

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМЫ ЛИНИЙ
И ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В ПЛОТНЫХ СРЕДАХ

Ю. В. Маркин и В. В. Цуканов

Проанализированы существующие теории уширения спектральных линий в плотной газовой и жидкообразной фазах. Предложена методика построения контура линии и полосы, в основе которой лежит метод статистического моделирования процессов взаимодействия и упрощенное описание динамики этих процессов. Приведены результаты конкретных расчетов, которые сравниваются с экспериментом.

Изучение межмолекулярных взаимодействий в газообразных и жидких средах методами спектроскопии в последние годы привлекает все большее внимания. Процессами взаимодействия обуславливаются явления, индуцируемые столкновениями, процессы колебательно-вращательной релаксации, формирование контуров полос и изолированных линий поглощения.

Теоретическое описание всех этих процессов сдерживается трудностями чисто вычислительного характера, хотя физическая модель явлений представляется ясной и достаточно простой. Единственным зачастую ненадежным моментом модели является задание типа межчастичного взаимодействия. Однако если найти однозначную связь между видом потенциала взаимодействия и реакцией среды на него, то можно по экспериментальным данным получать информацию о межмолекулярных силах. В тех же случаях, когда экспериментальные результаты по каким-то причинам отсутствуют, можно будет находить их путем моделирования спектрального проявления взаимодействий, решая фактически обратную задачу.

В частности, чрезвычайно интересно найти связь между параметрами контура линии (или полосы) поглощения и параметрами модельной функции, описывающей реальные межчастичные силы. Традиционные подходы к решению этой задачи (ударный и статический) по существу рассматривают предельные случаи реальной картины взаимодействий. Первое приближение предполагает длительность взаимодействия равной нулю, второе — бесконечности [1, 2]. Эти приближения не учитывают истинный временной ход взаимодействия и поэтому приводят к тривиальной (и зачастую неверной) зависимости параметров контура от типа потенциала и термодинамических условий среды. Совершенно ясно, что из-за конечности времени корреляции взаимодействий в плотных средах от этих упрощенных моделей следует отказаться.

Нами предлагается иной подход к решению задачи, позволяющий достаточно полно описать спектральное проявление межмолекулярных взаимодействий в плотных средах. Метод заключается в статистическом моделировании процессов взаимодействий между частицами среды и приближенном описании динамики этих процессов. В статье мы опишем идею методики и приведем предварительные результаты конкретных расчетов.

При невысоких плотностях газообразной среды взаимодействие между ее частицами представляет последовательность парных столкновений, которые могут быть описаны уравнениями классической или квантовой механики. Однако когда давление в системе таково, что предположение

о бинарности нарушается, приходится учитывать многочастичные взаимодействия, что принципиально усложняет задачу. Кроме того, значительный интерес представляет собой и такое явление, как трансформация контура полосы при переходе из газообразной фазы в жидкую, когда определяющую роль начинают играть именно многочастичные процессы. Известно, например, что появление Q -ветви в жидких средах можно трактовать как явление, индуцируемое столкновениями.

В статическом приближении (а точнее в статическом пределе) каждое возмущение (номера i) процесса поглощения (или испускания) света приводит к сдвигу частоты ω_0 изолированной частицы. При этом сдвиг частоты предполагается пропорциональным потенциалу взаимодействия

$$[\Delta\omega]_i = CV_i. \quad (1)$$

Здесь C — некоторая константа, физический смысл которой очевиден. В случае нейтральных частиц, не обладающих ярко выраженными мультипольными моментами, применимо приближение скалярной аддитивности взаимодействий, возмущение в таком случае представляет собой сумму парных взаимодействий. Заметим, что предлагаемая методика не ограничена рамками, в которых справедливо приближение скалярной аддитивности. В общем виде она без изменений может быть перенесена и на случай векторных потенциалов. Однако в дальнейшем при проведении конкретных расчетов мы ограничимся лишь скалярными потенциальными функциями и под V_i в выражении (1) будем понимать именно скалярные классические модельные потенциалы.

В таком случае учет многочастичности заключается в введении множителя, учитывающего вероятность относительной конфигурации возмущающих частиц с помощью парных коррелятивных функций. Тогда суммарное смещение частоты можно записать так:

$$\Delta\omega = \left\langle \sum_{i=1}^N [\Delta\omega]_i g(V_i) \prod_{j \neq k} g(V_{jk}) \right\rangle. \quad (2)$$

Скобки в этой формуле обозначают усреднение по динамическим переменным, входящим в выражение. K ним относятся число частиц в зоне взаимодействия (N), потенциал взаимодействия между активной и i -й возмущающей частицей (V_i), потенциалы взаимодействия между j -й и k -й возмущающими частицами из того же объема (V_{jk}). Через g обозначены парные коррелятивные функции. В классическом приближении они фактически сводятся к функциям радиального распределения [3-5], но содержат еще неявную зависимость от угловых переменных. Причем нормируя их стандартным способом [4], можно записать: $g(V_i) = \exp(-V_i/kT)$ (k — постоянная Больцмана, T — температура среды). Вопрос о знаке сдвига частоты может быть перенесен на последний этап решения задачи. В конкретных расчетах мы использовали тот факт, что для молекул, не обладающих сферической симметрией, вероятность определенного знака равна 0.5 [2]. Таким образом, выражение (2) представляет собой сдвиг частоты ω_0 в заданной конкретной конфигурации возмущающих частиц. Моделируя множество всевозможных конфигураций, можно построить функцию распределения сдвигов частоты $P(\Delta\omega)$, что и представляет собой решение задачи.

Потенциалы в дальнейшем считаются зависящими от межмолекулярного расстояния R_{jk} и ориентационных углов \hat{Q}_j и \hat{Q}_k , характеризующих положение молекул относительно межмолекулярной оси: $V_{ij} = V_{jk}(R_{jk}, \hat{Q}_j, \hat{Q}_k)$. Зависимость от колебательного состояния молекул параметров потенциала мы не учитывали, поскольку, по данным некоторых работ, она слабая [6].

Статистическое усреднение выражения (2) включает в себя усреднение по всем возможным эволюциям во времени для данных начальных условий

и усреднение по всем начальным условиям. Под начальными условиями будем понимать именно данную конкретную моделируемую конфигурацию частиц в некотором фиксированном по величине объеме. Чтобы учесть движение молекул (проследить эволюцию системы частиц), мы должны либо провести решение динамической задачи многих тел, либо ввести многочастичную функцию распределения для рассматриваемой системы. Последнее удастся сделать, лишь решив соответствующее кинетическое уравнение с учетом относительного и внутреннего движения молекул. В последние годы развит эффективный способ замыкания бесконечной системы интегральных уравнений относительно потенциалов средних межмолекулярных сил [5]. Зная многочастичные функции распределения, на основании эргодичности процесса, который представляет собой последовательность возмущений, можно свести усреднение по времени к усреднению по ансамблю частиц. Однако ни в жидкой, ни в плотной газообразной среде не удастся получить явного выражения для многочастичных функций распределения. Существуют лишь более или менее приемлемые приближения. Известна, например, решетчатая теория жидкого состояния [7]. В ее рамках вводится модель жидкой структуры. Это позволяет взаимодействие активной молекулы с возмущающими описывать суммарным стохастическим

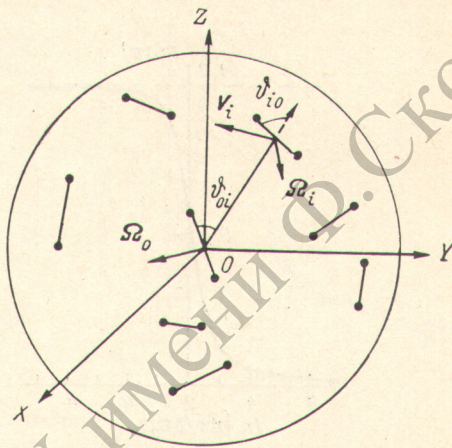


Рис. 1. Система координат, в которой описывается процесс взаимодействия между частицами.

ческим полем, которое включается в гамильтониан всей системы. И тогда на основании некоторых предположений относительно характера флуктуаций этого поля задача решается по теории возмущений [8]. Флуктуации поля задаются двумя характеристиками, имеющими наглядный физический смысл. Это — среднее квадратичное значение и время корреляции взаимодействий. Поступательное движение частиц учитывается лишь как флуктуация суммарного возмущающего поля. Естественно поэтому, что результат оказывается чувствительным лишь к анизотропной части потенциала [8]. В работе [9] многочастичное взаимодействие полярных молекул описывалось с помощью модели связанных осцилляторов при допущении о гауссовом характере распределения частот. Использование таких и подобных предположений не всегда оправдано, что снижает в целом ценность результатов и не позволяет распространить их на широкий диапазон термодинамических условий среды.

Получим приближенное значение для сдвига частоты ω_0 с учетом молекулярного движения внутри отдельной конфигурации. Для этого выделим некоторую область пространства (радиусом R_0), центр которой совпадает с центром масс активной молекулы (рис. 1). Введем систему координат XYZ. Чтобы не учитывать доплеровского вклада в уширение спектра, не будем рассматривать лабораторную систему координат. Находящиеся внутри сферы частицы взаимодействуют как с активной молекулой, так и между собой. Кроме того, учтем взаимодействие возмущающих частиц между собой внутри сферы радиуса $2R_0$ (R_0 естественно выбрать равным радиусу действия межмолекулярного потенциала). Каждая i -я молекула обладает некоторой поступательной (v_i) и вращательной (Ω_i) скоростью. Можно задать распределения $P(v_i)$ и $P(\Omega_i)$ в виде статистических распределений степеней свободы, соответствующих свободным частицам. Хотя большие значения потенциала изменяют свободное распределение,

однако это может быть учтено введением в больцмановский множитель соответствующей потенциальной функции [4]. Кроме того, результат решения задачи, как показали наши расчеты, оказывается малочувствительным к начальным распределениям, и лучшим начальным приближением являются именно функции распределения $P(v_i)$ и $P(\Omega_i)$ свободных частиц. Отметим еще, что одна конфигурация отличается от другой не только начальным расположением и скоростью частиц, но и их числом N . В газе это обусловлено флуктуациями числа частиц [4], в жидкости — флуктуациями числа вакансий [8].

Определяющее сдвиг частоты значение потенциала в выражении (2) является динамической переменной, поскольку и R_{jk} , и \hat{Q}_j и \hat{Q}_k есть функции времени. Естественно поэтому провести усреднение выражения (2)

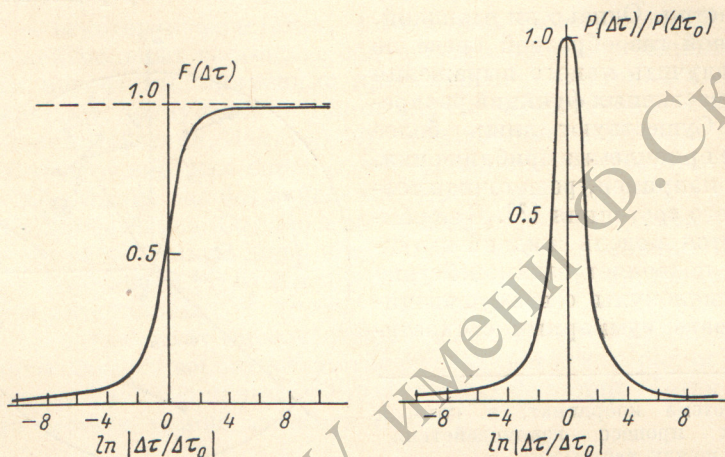


Рис. 2. Функции вероятности и плотности ее распределения. $\Delta\tau_0 = 5 \cdot 10^{-13}$ с.

по некоторому интервалу времени $\Delta\tau$. Это и будет учетом реального вклада молекулярного движения. Записывая (2) в виде ряда по степеням t и ограничиваясь лишь линейным по времени членом, получим

$$\Delta\omega(t) = \Delta\omega(0) + t \left. \frac{\partial(\Delta\omega)}{\partial t} \right|_{t=0} \quad (3)$$

Здесь $\Delta\omega(0)$ соответствует сдвигу, полученному в «замороженной» конфигурации (чисто статический предел).

Остаточный член ряда (3) при этом будет равен

$$R(t) = \frac{t^2}{2} \left. \frac{\partial^2[\Delta\omega(\xi)]}{\partial t^2} \right|_{0 \leq \xi \leq t} \quad (4)$$

Линеаризация выражения (3) справедлива при условии

$$t \left. \frac{\partial(\Delta\omega)}{\partial t} \right|_{t=0} \gg \frac{1}{2} t^2 \left. \frac{\partial^2[\Delta\omega(\xi)]}{\partial t^2} \right|_{0 \leq \xi \leq t} \quad (5)$$

Усредняя динамический сдвиг частоты (3) по интервалу времени $\Delta\tau$, получим

$$\overline{\Delta\omega} = \Delta\omega(0) + \frac{\Delta\tau}{2} \left. \frac{\partial(\Delta\omega)}{\partial t} \right|_{t=0} \quad (6)$$

при

$$\Delta\tau \ll 2 \left. \frac{\partial(\Delta\omega)}{\partial t} \right|_{t=0} \left. \frac{\partial^2[\Delta\omega(\xi)]}{\partial t^2} \right|_{0 \leq \xi \leq \Delta\tau}^{-1} \quad (7)$$

Последнее неравенство в несколько ином виде встречается в литературе [1].

Аналогичный подход к решению задачи об уширении линий (в атомных системах) был развит в работе [11]. Однако хотя предложенная там методика и является более корректной (учитываются несколько членов временного ряда), она не позволяет учесть внутреннее движение частиц.

Выражение, стоящее справа в соотношении (6), является, разумеется, функцией термодинамических параметров среды и конкретных начальных условий. Физически случай $\Delta\tau=0$ соответствует твердому телу, а $\Delta\tau=\infty$ — бесконечно разреженному газу. Однако можно попытаться найти некоторое среднее значение $\Delta\tau_0$, которое в дальнейшем использовать в расчетах.

Зададимся условием $\Delta\tau = \alpha \left| \frac{\partial(\Delta\omega)}{\partial t} \right|_{t=0} \left| \frac{\partial^2[\Delta\omega(\xi)]}{\partial t^2} \right|_{0 \leq \xi \leq \Delta\tau}^{-1}$ ($\alpha = 0.1-0.05$). Моделируя

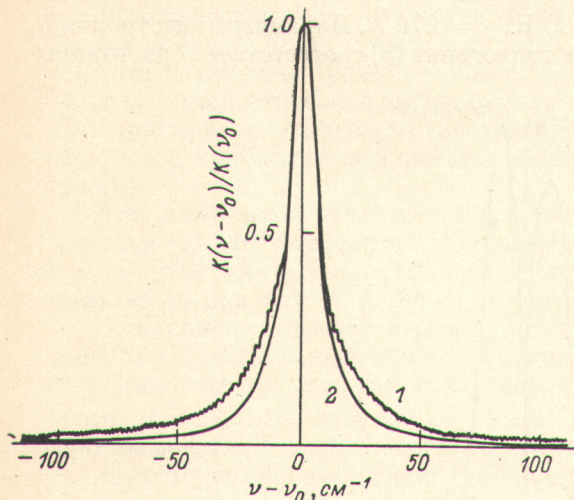


Рис. 3. Контур линии.

1 — рассчитанный, 2 — дисперсионный; $T=300$ К, $p=100$ атм.

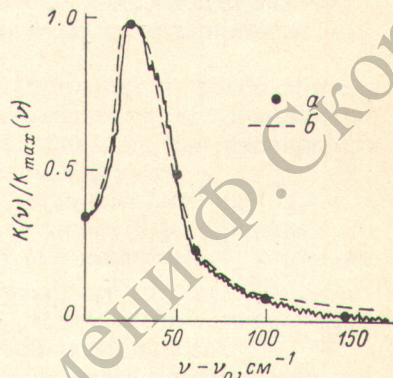


Рис. 4. Относительное распределение интенсивности во вращательной полосе CO. $T=300$ К, $p=50$ атм.

a — экспериментальные данные [17], б — теоретические результаты работы [18].

максимально возможное на интервале $(0, \Delta\tau)$ значение величины $\left| \frac{\partial^2[\Delta\omega(\xi)]}{\partial t^2} \right|$ в соответствии с результатами численных расчетов парных столкновений [10], мы получили вероятность $F(\Delta\tau)$ и плотность ее распределения $P(\Delta\tau)$ для задаваемых условий. Типичные кривые приведены на рис. 2. Формально следовало бы в дальнейшем проводить вычисления, моделируя величину $\Delta\tau$ по известной плотности распределения условной вероятности: $P(\Delta\tau|M)$ (M — совокупность конкретных начальных значений величин, определяющих конфигурацию и ее эволюцию). Однако поскольку усредненное распределение $P(\Delta\tau) = \overline{P(\Delta\tau|M)}$ оказывается достаточно узким, можно при моделировании перейти от условной вероятности к безусловной. Из общих соображений такая же величина $\Delta\tau_0$ соответствует среднему времени корреляции взаимодействия двух частиц [8] и имеет простую физическую интерпретацию. По поводу ее определения есть упоминание в работе [12]. Кроме того, она может быть истолкована как время памяти для данной конфигурации.

Статистическое моделирование контура линии (полосы) начинается с задания случайного числа частиц в зоне взаимодействия N , распределенного с пуассоновской плотностью [4]. Активная молекула помещается в начало координат системы XYZ (рис. 1). Затем моделируются величины R_{jk} и ориентационные углы \hat{Q}_i ($i=1, N$) с помощью задания единичных изотропных векторов [13]. Модуль поступательной скорости задается в соответствии с распределением Максвелла, а модуль вращательной скорости — в соответствии с распределением Больцмана [14]. Компоненты векторов скоростей рассчитываются на основании закона о равнораспределении

энергии [4]. Контур линии или полосы строится по формуле (6) как гистограмма $P(\Delta\omega)$ с заданным шагом по частоте (разрешением).

На рис. 3 приведен рассчитанный контур линии молекулы CO, уширенной аргонном при давлении 100 атм. Здесь же нанесен дисперсионный контур с той же полушириной. При расчете использовалась потенциальная функция Леннарда—Джонса (6—12).

$$V(R, \vartheta) = 4E \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] (1 + b \cos 2\vartheta). \quad (8)$$

Параметры потенциала: $E=100$ К, $\sigma=3.76$ Å. Параметр анизотропии b составлял величину 0.3. Угол ϑ в выражении (8) соответствует ориентации

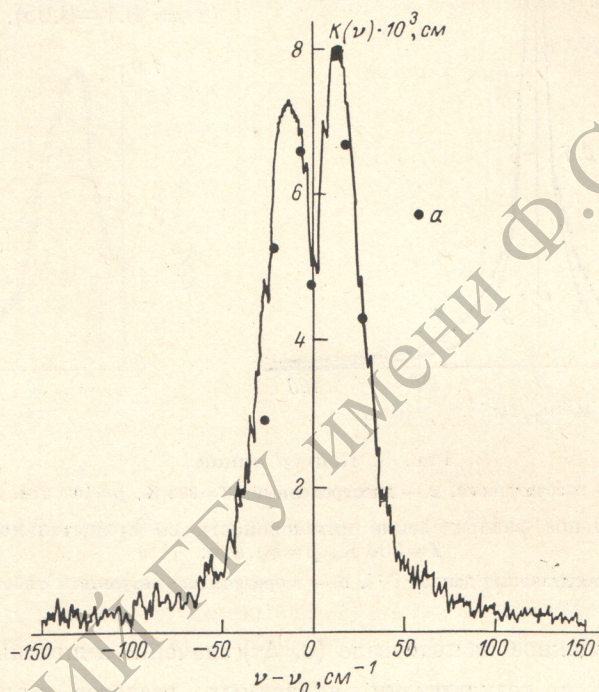


Рис. 5. Нормированный коэффициент поглощения в полосе 10.6 мкм CO_2 при $T=296$ К, $p=20$ атм.

α — результаты работы [19]. ν_0 — частота колебательного перехода.

молекулы относительно вектора R . Из рис. 3 видно, что отличие рассчитанного контура от дисперсионного велико уже на расстояниях порядка полуширины линии, причем рассчитанный контур лежит существенно выше. Известно, что если плотность среды очень велика, то контур линии является приближенно сдвинутым гауссовским. Это общий результат для модели независимых возмущений. Гауссиан является следствием центральной предельной теоремы. Вопрос этот обсуждался Кубо как медленная модуляция в стохастической теории формы линии [15]. Физически, однако, на наш взгляд, следует отличать процессы, ответственные за уширение центральной части линии и ее крыла. Если центр линии формируется в основном за счет слабых многочастичных взаимодействий и в нем можно ожидать гауссовского распределения интенсивности, то сильные парные взаимодействия приводят к формированию периферийной части линии. Причем если при малых плотностях вид потенциальной функции сказывается в основном в крыле [16], то в плотных средах этого можно ожидать и в центральной части линии. Нами не делалось попыток аппроксимировать полученный контур какими-либо аналитическими выражениями, хотя, по-видимому, это представляло бы интерес как в чисто практическом отношении, так

и для выяснения роли многочастичности в формировании контура изолированной спектральной линии. Но это по существу представляет собой отдельную задачу. Отметим лишь, что с достаточно высокой точностью контур линии в центре можно представить в виде суммы контуров гауссовского и дисперсионного вида. Физически это может быть истолковано как вклад сильных парных взаимодействий на фоне слабых многочастичных.

Поскольку при высоких плотностях среды вращательная структура спектра сильно размазана (и зачастую нельзя говорить об изолированных линиях), то гораздо больший практический интерес представляет моделирование формы полос поглощения. На рис. 4 показаны результаты расчета формы R -ветви чисто вращательной полосы CO , уширенной аргоном. На этом же рисунке приведены экспериментальные данные при тех же условиях [17] и теоретические результаты работы [18], полученные также в классической модели. Заметим, что введение квантовомеханической поправки [18] еще более приблизит результаты наших расчетов к экспериментальным данным.

Для получения устойчивых результатов приходится рассматривать порядка 10^5 – 10^6 конфигураций и проследивать их эволюцию. Разумеется, что полученную гистограмму можно затем сгладить, но для наглядности нами везде приводятся рисунки со статистическим шумом.

И, наконец, приведем еще результаты расчетов для системы CO_2 — CO_2 (рис. 5). Использовалась та же потенциальная функция (8) (содержащая уже два множителя, описывающих анизотропию взаимодействия) с параметрами: $E=2000$ К, $\sigma=4.2$ Å, $b=0.18$. Для сравнения на рис. 5 нанесены данные работы [19] для полосы 10.6 мкм CO_2 . К сожалению, экспериментальные точки приведены лишь для центральной части полосы.

Полученные результаты показывают хорошее соответствие с экспериментом и, на наш взгляд, демонстрируют перспективность предложенной методики в целом.

В заключение авторы хотят поблагодарить А. П. Гальцева за интерес к работе и обсуждение полученных результатов.

Литература

- [1] И. И. Соболевман. Введение в теорию атомных спектров. ФМ, М., 1963.
- [2] Ш. Чен, М. Такео. Усп. физ. наук, 66, 392, 1958.
- [3] Д. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, М., 1961.
- [4] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. «Наука», М., 1976.
- [5] Л. А. Ротт. Статистическая теория молекулярных систем. «Наука», М., 1979.
- [6] M. Giraud, D. Robert, L. Galatry. J. Chem. Phys., 53, 352, 1970: 59, 2204, 1973.
- [7] J. A. Barker. Lattice Theories of Liquid State. Pergamon, London, 1963.
- [8] L. Bonamy, P. Nguyen Minh Hoang. J. Chem. Phys., 67, 4423, 1977.
- [9] F. Matossi. Phys. Rev., 76, 1845, 1948.
- [10] А. П. Гальцев, В. В. Цуканов. Опт. и спектр., 42, 1063, 1977.
- [11] R. L. Fox, H. C. Jacobson. Phys. Rev., 188, 232, 1969.
- [12] S. H. Glarum. Mol. Phys., 27, 1139, 1974.
- [13] С. М. Ермаков, Г. А. Михайлов. Курс статистического моделирования. «Наука», М., 1976.
- [14] Д. Банкер. В сб.: Вычислительные методы в физике атомных и молекулярных столкновений, 277. «Мир», М., 1975.
- [15] R. Kubo. In: Fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems, 23. Oliver and Boyd, Edinburg, 1962.
- [16] А. П. Гальцев, В. В. Цуканов. Опт. и спектр., 45, 75, 1978.
- [17] R. Coulon, L. Galatry. J. Phys. Rad., 15, 641, 1954.
- [18] M. Kozyskowski, R. Marcus. J. Chem. Phys., 68, 1216, 1978.
- [19] J. L. Miller, E. V. George. Appl. Phys. Lett., 27, 665, 1975.

Поступило в Редакцию 7 декабря 1979 г.