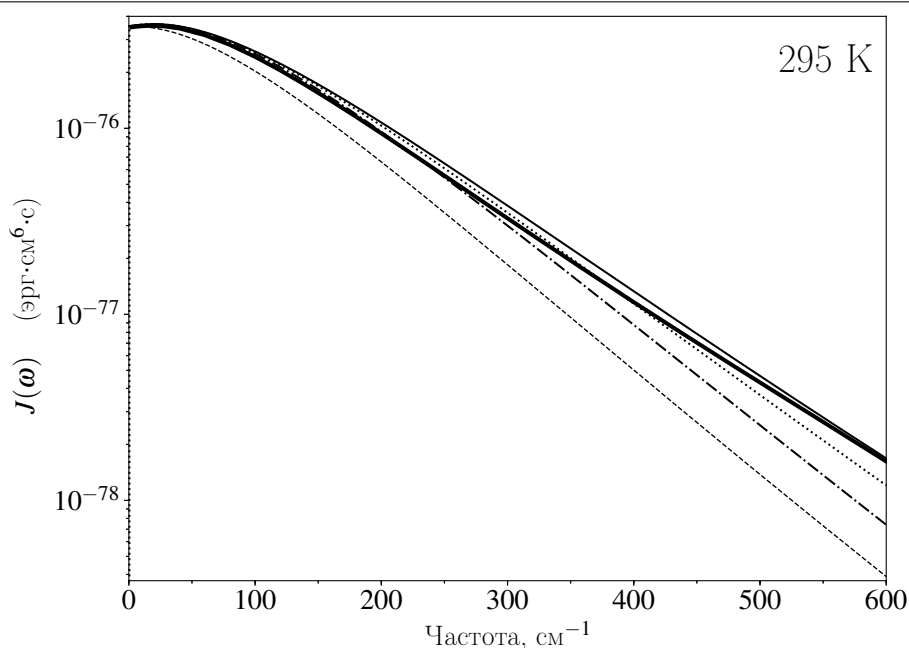


Рис. 3.2: Сравнение крыльев классической, квантовой и десимметризованных спектральных функций системы He–Ag при температуре 295 К. Сплошной толстой линией обозначена квантовая спектральная функция [13]; пунктиром – классическая спектральная функция; пунктиром с точками – спектральная функция, полученная в результате процедуры десимметризации D1; точечной линией – спектральная функция, полученная в результате процедуры десимметризации D2; тонкой сплошной линией – спектральная функция, полученная в результате процедуры десимметризации D3.

различие между ними становится все больше. Одной из наиболее популярной в литературе является процедура D3. Спектральная функция, полученная в результате процедуры D3, переоценивает квантовую спектральную функцию в области крыла, однако считается, что около максимума спектра она дает наилучшую оценку. Сравнение при других температурах мы будем производить именно со спектром, полученным в результате процедуры D3.

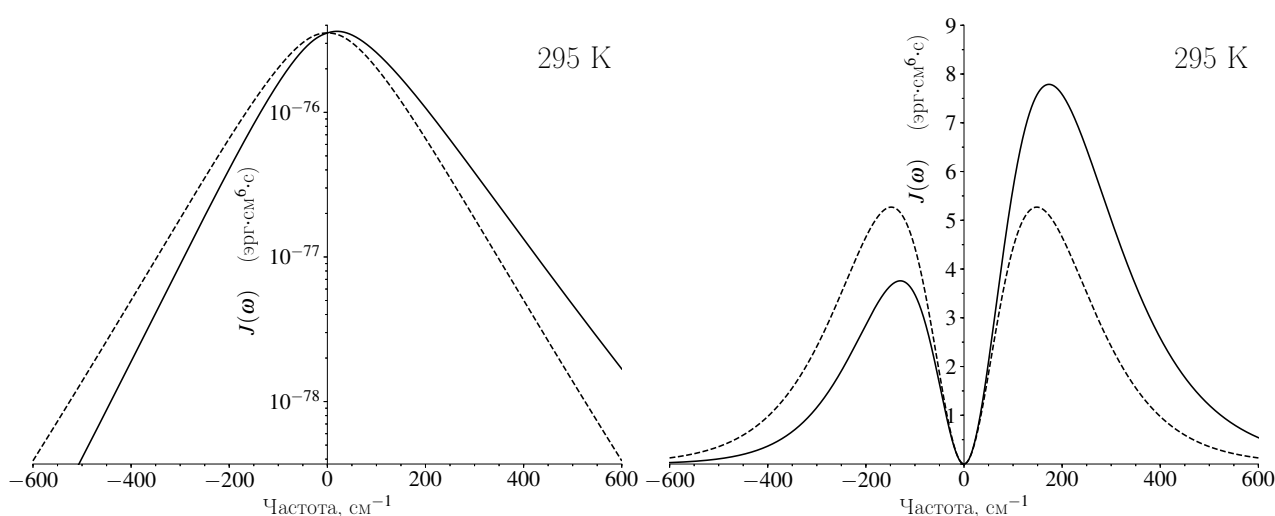


Рис. 3.3: Влияние десимметризации на спектральную функцию и спектральный профиль с учетом отрицательных частот. Пунктиром обозначены классические спектральная функция и профиль; сплошной линией – полученные из классических в результате процедуры D3.

Сравнение с экспериментальными данными на 3.4 показывает, что несмотря на проблему выбора подходящей процедуры десимметризации, общее совпадение с экспериментальными данными оказывается неплохим. Отклонения между спектрами, полученными в результате применения различных процедур десимметризации, не превышает отклонения между квантовым профилем и экспериментальными данными. При всех температурах мы видим, что профиль, полученный в результате процедуры десимметризации D3, несколько превышает экспериментальные данные.

Представленные на рис. 3.4 получены в результате усреднения 2.000.000 траекторий. При всех температурах кроме 240K наблюдается неплохое согласие с экспериментальными данными.

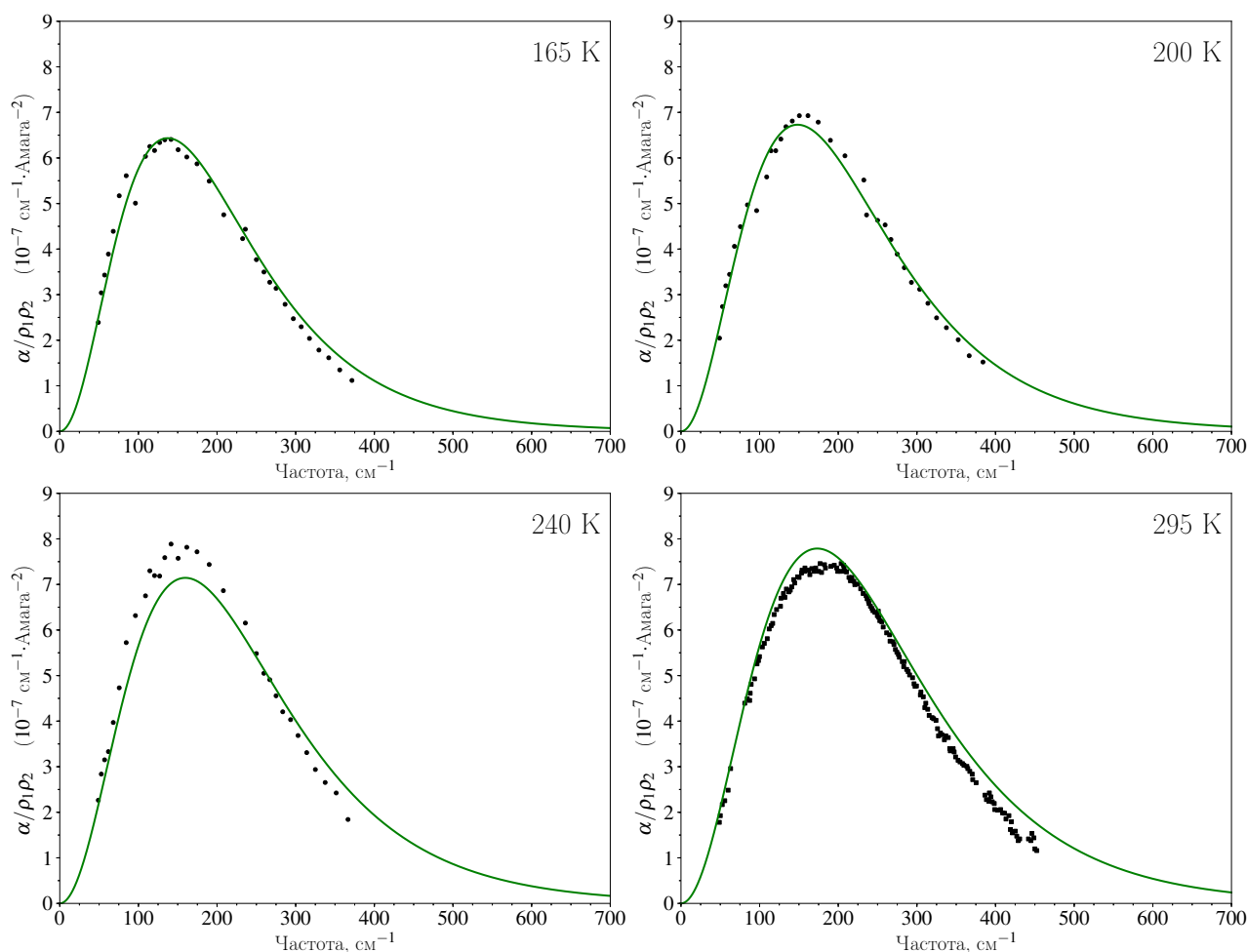


Рис. 3.4: Трансляционные спектры системы He–Ar при температурах 165K, 200K, 240K и 295K. Черными кружками обозначены экспериментальные данные из [22, 23, 24], квадратами – из [20].

Сходимость расчета спектральной функции по Монте-Карло контролировалась при помощи спектральных моментов. Как отмечалось в теоретическом введении, спектральные моменты могут быть посчитаны как средние по фазовому пространству и, в то же время, являются моментами спектральной функции как случайной величины. Если на всех этапах траекторного расчета не допускается систематических ошибок, то с увеличением количества траекторий моменты получаемой спектральной функции должны стремиться к моментам, полученным при усреднении по соответствующей области фазового пространства. Так как начальные условия отбираются по области $H > 0$, то спектральные моменты для сравнения должны быть рассчитаны по этой области фазового пространства. Расчет спектральных моментов производился по формулам (2.49), (2.50)

3.6 Вычислительные аспекты расчета столкновительно– индуцированного спектра методом классических траекторий

при помощи адаптивного метода Монте-Карло [36]. В таблице 3.1 представлены данные о сходимости спектральных профилей на рис. 3.4.

T, K	Спектральные моменты M_0 ($\text{см}^{-1} \cdot \text{Амага}^{-2}$) и M_2 ($\text{см}^{-3} \cdot \text{Амага}^{-2}$) по фазовому пространству	Спектральные моменты M_0 ($\text{см}^{-1} \cdot \text{Амага}^{-2}$) и M_2 ($\text{см}^{-3} \cdot \text{Амага}^{-2}$) по траекторному спектру	Отклонение
165	$3.113 \cdot 10^{-6}$	$3.110 \cdot 10^{-6}$	-0.1 %
	$3.061 \cdot 10^{-2}$	$3.077 \cdot 10^{-2}$	+0.5 %
200	$3.684 \cdot 10^{-6}$	$3.663 \cdot 10^{-6}$	-0.5 %
	$4.278 \cdot 10^{-2}$	$4.290 \cdot 10^{-2}$	+0.3 %
240	$4.347 \cdot 10^{-6}$	$4.337 \cdot 10^{-6}$	-0.2 %
	$5.912 \cdot 10^{-2}$	$5.983 \cdot 10^{-2}$	+1.2 %
295	$5.274 \cdot 10^{-6}$	$5.241 \cdot 10^{-6}$	-0.6 %
	$8.574 \cdot 10^{-2}$	$8.591 \cdot 10^{-2}$	+0.2 %

Таблица 3.1: Сравнение спектральных моментов, рассчитанных по фазовому пространству, с моментами по траекторным спектрам системы He–Ar

Моделирование рототрансляционного столкновительно-индуцированного спектра систем с вращательными степенями свободы

4.1 Теоретические подходы к моделированию столкновительно-индуцированных спектров

Существующие методы расчета столкновительно-индуцированных спектров можно подразделить на квантовые и классические. Наиболее точные квантово-механические результаты можно получить с использованием close-coupling (CC) метода. В расчетах с использованием этого метода решается стационарное уравнение Шредингера в широком угловом базисе с полным учетом анизотропии потенциальной энергии. Этот подход требует огромных вычислительных затрат, его применение ограничено достаточно низкими температурами. В квантово-механических расчетах часто используют изотропное приближение, поскольку оно позволяет существенно уменьшить размерность базиса и сократить вычислительные затраты. В рамках этого приближения были получены отличные результаты для систем, содержащих сферически-симметричные молекулы (например, CH_4), и для малых линейных молекул (например, H_2). Подход к расчету столкновительно-индуцированных спектров в изотропном приближении долгое время развивался в применении к водород-содержащим системам, имеющим важное астрофизическое значение, таким как $\text{H}_2\text{--H}_2$ [37] и $\text{H}_2\text{--He}$ [38]. Совпадение с экспериментальными данными считалось хорошим, по крайней в логарифмическом масштабе, в котором производилось сравнение, т.к. коэффициент поглощения изменяется на несколько порядков в рассматриваемом диапазоне. В работах Эль-Кадера и соавторов применяется квантовый подход с использованием эмпирических изотропных поверхностей и модельных поверхностей индуцированного дипольного момента, например, для систем $\text{CH}_4\text{--CH}_4$ [39] и Ar--H_2 [40].

Квантово-механическое моделирование столкновительно-индуцированных спектров системы $\text{N}_2\text{--N}_2$ было впервые выполнено Борисовым и Фроммхольдом [41]. В этих расчетах были использованы эффективные изотропные потенциалы и параметризованные поверхности индуцированного дипольного момента, в которых варьировались параметры, описывающие поведение дипольного момента при малых межмолекулярных расстояниях.

Применение изотропных поверхностей потенциальной энергии ограничено достаточно небольшой группой молекулярных систем. Обоснованность использования этого приближения может быть проверена при помощи спектральных моментов, расчет которых не требует знания динамики столкновений. Так, для системы $\text{CO}_2\text{--CO}_2$ на основе анализа температурных зависимостей спектральных моментов было показано, что взаимодействие молекул обладает существенной анизотропией и не может быть описано эффективным изотропным потенциалом [42]. Полное квантово-механическое рассмотрение таких систем в настоящее время не представляется возможным. В то же время, большие тензоры инерции обеих молекул позволяют с высокой степенью достоверности считать вращательное движение классическим. При достаточно высоких температурах моделирование столкновительно-индуцированных спектров может быть выполнено с использованием классического подхода. При промежуточных температурах для коррекции классических результатов применяются полуклассические процедуры десимметризации [9]. Класси-

ческие методы подразделяются на метод молекулярной динамики [42, 43] и на метод классических траекторий [14].

В работе [14] был использован метод классических траекторий для расчета спектров $\text{CO}_2\text{--Rg}$, где Rg – атом благородного газа. Уравнения движения были записаны в лабораторной системе координат, их численное решение было осуществлено при помощи специально разработанной для этой задачи процедуры типа предиктор-корректор в предположении линейной зависимости ускорения от времени. Были выделены спектральные вклады как метастабильных и свободных состояний, так и связанных состояний. Для расчета автокорреляционной функции дипольного момента, усредненной по связанным состояниям, была придумана специальная схема.

В работе [44] был произведен расчет *ab initio* поверхностей потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента в рамках метода CCSD(T). С использованием посчитанных поверхностей производится квантово-механическое рассмотрение системы $\text{N}_2\text{--N}_2$ в coupled-states (CS) приближении, в котором пренебрегают внедиагональными членами оператора Кориолисова взаимодействия в гамильтониане. При одной частоте и низких энергиях авторы выполнили полный CS расчет, который показал, что CS приближение учитывает большую часть эффектов, связанных с анизотропией потенциала, и расчет коэффициента поглощения при наборе частот был выполнен именно в CS приближении. В более ранней работе [45] авторы предлагают эффективную методику *on-the-fly* расчета матричных элементов дипольного момента, которая была использована и в расчете для $\text{N}_2\text{--N}_2$. Кроме переходов между свободными состояниями были учтены переходы между связанными состояниями комплекса, а также переходы из связанных состояний в свободные. Несмотря на использование CS приближения, расчет составляющей спектра, связанной с переходами между свободными состояниями, оказывается чрезвычайно тяжелым с вычислительной точки зрения и не обладает масштабируемостью для применения к системам большей размерности.

Молекулярно-динамическое рассмотрение системы $\text{N}_2\text{--N}_2$ в рототрансляционной области было произведено в работе [43]. Авторы показывают, что анизотропия потенциальной энергии для системы $\text{N}_2\text{--N}_2$ не является ярко выраженной – учет анизотропии увеличивает максимум спектрального профиля на 20% при 149K и на 10% при 296K. Авторы также производят сравнение спектральных профилей, полученных с использованием дальнедействующего дипольного момента и диполем, дополненным *ab initio* расчетом при малых и средних межмолекулярных расстояниях [46]. Результаты показывают, что учет короткодействующей части дипольного момента приводит к увеличению максимума спектра на 10-15%. Добавление короткодействующей части дипольного момента приводит к существенным изменениям в области крыла спектра – интенсивность поглощения на частоте 300 см^{-1} увеличивается более чем в два раза. Наилучшее совпадение теоретических спектров с экспериментальными данными было получено при температуре 149K, при более высоких температурах согласие с экспериментальными данными ухудшается, что авторы объясняют возможными систематическими ошибками в экспериментальных данных и недостаточной полнотой квантово-химических данных. Добавим, что молекулярно-динамический расчет также является очень тяжеловесным с вычислительной точки зрения.

4.2 Колебательно-вращательный гамильтониан в молекулярной системе координат

При выводе молекулярного гамильтониана полиатомной системы часто предполагается, что амплитуда колебаний мала. Гамильтониан, полученный Вильсоном и Говардом, для системы с колебаниями малой амплитуды широко используется и часто служит

базисом для дальнейших уточнений. Колебания большой амплитуды, проявляющиеся в слабосвязанных комплексах не могут быть описаны при помощи того же подхода. Для описания колебаний большой амплитуды часто используются координаты Якоби, координаты Радау, гипертсферические координаты и др.

Рассмотрим систему из N частиц с массами (m_1, \dots, m_N) и координатами $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ в лабораторной системе координат. Лагранжева кинетическая энергия в лабораторной системе координат записывается как

$$T_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N m_k \dot{\mathbf{r}}_k^2. \quad (4.1)$$

Чтобы отделить трансляционные степени свободы введем координаты Якоби [2, 47], являющиеся обобщением координат, используемых в двухатомных системах. Переход к трансляционно-инвариантному набору координат может быть осуществлен следующим образом [2]

$$\left\{ \begin{array}{l} \boldsymbol{\rho}_1 = \frac{m_1 \mathbf{r}_1}{m_1} - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \\ \boldsymbol{\rho}_2 = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}, \\ \boldsymbol{\rho}_j = \frac{\sum_{k=1}^j m_k \mathbf{r}_k}{\sum_{k=1}^j m_k} - \mathbf{r}_{j+1}, \quad 2 < j < N \\ \boldsymbol{\rho}_N = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^N m_k \mathbf{r}_k, \end{array} \right. \quad (4.2)$$

где через M обозначена суммарная масса системы частицы.

Первый вектор Якоби $\boldsymbol{\rho}_1$ соединяет частицы 1 и 2. Второй вектор Якоби соединяет центр масс первых двух частиц и третью частицу. Третий вектор Якоби соединяет центр масс первых трех частиц и четвертую частицу и т.д. Последний вектор Якоби суть вектор, направленный в центр масс системы. Пример векторов Якоби для системы, состоящей из трех частиц, приведен на Рис. 4.1.

Можно показать, что кинетическая энергия в лагранжевой форме, выраженная через векторы Якоби записывается как [2]

$$T_{\text{tot}} = \frac{1}{2} M \dot{\boldsymbol{\rho}}_N^2 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N-1} \mu_k \dot{\boldsymbol{\rho}}_k^2, \quad (4.3)$$

где приведенные массы μ_j связаны с исходными массами m_j следующими соотношениями

$$\frac{1}{\mu_j} = \frac{1}{M_j} + \frac{1}{m_{j+1}}, \quad M_j = \sum_{k=1}^j m_k, \quad j = 1 \dots N-1. \quad (4.4)$$

Данная последовательность введения векторов Якоби не является единственно возможной. Выбор векторов Якоби в каждом отдельном случае обусловлен структурой рассматриваемой системы. Описанная последовательность является общим случаем, в котором получена кинетическая энергия для системы из N частиц. При другом выборе векторов Якоби общая форма кинетической энергии сохранится, однако изменятся приведенные массы μ_j .

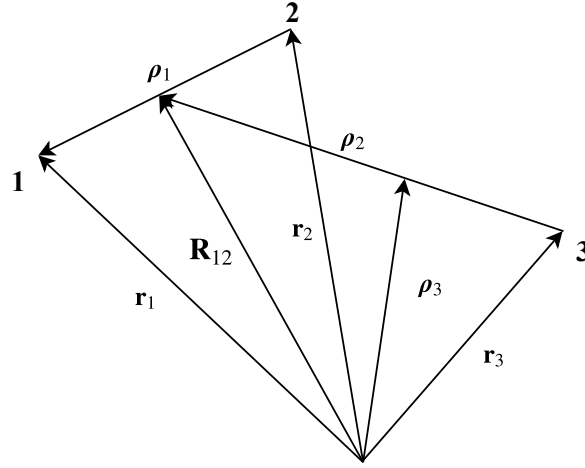


Рис. 4.1: Координаты Якоби для системы из 3 частиц, пронумерованных 1, 2, 3. Через \mathbf{R}_{12} обозначен вектор, направленный в центр масс пары частиц 1 и 2.

Отделяя центр масс, мы приходим к следующей форме кинетической энергии

$$T_L = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N-1} \mu_k \dot{\rho}_k^2. \quad (4.5)$$

Для отделения вращательных степеней свободы введем подвижную систему координат. Лабораторная и подвижная системы координат связаны друг с другом матрицей ортогонального преобразования \mathbb{S} [16]. Обозначим через \mathbf{R}_j координаты векторов Якоби в подвижной системе координат. Введенные векторы \mathbf{R}_j связаны с векторами в лабораторной системе линейным преобразованием

$$\rho_j = \mathbb{S} \mathbf{R}_j. \quad (4.6)$$

Будем рассматривать параметризацию матрицы ортогонального преобразования \mathbb{S} тройкой углов Эйлера Φ, Θ, Ψ [16]

$$\mathbb{S} = \begin{bmatrix} \cos \Psi \cos \Phi - \cos \Theta \sin \Phi \sin \Psi & -\sin \Psi \cos \Phi - \cos \Theta \sin \Phi \cos \Psi & \sin \Theta \sin \Phi \\ \cos \Psi \sin \Phi + \cos \Theta \cos \Phi \sin \Psi & -\sin \Psi \sin \Phi + \cos \Theta \cos \Phi \cos \Psi & -\sin \Theta \cos \Phi \\ \sin \Theta \sin \Psi & \sin \Theta \cos \Psi & \cos \Theta \end{bmatrix}. \quad (4.7)$$

Лагранжева кинетическая энергия в подвижной системе отсчета может быть записана как [15]

$$T_L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \mu_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \mu_i [\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{R}_i]^2 + \boldsymbol{\Omega}^+ \sum_{i=1}^{N-1} \mu_i [\mathbf{R}_i \times \dot{\mathbf{R}}_i], \quad (4.8)$$

где $\boldsymbol{\Omega}$ – вектор угловой скорости в проекции на подвижную систему координат. Вектор угловой скорости $\boldsymbol{\Omega}$ связан с углами Эйлера и эйлеровыми скоростями следующим соотношением

$$\boldsymbol{\Omega} = \mathbb{V} \dot{\mathbf{Y}}_e = \begin{bmatrix} \sin \Theta \sin \Psi & \cos \Psi & 0 \\ \sin \Theta \cos \Psi & -\sin \Psi & 0 \\ \cos \Theta & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{\Phi} \\ \dot{\Theta} \\ \dot{\Psi} \end{bmatrix}. \quad (4.9)$$

Введем набор внутренних координат $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_s)$ и, используя связь координат Якоби с введенными координатами $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j(\mathbf{q})$, перепишем выражение для кинетической энергии в форме [48]

$$T_L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^+ \mathbf{a} \dot{\mathbf{q}} + \boldsymbol{\Omega}^+ \mathbf{A} \mathbf{q} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\Omega}^+ \mathbb{I} \boldsymbol{\Omega}, \quad (4.10)$$

где через \mathbf{a} , \mathbf{A} , \mathbf{I} обозначены матрица относительной кинетической энергии, кориолисова матрица и матрица тензора инерции, соответственно. Элементы матриц относительной кинетической энергии и кориолисова взаимодействия заданы следующими выражениями

$$a_{jk} = \sum_{i=1}^{N-1} \mu_i \frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial q_j} \frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial q_k}, \quad A_{jk} = \sum_{i=1}^{N-1} \mu_i \left[\mathbf{R}_i \times \frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial q_k} \right]_j. \quad (4.11)$$

Выражение для кинетической энергии (4.10) для перехода к Гамильтоновой форме удобно переписать в матричном виде

$$T_L = \frac{1}{2} [\mathbf{\Omega}^+ \quad \dot{\mathbf{q}}^+] \mathbb{B} \begin{bmatrix} \mathbf{\Omega} \\ \dot{\mathbf{q}} \end{bmatrix}, \quad (4.12)$$

где через \mathbb{B} обозначена блочная матрица со следующими элементами

$$\mathbb{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{A} \\ \mathbf{A}^+ & \mathbf{a} \end{bmatrix}. \quad (4.13)$$

Можно показать, что если ввести величину \mathbf{J} как производную кинетической энергии в лагранжевой форме T_L по вектору угловой скорости $\mathbf{\Omega}$, то \mathbf{J} суть вектор углового момента в подвижной системе координат (приложение 4.A). Обобщенные импульсы \mathbf{p} , сопряженные координатам \mathbf{q} , по определению равны производным кинетической энергии в лагранжевой форме T_L по обобщенным скоростям $\dot{\mathbf{q}}$:

$$\mathbf{J} = \frac{\partial T_L}{\partial \mathbf{\Omega}} = \mathbf{I} \mathbf{\Omega} + \mathbf{A} \dot{\mathbf{q}}, \quad (4.14)$$

$$\mathbf{p} = \frac{\partial T_L}{\partial \dot{\mathbf{q}}} = \mathbf{A}^+ \mathbf{\Omega} + \mathbf{a} \dot{\mathbf{q}}. \quad (4.15)$$

Заметим, что выражения (4.14), (4.15) могли быть получены дифференцированием выражения (4.12) по блочному вектору с компонентами $\mathbf{\Omega}$ и $\dot{\mathbf{q}}$. Выражения для углового момента и обобщенных импульсов объединим в один блочный вектор

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{p} \end{bmatrix} = \mathbb{B} \begin{bmatrix} \mathbf{\Omega} \\ \dot{\mathbf{q}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{A} \\ \mathbf{A}^+ & \mathbf{a} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{\Omega} \\ \dot{\mathbf{q}} \end{bmatrix}. \quad (4.16)$$

Для того, чтобы выразить лагранжевы переменные из полученного выражения, нам необходимо обратить блочную матрицу \mathbb{B} . Это обращение удобно выполнить при помощи формул Фробениуса [48, 49]. Через \mathbb{G} обозначают обратную матрицу к \mathbb{B} , ее матричные компоненты выражаются как

$$\begin{aligned} \mathbb{G}_{11} &= (\mathbf{I} - \mathbf{A} \mathbf{a}^{-1} \mathbf{A}^+)^{-1} \\ \mathbb{G}_{12} &= -\mathbf{I}^{-1} \mathbf{A} \mathbb{G}_{22} = -\mathbb{G}_{11} \mathbf{A} \mathbf{a}^{-1} \\ \mathbb{G}_{21} &= -\mathbf{a}^{-1} \mathbf{A}^+ \mathbb{G}_{11} = \mathbb{G}_{22} \mathbf{A}^+ \mathbf{I}^{-1} \\ \mathbb{G}_{22} &= (\mathbf{a} - \mathbf{A}^+ \mathbf{I}^{-1} \mathbf{A})^{-1} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Переход от кинетической энергии в форме Лагранжа к кинетической энергии в форме Гамильтона осуществляем при помощи стандартной процедуры [16]

$$T_H = [\mathbf{\Omega}^+ \quad \dot{\mathbf{q}}^+] \begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{p} \end{bmatrix} - T_L = \frac{1}{2} [\mathbf{J}^+ \quad \mathbf{p}^+] \mathbb{G} \begin{bmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{p} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \mathbf{J}^+ \mathbb{G}_{11} \mathbf{J} + \mathbf{J}^+ \mathbb{G}_{12} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^+ \mathbb{G}_{22} \mathbf{p}, \quad (4.18)$$

а полный колебательно-вращательный гамильтониан получается в результате добавления потенциальной энергии

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{J}^+ \mathbf{G}_{11} \mathbf{J} + \mathbf{J}^+ \mathbf{G}_{12} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^+ \mathbf{G}_{22} \mathbf{p} + U(\mathbf{q}). \quad (4.19)$$

В данной работе мы будем рассматривать системы, состоящие из жесткой линейной молекулы атома и из двух жестких линейных молекул.

В случае системы линейная молекула–атом построим вектор Якоби вдоль линейной молекулы, тогда второй вектор Якоби соединяет центр масс линейной молекулы с атомом. Определим подвижную систему координат таким образом, чтобы построенные вектора Якоби \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 задавали плоскость OXZ подвижной системы. Дополнительно потребуем, чтобы вектор \mathbf{R}_2 , соединяющий центр масс линейной молекулы с атомом, лежал вдоль оси OZ (см. рис. 4.2). Такое определение системы координат известно как R -вложение [50]. Обозначим длину линейной молекулы через l .

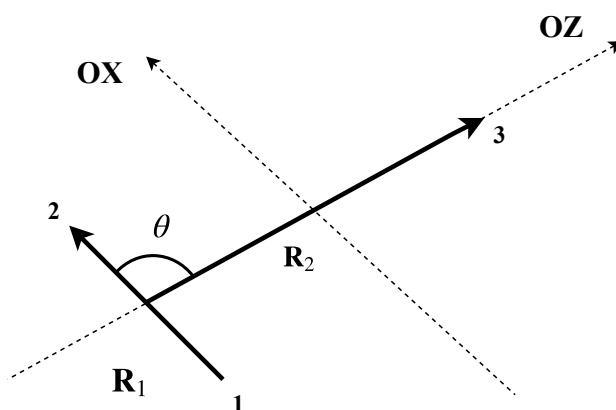


Рис. 4.2: Молекулярная система координат для системы линейная молекула-атом

В качестве обобщенных координат выберем R – длину вектора Якоби \mathbf{R}_2 или, что эквивалентно, расстояние от атома до центра масс линейной молекулы, и угол θ между векторами Якоби \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 . Угол θ отсчитывается от оси OZ в сторону положительного направления оси OX , его область значений – от 0 до π . Выпишем координаты векторов в подвижной системе через обобщенные координаты $\mathbf{q} = (R, \theta)$:

$$\begin{aligned} X_1 &= l \sin \theta & X_2 &= 0 \\ Y_1 &= 0 & Y_2 &= 0 \\ Z_1 &= l \cos \theta & Z_2 &= R \end{aligned} \quad (4.20)$$

Вывод дальнейших выражений реализовывался в системе компьютерной алгебры Maple. Координаты векторов Якоби (4.20) использовались для расчета компонент матриц относительной кинетической энергии, кориолисова взаимодействия и тензора инерции по выражениям (4.11). В случае линейная молекула–атом блоки матрицы \mathbf{G} могут быть получены в компактном виде. Уже для случая двух жестких линейных молекул выражения для блоков матрицы \mathbf{G} оказываются слишком громоздкими, поэтому была разработана схема реализации траекторного расчета, избегающая аналитической работы с компонентами этих матриц, переносимая на системы с произвольным количеством вращательных степеней свободы.

В качестве примера системы линейная молекула–атом мы выбрали $\text{CO}_2\text{--Ar}$. Внутримолекулярные колебания молекулы CO_2 происходят существенно быстрее межмолекулярных движений комплекса с атомом аргона, поэтому предполагается, что взаимодействие

между внутри- и межмолекулярными колебательными модами в данном случае компенсируется.

Приведенные массы частиц Якоби согласно (4.4) равны

$$\mu_1 = \frac{m_1}{2}, \quad \mu_2 = \frac{m_2(2m_1 + m_3)}{2m_1 + m_2 + m_3}, \quad (4.21)$$

где через m_1 обозначена масса атома кислорода, через m_2 – масса атома аргона, через m_3 – масса атома углерода.

При помощи системы компьютерной алгебры были получены следующие выражения для матриц кинетической энергии в форме Лагранжа

$$a = \begin{bmatrix} \mu_2 & 0 \\ 0 & \mu_1 l^2 \end{bmatrix}, \quad A = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mu_1 l^2 \end{bmatrix}, \quad \mathbb{I} = \begin{bmatrix} \mu_1 l^2 \cos^2 \theta + \mu_2 R^2 & 0 & -\mu_1 l^2 \sin \theta \cos \theta \\ 0 & \mu_1 l^2 + \mu_2 R^2 & 0 \\ -\mu_1 l^2 \sin \theta \cos \theta & 0 & \mu_1 l^2 \sin^2 \theta \end{bmatrix}.$$

Подставив полученные выражения для матриц в формулы Фробениуса (4.17), приходим к следующим выражениям для матриц, определяющим кинетическую энергию в форме Гамильтона

$$G_{11} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\mu_2 R^2} & 0 & \frac{\operatorname{ctg} \theta}{\mu_2 R^2} \\ 0 & \frac{1}{\mu_2 R^2} & 0 \\ \frac{\operatorname{ctg} \theta}{\mu_2 R^2} & 0 & \frac{\operatorname{ctg}^2 \theta}{\mu_2 R^2} + \frac{1}{\mu_1 l^2 \sin^2 \theta} \end{bmatrix}, \quad G_{12} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\mu_2 R^2} \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad G_{22} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\mu_2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\mu_2 R^2} + \frac{1}{\mu_1 l^2} \end{bmatrix}.$$

Итак, кинетическая энергия в форме Гамильтона для системы $\text{CO}_2\text{--Ar}$ в выбранной нами молекулярной системе отсчета получается следующей

$$T_H = \frac{1}{2\mu_2} p_R^2 + \left(\frac{1}{2\mu_2 R^2} + \frac{1}{2\mu_1 l^2} \right) p_\theta^2 - \frac{1}{\mu_2 R^2} p_\theta J_Y + \frac{1}{2\mu_2 R^2} J_Y^2 + \frac{1}{2\mu_2 R^2} J_X^2 + \frac{1}{2\sin^2 \theta} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\mu_2 R^2} + \frac{1}{\mu_1 l^2} \right) J_Z^2 + \frac{\operatorname{ctg} \theta}{\mu_2 R^2} J_X J_Z. \quad (4.22)$$

В случае системы, состоящей из двух жестких линейных молекул, удобно построить векторы Якоби вдоль каждой из линейных молекул, тогда третий вектор соединяет их центры масс. Определим подвижную систему координат таким образом, чтобы вектор, соединяющий центры масс линейных молекул, лежал на оси OZ подвижной системы. Потребуем, чтобы вектор, определяющий одну из линейных молекул, лежал в плоскости OXZ подвижной системы (Рис. 4.3). Вторая молекула при этом может выходить из плоскости подвижной системы – для того, чтобы описать ее ориентацию необходимо ввести два угла, тогда как для описания ориентации первой молекулы достаточно одного полярного угла. Введя таким образом систему координат мы заведомо сделали линейные молекулы неравноправными, так что соответствующие им координаты будут входить в кинетическую энергию неодинаковым образом. Обозначим длины линейных молекул через l_1 и l_2 , соответственно. В качестве обобщенных координат выберем R – расстояние между центрами масс линейных молекул, θ_1, θ_2 – полярные углы линейных молекул в плоскости OXZ , отсчитываемые от оси OZ в сторону положительного направления оси OX , φ – угол между плоскостью OXZ и плоскостью, заданной молекулой, выходящей из плоскости подвижной системы, и центром масс второй молекулы. Обобщенные координаты объединим в вектор $\mathbf{q} = (R, \varphi, \theta_1, \theta_2)$.

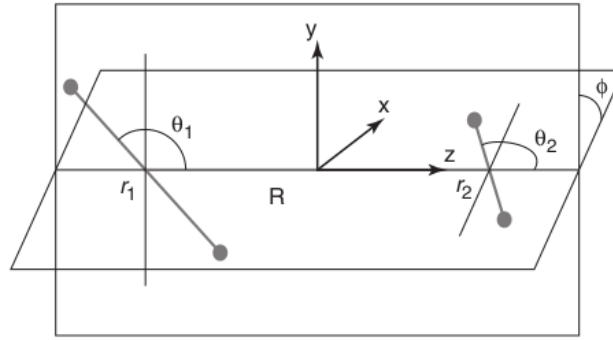


Рис. 4.3: Молекулярная система координат для системы из двух линейных молекул; взять картинку из драфта статьи?

Выпишем координаты векторы Якоби в подвижной системе через обобщенные координаты

$$\begin{aligned} X_1 &= l_1 \sin \theta_1 & X_2 &= l_2 \cos \varphi \sin \theta_2 & X_3 &= 0 \\ Y_1 &= 0 & Y_2 &= l_2 \sin \varphi \sin \theta_2 & Y_3 &= 0 \\ Z_1 &= l_1 \cos \theta_1 & Z_2 &= l_2 \cos \theta_2 & Z_3 &= R \end{aligned} \quad (4.23)$$

В качестве примера системы, состоящей из двух линейных молекул, выбрана N_2-N_2 . Приведенные масс частиц Якоби равны

$$\mu_1 = \frac{m}{2}, \quad \mu_2 = \frac{m}{2}, \quad \mu_3 = 2m, \quad (4.24)$$

где через m обозначена масса атома азота. Длины линейных молекул в дальнейшем обозначаются одинаково $l = l_1 = l_2$.

Выражения для матриц кинетической энергии в форме Лагранжа были получены из (4.23) при помощи системы компьютерной алгебры. Введенный набор координат является ортогональным, т.к. матрица относительной кинетической энергии оказывается диагональной. Приводим выражения для случая двух произвольных линейных молекул через массы частиц Якоби; выражения для конкретного случая N_2-N_2 получаются в результате подстановки масс (4.24).

$$a = \begin{bmatrix} \mu_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_2 l_2^2 \sin^2 \theta_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_1 l_1^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_2 l_2^2 \end{bmatrix}, \quad A = \begin{bmatrix} 0 & -\mu_2 l_2^2 \cos \varphi \sin \theta_2 \cos \theta_2 & 0 & -\mu_2 l_2^2 \sin \varphi \\ 0 & -\mu_2 l_2^2 \sin \varphi \sin \theta_2 \cos \theta_2 & \mu_1 l_1^2 & \mu_2 l_2^2 \cos \varphi \\ 0 & \mu_2 l_2^2 \sin^2 \theta_2 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Компоненты матрицы тензора инерции в подвижной системе отсчета получаются следующие

$$\begin{aligned} I_{XX} &= \mu_1 l_1^2 \cos^2 \theta_1 + \mu_2 l_2^2 (\sin^2 \varphi \sin^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_2) + \mu_3 R^2, \\ I_{XY} &= -\mu_2 l_2^2 \sin \varphi \cos \varphi \sin^2 \theta_2, \\ I_{XZ} &= -\mu_1 l_1^2 \sin \theta_1 \cos \theta_1 - \mu_2 l_2^2 \cos \varphi \sin \theta_2 \cos \theta_2, \\ I_{YY} &= \mu_1 l_1^2 + \mu_2 l_2^2 (\cos^2 \varphi \sin^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_2) + \mu_3 R^2, \\ I_{YZ} &= -\mu_2 l_2^2 \sin \varphi \sin \theta_2 \cos \theta_2, \\ I_{ZZ} &= \mu_1 l_1^2 \sin^2 \theta_1 + \mu_2 l_2^2 \sin^2 \theta_2. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Как уже было сказано, выражения для блоков матрицы G в этом случае получаются слишком громоздкими для работы, поэтому не приводятся. Для реализации траекторного расчета нет необходимости получать аналитические выражения для этих матриц.

4.3 Уравнения относительного вращения молекулярной системы отсчета

В отсутствии внешних сил угловой момент \mathbf{j} в лабораторной системе координат является векторным интегралом движения. Компоненты вектора углового момента в подвижной системе отсчета связаны с компонентами в лабораторной системе матрицей \mathbb{S}^{-1}

$$\mathbf{J} = \mathbb{S}^{-1} \mathbf{j}. \quad (4.26)$$

Производная вектора углового момента в подвижной системе удовлетворяет следующему соотношению [16]

$$\dot{\mathbf{J}} + [\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{J}] = 0. \quad (4.27)$$

Используя теорему Донкина можно показать [48], что

$$\boldsymbol{\Omega} = \frac{\partial T_H}{\partial \mathbf{J}}. \quad (4.28)$$

Таким образом, векторы угловой скорости и углового момента, не будучи сами динамическими переменными, связаны такими же соотношениями как канонически сопряженные переменные (так называемые *псевдо-канонические переменные*):

$$\mathbf{J} = \frac{\partial T_L}{\partial \boldsymbol{\Omega}}, \quad \boldsymbol{\Omega} = \frac{\partial T_H}{\partial \mathbf{J}}. \quad (4.29)$$

Закон сохранения углового момента в подвижной системе координат преобразуется к уравнениям, называемым обобщенными уравнениями Эйлера [48]

$$\dot{\mathbf{J}} + \left[\frac{\partial T_H}{\partial \mathbf{J}} \times \mathbf{J} \right] = 0. \quad (4.30)$$

Понятно, что модуль углового момента в подвижной системе отсчета является интегралом движения (в силу ортогональности преобразования в (4.26)). Следовательно, уравнения (4.30) можно преобразовать таким образом, чтобы учитывать сохранение модуля углового момента. Будем описывать ориентацию вектора углового момента в подвижной системе при помощи пары сферических углов α и β

$$\begin{aligned} J_X &= J \cos \alpha \sin \beta, \\ J_Y &= J \sin \alpha \sin \beta, \\ J_Z &= J \cos \beta. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Получим соотношения между производными сферических координат и производными декартовых координат вектора углового момента. Для этого продифференцируем соотношения (4.31) по времени

$$\begin{aligned} \dot{J}_X &= \dot{J} \cos \alpha \sin \beta - J \dot{\alpha} \sin \alpha \sin \beta + J \dot{\beta} \cos \alpha \cos \beta, \\ \dot{J}_Y &= \dot{J} \sin \alpha \sin \beta + J \dot{\alpha} \cos \alpha \sin \beta + J \dot{\beta} \sin \alpha \cos \beta, \\ \dot{J}_Z &= \dot{J} \cos \beta - J \dot{\beta} \sin \beta, \end{aligned} \quad (4.32)$$

и разрешим их относительно сферических координат

$$\begin{aligned} \dot{J} &= \dot{J}_X \cos \alpha \sin \beta + \dot{J}_Y \sin \alpha \sin \beta + \dot{J}_Z \cos \beta, \\ \dot{\alpha} &= -\frac{\dot{J}_X \sin \alpha + \dot{J}_Y \cos \alpha}{J \sin \beta}, \\ \dot{\beta} &= \frac{\dot{J}_X \cos \alpha \cos \beta + \dot{J}_Y \sin \alpha \cos \beta - \dot{J}_Z \sin \beta}{J}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Подставив производные декартовых координат из (4.30) в соотношения (4.33), получим

$$\begin{aligned} \dot{J} &= 0, \\ \dot{\alpha} &= \left(\frac{\partial H}{\partial J_X} \cos \alpha + \frac{\partial H}{\partial J_Y} \sin \alpha \right) \operatorname{ctg} \beta - \frac{\partial H}{\partial J_Z}, \\ \dot{\beta} &= \frac{\partial H}{\partial J_X} \sin \alpha - \frac{\partial H}{\partial J_Y} \cos \alpha. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Первое из уравнений (4.34) говорит нам о сохранении модуля вектора углового момента в подвижной системе координат. Это уравнение мы отбросим, так как оно не дает нам ничего нового. Мы получили динамические уравнения для углов α, β , но они содержат производные гамильтониана по декартовым компонентам углового момента. Чтобы получить замкнутые уравнения относительно сферических углов, выразим при помощи цепного правила производные гамильтониана по декартовым координатам через производные по сферическим координатам:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial J_X} &= \sum_{\gamma=J,\alpha,\beta} \frac{\partial H}{\partial \gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial J_X}, \\ \frac{\partial H}{\partial J_Y} &= \sum_{\gamma=J,\alpha,\beta} \frac{\partial H}{\partial \gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial J_Y}, \\ \frac{\partial H}{\partial J_Z} &= \sum_{\gamma=J,\alpha,\beta} \frac{\partial H}{\partial \gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial J_Z}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Соотношения (4.35) удобнее представить в матричном виде. Вычислив производные сферических координат по декартовым, приходим к следующим соотношениям

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial H}{\partial J_X} \\ \frac{\partial H}{\partial J_Y} \\ \frac{\partial H}{\partial J_Z} \end{bmatrix} = \mathbb{F} \begin{bmatrix} \frac{\partial H}{\partial J} \\ \frac{\partial H}{\partial \alpha} \\ \frac{\partial H}{\partial \beta} \end{bmatrix}, \quad \mathbb{F} = \begin{bmatrix} \cos \alpha \sin \beta & -\frac{1}{J} \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} & \frac{1}{J} \cos \alpha \cos \beta \\ \sin \alpha \sin \beta & \frac{1}{J} \frac{\cos \alpha}{\sin \beta} & \frac{1}{J} \sin \alpha \cos \beta \\ \cos \beta & 0 & -\frac{1}{J} \sin \beta \end{bmatrix}. \quad (4.36)$$

Подставив уравнения (4.36) в динамические уравнения (4.34), приходим к динамическим уравнениям, замкнутым относительно сферических переменных:

$$\begin{aligned} \dot{\alpha} &= \frac{1}{J \sin \beta} \frac{\partial H}{\partial \beta}, \\ \dot{\beta} &= -\frac{1}{J \sin \beta} \frac{\partial H}{\partial \alpha}. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Кроме того, уравнения вращательной динамики могут быть написаны относительно углов Эйлера $\Upsilon_e = (\Phi, \Theta, \Psi)$ и сопряженных к ним импульсов $\mathbf{p}_e = (p_\Phi, p_\Theta, p_\Psi)$. Так как они являются набором канонически сопряженных переменных, то в этом случае уравнения вращательной динамики будут представлять собой два векторных уравнения Гамильтона

$$\begin{aligned} \dot{\Upsilon}_e &= \frac{\partial T_H}{\partial \mathbf{p}_e}, \\ \dot{\mathbf{p}}_e &= -\frac{\partial T_H}{\partial \Upsilon_e}. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Итак, для описания вращательной динамики у нас имеется три разных системы динамических уравнений:

1. Обобщенные уравнения Эйлера, записанные в компонентах углового момента (4.30)
2. Преобразованные обобщенные уравнения Эйлера, в которых учтено сохранение модуля вектора углового момента в молекулярной системе координат (4.37)
3. Уравнения, записанные в эйлеровых углах и сопряженных к ним импульсах (4.38)

Система уравнений (4.37) содержит наименьшее возможное количество уравнений для описания вращения. Однако введение сферической системы вводит в систему уравнений два полюса – $\beta = 0$ и $\beta = \pi$. При этих значениях полярного угла, правые части уравнений принимают бесконечные значения, хотя они отвечают физически реализуемым положениям полного углового момента вдоль положительного или отрицательного направлений оси OZ подвижной системы. Эту особенность сферической системы несложно преодолеть при построении вычислительной процедуры. Уравнения (4.37) выписаны таким образом, что выделенной осью является ось OZ . Не представляет труда выписать аналогичную систему уравнений таким образом, чтобы выделенной осью была ось OX или OY . Пусть в таком случае вращательными переменными будут α' и β' . Положение углового момента вдоль оси OZ для таким образом построенной сферической системы не является особым. При численном интегрировании уравнений (4.37) в случае приближения решения к одному из полюсов следует пересчитать угловые переменные α, β в переменные α', β' и продолжить решение уже системы уравнений, построенной с другой выделенной осью. При прохождении полюса можно пересчитать вращательные переменные обратно и продолжить интегрирование в переменных α, β .

Среди двух векторных уравнений (4.38) содержится одно тривиальное уравнение. Рассмотрим выражение для эйлеровых импульсов \mathbf{p}_e

$$\mathbf{p}_e = \frac{\partial T_L}{\partial \dot{\mathbf{Y}}_e} = \frac{\partial \mathbf{\Omega}}{\partial \dot{\mathbf{Y}}_e} \frac{\partial T_L}{\partial \mathbf{\Omega}} = \mathbf{V}^+ \mathbf{J}. \quad (4.39)$$

Следовательно, вектор углового момента связан с вектором эйлеровых импульсов \mathbf{p}_e соотношением

$$\mathbf{J} = \mathbf{W} \mathbf{p}_e, \quad (4.40)$$

где через \mathbf{W} обозначена матрица $(\mathbf{V}^+)^{-1}$. Выражения для компонент матрицы \mathbf{V} приведены в формуле (4.9). Заметим, что эйлеров угол Φ не содержится в выражениях для компонент матрицы \mathbf{V} , следовательно, матрица \mathbf{W} также не зависит от угла Φ . Таким образом, угол Φ не содержится в общем колебательно-вращательном гамильтониане (4.19), откуда следует, что сопряженный импульс p_Φ является интегралом движения.

4.4 Полные системы динамических уравнений и обращение классических траекторий

В предыдущем параграфе мы рассматривали вопрос общего вида уравнений, описывающих вращение молекулярной системы отсчета. Для получения полной системы динамических уравнений эти уравнения должны быть дополнены гамильтоновыми уравнениями по переменным \mathbf{q} и \mathbf{p}

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{q}} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Рассмотрим структуру гамильтоновых уравнений (4.41) с гамильтонианом в форме (4.19). Отметим, что блоки матрицы G являются функциями обобщенных координат \mathbf{q} :

$$\begin{aligned}\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} &= G_{22}\mathbf{p} + G_{12}^+\mathbf{J}, \\ \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} &= \frac{1}{2}\mathbf{p}^+ \frac{\partial G_{22}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{p} + \mathbf{J}^+ \frac{\partial G_{12}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{p} + \frac{1}{2}\mathbf{J}^+ \frac{\partial G_{11}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{J} + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}}.\end{aligned}\quad (4.42)$$

Для того, чтобы построить вычислительную процедуру для численного интегрирования уравнений (4.42) мы должны получить выражения, по которым можно осуществлять расчет правых частей в произвольной точке фазового пространства $(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0, \mathbf{J}_0)$. Заметим, что формулы Фробениуса (4.17), представляющие сложность при получении аналитических выражений для блоков матрицы G , оказываются очень удобными, если матрицы \mathbf{a} , \mathbf{A} , \mathbf{I} оказываются числовыми матрицами. Для систем линейная молекула–атом и пара линейных молекул выражения для матриц лагранжевой кинетической энергии оказываются в достаточной степени простыми, и их вывод может быть в существенной степени автоматизирован при помощи системы компьютерной алгебры. Числовые значения компонент этих матриц определяются лишь значениями обобщенных координат \mathbf{q}_0 . Вычислив по полученным выражениям численные значения компонент матрицы $\mathbf{a}(\mathbf{q}_0)$, $\mathbf{A}(\mathbf{q}_0)$, $\mathbf{I}(\mathbf{q}_0)$, получаем значения матриц $G_{11}(\mathbf{q}_0)$, $G_{12}(\mathbf{q}_0)$, $G_{22}(\mathbf{q}_0)$ по формулам Фробениуса. Таким образом, вычисление вектора производных $\partial H / \partial \mathbf{p}$ в произвольной точке не представляет сложности.

Рассмотрим вопрос дифференцирования блоков матрицы G по обобщенным координатам. Пусть $M(\mathbf{q})$ – дифференцируемая, обратимая матричная функция векторного аргумента \mathbf{q} . Производная обратной матрицы $M^{-1}(\mathbf{q})$ по векторной переменной \mathbf{q} связана с производной $M'(\mathbf{q})$ следующим соотношением [51]

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} M^{-1}(\mathbf{q}) = -M^{-1}(\mathbf{q}) M'(\mathbf{q}) M^{-1}(\mathbf{q}). \quad (4.43)$$

Применим это соотношения для дифференцирования матрицы $G_{11}(\mathbf{q})$ по вектору обобщенных координат \mathbf{q}

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} G_{11} &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \left[(\mathbf{I} - \mathbf{A} \mathbf{a}^{-1} \mathbf{A}^+)^{-1} \right] = -G_{11} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} (\mathbf{I} - \mathbf{A} \mathbf{a}^{-1} \mathbf{A}^+) \right] G_{11} = \\ &= -G_{11} \left[\frac{\partial \mathbf{I}}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{a}^{-1} \mathbf{A}^+ + \mathbf{A} \mathbf{a}^{-1} \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{a}^{-1} \mathbf{A}^+ - \mathbf{A} \mathbf{a}^{-1} \frac{\partial \mathbf{A}^+}{\partial \mathbf{q}} \right] G_{11}.\end{aligned}\quad (4.44)$$

Аналогично, несложно получить выражения производных матриц $G_{22}(\mathbf{q})$ и $G_{12}(\mathbf{q})$:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} G_{22} = -G_{22} \left[\frac{\partial \mathbf{a}}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial \mathbf{A}^\top}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{I}^{-1} \mathbf{A} + \mathbf{A}^\top \mathbf{I}^{-1} \frac{\partial \mathbf{I}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{I}^{-1} \mathbf{A} - \mathbf{A}^\top \mathbf{I}^{-1} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{q}} \right] G_{22}, \quad (4.45)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} G_{12} &= - \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} G_{11} \right] \mathbf{A} \mathbf{a}^{-1} - G_{11} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{a}^{-1} + G_{11} \mathbf{A} \mathbf{a}^{-1} \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{a}^{-1} = \\ &= G_{22} \left[\frac{\partial \mathbf{a}}{\partial \mathbf{q}} - \frac{\partial \mathbf{A}^\top}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{I}^{-1} \mathbf{A} + \mathbf{A}^\top \mathbf{I}^{-1} \frac{\partial \mathbf{I}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{I}^{-1} \mathbf{A} - \mathbf{A}^\top \mathbf{I}^{-1} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{q}} \right] G_{22} \mathbf{A} \mathbf{a}^{-1} - G_{11} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{a}^{-1} + G_{11} \mathbf{A} \mathbf{a}^{-1} \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{a}^{-1}.\end{aligned}\quad (4.46)$$

Таким образом, получив аналитические выражения для матриц \mathbf{a} , \mathbf{A} , \mathbf{I} и их производных по координатам \mathbf{q} , соотношения (4.44), (4.45), (4.46) позволяют вычислять производные блоков матрицы G . Эти вычисления, разумеется, следует проводить уже с численными матрицами, т.к. аналитические выражения получаются слишком громоздкими для манипулирования.

Итак, мы описали схему вычисления правых частей уравнений (4.42) на основе матриц, определяющих кинетическую энергию в Лагранжевой форме и их производных. Дополним уравнения (4.42) уравнениями вращательной динамики, рассмотренными в параграфе 4.3, и рассмотрим вид правых частей этих уравнений с колебательно-вращательным гамильтонианом вида (4.19).

Инверсия времени в классической траектории является одним из способов проверки ее качества. Для этого рассчитываем классическую траекторию в положительную сторону временной оси до достижения заданного расстояния между молекулами. Затем, используя соотношения между динамическими переменными при пропагировании траектории в положительную и отрицательную сторону по времени, осуществляем эффективную инверсию временной оси. Продемонстрируем обращение траекторий рассеяния на примере системы N_2-N_2 .

4.4.1 Полная система динамических уравнений с углами Эйлера и сопряженными импульсами

Полная система уравнений с углами Эйлера и сопряженными импульсами состоит из $2s+5$ уравнений (с учетом интеграла движения p_Φ), где s – количество обобщенных координат \mathbf{q} :

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}}, \\ \dot{\Upsilon}_e &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_e}, \\ \dot{\mathbf{p}}_e &= -\frac{\partial H}{\partial \Upsilon_e},\end{aligned}\tag{4.47}$$

в которых гамильтониан используется в следующей форме

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{p}^+ G_{22} \mathbf{p} + \mathbf{p}_e^+ W^+ G_{12} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{p}_e^+ W^+ G_{11} W \mathbf{p}_e + U(\mathbf{q}).\tag{4.48}$$

Отдельно рассмотрим только последнее уравнение системы (4.47), т.к. остальные легко получаются с применением векторного анализа.

$$\frac{\partial H}{\partial \Upsilon_e} = \mathbf{p}_e^+ \frac{\partial W^+}{\partial \Upsilon_e} G_{12} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{p}_e^+ \frac{\partial W^+}{\partial \Upsilon_e} G_{11} W \mathbf{p}_e + \frac{1}{2} \mathbf{p}_e^+ W^+ G_{11} \frac{\partial W}{\partial \Upsilon_e} \mathbf{p}_e\tag{4.49}$$

Заметим, что если рассмотреть выражение (4.49) покомпонентно, то второе и третье слагаемое переходят друг в друга при транспонировании, следовательно, они равны. Осуществив алгебраические преобразования, приходим к следующему выражению:

$$\frac{\partial H}{\partial \Upsilon_e} = \mathbf{p}_e^+ \frac{\partial W^+}{\partial \Upsilon_e} (G_{12} \mathbf{p} + G_{11} W \mathbf{p}_e) = \mathbf{p}_e^+ \frac{\partial W^+}{\partial \Upsilon_e} \mathbf{V} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_e}.\tag{4.50}$$

Конечная форма полного набора динамических уравнений в углах Эйлера выглядит следующим образом

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}} &= G_{22} \mathbf{p} + G_{12}^+ W \mathbf{p}_e, \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{1}{2} \mathbf{p}^+ \frac{\partial G_{22}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{p} - \mathbf{p}_e^+ W^+ \frac{\partial G_{12}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{p} - \frac{1}{2} \mathbf{p}_e^+ W^+ \frac{\partial G_{11}}{\partial \mathbf{q}} W \mathbf{p}_e - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}}, \\ \dot{\Upsilon}_e &= W^+ G_{11} W \mathbf{p}_e + W^+ G_{12} \mathbf{p}, \\ \dot{\mathbf{p}}_e &= -\mathbf{p}_e^+ \frac{\partial W^+}{\partial \Upsilon_e} (G_{12} \mathbf{p} + G_{11} W \mathbf{p}_e),\end{aligned}\tag{4.51}$$

где тензор третьего ранга $\partial W^+ / \partial \Upsilon_e$ может быть рассмотрен как вектор матриц с компонентами

$$\frac{\partial W}{\partial \varphi} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial \theta} = \begin{bmatrix} -\frac{\cos \theta \sin \psi}{\sin^2 \theta} & 0 & \frac{\sin \psi}{\sin^2 \theta} \\ -\frac{\cos \theta \cos \psi}{\sin^2 \theta} & 0 & \frac{\cos \psi}{\sin^2 \theta} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \frac{\partial W}{\partial \psi} = \begin{bmatrix} \frac{\cos \psi}{\sin \theta} & -\sin \psi & -\frac{\cos \theta \cos \psi}{\sin \theta} \\ -\frac{\sin \psi}{\sin \theta} & -\cos \psi & \frac{\cos \theta \sin \psi}{\sin \theta} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (4.52)$$

Преобразование динамических переменных при инверсии времени $t \rightarrow -t$ задано следующими соотношениями

$$\mathbf{q}(t) = \mathbf{q}(-t), \quad \mathbf{p}(t) = -\mathbf{p}(-t), \quad \Upsilon_e(t) = \Upsilon_e(-t), \quad \mathbf{p}_e(t) = -\mathbf{p}_e(-t). \quad (4.53)$$

На рис. (4.1) представлена траектория, полученная прямым пропагированием во времени, и траектория, полученная обратным пропагированием во времени из конечной точки прямой траектории. Мы видим, что они совпадают на протяжении 10-15 колебаний по радиальной координате. Это демонстрирует порядок точности траекторий, получающихся при решении системы (4.51). На траекториях, в которых наблюдается больше 10-15 колебаний по радиальной координате, накапливаются существенные численные ошибки, которые приводят к нарушению инвариантности относительно инверсии времени.

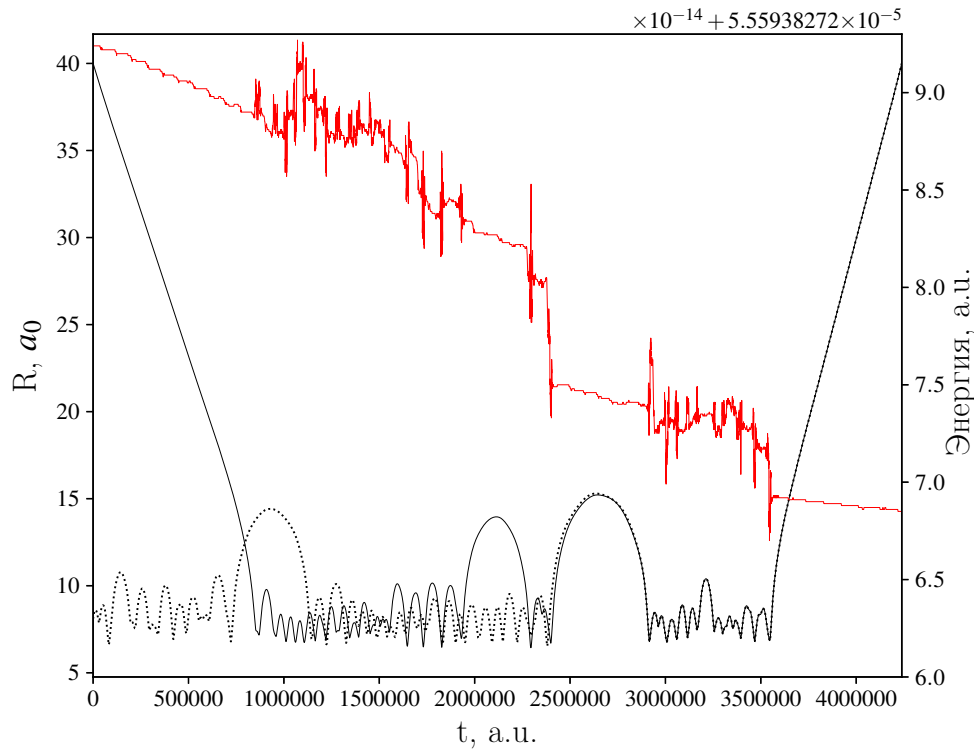


Рис. 4.1: Зависимости $R(t)$ для прямой (сплошная линия) и обратной (точечная линия) образования метастабильного комплекса N_2-N_2 , полученные при решении полной системы динамических уравнений с углами и импульсами Эйлера (4.51). Сверху отражено изменение энергии вдоль прямой траектории со шкалой справа.

4.4.2 Полная система динамических уравнений с компонентами углового момента

Полная система динамических уравнений с компонентами углового момента содержит два уравнения Гамильтона относительно \mathbf{q} и \mathbf{p} , дополненных обобщенным уравнением

Эйлера, что в итоге приводит к системе из $2s + 3$ уравнений

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}}, \\ \dot{\mathbf{J}} + \left[\frac{\partial H}{\partial \mathbf{J}} \times \mathbf{J} \right] &= 0.\end{aligned}\tag{4.54}$$

При подстановке колебательно-вращательного гамильтониана в форме (4.19) приходим к следующему виду динамических уравнений

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}} &= \mathbb{G}_{22}\mathbf{p} + \mathbb{G}_{12}^+\mathbf{J}, \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{1}{2}\mathbf{p}^+ \frac{\partial \mathbb{G}_{22}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{p} - \mathbf{J}^+ \frac{\partial \mathbb{G}_{12}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{p} - \frac{1}{2}\mathbf{J}^+ \frac{\partial \mathbb{G}_{11}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{J} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}}, \\ \dot{J}_X &= J_Y (\mathbb{G}_{12}\mathbf{p} + \mathbb{G}_{11}\mathbf{J})_z - J_Z (\mathbb{G}_{12}\mathbf{p} + \mathbb{G}_{11}\mathbf{J})_y, \\ \dot{J}_Y &= J_Z (\mathbb{G}_{12}\mathbf{p} + \mathbb{G}_{11}\mathbf{J})_x - J_X (\mathbb{G}_{12}\mathbf{p} + \mathbb{G}_{11}\mathbf{J})_z, \\ \dot{J}_Z &= J_X (\mathbb{G}_{12}\mathbf{p} + \mathbb{G}_{11}\mathbf{J})_y - J_Y (\mathbb{G}_{12}\mathbf{p} + \mathbb{G}_{11}\mathbf{J})_x\end{aligned}\tag{4.55}$$

Угловой момент \mathbf{J} линейно связан с эйлеровыми импульсами согласно соотношению (4.40). При инверсии времени эйлеровы углы \mathbf{Y}_e сохраняются, а эйлеровы импульсы меняют знак, следовательно вектор углового момента также претерпевает инверсию

$$\mathbf{q}(t) = \mathbf{q}(-t), \quad \mathbf{p}(t) = -\mathbf{p}(-t), \quad \mathbf{J}(t) = -\mathbf{J}(-t).\tag{4.56}$$

Начальные условия для траектории, представленной на рис. (4.2), были пересчитаны из начальных условий траектории на рис. (4.1).

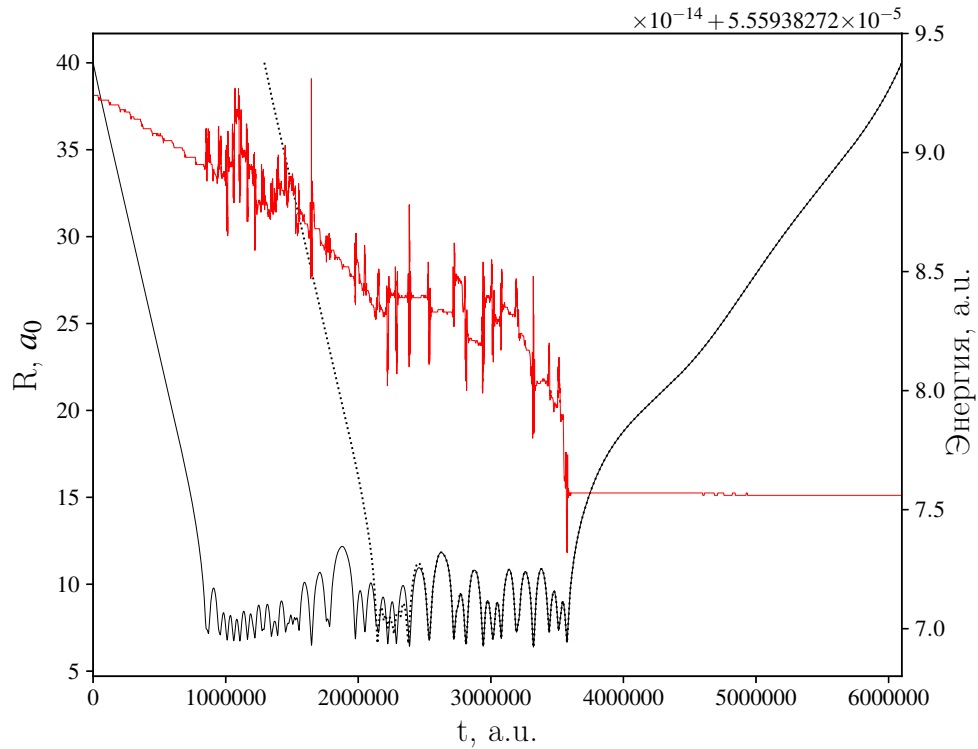


Рис. 4.2: Зависимости $R(t)$ для прямой (сплошная линия) и обратной (точечная линия) образования метастабильного комплекса N_2-N_2 , полученные при решении полной системы динамических уравнений с декартовыми компонентами углового момента (4.55). Сверху отражено изменение энергии вдоль прямой траектории со шкалой справа.

4.4.3 Полная система динамических уравнений со сферическими углами углового момента

В этом случае система уравнений состоит из двух векторных уравнений Гамильтона относительно \mathbf{q} , \mathbf{p} , дополненная двумя уравнениями относительно сферических углов углового момента α и β , что в сумме приводит к системе из $2s + 2$ уравнений

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}} &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}}, \\ \dot{\alpha} &= \frac{1}{J \sin \beta} \frac{\partial H}{\partial \beta}, \\ \dot{\beta} &= -\frac{1}{J \sin \beta} \frac{\partial H}{\partial \alpha}.\end{aligned}\tag{4.57}$$

Подставив колебательно-вращательный гамильтониан в форме (4.19), приходим к следующей системе уравнений

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}} &= \mathbb{G}_{22}\mathbf{p} + \mathbb{G}_{12}^+\mathbf{J}, \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{1}{2}\mathbf{p}^+ \frac{\partial \mathbb{G}_{22}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{p} - \mathbf{J}^+ \frac{\partial \mathbb{G}_{12}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{p} - \frac{1}{2}\mathbf{J}^+ \frac{\partial \mathbb{G}_{11}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{J} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}}, \\ \dot{\alpha} &= \frac{1}{J \sin \beta} [\mathbb{F}(\mathbb{G}_{11}\mathbf{J} + \mathbb{G}_{12}\mathbf{p})]_y, \\ \dot{\beta} &= -\frac{1}{J \sin \beta} [\mathbb{F}(\mathbb{G}_{11}\mathbf{J} + \mathbb{G}_{12}\mathbf{p})]_z,\end{aligned}\tag{4.58}$$

где компоненты вектора углового момента равны $\mathbf{J} = (J \cos \alpha \sin \beta, J \sin \alpha \sin \beta, J \cos \beta)$.

Исходя из того, что при обращении времени происходит инверсия вектора углового момента, несложно получить следующие преобразования сферических углов вектора углового момента

$$\mathbf{q}(t) = \mathbf{q}(-t), \quad \mathbf{p}(t) = -\mathbf{p}(-t), \quad \alpha(t) = \alpha(-t) - \pi, \quad \beta(t) = \pi - \beta(-t).\tag{4.59}$$

Начальные условия для траектории, представленной на рис. (4.3), были пересчитаны из начальных условий траектории на рис. (4.1).

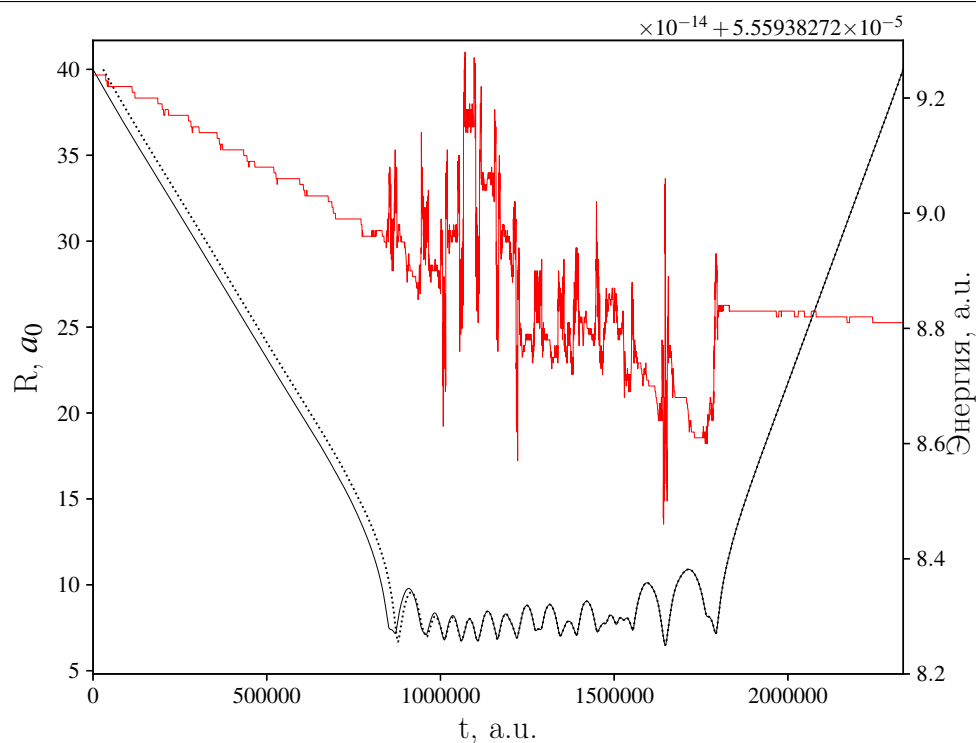


Рис. 4.3: Зависимости $R(t)$ для прямой (сплошная линия) и обратной (точечная линия) образования метастабильного комплекса N_2-N_2 , полученные при решении полной системы динамических уравнений со сферическими углами углового момента (4.58). Сверху отражено изменение энергии вдоль прямой траектории со шкалой справа.

На рис. (4.4) представлено сравнение траекторий, пропагируемых в прямую сторону по времени, полученных при интегрировании трех разных систем уравнений. Мы видим, что интервал совпадения траекторий между собой сопоставим с интервалом совпадения прямой и обратной траекторий, полученных для каждой системы по отдельности. Таким образом, накопление численных ошибок происходит с сопоставимой скоростью для всех трех систем уравнений, поэтому никакую из систем нельзя выделить как более предпочтительную.

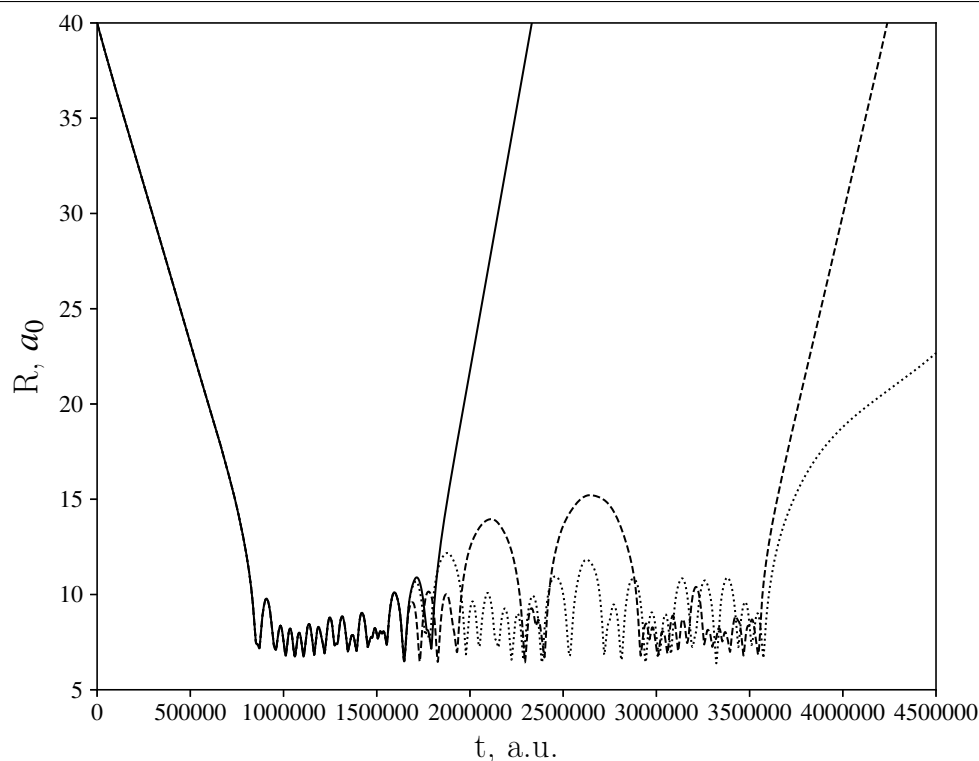


Рис. 4.4: Зависимости $R(t)$ образования метастабильного комплекса, полученные при решении системы динамических уравнений с углами Эйлера (сплошная линия), системы с компонентами углового момента (точечная линия), системы со сферическими углами углового момента (пунктирная линия).

Кроме того, при интегрировании траекторий на рис. 4.4 были сделаны замеры количества промежуточных вычислений правых частей уравнений. Количество вызовов правых частей для пропагирования траекторий до фиксированного времени (1.500.000 атомных единиц времени) отличается не более чем на 1%. Вычисление кинетической части для системы со сферическими углами углового момента (4.58) оказывается в среднем быстрее на 5-7%, чем вычисление кинетической части для системы с декартовыми компонентами углового момента (4.55), а последняя, в свою очередь, на 5-7% быстрее, чем кинетическая часть для системы с углами и импульсами Эйлера (4.51). С ростом размерности системы скорость вычисления потенциальной части становится лимитирующим элементом при вычислении правых частей динамических уравнений, поэтому для больших систем скорости вычисления при использовании разных систем выравниваются.

Однако при расчете спектральной функции по классической траектории требуется динамика вектора дипольного момента в лабораторной системе координат. Уравнения систем (4.58), (4.55) следует дополнить динамическим уравнением для эйлерового угла Φ , т.к. два остальных угла Эйлера можно восстановить по вращению вектора углового момента в подвижной системе. Получив зависимости трех углов Эйлера от времени можно преобразовать координаты вектора дипольного момента в молекулярной системе в координаты в лабораторной системе при помощи матрицы S . Добавление еще одного уравнения к этим системам окончательно выравнивает вычислительную сложность всех систем, поэтому было принято решение для расчета массива траекторий использовать систему с углами и импульсами Эйлера, т.к. в этом случае более легко реализуются вычислительные процедуры.

4.5 Начальные условия для траекторного расчета

Как и в случае двухатомных систем, в качестве начальных условий для траекторных расчетов мы будем использовать распределения с плотностью вероятности

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{kT}\right) \quad (4.60)$$

при фиксированном расстоянии r_{fixed} между центрами масс молекул, где постоянная Γ_0 определяется из условия нормировки

$$\Gamma_0 \int \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{kT}\right) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = 1. \quad (4.61)$$

Отметим, что мы хотим получить начальные распределения в области фазового пространства, определенной условием $H > 0$, то есть, соответствующей свободным и метастабильным состояниям столкновительного комплекса.

В этой работе мы генерировали случайные величины из распределения $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ при помощи метода Метрополиса-Хастингса [52]. Идея метода Метрополиса заключается в симуляции Марковской цепи в фазовом пространстве, равновесное распределение точек которой совпадает с целевой функцией плотности вероятности.

Алгоритм предполагает генерацию последовательности случайных величин $\{X_0, X_1, X_2, \dots\}$ (вектор X_t включает в себя наборы координат \mathbf{q} и импульсов \mathbf{p}). Последовательность обладает марковским свойством – для любого $t \geq 0$ следующий элемент последовательности выбирается с плотностью вероятности $T(X_{t+1}|X_t)$, не зависящей от предыдущего набора состояний $\{X_0, X_1, \dots, X_{t-1}\}$. Для того, чтобы плотность цепь Маркова асимптотически сходилась к целевому распределению, плотность вероятности T должна быть симметричной

$$T(X_{t+1}|X_t) = T(X_t|X_{t+1}). \quad (4.62)$$

Алгоритм состоит из нескольких простых шагов. Первым шагом алгоритма является выбор стартовой точки цепи. Ее выбор может происходить из какого-то заданного исходного распределения или исходная точка может быть задана в каком-то фиксированном месте. Важно, чтобы стартовая точка не оказалась в «нефизичной» области пространства, потому что цепь может оказаться распределенной в малозначимом участке пространства. В практике цепь запускают по описанному ниже алгоритму и в течение нескольких десятков тысяч шагов. Это позволяет цепи перейти в более вероятную область пространства, если начальное приближение было не самым удачным. Этот процесс иногда называют «разогревом» Марковской цепи.

После выбора начальной точки из распределения T выбирается потенциальная следующая точка X_{next} цепи. Переход в выбранную точку X_{next} из текущей точки X_{current} происходит с вероятностью

$$\alpha(X_{\text{next}}|X_{\text{current}}) = \min\left\{1, \frac{\rho(X_{\text{next}})}{\rho(X_{\text{current}})}\right\}. \quad (4.63)$$

С вычислительной точки зрения переход реализуется следующим образом. Генерируется случайное число с равномерной плотностью вероятности на отрезке $[0, 1]$. Если число оказывается меньшим, чем отношение плотности в потенциальной точке к плотности в текущей точке, то осуществляется переход. В противном случае – переход считается неосуществленным и текущая точка выбирается в качестве следующей точки цепи.

Заметим, что если плотность целевого распределения ρ в потенциальной следующей точке X_{next} больше, чем в текущей, то потенциальная точка принимается с единичной

вероятностью. Однако, если плотность в потенциальной точке меньше, чем в текущей, то переход происходит с некоторой вероятностью, определяемой отношением плотностей. Таким образом, цепь с большей вероятностью переходит в участки пространства с большими значениями целевой плотности. В качестве плотности вероятности T часто используют гауссовы функции, однако возможны и другие варианты.

Одна из основных проблем метода Метрополиса заключается в том, что метод по построению генерирует скоррелированные случайные величины. Для контроля скоррелированности получаемых значений цепи часто используют автокорреляционные функции. Скоррелированность значений можно контролировать при помощи параметров функции T . Существуют оптимальные параметры ширины распределения, позволяющие уменьшить скоррелированность последовательных значений. Считается, что если частота переходов составляет 35-40%, то параметры распределения T выбраны удачно и динамика цепи происходит оптимально. Это утверждение не носит глобального характера, при генерации случайных величин из некоторых распределений оно может не выполняться. Кроме того, рекомендуемая частота переходов может сильно зависеть от размерности задачи. При построении марковских цепей в наших задачах мы обнаружили, что это значение частоты действительно является близким к оптимальному, поэтому производили подбор параметров функции T так, чтобы частота переходов попала в оговоренный интервал.

Кроме того, для уменьшения корреляции выбираемых значений используют не каждое последующее значение в цепи, а значения, разделенные K элементами. В практике K варьируют от десятков до тысяч в зависимости от специфики задачи. Мы использовали значение K порядка нескольких сотен.

Два репрезентативных примера распределений для обобщенных импульсов системы N_2-N_2 приведены на рис. (4.1) для температур, при которых были сделаны траекторные расчеты спектров. В результате численной генерации распределений оказалось, что все импульсы, сопряженные полярному углу θ , имеют гауссово распределение, а импульсы, сопряженные азимутальному углу φ – распределение с острием (аналитическое выражение для плотности такого распределения было получено для двухатомной системы). Все полярные углы θ распределены равномерно с косинусом на интервале $[0, \pi]$, а азимутальные углы φ – с равномерной плотностью на $[0, 2\pi]$. Таким образом, все виды распределений, встречающихся для систем атом–линейная молекула и пара линейных молекул, уже встречались нам в двухатомных системах и были аналитически описаны. Однако выражения для параметров этих распределений через характеристики системы не были получены. Альтернативный способ генерации начальных условий, использующий приведение к диагональному виду кинетической энергии в форме Лагранжа, был предложен и описан Чистиковым Даниилом.

Для системы N_2-N_2 в силу особенностей имеющейся процедуры потенциальной энергии, максимальное расстояние было ограничено $30a_0$, которое и было использовано при генерации начальных условий в качестве r_{fixed} . При этом межмолекулярном расстоянии могут быть найдены состояния, находящиеся в области $H < 0$, поэтому в ходе генерации цепи Маркова на каждом шаге делалась проверка знака гамильтониана в потенциальной следующей точке.

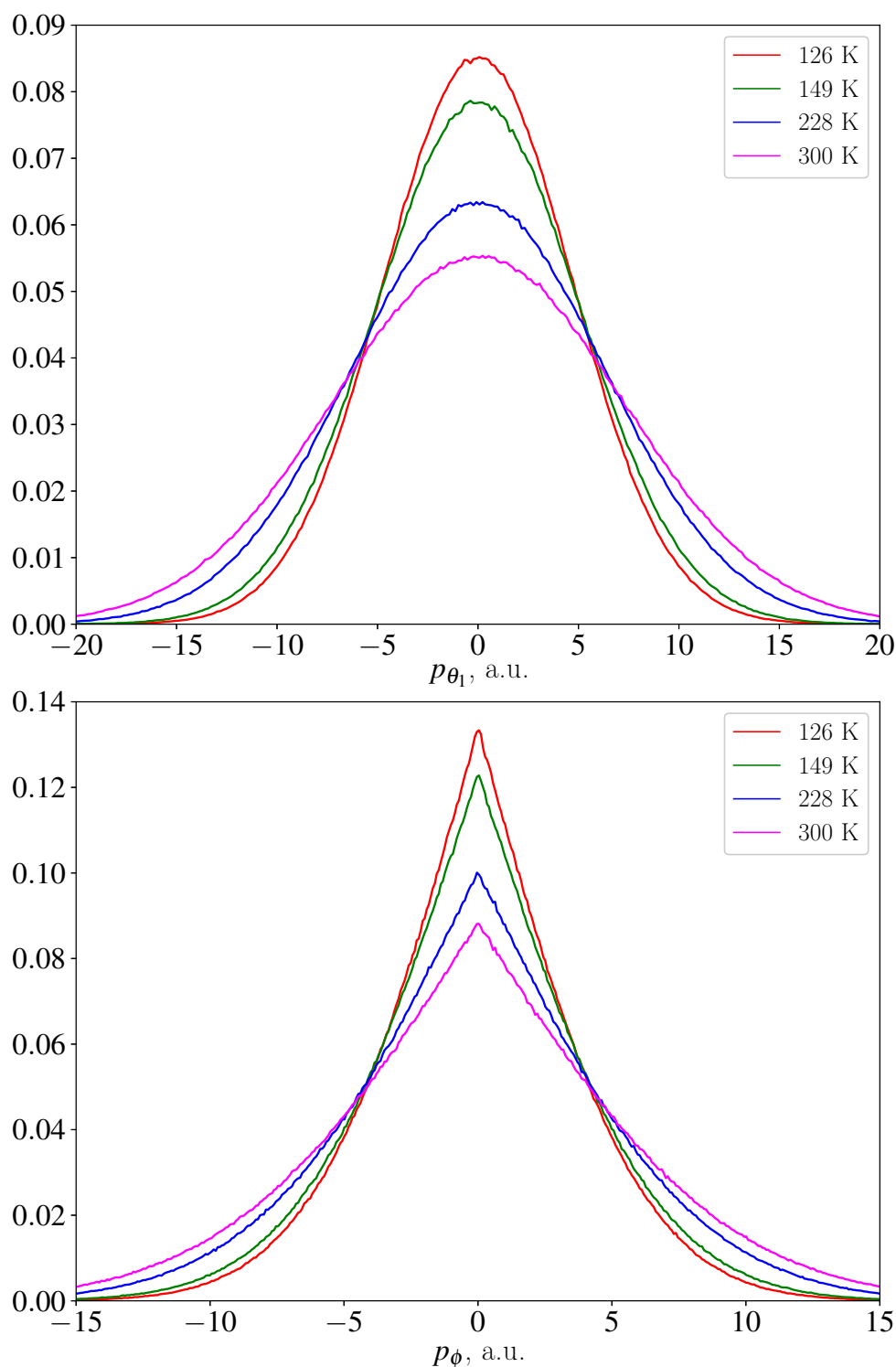


Рис. 4.1: Плотности распределений импульсов p_{θ_1} и p_{ϕ} при температурах от 126K до 300K для системы N_2-N_2 . Максимумы распределений убывают с увеличением температуры. Межатомное расстояние r_{fixed} взято равным $30 a_0$. Количество сгенерированных точек при каждой температуре – $N = 10^7$.

4.6 Проблемы, связанные с использованием подвижной системы отсчета

Использование подвижной системы координат вызывает некоторые вычислительные проблемы при описании динамики столкновения молекул.

Рассмотрим движение системы атом–линейная молекула в отсутствии вращения моле-

кулярной системы относительно лабораторной системы. Пусть расстояние между атомом и линейной молекулой достаточно велико, чтобы пренебречь взаимодействием. Пусть линейная молекула претерпевает равномерное вращение относительно оси OY подвижной системы. Заметим, что когда линейная молекула и атом лежат на одной оси, подвижная система координат не определена. Более того, при каждом пересечении линейной молекулой оси OZ подвижной системы, изменяется направление осей OX и OY . Это происходит, потому что угол θ определен от 0 до π и отсчитывается в положительную сторону направления оси OX . Поэтому при пересечении линейной молекулой оси OZ , ось OX обязана изменить направление, а ось OY определена так, чтобы тройка осей образовывала правую тройку. Описанная ситуация физически случается редко, однако если допустить вращение молекулярной системы, то эффект резкого поворота подвижной системы все равно будет наблюдаться. При резком вращении молекулярной системы, очевидно, существенно меняются производные эйлеровых импульсов, что вынуждает нас при численном решении системы использовать все более маленькие шаги по времени. Однако размер шагов по времени ограничен снизу, и какие-то движения системы невозможно описать в рамках двойной точности. При расчете массива траектории численное интегрирование таких траекторий обрывается, вклад таких траекторий в спектр не учитываются. Мы предполагаем, что траектории, на которых встречаются подобные вычислительные сложности, не локализованы в каких-то областях фазового пространства и, следовательно, существенной погрешности в расчет суммарного спектрального профиля не вносят.

В случае пары двухатомных молекул возникает очень похожая ситуация. В этом случае плоскость подвижной системы координат OXZ строится по одной из линейной молекул (будем называть ее первой) и центру массы второй линейной молекулы. Также как и в предыдущем случае, подвижная система перестает быть определена, когда линейная молекула и центр масс второй молекулы лежат на одной прямой. Рассмотрим движение в отсутствии вращения подвижной системы координат. При равномерном вращении первой молекулы вокруг оси подвижной системы OY , происходит обращение осей OX и OY , когда линейная молекула пересекает ось OZ . Возникают те же самые вычислительные сложности, что и в случае атом – линейная молекула.

В последнем случае, засчет большего количества атомов, можно сделать преобразование, существенно снижающее количество неопределенностей системы координат. Заметим, что резкие вращения подвижной системы происходят только когда первая молекула (на которой «закреплена» плоскость подвижной системы) пересекает ось OZ , при этом движение второй молекулы может быть каким-угодно. Если при подходе первой молекулы к оси OZ осуществить перенос плоскости подвижной системы с первой молекулы на вторую, то движение первой молекулы не приведет к резкому вращению подвижной системы. Эта замена эквивалентна перенумерации молекул. Рассмотрим преобразование гамильтоновых переменных при перенумерации молекул.

Преобразование углов θ_1, θ_2 будет происходить по следующему закону, т.к. в результате перенумерации молекул изменяет свое направление ось OZ подвижной системы

$$\begin{aligned}\theta'_1 &= \pi - \theta_2, \\ \theta'_2 &= \pi - \theta_1.\end{aligned}\tag{4.64}$$

Преобразование эйлеровых углов Φ', Θ' происходит точно так же, как при инверсии декартовой тройки осей, относительно которых отсчитываются сферические углы. Понятно, что преобразование эйлерова угла Ψ зависит от угла φ . Точный вид преобразования был подобран исходя из соображений инвариантности лагранжиана относительно осу-

ществляемой замены:

$$\begin{aligned}\Phi' &= \pi + \Phi, \\ \Theta' &= \pi - \Theta, \\ \Psi' &= \pi - \Psi - \varphi.\end{aligned}\tag{4.65}$$

Несложно получить преобразования скоростей при перенумерации молекул

$$\begin{aligned}\dot{\theta}'_1 &= -\dot{\theta}_2, \\ \dot{\theta}'_2 &= -\dot{\theta}_1, \\ \dot{\Phi}' &= \dot{\Phi}, \\ \dot{\Theta}' &= -\dot{\Theta}, \\ \dot{\Psi}' &= -\dot{\Psi} - \dot{\varphi}.\end{aligned}\tag{4.66}$$

Получить аналогичные простые выражения для преобразования импульсов, сопряженных соответствующим переменным, не представляется возможным, однако численно осуществить преобразование несложно.

Итак, пусть исходно мы имеем численные вектора обобщенных координат \mathbf{q} , сопряженных импульсов \mathbf{p} , вектор эйлеровых углов $\mathbf{\Upsilon}_e$ и эйлеровых импульсов \mathbf{p}_e . Сначала рассчитаем лагранжевы скорости $\dot{\mathbf{q}}$ и $\dot{\mathbf{\Upsilon}}_e$ по соотношениям

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{\Upsilon}}_e &= \mathbf{W}^+ (\mathbf{G}_{11} \mathbf{W} \mathbf{p}_e + \mathbf{G}_{12} \mathbf{p}), \\ \dot{\mathbf{q}} &= \mathbf{G}_{12}^+ \mathbf{W} \mathbf{p}_e + \mathbf{G}_{22} \mathbf{p}.\end{aligned}\tag{4.67}$$

Предварительно для этого численно вычисляются матрицы \mathbf{a} , \mathbf{A} , \mathbf{I} , и по формулам Фробениуса (4.17) рассчитываются матрицы \mathbf{G}_{11} , \mathbf{G}_{12} и \mathbf{G}_{22} . Затем согласно полученным ранее соотношениям преобразуем лагранжевы переменные

$$\dot{\mathbf{q}}' = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \dot{\mathbf{q}}, \quad \dot{\mathbf{\Upsilon}}_e' = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \dot{\mathbf{\Upsilon}}_e + \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \dot{\mathbf{q}}.\tag{4.68}$$

После чего пересчитываем преобразованные лагранжевы переменные в гамильтоновы по соотношениям

$$\begin{aligned}\mathbf{p}' &= \mathbf{A}^+ \mathbf{V} \dot{\mathbf{\Upsilon}}_e' + \mathbf{a} \dot{\mathbf{q}}', \\ \mathbf{p}_e' &= \mathbf{V}^+ (\mathbf{I} \mathbf{V} \dot{\mathbf{\Upsilon}}_e' + \mathbf{A} \dot{\mathbf{q}}'),\end{aligned}\tag{4.69}$$

и продолжаем численное интегрирование траектории в преобразованных координатах $\mathbf{q}', \mathbf{p}', \mathbf{\Upsilon}_e', \mathbf{p}_e'$.

Понятно, что в тех случаях, когда все атомы линейных молекул выстраиваются вдоль одной линии, перенос подвижной системы не поможет. Численные расчеты показали, что доля таких траекторий имеет порядок $10^{-3}\%$.

В случае систем с большим количеством вращательных степеней свободы выбор подвижной системы становится шире, и, следовательно, снижается количество ситуаций, в которых невозможно определить подвижную систему.

4.7 Квантово-химические данные

4.8 Результаты траекторных расчетов

Было предположено, что выражение для спектральной функции (3.94) обобщается на многомерные системы (то есть, что появление фактора p_r/μ связано с заменой от интеграла по dr к интегралу по dt и не зависит от количества угловых переменных). Здесь μ обозначает приведенную массу комплекса как квазидухатомной системы:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (4.70)$$

где m_1, m_2 – массы первой и второй молекулы, соответственно.

Строго возможность применения этого перехода обоснована не была, однако результаты численных экспериментов показывают, что эта формула верна.

Итак, обобщение (3.94) на многомерные системы выглядит следующим образом

$$VJ(\omega) = \frac{V}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2\pi\Gamma_0} \int_0^\infty \frac{p_r}{\mu} dp_r \int \exp\left(-\frac{H}{k_b T}\right) d\mathbf{q}' d\mathbf{p}' d\Upsilon_e d\mathbf{p}_e \left| \int_{-\infty}^\infty \boldsymbol{\mu}(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2, \quad (4.71)$$

где $d\mathbf{q}'$ содержит дифференциалы только угловых координат, а $d\mathbf{p}'$ – дифференциалы импульсов, сопряженные угловым координатам.

Интегрирование в (4.71) будем производить методом Монте-Карло с весовой функцией $p_\xi(\xi) = \exp(-H(\xi)/k_b T)/\Gamma_1$, где $\xi = (p_r, \mathbf{p}', \Upsilon_e, \mathbf{p}_e)$, а Γ_1 – нормировочный множитель, равный

$$\Gamma_1 = \int_0^\infty dp_r \int \exp\left(-\frac{H}{k_b T}\right) d\mathbf{q}' d\mathbf{p}' d\Upsilon_e d\mathbf{p}_e. \quad (4.72)$$

Рассмотрим выражение (4.71) как математическое ожидание квадрата преобразования Фурье на распределении ξ

$$VJ(\omega) = \frac{V}{4\pi\epsilon_0} \frac{\Gamma_1}{2\pi\Gamma_0} \sum_{k=1}^\infty \frac{p_r(\xi_k)}{\mu} \left| \int_{-\infty}^\infty \boldsymbol{\mu}(t; \xi_k) e^{-i\omega t} dt \right|^2, \quad (4.73)$$

где используются те же обозначения, что и в выкладках для системы двух атомов. Несложно показать, что отношение нормировочных интегралов в общем случае будет равным

$$\frac{V\Gamma_1}{2\pi\Gamma_0} = r_{\text{fixed}}^2. \quad (4.74)$$

Следовательно, итоговое выражение для спектральной функции как среднего по распределению ξ в многомерном случае выглядит таким же образом, как и для системы двух атомов:

$$VJ(\omega) = \frac{r_{\text{fixed}}^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^\infty \frac{p_r(\xi_k)}{\mu} \left| \int_{-\infty}^\infty \boldsymbol{\mu}(t; \xi_k) e^{-i\omega t} dt \right|^2. \quad (4.75)$$

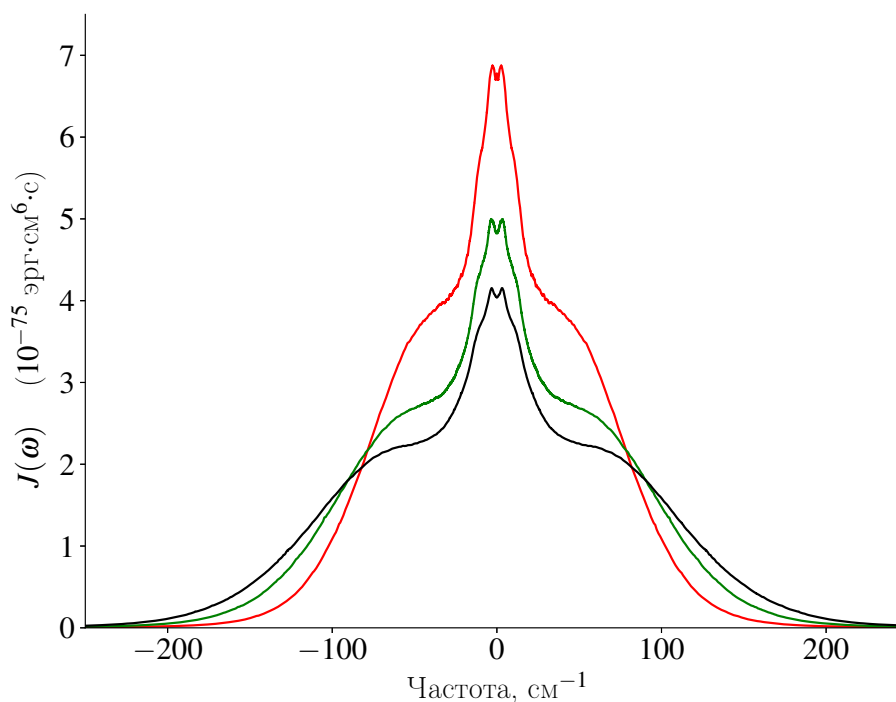


Рис. 4.1: Классические спектральные функции системы N_2-N_2 при температурах 149K (верхняя красная кривая), 228K (средняя зеленая кривая) и 300K (нижняя черная кривая).

Для сравнения с экспериментальными данными спектральная функция, полученная по (4.75), подвергалась процедуре десимметризации D3 (3.109). Для систем CO_2-Ar и N_2-N_2 влияние процедуры десимметризации достаточно велико даже при комнатной температуре, что продемонстрировано на рисунке 4.2.

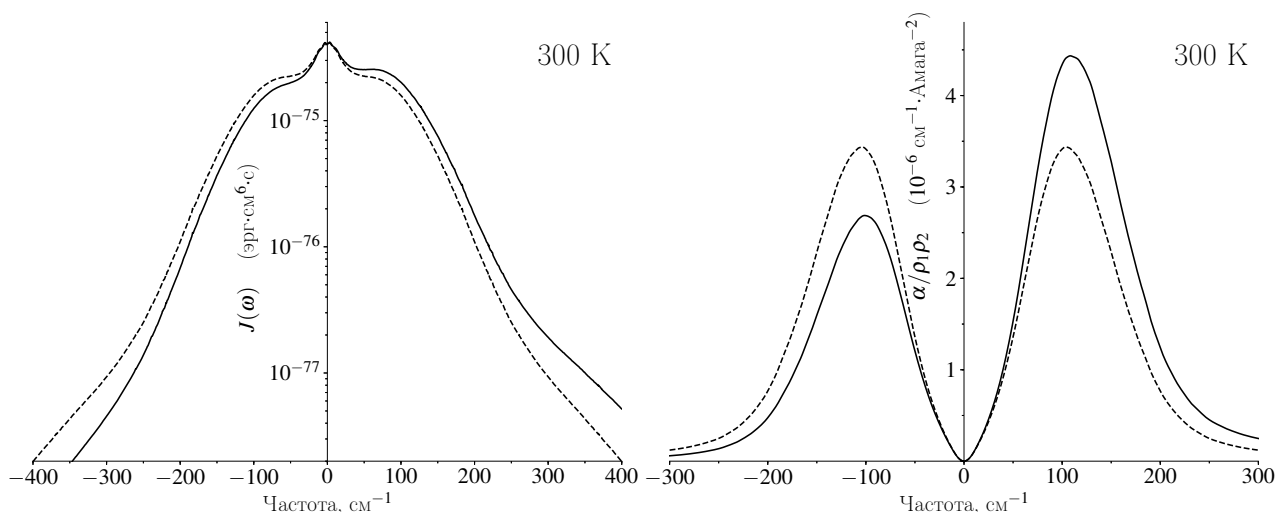


Рис. 4.2: Влияние десимметризации на спектральную функцию и спектральный профиль на примере спектральной функции системы N_2-N_2 при 300K. Пунктиром обозначены классические спектральные функция и профиль; сплошной линией – полученные из классических в результате процедуры D3.

На рис. (4.8) представлено сопоставление рассчитанных спектральных профилей системы N_2-N_2 с другими расчетными и экспериментальными данными.

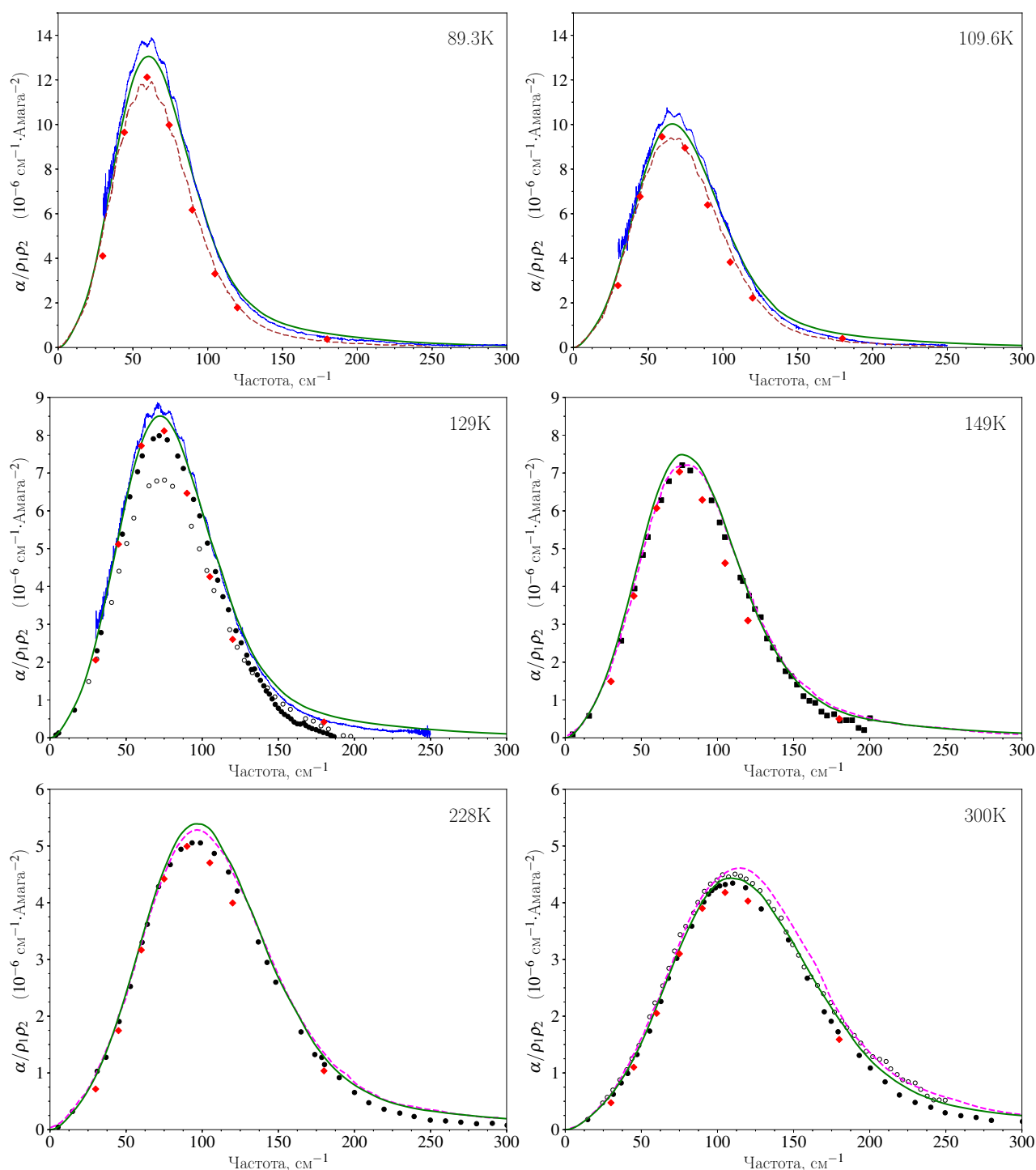


Рис. 4.3: Сопоставление рассчитанных спектральных профилей системы N_2-N_2 в области рототрансляционной полосы с расчетными и экспериментальными данными при температурах 89.3K, 109.6K, 129K, 149K, 228K и 300K. Рассчитанные в этой работе профили обозначены жирной зеленой линией. Красными ромбами обозначены интерполированные результаты квантовомеханического расчета [44]. Сиреневой пунктирной линией при температурах 149K, 228K и 300K обозначены результаты молекулярно-динамического расчета [43]. Тонкой синей линией при температурах 89.3K, 109.6K и 129K обозначены экспериментальные данные из [53]. Коричневой пунктирной линией при температурах 89.3K и 109.6K обозначены результаты изотропного квантово-механического расчета [41]. Черными кружками при температурах 129K, 228K и 300K обозначены экспериментальные данные из [54], пустыми кружками при температурах 129K и 300K – из [55]; черными квадратами при температуре 149K – из [56].

Траекторные расчеты производились с теми же поверхностями потенциальной энергии и индуцированного дипольного момента, что и квантово-механические расчеты в [44]. Как уже отмечалось при рассмотрении двухатомных спектров, процедура десимметризации D3 переоценивает квантовую спектральную функцию, поэтому расхождения в области крыла спектра могут быть объяснены неточностью десимметризации. Авторы [44] отмечают, что недостаточное количество *ab initio* точек могло вызывать погрешности в коэффициентах сферических функций, используемых для аппроксимации данных. Вклад связанных состояний в интегральную интенсивность при рассматриваемых температурах достаточно невелик

$$\begin{aligned} 89.3K : \quad M_0^{\text{bound}} / M_0^{\text{full}} &= 5.5\%, \quad M_2^{\text{bound}} / M_2^{\text{full}} = 1.5\%, \\ 109.6K : \quad M_0^{\text{bound}} / M_0^{\text{full}} &= 3.0\%, \quad M_2^{\text{bound}} / M_2^{\text{full}} = 0.6\%, \\ 129.0K : \quad M_0^{\text{bound}} / M_0^{\text{full}} &= 1.8\%, \quad M_2^{\text{bound}} / M_2^{\text{full}} = 0.3\%. \end{aligned} \quad (4.76)$$

При более высоких температурах интегральный вклад связанных состояний становится пренебрежимо малым.

Авторы [53] оценивают погрешность экспериментальных измерений при более низких температурах в 3% в области максимума спектрального профиля. Для экспериментальных данных [54], [55], [56] принято оценивать погрешность в 10% в области максимума поглощения.

Спектральные профили при низких температурах обладают двумя особенностями на фоне широкого континуального спектра – в области малых частот наблюдается набор резких пиков и в области максимума спектра наблюдается волнистая структура, часто называемая риплами. Ранее эти особенности были обнаружены для спектра в области фундаментального перехода азота в системах N_2-N_2 и N_2-Ar [57], в рототрансляционной области для системы N_2-N_2 наблюдались впервые в работе [58]. Авторы [57], ссылаясь на теоретический анализ структуры риплов, наблюдаемых в системе N_2-Ar [59], связывают их с проявлениями связанных и метастабильных состояний. Отметим, что результаты изотропного квантового расчета [41] обладают волнистой структурой в области максимума.

Контроль сходимости расчета спектров производился при помощи спектральных моментов. Если на всех стадиях расчета не вносятся систематических ошибок, то с увеличением количества траекторий спектральные моменты траекторного спектра должны совпасть со спектральными моментами, посчитанными по области фазового пространства, соответствующей свободным и метастабильным состояниям. Каждый из представленных на рис. (4.8) получен в результате усреднения по 2.000.000 траекториям. Спектральные моменты посчитаны по области фазового пространства с энергией комплекса больше нуля при помощи адаптивного метода Монте-Карло [36]. Сравнение спектральных моментов представлено в таблице (4.1).

T, K	Спектральные моменты M_0 ($\text{см}^{-1} \cdot \text{Амага}^{-2}$) и M_2 ($\text{см}^{-3} \cdot \text{Амага}^{-2}$) по фазовому пространству	Спектральные моменты M_0 ($\text{см}^{-1} \cdot \text{Амага}^{-2}$) и M_2 ($\text{см}^{-3} \cdot \text{Амага}^{-2}$) по траекторному спектру	Отклонение
89.3	$5.487 \cdot 10^{-5}$ $1.068 \cdot 10^{-1}$	$5.493 \cdot 10^{-5}$ $1.087 \cdot 10^{-1}$	+0.1 % +1.7 %
109.6	$4.817 \cdot 10^{-5}$ $1.137 \cdot 10^{-1}$	$4.826 \cdot 10^{-5}$ $1.144 \cdot 10^{-1}$	+0.2 % -0.7 %
129.0	$4.444 \cdot 10^{-5}$ $1.227 \cdot 10^{-1}$	$4.414 \cdot 10^{-5}$ $1.232 \cdot 10^{-1}$	+0.7 % -0.4 %
149.0	$4.178 \cdot 10^{-5}$ $1.332 \cdot 10^{-1}$	$4.271 \cdot 10^{-5}$ $1.357 \cdot 10^{-1}$	+2.2 % +1.9 %
228.3	$3.756 \cdot 10^{-5}$ $1.848 \cdot 10^{-1}$	$3.768 \cdot 10^{-5}$ $1.859 \cdot 10^{-1}$	+0.3 % +0.6 %
300.0	$3.650 \cdot 10^{-5}$ $2.389 \cdot 10^{-1}$	$3.576 \cdot 10^{-5}$ $2.339 \cdot 10^{-1}$	-2.0 % -2.1 %

Таблица 4.1: Сравнение спектральных моментов, рассчитанных по фазовому пространству, с моментами по траекторным спектрам системы N_2-N_2

На рис. 4.8 приведено сравнение рассчитанных спектров для системы CO_2-Ar с экспериментальными данным из [60]. При обеих температурах расхождение в максимуме спектрального профиля с экспериментальными данными составляет около 10-12%, что попадает в интервал погрешности 10%, который часто приписывается экспериментальным данным. Отметим, что при экспериментальном изучении газовой смеси CO_2-Ar в изучаемом диапазоне часто поглощают как молекулярные пары CO_2-Ar , так и пары CO_2-CO_2 . Максимум поглощения комплекса CO_2-CO_2 при обеих рассматриваемых температурах находится очень близок к максимуму поглощения комплекса CO_2-Ar [61]. Следовательно, наблюдаемое расхождение может быть связано и с погрешностями, связанными с определением поглощения комплекса CO_2-CO_2 .

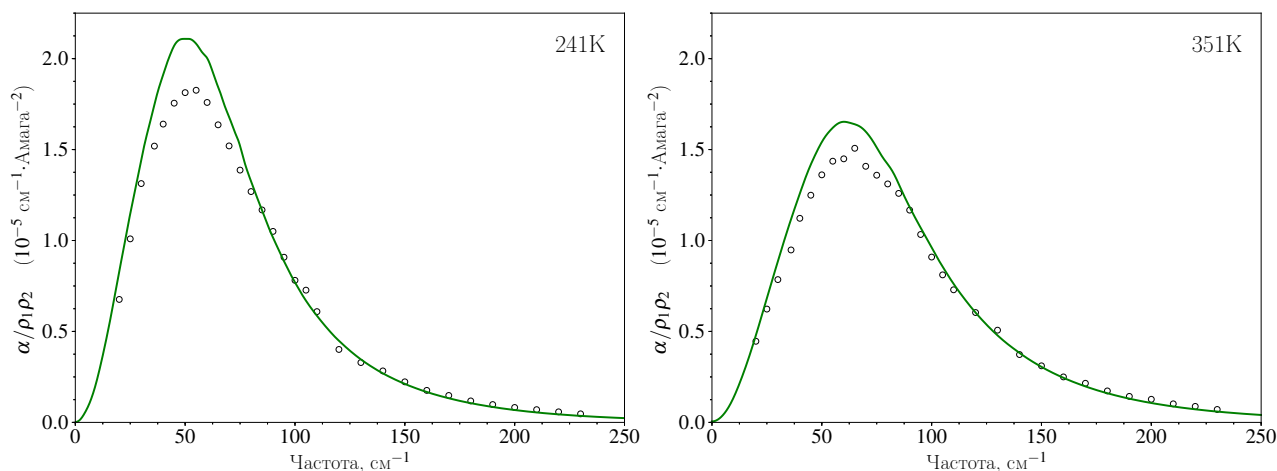


Рис. 4.4: Сопоставление рассчитанных спектральных профилей системы CO_2-Ar в области рототрансляционной полосы с экспериментальными данными из [60] при температурах 241K и 351K.

Каждый из спектров, представленных на рис. (4.8) получен в результате усреднения

по 1.000.000 траекторий. Данные о сходимости расчета по спектральным моментам представлены в таблице (4.2).

T, K	Спектральные моменты M_0 ($\text{см}^{-1} \cdot \text{Амага}^{-2}$) и M_2 ($\text{см}^{-3} \cdot \text{Амага}^{-2}$) по фазовому пространству	Спектральные моменты M_0 ($\text{см}^{-1} \cdot \text{Амага}^{-2}$) и M_2 ($\text{см}^{-3} \cdot \text{Амага}^{-2}$) по траекторному спектру	Отклонение
241.0	$3.851 \cdot 10^{-4}$	$3.730 \cdot 10^{-4}$	-3.1 %
	$5.502 \cdot 10^{-1}$	$5.417 \cdot 10^{-1}$	-1.5 %
351.0	$3.638 \cdot 10^{-4}$	$3.493 \cdot 10^{-4}$	-0.8 %
	$7.229 \cdot 10^{-1}$	$7.276 \cdot 10^{-1}$	+0.4 %

Таблица 4.2: Сравнение спектральных моментов, рассчитанных по фазовому пространству, с моментами по траекторным спектрам системы $\text{CO}_2\text{--Ar}$

4.A Вектор углового момента в подвижной системе отсчета

Рассмотрим производную кинетической энергии в лагранжевой форме T_L по вектору угловой скорости $\mathbf{\Omega}$, компоненты которого выражены в подвижной системе отсчета. Продифференцировав выражение (4.10) по вектору угловой скорости, получаем

$$\frac{\partial T_L}{\partial \mathbf{\Omega}} = \mathbb{A} \dot{\mathbf{q}} + \mathbb{I} \mathbf{\Omega}. \quad (4.77)$$

Несложно показать, что вектор углового момента \mathbf{j} в лабораторной системе отсчета может быть записан через векторы Якоби как

$$\mathbf{j} = \sum_{i=1}^{N-1} \mu_i [\boldsymbol{\rho}_i \times \dot{\boldsymbol{\rho}}_i]. \quad (4.78)$$

Выразим производная вектора $\boldsymbol{\rho}_i$ в лабораторной системе координат через производную в подвижной системе координат [16]

$$\dot{\boldsymbol{\rho}}_i = \mathbb{S} (\dot{\mathbf{R}}_i + [\mathbf{\Omega} \times \mathbf{R}_i]). \quad (4.79)$$

Подставив выражение (4.79) в выражение углового момента (4.78) и осуществив несложные алгебраические преобразования, приходим к

$$\mathbf{j} = \sum_{i=1}^{N-1} \mu_i [\boldsymbol{\rho}_i \times \mathbb{S} (\dot{\mathbf{R}}_i + [\mathbf{\Omega} \times \mathbf{R}_i])] = \mathbb{S} \sum_{i=1}^{N-1} \mu_i [\mathbf{R}_i \times \dot{\mathbf{R}}_i] + \mathbb{S} \sum_{i=1}^{N-1} \mu_i [\mathbf{R}_i \times [\mathbf{\Omega} \times \mathbf{R}_i]] = \mathbb{S} \mathbb{A} \dot{\mathbf{q}} + \mathbb{S} \mathbb{I} \mathbf{\Omega}. \quad (4.80)$$

Умножая обе части на матрицу \mathbb{S}^{-1} , получаем в правой части выражение (4.77)

$$\mathbb{S}^{-1} \mathbf{j} = \mathbb{A} \dot{\mathbf{q}} + \mathbb{I} \mathbf{\Omega}. \quad (4.81)$$

Согласно введенному определению матрицы \mathbb{S} , выражение в левой части суть вектор углового момента в подвижной системе отсчета. Таким образом, мы показали, что производная кинетической энергии в лагранжевой форме по вектору угловой скорости в подвижной системе равна вектору углового момента в подвижной системе

$$\mathbf{J} = \frac{\partial T_L}{\partial \mathbf{\Omega}}. \quad (4.82)$$

Выводы

- [1] Лалоз Ф. Коэн-Таннуджи К., Диу Б. *Квантовая механика*. Издательство Уральского университета, 2000.
- [2] D.A. Bromley W. Greiner. *Quantum mechanics. An introduction*. Research Reports Esprit. Springer, 4th edition, 2000.
- [3] G. Baym. *Lectures on quantum mechanics*. Westview Press, 1974.
- [4] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper & Row, 1976.
- [5] Лифшиц Е.М. Ландау Л.Д. *Теоретическая физика. Том 2. Теория поля*. ФМЛ, 2003.
- [6] R. G. Gordon. Correlation functions for molecular motion. 3:1–42, 1968.
- [7] Robert Zwanzig. Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics. *Annual Review of Physical Chemistry*, 16(1):67–102, 1965.
- [8] 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.
- [9] Lothar Frommhold. *Collision-induced absorption in gases*. Cambridge University Press, 2006.
- [10] 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.
- [11] Howard B Levine and George Birnbaum. Classical theory of collision-induced absorption in rare-gas mixtures. *Physical Review*, 154(1):86, 1967.
- [12] DA McQuarrie and RB Bernstein. Calculated collision-induced absorption spectrum for he–ar. *The Journal of Chemical Physics*, 49(4):1958–1963, 1968.
- [13] Ilya Buryak, Lothar Frommhold, and Andrey A Vigasin. Far-infrared collision-induced absorption in rare gas mixtures: Quantum and semi-classical calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 140(15):154302, 2014.
- [14] Daniil V Oparin, Nikolai N Filippov, Ivan M Grigoriev, and Alexander P Kouzov. Effect of stable and metastable dimers on collision-induced rototranslational spectra: Carbon dioxide–rare gas mixtures. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 196:87–93, 2017.
- [15] Лифшиц Е.М. Ландау Л.Д. *Теоретическая физика. Том 1. Механика*. ФМЛ, 2003.
- [16] Herbert Goldstein, Charles Poole, and John Safko. *Classical mechanics*. AAPT, 2002.
- [17] Terrell L. Hill. *Statistical mechanics*. Dover Publications, 1987.
- [18] Selvamuthu Dharmaraja(auth.) Liliana Blanco Castaneda, Viswanathan Arunachalam. *Introduction to Probability and Stochastic Processes with Applications*. 2012.
- [19] DR Bosomworth and HP Gush. Collision-induced absorption of compressed gases in the far infrared, part i. *Canadian Journal of Physics*, 43(5):729–750, 1965.

- [20] DR Bosomworth and HP Gush. Collision-induced absorption of compressed gases in the far infrared, part ii. *Canadian Journal of Physics*, 43(5):751–769, 1965.
- [21] ZJ Kiss and HL Welsh. Pressure-induced infrared absorption of mixtures of rare gases. *Physical Review Letters*, 2(4):166, 1959.
- [22] VI Bukhtoyarova and MV Tonkov. Intermolecular interactions in compressed gases from translation absorption spectra. 1: Spectral moments of translation bands. *Optics and Spectroscopy*, 43:27–30, 1977.
- [23] VJ Bukhtoyarova and MV Tonkov. Intermolecular interactions in compressed gases using translation absorption spectra. 2: Temperature dependence of intensity. *Optics and Spectroscopy*, 43:133–135, 1977.
- [24] VA Ryzhov and MV Tonkov. Translation absorption in spectra of noble-gases. *OPTIKA I SPEKTROSKOPIYA*, 37(6):1058–1064, 1974.
- [25] Ramesh D Sharma and Robert R Hart. Collision-induced absorption in he-ar mixture. *Physical Review A*, 12(1):85, 1975.
- [26] Wilfried Meyer and Lothar Frommhold. Ab initio calculation of the dipole moment of he-ar and the collision-induced absorption spectra. *Physical Review A*, 33(6):3807, 1986.
- [27] Sławomir M Cybulski and Rafał R Toczyłowski. Ground state potential energy curves for he 2, ne 2, ar 2, he–ne, he–ar, and ne–ar: a coupled-cluster study. *The Journal of Chemical Physics*, 111(23):10520–10528, 1999.
- [28] Timothy J. Giese, Vanessa M. Audette, and Darrin M. York. Examination of the correlation energy and second virial coefficients from accurate ab initio calculations of rare-gas dimers. *The Journal of Chemical Physics*, 119(5):2618–2622, 2003.
- [29] Javier López Cacheiro, Berta Fernández, Domenico Marchesan, Sonia Coriani, Christof Hättig, and Antonio Rizzo. Coupled cluster calculations of the ground state potential and interaction induced electric properties of the mixed dimers of helium, neon and argon. *Molecular Physics*, 102(1):101–110, 2004.
- [30] Соболев И.М. *Численные методы Монте-Карло*. Наука, 1973.
- [31] Alan C Hindmarsh, Peter N Brown, Keith E Grant, Steven L Lee, Radu Serban, Dan E Shumaker, and Carol S Woodward. SUNDIALS: Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, 31(3):363–396, 2005.
- [32] William Gropp. Mpich2: A new start for mpi implementations. pages 7–7, 2002.
- [33] J Borysow, L Frommhold, and G Birnbaum. *Phenomena Induced by Intermolecular Interactions*. Plenum, New York, 1985.
- [34] Jacek Borysow, Massimo Moraldi, and Lothar Frommhold. The collision induced spectroscopies: Concerning the desymmetrization of classical line shape. *Molecular Physics*, 56(4):913–922, 1985.
- [35] PA Egelstaff and P Schofield. On the evaluation of the thermal neutron scattering law. *Nuclear Science and Engineering*, 12(2):260–270, 1962.
- [36] Christopher Schwan. A C++11 template library for Monte Carlo integration. <https://github.com/cschwan/hep-mc>, дата доступа: май 2019.

- [37] Martin Abel, Lothar Frommhold, and Magnus Gustafsson. Collision-induced absorption at wavelengths near $5\ \mu\text{m}$ by dense hydrogen gas, 2009.
- [38] Martin Abel, Lothar Frommhold, Xiaoping Li, and Katharine LC Hunt. Infrared absorption by collisional $\text{H}_2\text{-He}$ complexes at temperatures up to 9000 K and frequencies from 0 to 20 000 cm^{-1} . *The Journal of chemical physics*, 136(4):044319, 2012.
- [39] MSA El-Kader and G Maroulis. New insights into collision-induced rototranslational absorption and scattering spectra of gaseous methane at different temperatures. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 281:28–39, 2012.
- [40] MSA El-Kader, J-L Godet, AA El-Sadek, and George Maroulis. Spectral line shapes of collision-induced light scattering (cils) and collision-induced absorption (cia) using isotropic intermolecular potential for $\text{H}_2\text{-Ar}$. *Molecular Physics*, 115(20):2614–2625, 2017.
- [41] Aleksandra Borysow and Lothar Frommhold. Collision-induced rototranslational absorption spectra of $\text{N}_2\text{-N}_2$ pairs for temperatures from 50 to 300 K. *The Astrophysical Journal*, 311:1043–1057, 1986.
- [42] Marcin Gruszka and Aleksandra Borysow. New analysis of the spectral moments of collision induced absorption in gaseous N_2 and CO_2 . *Molecular Physics*, 88(5):1173–1185, 1996.
- [43] Béatrice Bussery-Honvault and Jean-Michel Hartmann. Ab initio calculations for the far infrared collision induced absorption by N_2 gas. *The Journal of chemical physics*, 140(5):054309, 2014.
- [44] Tijs Karman, Evangelos Miliordos, Katharine LC Hunt, Gerrit C Groenenboom, and Ad van der Avoird. Quantum mechanical calculation of the collision-induced absorption spectra of $\text{N}_2\text{-N}_2$ with anisotropic interactions. *The Journal of chemical physics*, 142(8):084306, 2015.
- [45] Tijs Karman, Ad van der Avoird, and Gerrit C Groenenboom. Collision-induced absorption with exchange effects and anisotropic interactions: Theory and application to $\text{H}_2\text{-H}_2$. *The Journal of chemical physics*, 142(8):084305, 2015.
- [46] SE Lokshtanov, B Bussery-Honvault, and AA Vigasin. Extensive ab initio study of the integrated IR intensity in the N_2 fundamental collision-induced band. *Molecular Physics*, 106(9-10):1227–1231, 2008.
- [47] Robert G Littlejohn and Matthias Reinsch. Internal or shape coordinates in the n-body problem. *Physical Review A*, 52(3):2035, 1995.
- [48] SV Petrov and SE Lokshtanov. Trajectory analysis of the rotational dynamics of molecules. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 121(2):186–193, 2015.
- [49] Ф.Р. Гантмахер. *Теория матриц*. Физматлит, 2004.
- [50] Jonathan Tennyson. The calculation of the vibration-rotation energies of triatomic molecules using scattering coordinates. *Computer Physics Reports*, 4(1):1–36, 1986.
- [51] Petersen K.B. and Pedersen M.S. *The matrix cookbook*. Technical University of Denmark, 2008.
- [52] Jun S Liu. *Monte Carlo strategies in scientific computing*. Springer Science & Business Media, 2008.

-
- [53] Tijs Karman, Iouli E Gordon, Ad van der Avoird, Yury I Baranov, Christian Boulet, Brian J Drouin, Gerrit C Groenenboom, Magnus Gustafsson, Jean-Michel Hartmann, Robert L Kurucz, et al. Update of the hitran collision-induced absorption section. *Icarus*, 2019.
- [54] NWB Stone, LAA Read, A Anderson, IR Dagg, and W Smith. Temperature dependent collision-induced absorption in nitrogen. *Canadian journal of physics*, 62(4):338–347, 1984.
- [55] U Buontempo, S Cunsolo, G Jacucci, and JJ Weis. The far infrared absorption spectrum of n_2 in the gas and liquid phases. *The Journal of Chemical Physics*, 63(6):2570–2576, 1975.
- [56] IR Dagg, A Anderson, S Yan, W Smith, and LAA Read. Collision-induced absorption in nitrogen at low temperatures. *Canadian journal of physics*, 63(5):625–631, 1985.
- [57] ARW McKellar. Infrared spectra of the $(n_2)_2$ and n_2 -ar van der waals molecules. *The Journal of chemical physics*, 88(7):4190–4196, 1988.
- [58] EH Wishnow, HP Gush, and I Ozier. Far-infrared spectrum of n_2 and n_2 -noble gas mixtures near 80 k. *The Journal of chemical physics*, 104(10):3511–3516, 1996.
- [59] G Brocks. Bound and rotational resonance states and the infrared spectrum of n_2ar . *The Journal of chemical physics*, 88(2):578–587, 1988.
- [60] MV Tonkov. *Far Infrared Absorption Spectrum of CO_2 with He, Ar and Xe: Experiment and Calculations*. Springer, 1995.
- [61] Marcin Gruszka and Aleksandra Borysow. Roto-translational collision-induced absorption of co_2 for the atmosphere of venus at frequencies from 0 to 250 cm^{-1} , at temperatures from 200 to 800 k. *Icarus*, 129(1):172–177, 1997.