

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТУРА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ
ЧИСЛЕННЫМ МЕТОДОМ

А. П. Гальцев и В. В. Цуканов

Предложен численный метод определения контура спектральных линий при заданном межмолекулярном потенциале взаимодействия. Изучены различные алгоритмы решения уравнений движения сталкивающихся частиц в компланарном приближении. Показано, что для получения наибольшего быстродействия и надежности следует использовать комбинацию различных алгоритмов. Исследовано изменение частоты вращения жесткого ротатора в процессе соударения при различных параметрах столкновения и межмолекулярного потенциала.

В последнее время усилился интерес к исследованию уширения спектральных линий давлением, о чем свидетельствует рост числа публикуемых работ. Однако пока не существует общепризнанной теории уширения, удовлетворительно объясняющей экспериментальные данные, особенно изменение коэффициента поглощения в крыльях линий.

Известно, что коэффициент поглощения можно определить следующим образом:

$$K(\Omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \Phi_{\mu}(\tau) \exp(-i\Omega\tau) d\tau, \quad (1)$$

где $\Omega = \omega - \omega_0 < \omega_0$ — текущая частота, отсчитываемая от центра линий, $\Phi_{\mu}(\tau)$ — функция корреляции дипольного момента,

$$\Phi_{\mu}(\tau) = \frac{\mu(\tau) \mu(0)}{\mu^2(0)}. \quad (2)$$

Черта сверху означает усреднение по времени.

Вычисление функции корреляции, а следовательно, и коэффициента поглощения распадается на два этапа. На первом этапе необходимо определить эволюцию дипольного момента во времени, т. е. решить соответствующую динамическую задачу при фиксированных параметрах, характеризующих данное столкновение. Эволюция дипольного момента молекулы в газе состоит из вращения с некоторой постоянной частотой на пути свободного пробега и изменения, имеющего место в процессе соударения. На втором этапе необходимо провести усреднение в формуле (2) по всем параметрам, от которых зависит эволюция дипольного момента и носящих случайных характер. Возникающие при этом математические трудности обусловили использование в теории двух приближений — ударного и статистического. Общей чертой их является то, что ни в одном приближении не рассматривается сам процесс соударения, приводящий собственно к уширению линии. В ударном приближении сложная эволюция дипольного момента во времени представляется в виде свободного вращения, частота которого меняется под действием мгновенного соударения. При расчете изменения частоты под действием потенциала взаимодействия траектории сталкивающихся частиц принимаются прямолинейными (исключение представляют работы [1-3], в которых численным методом находились истинные траекто-

рии движения). В предположении мгновенности соударения находится также и функция корреляции $\Phi_\mu(\tau)$, которая, как легко показать, имеет в этом приближении экспоненциальную зависимость от времени. Так как мгновенность соударения означает, что рассматриваются времена, много большие времени соударения $\tau_{ст}$, то понятно, что ударное приближение может использоваться только для центра линии при $\Omega \ll \tau_{ст}^{-1}$.

В статистическом приближении, которое должно работать вдали от центра, принимается, что уширение обусловлено многочастичным взаимодействием, которое можно рассматривать как квазистационарное. В этом приближении контур линии совпадает с вероятностью нахождения возмущающих частиц внутри сферы некоторого радиуса, в центре которой расположена излучающая частица.

Тот факт, что имеющиеся экспериментальные данные не находят объяснения в рамках этих приближений, а также их очевидная упрощенность заставили предпринимать попытки к развитию новой теории. Нам известны три группы работ. В работах [4-6] была сделана попытка учесть

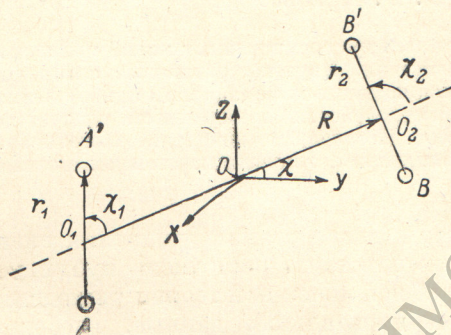


Рис. 1. Система координат, в которой рассматриваются столкновения частиц.

конечность времени соударения частиц для объяснения формы контура в далеких крыльях. Из-за ряда допущенных неточностей и приближений наблюдается значительное расхождение полученных результатов с экспериментальными данными. В работах [7, 8] развивается общая теория уширения, использующая методы, разработанные в теории многочастичного взаимодействия. Получено выражение для контура линии в предположении бинарности соударений и учета влияния многочастичности

взаимодействия. На наш взгляд, теория, развитая в работах [7, 8], не является удовлетворительной. Действительно, полученные в ней результаты представляют фактически обобщение статистического приближения и в ней также полностью игнорируется сам процесс соударения частиц. В третьей группе работ [9-11] был предложен иной подход к решению задачи уширения спектральных линий давлением. Для определения контура линии решались уравнения движения излучающей частицы с учетом потенциала взаимодействия. Так как параметры столкновения имеют случайный характер, то задача сводится к решению стохастических дифференциальных уравнений. Решение этих уравнений было найдено лишь приближенно для некоторых простых моделей взаимодействия. Получено несколько выражений для коэффициента поглощения в зависимости от вида используемого межмолекулярного потенциала и принятых допущений. При этом наблюдается удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, но из-за приближений, принятых при нахождении траектории частиц, следует считать, что это согласие носит качественный характер и свидетельствует лишь о правильности выбранного подхода к решению задачи об уширении линий.

Данная работа является продолжением работ [9-11]. Целью ее является разработка численного метода расчета контура линий при заданном потенциале взаимодействия.

Рассмотрим случай столкновения двухатомных молекул. Для описания их столкновения введем следующую систему координат (рис. 1). Конфигурация молекул AA' и BB' задается относительно фиксированных в пространстве осей OXYZ. O_1 и O_2 — центры масс молекул. Вектор R (R, Θ, Φ) направлен из точки O_1 в точку O_2 . Векторы r_1 ($r_1, \vartheta_1, \varphi_1$) и r_2 ($r_2, \vartheta_2, \varphi_2$) соединяют ядра молекул. Углы χ_1, χ_2 и χ являются проекциями соответствующих пространственных углов на плоскость чертежа. Дипольный момент направлен по векторам r_1 и r_2 . Межмолекулярный потенциал в общем

случае является функцией следующих переменных: $V = V(R, r_1, r_2)$. Если считать молекулы жесткими ротаторами, то $V = V(R, \vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_1, \varphi_2)$, и гамильтониан системы можно записать в виде

$$H = H_{\text{вр.}}^{(1)} + H_{\text{вр.}}^{(2)} + \left(p^2 + \frac{l^2}{R^2} \right) (2\mu)^{-1} + V,$$

где $R = \mu R$, μ — приведенная масса системы, l — ее орбитальный угловой момент, $H_{\text{вр.}}^{(i)} = J_i^2 / 2\mu_i r_i^2$; J_i и μ_i — вращательный угловой момент и приведенная масса i -й молекулы (l и J_i измеряются в единицах $\hbar$, $\hbar$ — постоянная Планка).

Для определения временной зависимости дипольного момента удобно ввести систему координат $O'X'Y'Z'$, жестко связанную с излучающей молекулой, и направить ось X' вдоль вращательного углового момента молекулы, а ось Z' — вдоль ее дипольного момента. Тогда задача изучения эволюции дипольного момента молекулы в процессе столкновения сводится к определению положения системы $O'X'Y'Z'$ относительно лабораторной системы $OXYZ$. Пусть R_1 и R_2 — вращения, переводящие векторы r_1 и r_2 в положения, параллельные положительному направлению оси OZ . Тогда, используя эйлеровы углы ψ , ϑ и φ , можно записать [12, 13]

$$R_i(\psi, \vartheta, \varphi) = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \vartheta & 0 & -\sin \vartheta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \vartheta & 0 & \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Заметим при этом, что углы Эйлера ϑ и φ равны полярным углам ϑ_i и φ_i векторов r_1 и r_2 и что гамильтониан инвариантен относительно вращения всей системы в силу ее изолированности.

Перейдем теперь к вопросу об усреднении результатов отдельных столкновений и сразу же заметим, что при условии эргодичности стационарного процесса, который представляет собой последовательность столкновений, это усреднение совпадает с усреднением по множеству рассмотренных реализаций, т. е. по статистическому ансамблю возмущающих частиц. Каждое конкретное столкновение определяется заданием начальных параметров — расстояния между сталкивающимися частицами, прицельного параметра, относительной скорости сталкивающихся частиц и других, число и физический смысл которых зависит от конкретного типа решаемой задачи. Все эти величины являются независимыми и каждая из них характеризуется вполне определенной функцией распределения вероятности. Кроме того, следует сделать предположение относительно распределения временных интервалов свободного пробега. Так, в бинарном приближении они имеют пуассоновское распределение со средним временем свободного пробега, равным τ_0 . Поэтому функцию корреляций (2) для дипольного момента можно переписать в виде

$$\Phi_{\mu}^{\text{в}}(\tau) = \frac{1}{\tau_0} \langle \mu(\tau) \mu(0) \rangle. \quad (4)$$

Здесь угловые скобки означают усреднение по всем случайным параметрам столкновения. При таком подходе к исследованию уширения линий вопрос об усреднении переносится на начальный этап решения задачи и сводится к выбору параметров столкновения. Все параметры, определяющие конкретное столкновение, могут быть заданы с помощью хорошо известных алгоритмов, используемых в методе Монте-Карло [14]. Возможно, а иногда и предпочтительно применять и другие, более тонкие методы, разработанные для оценки значений многомерных интегралов [15-17]. Они позволяют значительно сократить необходимое для обеспечения состоятельности оценки число испытаний и применялись при решении задач, подобных рассматриваемой.

С целью отработки методики расчета упростим задачу. Будем рассматривать движение сталкивающихся частиц в плоскости (компланар-

ное приближение). В этом приближении при классическом рассмотрении имеют место только флуктуации частоты вращения излучающей молекулы, обусловленные столкновением. Полагая первый и третий эйлеровы углы в (3) равными нулю и считая начальное значение вектора дипольного момента $\mu(0)$ равным $(0, 0, \mu_0)$, получаем: $\mu(\tau) = (-\mu_0 \sin \psi_1, 0, \mu_0 \cos \psi_1)$. Здесь и в дальнейшем использованы обозначения $\psi_1 = \chi_1 + \chi$ и $\psi_2 = \chi_2 + \chi$. Для функции корреляции дипольного момента с учетом выражения (4) в классическом приближении получим

$$\Phi_\mu(\tau) = \frac{\mu_0^2}{\tau_0} \langle \cos \psi_1(\tau) \rangle = \frac{\mu_0^2}{\tau_0} \langle \cos [\omega_0 \tau + \Delta\varphi] \rangle, \quad (5)$$

где $\Delta\varphi$ — набег фазы за время τ .

Если принять, что до столкновения молекула вращалась с частотой ω_0 , а в процессе столкновения — вращается с частотой $\omega_i(t)$, то набег фазы можно записать в форме

$$\Delta\varphi(\tau) = \int_0^\tau \Delta\omega(t) dt, \quad (6)$$

где $\Delta\omega(t) \equiv \omega_0 - \omega_i(t)$.

Для коэффициента поглощения будем иметь

$$K(\Omega) = \frac{S}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \cos \Delta\varphi \rangle \cos \Omega \tau d\tau. \quad (7)$$

Здесь через S обозначен нормирующий множитель, совпадающий с интенсивностью линии. Напомним, что формула (7) справедлива лишь при условии, что текущая частота $\Omega \approx \omega_0$. Функция корреляции вычислялась нами либо по формуле (5), либо через спектральную плотность $S_\nu(\omega)$ или функцию корреляции $\Phi_\nu(\tau)$ флуктуаций частоты вращения. Особенно удобно использовать последний способ при изучении крыльев спектральной линии, когда независимо от вида функции распределения флуктуаций частоты имеет место следующее соотношение:

$$K(\Omega) \simeq \frac{S}{\pi} \frac{S_\nu(\Omega)}{\Omega^2}. \quad (8)$$

В компланарном приближении межмолекулярный потенциал взаимодействия будет зависеть от трех переменных — R , χ_1 и χ_2 . Тогда уравнения движения системы без учета колебаний молекул запишутся в форме Лагранжа следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \frac{m}{2} (\dot{R} - R\dot{\chi}^2) &= -\frac{\partial V}{\partial R}, \\ I\ddot{\psi}_1 &= -\frac{\partial V}{\partial \psi_1}, \\ I\ddot{\psi}_2 &= -\frac{\partial V}{\partial \psi_2}, \\ \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (mR^2\dot{\chi}) &= -I(\ddot{\psi}_1 + \ddot{\psi}_2), \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где I — момент инерции молекулы, m — ее масса.

Решение задачи проводилось для различных типов потенциала взаимодействия. Приведем некоторые результаты для потенциала, предложенного Паркером [18],

$$V(R, \chi_1, \chi_2) = \varepsilon \left[\exp(-\alpha R) - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\alpha R}{2}\right) \right] (1 + b \cos 2\chi_1) (1 + b \cos 2\chi_2), \quad (10)$$

где ε — глубина потенциальной ямы, α^{-1} — радиус действия сил отталкивания, b — параметр асимметрии потенциала.

Для численного решения дифференциальных уравнений (9) была выбрана следующая система единиц:

$$[M] = 10^{-20} \text{ г}, [L] = 10^{-8} \text{ см}, [I] = 10^{-10} \text{ с}.$$

На первом этапе было проведено сравнительное изучение различных способов интегрирования системы уравнения, с целью выбора наиболее быстрого и обеспечивающего необходимую точность алгоритма.

Время, затрачиваемое на расчет одного столкновения, не должно превышать долей секунды, чтобы можно было за разумную величину общего времени счета провести усреднение по достаточно большому набору случайных параметров. Наиболее простой и надежной является хорошо известная процедура Рунге—Кутты. Однако с ее помощью даже при оптимальном выборе шага интегрирования не удается добиться высокой скорости счета. Безусловно, более эффективны различные варианты метода предиктора—корректора [19]. Нами был опробован алгоритм Норд-сима [20], представляющий собой аналог процедуры Адамса—Мултона пятого порядка [14]. Хотя этот метод и позволил рассчитывать одно столкновение за 1.0 ÷ 1.5 с, но оказался неустойчивым вблизи точки максимального сближения частиц. Довольно удобным и надежным является алгоритм Мерсона [21], но наибольшего быстрого действия при сохранении высокой

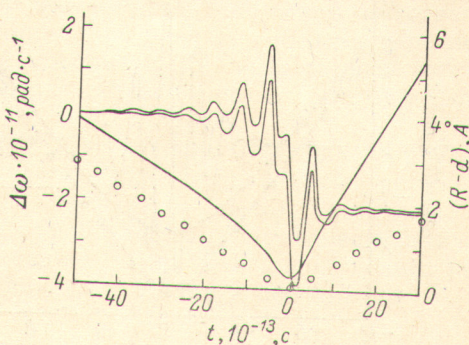


Рис. 2. Столкновения АВ—АВ при $\rho=0$, $v=5.86 \cdot 10^{11} \text{ Å} \cdot \text{с}^{-1}$, $\omega_1 = \omega_2 = 5 \cdot 10^{12} \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$, d — равновесный размер частицы.

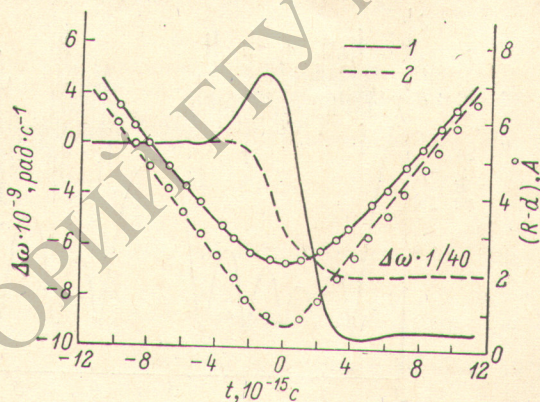


Рис. 3. Столкновение ротатора с бесструктурной частицей при $v=5.86 \cdot 10^{12} \text{ Å} \cdot \text{с}^{-1}$, $\omega=5 \cdot 10^{12} \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\rho=2.26 \text{ Å}$ (1), $\rho=0.56 \text{ Å}$ (2).

точности интегрирования на всем участке траектории нам удалось добиться при использовании комбинированной процедуры решения.

Для проверки правильности вычислений столкновения с фиксированными начальными параметрами изучались различными методами, а при использовании каждого из них проводилось интегрирование в обратном направлении. Совпадение полученных результатов позволяет сделать вывод о надежности способа решения динамической части задачи.

На следующем этапе мы выполнили исследование влияния различных параметров столкновения на его характер. Применение связанного с ЭВМ графопостроителя позволило получить наглядное представление о характере траектории и флуктуаций частоты вращения ротатора в зависимости от начальных условий столкновения, формы потенциала и входящих в него параметров. Для примера на рис. 2—4 приведены некоторые траектории движения и флуктуаций частоты для потенциала (10) при $\epsilon=90 \text{ К}$, $a=0.248 \text{ Å}^{-1}$, $b=0.3$. Видно, что изменение частоты вращения в процессе

соударения имеет сложный вид, сильно зависящий от параметров столкновения. На всех рисунках точками нанесены траектории, получающиеся в прямолинейном приближении. Как и следовало ожидать, оно работает тем лучше, чем больше прицельный параметр, скорость сталкивающихся частиц и чем меньше глубина потенциальной ямы. При малых прицельных параметрах и скоростях вблизи точки максимального сближения на тра-

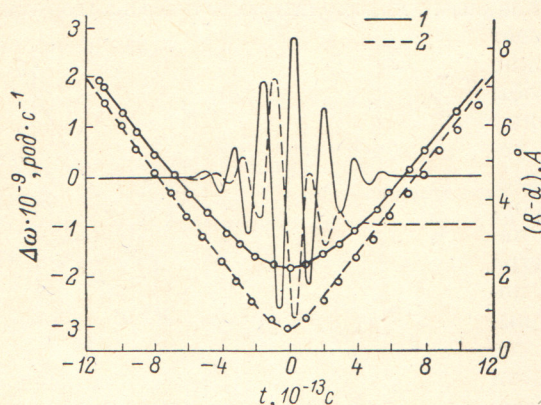


Рис. 4. Столкновение ротатора с бесструктурной частицей при $v=5.86 \cdot 10^{12} \text{ Å} \cdot \text{с}^{-1}$, $\omega=2 \times 10^{13} \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\rho=2.26 \text{ Å}$ (1), $\rho=0.56 \text{ Å}$ (2).

екториях часто наблюдается перегиб, что свидетельствует об ускорении частиц. Известно, что при столкновении сложных частиц возможно образование короткоживущих столкновительных комплексов (резонансы фешбаховского типа [14]). Пример образования такого комплекса приведен на рис. 5. Видно, что продолжительность этого столкновения существенно выше, чем обычного, и что в процессе столкновения происходит квазипериодический обмен вращательной и поступательной энергией.

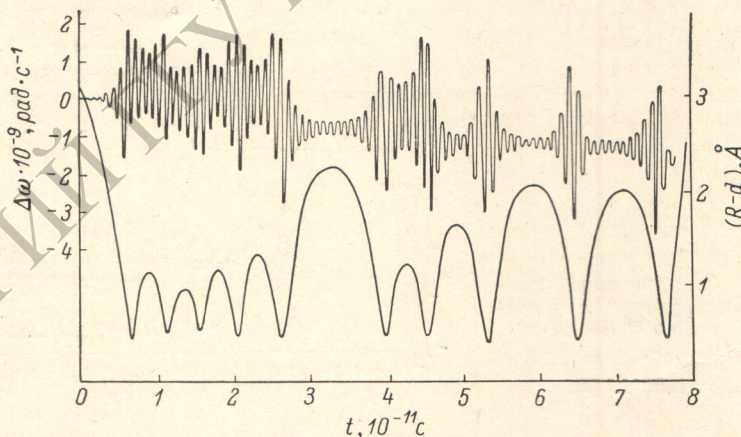


Рис. 5. Столкновение АВ—АВ, приводящее к образованию квазисвязанного состояния. Приведены флуктуации частоты только одной молекулы с $\omega_1=3.56 \cdot 10^{12} \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$.

Приведенные примеры показывают, что столкновения не могут достаточно хорошо описываться ни в рамках приближенного аналитического решения, ни тем более в приближении прямолинейности траектории движения. Для проведения статистического усреднения по параметрам соударения нами использовался метод Монте—Карло. Начальные параметры столкновений находились с помощью генератора псевдослучайных чисел, равномерно распределенных в интервале (0,1). Распределение относительных скоростей частиц соответствовало максвелловскому при заданной температуре с максимальной учитываемой скоростью на порядок превышающей наивероятнейшее значение. Частоты вращения возмущающих молекул находились по формуле Больцмана с максимальной частотой также

на порядок выше, чем наивероятнейшая. Прицельный параметр ρ выбирался в соответствии с равномерным распределением величины ρ^2 в интервале $0 \leq \rho^2 \leq \rho_{\max}^2$. Значения $\rho_{\max}$ находились методом проб при заданном значении минимального набега фазы, обусловленного столкновением. Начальные расстояния между сталкивающимися частицами выбирались больше $\rho_{\max}$, так чтобы удовлетворялось неравенство $|V| \ll E$, где E — трансляционная энергия системы в начале траектории. Начальные фазы вращения молекул считались равномерно распределенными в интервале $(0, \pi)$, а направления вращения принимались равновероятными. Среднее время свободного пробега, входящее в формулу (5), вычислялось из соотношения $\tau_0^{-1} = \pi N v \rho_{\max}^2$, где v — среднее арифметическое значение относительной скорости.

Составленная программа позволяет рассчитывать функцию корреляции и спектр мощности флуктуаций частоты вращения, а также полуширины линий. В зависимости от типа потенциала число столкновений, которое учитывается при расчете функции корреляции за час времени счета на БЭСМ-6, меняется, но в среднем составляет около 10 000. Полученные результаты авторы предполагают опубликовать в следующей статье.

Литература

- [1] R. Gordon. J. Chem. Phys., 44, 3083, 1966.
- [2] R. Gordon. J. Chem. Phys., 45, 1649, 1966.
- [3] R. Gordon, R. McGinnis. J. Chem. Phys., 55, 4896, 1971.
- [4] С. Творогов, В. Фомин. Опт. и спектр., 30, 413, 1971.
- [5] С. Творогов, В. Фомин. В сб.: Вопросы молекулярной спектроскопии (под ред. А. Сечкарева), Новосибирск, 1974.
- [6] В. Фомин. Опт. и спектр., 34, 243, 1973.
- [7] J. Ben-Arych, A. Sorgen. Phys. Rev., 4A, 2115, 1971.
- [8] A. Sorgen, J. Ben-Arych. Phys. Rev., 4A, 2178, 1971.
- [9] А. Гальцев. Опт. и спектр., 37, 420, 1974.
- [10] А. Гальцев. Опико-механич. промышл., № 1, 69, 1975.
- [11] А. Гальцев. Опт. и спектр., 39, 850, 1975.
- [12] G. Gioumousis, C. Curtiss. J. Math. Phys., 2, 96, 1961.
- [13] Е. Уиттекер. Аналитическая динамика. ОНТИ, М.—Л., 1937.
- [14] Д. Банкер. В сб.: Вычислительные методы в физике атомных и молекулярных столкновений. «Мир», М., 1974.
- [15] Н. Коробов. Теоретико-числовые методы в приближенном анализе. ФМ, М., 1963.
- [16] C. Haselgrove. Math. Comput., 15, 323, 1961.
- [17] H. Conroy. J. Chem. Phys., 47, 5307, 1967.
- [18] J. Parker. Phys. Fluids, 2, № 4, 1959.
- [19] L. Fox. Numerical Solution of Ordinary and Partial Defferential Equations. Oxford, Pergamon, 1962.
- [20] A. Nordstieck. Math. Comput., 16, 22, 1962.
- [21] Дж. Н. Ланс. Численные методы для быстродействующих вычислительных машин. ИЛ, М., 1962.

Поступило в Редакцию 13 июля 1976 г.