

# Оглавление

<b>1</b>	<b>Введение</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Теоретическое введение</b>	<b>5</b>
2.1	Взаимодействие электромагнитного излучения с молекулярными системами . . . . .	5
2.2	Теория временных функций корреляции и спектральные моменты . . . . .	10
	<b>Appendices</b>	<b>13</b>
2.A	Временная теория возмущений. . . . .	13
<b>3</b>	<b>Моделирование трансляционного столкновительно-индуцированного спектра смеси благородных газов</b>	<b>17</b>
3.1	Системы координат для описания движения двух атомов	21
3.2	Усреднение функций по фазовому пространству в разных системах координат . . . . .	25
3.3	Распределения координат и импульсов в фазовом пространстве в разных системах координат в условиях канонического ансамбля . . . . .	26
3.4	Спектральная функция при рассмотрении динамики столкновения в плоскости . . . . .	30
3.5	Вычислительные аспекты расчета столкновительно - индуцированного спектра по классическим траекториям	36
<b>4</b>	<b>Моделирование рототрансляционного столкновительно-индуцированного спектра систем с вращательными степенями свободы</b>	<b>37</b>
4.1	Существующие методы моделирования столкновительно-индуцированных спектров . . . . .	37
4.2	Координаты Якоби . . . . .	37
4.3	Гамильтониан в подвижной системе отсчета . . . . .	37
4.4	Сравнение динамических систем уравнений . . . . .	37
4.5	Классический подход в подвижной системе координат .	37
4.6	Генерация начальных условий . . . . .	37
4.7	Сравнение с экспериментальными данными . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Выводы</b>	<b>39</b>



## Введение

Поглощение света описывается законом Бугера-Ламберта-Бера

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

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

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

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

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

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

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

Спектры плотных газов и газовых смесей существенно отличаются от спектров, зарегистрированных при низких плотностях. По мере увеличения плотности, наблюдается линейное увеличение интенсивностей разрешенных колебательно-вращательных и электронных полос. При промежуточных значениях плотности могут возникнуть новые полосы поглощения, которые не наблюдались при более низких плотностях, причем интенсивность этих полос (по крайней мере в первом приближении) может быть описана квадратичным или кубическим

---

законом. За появление этих полос ответственны ван дер Ваальсовы комплексы двух или большего количества молекул. Подобные полосы поглощения найдены во многих молекулярных газах, даже молекулы которых не обладают постоянным дипольным моментом.

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

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

## Теоретическое введение

### 2.1 Взаимодействие электромагнитного излучения с молекулярными системами

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

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

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

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

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 [2, 3]. Согласно приложению А, вероятность индуцированного возмущением  $W(t)$  перехода между состояниями невозмущенной системы  $|j\rangle \rightarrow |k\rangle$  в первом порядке временной теории возмущения равна

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Выражение (2.9) определяет скорость переходов между конкретными состояниями невозмущенной системы  $|j\rangle$  и  $|k\rangle$ . Скорость поглощения энергии в ходе переходов между этими состояниями равна  $\hbar\omega_{jk}\Gamma_{jk}$ , т.к. в ходе 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  $\rho_j$

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

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,

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

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

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

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

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

где  $\beta = k_b T$  и  $k_b$  – постоянная Больцмана. Кроме того, вследствие того, что внутри суммы находятся дельта-функционалы, центрированные на  $\omega_{jk}$ , функции от  $\omega$ , вычисленные при частоте  $\omega_{jk}$ , могут быть вынесены из под знака суммы: **Может быть вынести небольшой список**

свойств дельта-функционала в виде аппендикса? И кроме того пояснить там свойства ядра Фейера].

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

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

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 [6]

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

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

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

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

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

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.

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  $U(t)$

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

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

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



получаем

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

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

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

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

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

Подставляя (2.23) в (2.21), приходим к

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

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

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

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

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

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

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

## 2.2 Теория временных функций корреляции и спектральные моменты

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

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

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

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

где  $t = 0$  было положено произвольным образом.

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

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

В стационарных системах функция корреляции суть функция разности времен

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Получаем следующее соотношение

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

которое для автокорреляционных функций переходит в

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



## 2.A Временная теория возмущений.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Искомая вероятность может быть записана в форме:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

выражение для вероятности перехода (выполнена подстановка  $\lambda = 1$ )

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

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

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

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

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

приходим к следующему выражениям для коэффициента

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

и вероятности перехода

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

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

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

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

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

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



### **Моделирование трансляционного столкновительно-индуцированного спектра смеси благородных газов**

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

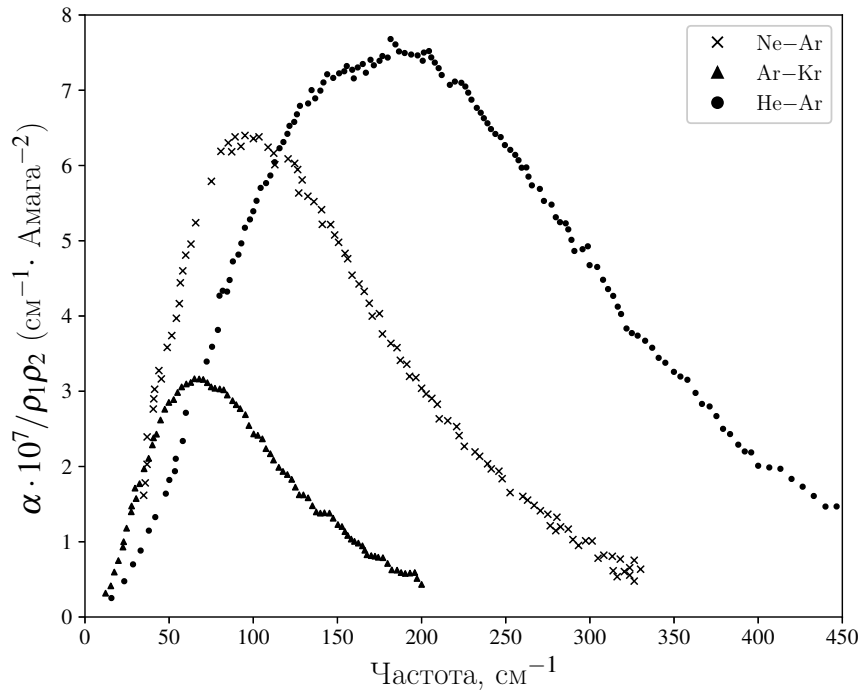


Рис. 3.1: Экспериментальные спектры бинарного поглощения систем гелий–аргон, неон–аргон и аргон–криптон при комнатной температуре [10]

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

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

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

В приближении бинарных столкновений корреляционная функция суммарного дипольного момента становится

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

где через  $\boldsymbol{\mu}_1(t)$  обозначен дипольный момент индуцированный квадрупольным полем молекулы  $H_2$  на атоме  $Ar$ , а  $N$  – количество рассматриваемых пар. Приведенную массу системы обозначают через  $\mu$ ; вектор, соединяющий центр масс молекулы  $H_2$  атомом  $Ar$  – через  $\mathbf{R}$ ; потенциал взаимодействия – через  $V(R)$  [как уже говорилось, вращательное

движение молекулы водорода не рассматривается, поэтому потенциал зависит только от расстояния между центрами масс  $R$ ]. Автокорреляционную функцию дипольного момента приводят к виду

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

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

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

Выражение (3.3) неудобно для численного расчета, т.к. в нем имеется  $R(\tau)$  для произвольного момента времени  $\tau$ . Для более эффективной вычислительной схемы предлагается переписать интегральное выражение (3.3) как интеграл по полным столкновительным траекториям. При этом будут рассматриваться только траектории рассеяния. В лабораторной системе отсчета энергия система может быть записана в виде

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

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

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

выражение (3.3) преобразуют к виду

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

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

$$C(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(t) g(\tau + t) dt, \quad (3.8)$$

где \* обозначает комплексное сопряжение. Обозначим через  $F(\omega)$ ,  $G(\omega)$  Фурье-образы функций  $f(t)$ ,  $g(t)$ . Перепишем выражение для корреляции, представив функции через обратное преобразование Фурье от  $F(\omega)$ ,  $G(\omega)$ , соответственно.

$$C(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} F^*(\omega) e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} \right] \left[ \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega') e^{i\omega'(\tau+t)} \frac{d\omega'}{2\pi} \right] \quad (3.9)$$

Осуществляя перестановку внутри интегрального выражения, приходим к следующему выражению

$$\begin{aligned} C(\tau) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F^*(\omega) G(\omega') e^{i\omega'\tau} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega'-\omega)t} \frac{dt}{2\pi} \right] d\omega d\omega' = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F^*(\omega) G(\omega') e^{i\omega'\tau} \delta(\omega' - \omega) d\omega d\omega' = \hat{F}^{-1} [F^*(\omega) G(\omega)], \end{aligned} \quad (3.10)$$

где через  $\hat{F}$  обозначен оператор преобразования Фурье. Если рассмотреть эту цепочку преобразований для автокорреляционной функции действительной функции  $f(t)$ , то приходим к теореме Винера-Хинчина [10]

$$\hat{F}[C(\tau)] = \left| \hat{F}[f(t)] \right|^2. \quad (3.11)$$

Автокорреляционная функция дипольного момента распадается на сумму автокорреляционных функций его компонент

$$C(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \boldsymbol{\mu}_1(t) \boldsymbol{\mu}_1(t+\tau) dt = \sum_{\alpha=x,y,z} \int_{-\infty}^{\infty} \mu_1^\alpha(t) \mu_1^\alpha(t+\tau) dt = C_x(\tau) + C_y(\tau) + C_z(\tau). \quad (3.12)$$

Следовательно, преобразование Фурье от автокорреляционной функции дипольного момента представляет собой сумму квадратов преобразований Фурье от компонент дипольного момента

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

что для краткости обозначают

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

Итак, преобразование Фурье от автокорреляционной функции (3.7) дает спектральную функцию

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

### 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  $\mu$ , равной

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

в заданном потенциальном поле  $U$  [12]. 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  $\theta$  и  $\varphi$ , соответственно ( $\theta \in [0, \pi], \varphi \in [0, 2\pi]$ ). Будем называть эту координатную систему системой II. Лагранжиан и гамильтониан в ней записываются как

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

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

где обобщенные импульсы  $p_r$ ,  $p_\theta$ ,  $p_\varphi$  связаны с обобщенными скоростями соотношениями

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

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

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

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  $p_r$ ,  $p_\theta$ ,  $p_\varphi$ , сопряженными сферическим координатам. Для этого продифференцируем соотношения (3.25) по времени и умножим обе части на приведенную массу  $\mu$ , 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  $p_r$ ,  $p_\theta$ ,  $p_\varphi$ , 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 двух-атомной системы происходит в плоскости, перпендикулярной вектору углового момента  $\mathbf{J}$  [13]. Следовательно, движение системы можно описать при помощи полярных координат  $r, \psi$ , определенных в плоскости, и соответствующих обобщенных скоростей  $\dot{r}, \dot{\psi}$ . Ориентацию плоскости будем задавать при помощи пары сферических углов  $\Phi, \Theta$ , 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  $p_r, p_\psi$  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  $r, \psi$  системы III в декартовы координаты  $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$  системы I можно осуществить при помощи ортогональной матрицы вращения  $\mathbb{S}$ , параметризованной углами  $\Phi, \Theta$  [13]

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

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  $\Phi$ ,  $\Theta$  от времени не зависят.

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

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

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

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

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  $p_{\psi}$  (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  $\Phi$ ,  $\Theta$  действительно являются сферическими углами для вектора углового момента. Кроме того, замечаем, что импульс  $p_{\psi}$  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  $\psi$  является циклической для гамильтониана (3.30) из чего следует, что  $p_\psi$  является интегралом движения. Поэтому можно предположить, что импульс  $p_\psi$  соответствует третьему интегралу движения – модулю вектора углового момента, что и подтверждает приведенное рассмотрение.

Соотношения (3.35), (3.37) позволяют перейти от координат системы III к координатам системы I. **Понадобятся ли все остальные переходы?**

### 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  $\Theta, \Phi$ , то среднее значение (3.43) приходит к виду

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

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

Как уже отмечалось ранее, импульс  $p_\psi$  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

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

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  $\mathcal{H}$  [14]

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

где постоянная  $\Gamma_0$  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  $\theta, \varphi$  и импульсов  $p_r, p_\theta, p_\varphi$  системы II при фиксированном большом значении межатомного расстояния  $r_{\text{fixed}} \gg 1$ . Пренебрежем значением потенциала  $U(r_{\text{fixed}}) \approx 0$  на расстоянии  $r_{\text{fixed}}$ . Удобно представить отношение  $\mathcal{H}/k_b T$  в виде трех независимых квадратичных членов  $\{x_j^2\}_{j=1\dots 3}$

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

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

где переменные  $x_j$  выражены как

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

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

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

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

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

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

$$p_\varphi = \tilde{x}_3 \cdot \sin \Theta, \quad (3.54)$$

где величина  $\tilde{x}_3$  распределена по нормальному распределению  $\mathcal{N}(0, 2\mu k_b T)$ , а случайная величина  $\Theta$  в силу (3.51) распределена равномерно с косинусом, т.е. плотность распределения по углу  $\Theta$  равна

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

Аналитического выражения в элементарных функциях для плотности распределения  $p_\varphi$  получить не удастся, однако численная генерация случайной величины с нужным распределением легко осуществляется по выражению (3.54).

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

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

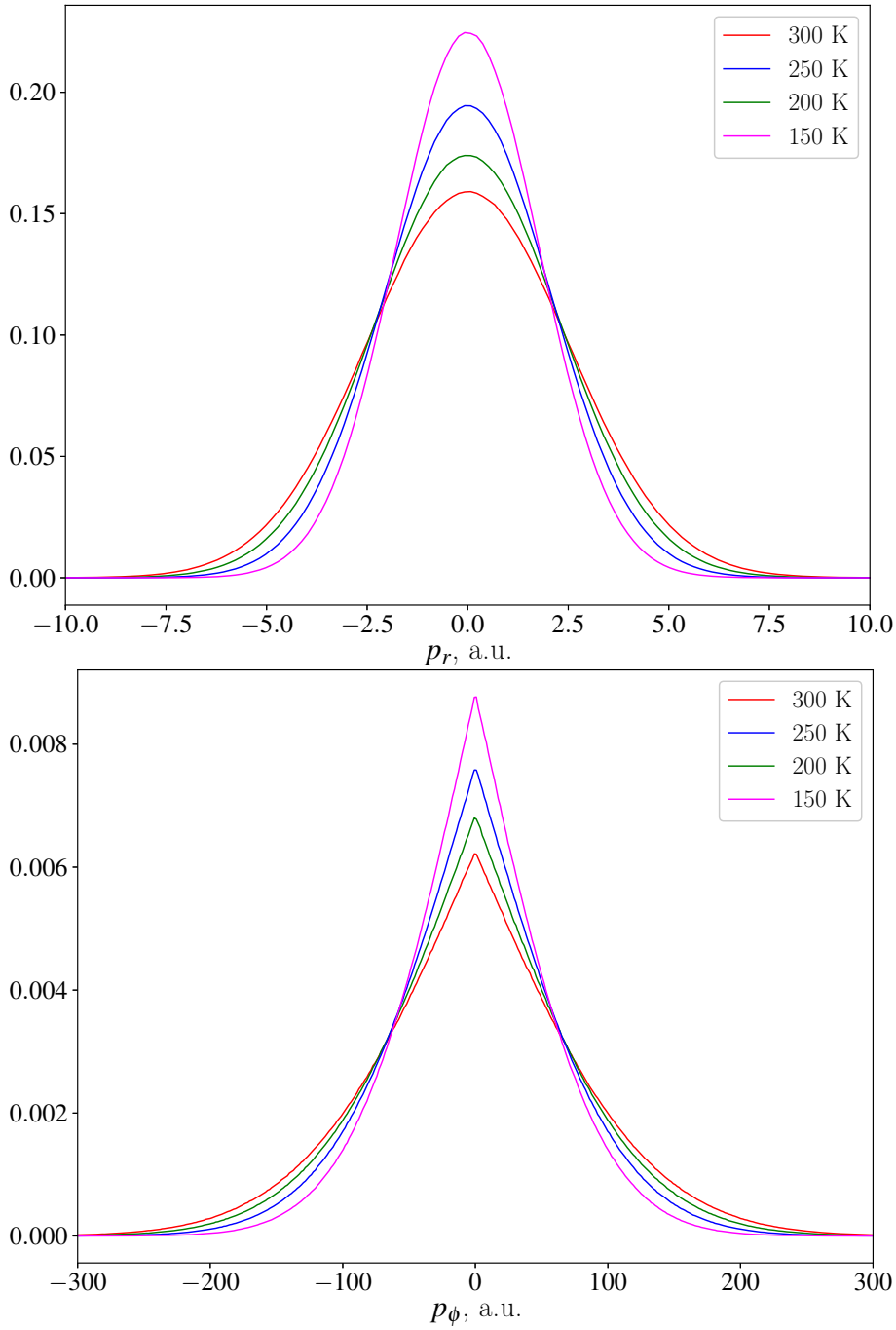


Рис. 3.1: Плотности распределений импульсов  $p_r$  и  $p_\phi$  при температурах от 150K до 300K для системы Ne–Ar. Межатомное расстояние  $r_{\text{fixed}}$  взято равным  $40a_0$ . Количество сгенерированных точек при каждой температуре –  $N = 5 \cdot 10^7$ .

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  $\psi$  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 декар-

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

товых координат и импульсов на координаты и импульсы системы III равен  $p_\psi \sin \Theta$  (соотношение (3.42)), то получаем, что плотность распределения импульса  $p_\psi$  пропорциональна

$$\rho(p_\psi) \propto p_\psi \exp\left(-\frac{p_\psi^2}{2\mu r_{\text{fixed}}^2 k_b T}\right), \quad (3.56)$$

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  $\Theta$  распределен равномерно с косинусом.

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

$$J^2 = p_\psi^2 = p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta}. \quad (3.57)$$

Мы уже установили, что слагаемых в правой части (3.57) распределены согласно нормальному распределению. Квадраты нормально распределенных случайных величин распределены согласно хи-квадрат распределению с одной степенью свободы  $\chi_1^2$  [15]. А сумма двух одномерных хи-квадрат распределений  $\chi_1^2$  дает двумерное хи-квадрат распределение  $\chi_2^2$ . Наконец, для того, чтобы получить распределение величины  $p_\psi$ , извлекаем корень из двумерного хи-квадрат распределения  $\chi_2^2$  и получаем двумерное хи-распределение  $\chi_2$ , известное как распределение Рэлея, плотность которого задается

$$\rho(x; \sigma) = \frac{x}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right). \quad (3.58)$$

Выражение (3.56) является частным случаем (3.58) с  $\sigma^2 = \mu r_{\text{fixed}}^2 k_b T$ .

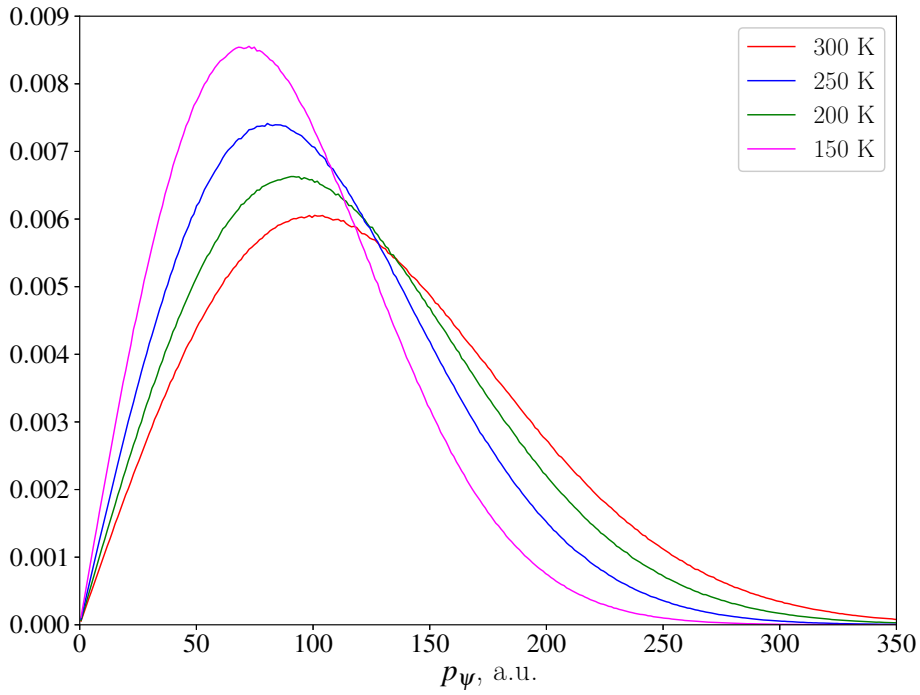


Рис. 3.2: Плотности распределений импульса  $p_\psi$  при температурах от 150K до 300K для системы He–Ar. Межатомное расстояние  $r_{\text{fixed}}$  было взято равным  $40a_0$ . Количество сгенерированных точек при каждой температуре –  $N = 5 \cdot 10^7$ .

### 3.4 Спектральная функция при рассмотрении динамики столкновения в плоскости

Рассмотрим спектральную функцию, связанную с функцией автокорреляции суммарного дипольного момента преобразованием Фурье

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \boldsymbol{\mu}(0) \boldsymbol{\mu}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (3.59)$$

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

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\int \cdots \int \boldsymbol{\mu}(0) \boldsymbol{\mu}(t) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int \cdots \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right) d\mathbf{q} d\mathbf{p}} e^{-i\omega t} dt. \quad (3.60)$$

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  $J_{ac} = p_\psi \sin \Theta$ . Следовательно, полное интегральное выражение в этой системе координат выглядит следующим образом

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \frac{\int_0^{\infty} dr \int_{-\infty}^{\infty} dp_r \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\infty} p_\psi dp_\psi \int_0^{\pi} \sin \Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\Phi \mu(0) \mu(t) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)}{\int_0^{\infty} dr \int_{-\infty}^{\infty} dp_r \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\infty} p_\psi dp_\psi \int_0^{\pi} \sin \Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\Phi \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)}. \quad (3.61)$$

Заметим, что ни дипольный момент  $\mu(t)$ , ни гамильтониан  $\mathcal{H}$  не зависят от углов  $\Phi, \Theta$ . Проинтегрировав по ним, мы получаем фактор  $4\pi$  как в числителе, так и знаменателе, поэтому суммарно никаких дополнительных множителей не возникает.

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \frac{\int_0^{\infty} dr \int_{-\infty}^{\infty} dp_r \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\infty} p_\psi dp_\psi \mu(0) \mu(t) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)}{\int_0^{\infty} dr \int_{-\infty}^{\infty} dp_r \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\infty} p_\psi dp_\psi \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)}. \quad (3.62)$$

Как известно, решение задачи о движении частицы с приведенной массой  $\mu$  в центральном поле можно получить, основываясь на законах сохранения энергии и углового момента в интегральном виде [12]. Гамильтониан, записанный в полярных координатах, определенных в плоскости движения (система III),

$$\mathcal{H}_{\text{plane}} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{p_\psi^2}{2\mu r^2} + U(r) = E, \quad (3.63)$$

является интегралом движения. Как уже отмечалось, импульс  $p_\psi$  имеет смысл модуля вектора углового момента, следовательно, также является интегралом движения. Решение уравнений движений в инте-

гральном виде выглядит следующим образом [12]

$$t = \int_{r_{\text{нач}}}^r \frac{dr}{\sqrt{\frac{2}{\mu}(E - U(r)) - \frac{p_{\psi}^2}{\mu^2 r^2}}}, \quad (3.64)$$

$$\psi = \int_{r_{\text{нач}}}^r \frac{\frac{p_{\psi}}{r^2} dr}{\sqrt{2\mu(E - U(r)) - \frac{p_{\psi}^2}{r^2}}}, \quad (3.65)$$

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

Рассмотрим замену координат в интеграле в числителе (3.62) следующего вида

$$\{r, p_r, \psi, p_{\psi}\} \rightarrow \{(r_{\text{max}}), \tau, p'_r, \psi', p_{\psi}\}. \quad (3.66)$$

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  $r_{\text{max}}$  ( $r_{\text{max}}$  взят в скобках, потому что не является динамической переменной, фиксирован для всех траекторий). Переменная  $\tau$  задает время, за которое межатомное расстояние становится равным  $r$ . Если взять исходное  $r_{\text{max}}$  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 (3.62) 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  $r_{\text{max}}$  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  $r_{\text{max}}$ , не будут тогда учтены в интеграле, но и вклад от них равен нулю). Подходящее расстояние  $r_{\text{max}}$  следует подбирать на основании радиальной зависимости индуцированного дипольного момента для каждой конкретной системы по-своему. Отметим, что импульс  $p_{\psi}$  является интегралом движения, поэтому он сохраняется при описанной замене.

Для оговоренного набора траекторий замена переменных (3.66) является взаимоднозначной в силу единственности решения системы дифференциальных уравнений с начальными условиями Коши.



Заметим, что интегральные выражения (3.64), (3.65) описывают ровно половину классической траектории – от  $r_{\max}$  до поворотной точки  $r_0$ , определяемой уравнением

$$\frac{2}{\mu} \left( E - V(r_0) - \frac{p_\psi^2}{2\mu r_0^2} \right) = 0. \quad (3.67)$$

Классические траектории столкновения двух тел являются симметричными относительно поворотной точки [13], 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  $r_{\max}$ . 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  $\tau, p'_r, \psi'$  связаны с исходными  $r, p_r, \psi$  следующими соотношениями

$$\begin{cases} \tau = \int_r^{r_{\max}} \frac{dr'}{\sqrt{\frac{2}{\mu} \left( E - U(r') - \frac{p_\psi^2}{2\mu r'^2} \right)}}, \\ \psi' = \psi + \int_r^{r_{\max}} \frac{\frac{p_\psi}{r'^2} dr'}{\sqrt{2\mu \left( E - U(r') - \frac{p_\psi^2}{2\mu r'^2} \right)}}, \\ p'_r = \sqrt{2\mu \left( E - \frac{p_\psi^2}{2\mu r_{\max}^2} - U(r_{\max}) \right)}, \end{cases} \quad (3.68)$$

где последнее соотношение получено исходя из закона сохранения энергии в форме

$$E = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{p_\psi^2}{2\mu r^2} + U(r) = \frac{p_r'^2}{2\mu} + \frac{p_\psi^2}{2\mu r_{\max}^2} + U(r_{\max}). \quad (3.69)$$

Учитывая в какой форме записаны соотношения (3.68), 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

$$\left| \frac{\partial [\tau, p'_r, \psi', p_\psi]}{\partial [r, p_r, \psi, p_\psi]} \right| \cdot \left| \frac{\partial [r, p_r, \psi, p_\psi]}{\partial [\tau, p'_r, \psi', p_\psi]} \right| = 1, \quad (3.70)$$

найдем интересующий нас якобиан

$$\text{Jac} = \left| \frac{\partial [r, p_r, \psi, p_\psi]}{\partial [\tau, p'_r, \psi', p_\psi]} \right|. \quad (3.71)$$

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

$$\text{Jac}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \tau}{\partial r} & \frac{\partial \tau}{\partial p_r} & \frac{\partial \tau}{\partial \psi} & \frac{\partial \tau}{\partial p_\psi} \\ \frac{\partial p'_r}{\partial r} & \frac{\partial p'_r}{\partial p_r} & \frac{\partial p'_r}{\partial \psi} & \frac{\partial p'_r}{\partial p_\psi} \\ \frac{\partial \psi'}{\partial r} & \frac{\partial \psi'}{\partial p_r} & \frac{\partial \psi'}{\partial \psi} & \frac{\partial \psi'}{\partial p_\psi} \\ \frac{\partial p_\psi}{\partial r} & \frac{\partial p_\psi}{\partial p_r} & \frac{\partial p_\psi}{\partial \psi} & \frac{\partial p_\psi}{\partial p_\psi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b & 0 & c \\ d & e & 0 & f \\ g & h & 1 & k \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.72)$$

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

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

$$\det \{\text{Jac}^{-1}\} = a \cdot e - b \cdot d. \quad (3.73)$$

Явные выражения для этих элементов матрицы выглядят следующим образом

$$a = \frac{\partial \tau}{\partial r} = -\frac{\mu}{p_r} - \frac{1}{\mu} \left( \frac{dU}{dr} - \frac{p_\psi^2}{\mu r^3} \right) \cdot I_1, \quad (3.74)$$

$$b = \frac{\partial \tau}{\partial p_r} = -\frac{p_r}{\mu^2} I_1, \quad (3.75)$$

$$d = \frac{\partial p'_r}{\partial r} = \frac{\mu \left( \frac{dU}{dr} - \frac{p_\psi^2}{\mu r^3} \right)}{\sqrt{2\mu \left( E - \frac{p_\psi^2}{2\mu r_{\max}^2} - U(r_{\max}) \right)}} = \frac{\mu}{p'_r} \left( \frac{dU}{dr} - \frac{p_\psi^2}{\mu r^3} \right), \quad (3.76)$$

$$e = \frac{\partial p'_r}{\partial p_r} = \frac{p_r}{\sqrt{2\mu \left( E - \frac{p_\psi^2}{2\mu r_{\max}^2} - U(r_{\max}) \right)}} = \frac{p_r}{p'_r}, \quad (3.77)$$

где введено обозначение

$$I_1 = \int_r^{r_{\max}} \left[ \frac{2}{\mu} \left( E - U(r') - \frac{p_\psi^2}{2\mu r'^2} \right) \right]^{-3/2} dr'. \quad (3.78)$$

Для полноты, представим остальные элементы матрицы якобиана

$$c = \frac{\partial \tau}{\partial p_\psi} = -\frac{p_\psi}{\mu} \int_r^{r_{\max}} \left( \frac{1}{r^2} - \frac{1}{r'^2} \right) \left[ \frac{2}{\mu} \left( E - U(r') - \frac{p_\psi^2}{2\mu r'^2} \right) \right]^{-3/2} dr' \quad (3.79)$$

$$f = \frac{\partial p'_r}{\partial p_\psi} = \frac{p_\psi \left( \frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_{\max}^2} \right)}{\sqrt{2\mu \left( E - \frac{p_\psi^2}{2\mu r_{\max}^2} - U(r_{\max}) \right)}} = \frac{p_\psi}{p'_r} \left( \frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_{\max}^2} \right) \quad (3.80)$$

$$g = \frac{\partial \psi'}{\partial r} = -\frac{p_\psi}{p_r r^2} - \mu p_\psi \left( \frac{dU}{dr} - \frac{p_\psi^2}{\mu r^3} \right) I_2, \quad (3.81)$$

$$h = \frac{\partial \psi'}{\partial p_r} = -p_\psi p_r \cdot I_2, \quad (3.82)$$

$$k = \frac{\partial \psi'}{\partial p_\psi} = \int_r^{r_{\max}} \frac{1}{r'^2} \left[ 2\mu \left( E - U(r') - \frac{p_\psi^2}{2\mu r'^2} \right) \right] \left[ 2\mu \left( E - U(r') - \frac{p_\psi^2}{2\mu r'^2} \right) \right]^{-3/2} dr', \quad (3.83)$$

где было введено обозначение

$$I_2 = \int_r^{r_{\max}} \frac{dr'}{r'^2} \left[ 2\mu \left( E - U(r') - \frac{p_\psi^2}{2\mu r'^2} \right) \right]^{-3/2}. \quad (3.84)$$

Итак, якобианы оказываются равными

$$\left| \frac{\partial [\tau, p'_r, \psi', p_\psi]}{\partial [r, p_r, \psi, p_\psi]} \right| = \frac{\mu}{p'_r}, \quad \left| \frac{\partial [r, p_r, \psi, p_\psi]}{\partial [\tau, p'_r, \psi', p_\psi]} \right| = \frac{p'_r}{\mu}. \quad (3.85)$$

Следовательно, выражение для спектральной функции (3.62) может быть переписано в виде

$$J(\omega) = \frac{1}{\Gamma_0} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \int_0^{\infty} d\tau \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p'_r}{\mu} dp'_r \int_0^{2\pi} d\psi' \int_0^{\infty} p_\psi dp_\psi \boldsymbol{\mu}(0) \boldsymbol{\mu}(\tau) \exp \left( -\frac{\mathcal{H}_{\text{plane}}}{kT} \right), \quad (3.86)$$

где через  $\Gamma_0$  обозначен интеграл, находящийся в знаменателе (3.62)

$$\Gamma_0 = \int_0^\infty dr \int_{-\infty}^\infty dp_r \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\infty p_\psi dp_\psi \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_{\text{plane}}}{kT}\right). \quad (3.87)$$

Переставив интеграл по времени  $t$  с интегралами по переменным  $\tau$ ,  $p'_r$ ,  $\psi'$  и  $p_\psi$ , воспользуемся корреляционной теоремой (3.14)

$$J(\omega) = \frac{1}{\Gamma_0} \int_{-\infty}^\infty \frac{p'_r}{\mu} dp'_r \int_0^{2\pi} d\psi' \int_0^\infty p_\psi dp_\psi \left| \int_{-\infty}^\infty \mu(t) e^{i\omega t} dt \right|^2 \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_{\text{plane}}}{kT}\right). \quad (3.88)$$

Integral ratio:

$$\int \exp\left(-\frac{T_H}{kT}\right) d\psi dp_r dp_\psi = 2\pi^2 \mu k T r \quad (3.89)$$

$$\int \exp\left(-\frac{T_H}{kT}\right) dr d\psi dp_r dp_\psi = \pi^2 \mu k T r^2 \quad (3.90)$$

$$\frac{\int \exp\left(-\frac{T_H}{kT}\right) d\psi dp_r dp_\psi}{\int \exp\left(-\frac{T_H}{kT}\right) dr d\psi dp_r dp_\psi} = \frac{2}{r} \quad (3.91)$$

### 3.5 Вычислительные аспекты расчета столкновительно - индуцированного спектра по классическим траекториям

Формула (3.88) будет основной при расчете столкновительно-индуцированных спектров для двухатомных систем в этой работе.

## **Моделирование рототрансляционного столновительно-индуцированного спектра систем с вращательными степенями свободы**

- 4.1 Существующие методы моделирования столкновительно-индуцированных спектров**
- 4.2 Координаты Якоби**
- 4.3 Гамильтониан в подвижной системе отсчета**
- 4.4 Сравнение динамических систем уравнений**
- 4.5 Классический подход в подвижной системе координат**
- 4.6 Генерация начальных условий**
- 4.7 Сравнение с экспериментальными данными**



### Выводы

---



- [1] J. Janssen. *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 101(649), 1885.
- [2] Лалоев Ф. Коэн-Таннуджи К., Диу Б. *Квантовая механика*. Издательство Уральского университета, 2000.
- [3] D.A. Bromley W. Greiner. *Quantum mechanics. An introduction*. Research Reports Esprit. Springer, 4th edition, 2000.
- [4] G. Baym. *Lectures on quantum mechanics*. Westview Press, 1974.
- [5] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper & Row, 1976.
- [6] Лифшиц Е.М. Ландау Л.Д. *Теоретическая физика. Том 2. Теория поля*. ФМЛ, 2003.
- [7] R. G. Gordon. Correlation functions for molecular motion. 3:1–42, 1968.
- [8] Robert Zwanzig. Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics. *Annual Review of Physical Chemistry*, 16(1):67–102, 1965.
- [9] Abraham Nitzan. *Chemical dynamics in condensed phases: relaxation, transfer and reactions in condensed molecular systems*. Oxford graduate texts. Oxford University Press, illustrated edition edition, 2006.
- [10] Lothar Frommhold. *Collision-induced absorption in gases*. Cambridge University Press, 2006.
- [11] J Van Kranendonk and DM Gass. Theory of the line shape in quadrupole-induced infrared spectra. *Canadian Journal of Physics*, 51(23):2428–2440, 1973.
- [12] Лифшиц Е.М. Ландау Л.Д. *Теоретическая физика. Том 1. Механика*. ФМЛ, 2003.
- [13] Herbert Goldstein, Charles Poole, and John Safko. *Classical mechanics*. AAPT, 2002.
- [14] Terrell L. Hill. *Statistical mechanics*. Dover Publications, 1987.
- [15] Selvamuthu Dharmaraja(auth.) Liliana Blanco Castaneda, Viswanathan Arunachalam. *Introduction to Probability and Stochastic Processes with Applications*. 2012.