«Оптика атмосферы и океана», **13**, № 10 (2000)

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.196.3

В.П. Кочанов

Усреднение по ориентациям для диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействий

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 13.07.2000 г.

Развит способ усреднения по углам произвольных функций, зависящих от углов взаимной ориентации для диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействий через угловой формфактор. Усреднение производится посредством однократного интегрирования по величине формфактора с определенными весами, для которых получены явные аналитические выражения и указан способ их численного расчета. Для диполь-дипольного взаимодействия весовой фактор выражается через элементарные функции, а в случае диполь-квадрупольного взаимодействия – через эллиптические интегралы первого рода, и для него приведены две аппроксимации.

Введение

Во многих задачах газовой кинетики, теории рассеяния частиц, теории многократного рассеяния света возникает необходимость усреднения результатов вычислений искомых либо промежуточных величин (например, сечений рассеяния) по взаимным ориентациям частиц, участвующих в парных взаимодействиях. Важными частными случаями при этом являются взаимодействия диполя с диполем и квадруполем. Поскольку взаимная ориентация последних описывается двумя полярными и одним аксиальным углами, усреднение по ориентациям представляет собой трехкратное интегрирование некоторой заданной функции по углам. Такая процедура, при наличии нескольких других параметров задачи, существенно увеличивает ее размерность и время числовых расчетов.

Вместе с тем существует возможность сведения трехкратного интегрирования к однократному, где параметром, по которому проводится интегрирование, является величина углового формфактора (индикатрисы) взаимодействия между частицами (δ). При этом заданная функция углов усредняется с весом $w(\delta)$, являющимся плотностью вероятности реализации фиксированного значения δ углового формфактора. Прямой способ численного расчета $w(\delta)$ для любых взаимодействий заключается в разбиении интервалов интегрирования по каждой из переменных на большое число равных отрезков, вычислении значений δ для всех элементарных объемов пространства переменных интегрирования и последующем подсчете числа реализаций значений углового формфактора, находящихся в заданном малом интервале вблизи δ с изменением δ в полном диапазоне его значений. В то же время для относительно простых формфакторов возможен точный аналитический расчет $w(\delta)$.

Цель данной работы заключается в нахождении точных аналитических выражений для весового фактора $w(\delta)$ для диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействий и тем самым в реализации экономного способа усреднения искомой функции путем однократного интегрирования по величине углового формфактора взаимодействия.

1. Диполь-дипольное взаимодействие

Потенциал диполь-дипольного взаимодействия [1] можно представить в виде

$$V_{dd}(r) = -\frac{2d_1d_2}{r^3}\delta(\theta_1,\theta_2,\varphi),$$
$$\delta(\theta_1,\theta_2,\varphi) = \cos\theta_1\cos\theta_2 - \tfrac{1}{2}\sin\theta_1\sin\theta_2\cos\varphi, \qquad (1)$$
$$\varphi = \varphi_1 - \varphi_2,$$

где $\delta(\theta_1, \theta_2, \varphi)$ – угловой формфактор, значения которого меняются от – 1 до 1; θ_1, θ_2 – полярные углы, задающие ориентацию векторов дипольных моментов d_1, d_2 относительно оси z, соединяющей центры молекул (атомов); φ – разность аксиальных углов, связанных с дипольными моментами; r – расстояние между центрами молекул.

Будем считать, что усреднению по углам подлежит некоторая заданная функция (например, транспортное сечение рассеяния), зависящая от углов через угловой формфактор, $P[\delta(\theta_1, \theta_2, \varphi)]$, так что ее среднее значение определяется квадратурой

$$\overline{P} = \frac{1}{8\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta_1\, d\theta_1 \int_0^{\pi} P[\delta(\theta_1,\theta_2,\varphi)]\,\sin\theta_2\, d\theta_2. \qquad (2)$$

Переходя в (1), (2) к новым переменным

$$x = \cos\theta_1,\ \ y = \cos\theta_2,\quad z = \cos\varphi \qquad (3)$$

и учитывая симметрию $\cos\varphi$ относительно замены $\varphi \to \varphi + \pi$, из (2) получаем уравнение для определения $w(\delta)$:

$$\int_{-1}^{1} w(\delta)\,P(\delta)\,d\delta = \frac{1}{4\pi}\int_{-1}^{1}\frac{dz}{\sqrt{1-z^2}}\int_{-1}^{1}dx\int_{-1}^{1}dy\,P[\delta(x,y,z)]. \qquad (4)$$

Для фиксированного значения углового формфактора $\delta = \mathrm{const}$ из второго уравнения (1), записанного в новых переменных:

$$xy - \tfrac{1}{2} z\sqrt{1-x^2}\,\sqrt{1-y^2} = \delta \,,(5)$$

определяем

$$z \;=\; 2\;\frac{xy-\delta}{\sqrt{1-x^2}\,\sqrt{1-y^2}},\;\; \frac{\partial z}{\partial \delta} \;=\; -\;\frac{2}{\sqrt{1-x^2}\,\sqrt{1-y^2}}, \qquad (6)$$

после чего из уравнения (4) с учетом $dz = (\partial z/\partial\delta)d\delta$ имеем явное выражение для весового фактора в виде двойного интеграла

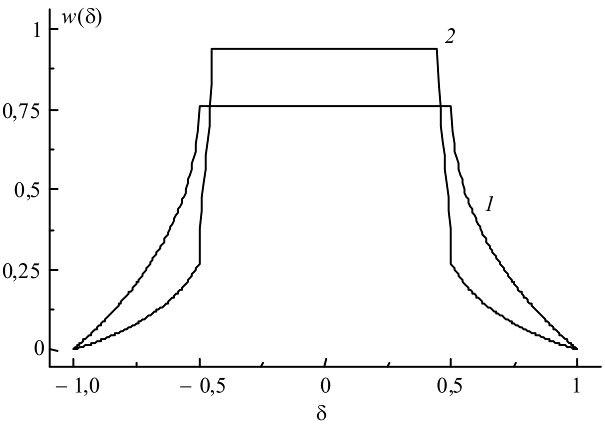
$$w(\delta) = \frac{1}{\pi}\int_{\xi}^{1} dx \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \frac{dy}{\sqrt{1-x^2-y^2-3x^2y^2+8xy\delta-4\delta^2}}. \quad (7)$$

В выражении (7) учтена симметрия подынтегрального выражения относительно одновременного изменения знаков x и δ, что позволяет ограничиться рассмотрением только положительных значений x. Границы интегрирования по y в (7) определяются из условия положительной определенности подкоренного выражения в знаменателе (7) и равны

$$y_{1,2}(x) \;=\; \frac{4\delta x \,\mu\, \sqrt{1-x^2}\,\sqrt{1+3x^2-4\delta^2}}{1+3x^2}. \qquad (8)$$

Нижний предел интегрирования по x в (7) зависит от величины δ и определяется из условия положительной определенности выражения под вторым корнем в числителе (8):

$$\xi = \begin{cases} 0, & |\delta| \le 1/2; \\ \sqrt{(4\delta^2-1)/3}, & |\delta| > 1/2. \end{cases} \qquad (9)$$



Весовой фактор $w(\delta)$ как функция углового формфактора δ. Кривая *1* – диполь-дипольное взаимодействие; *2* – диполь-квадрупольное

В результате вычисления интеграла (7) получаем окончательное выражение для весовой функции $w(\delta)$ через элементарные функции:

$$w(\delta) = \begin{cases} \operatorname{arsh}\sqrt{3}\,/\,\sqrt{3} = 0{,}7603459963, & |\delta| \le 1/2, \\ (\operatorname{arsh}\sqrt{3} - \operatorname{arsh}\sqrt{4\delta^2-1})\,/\,\sqrt{3}, & 1/2 < |\delta| \le 1, \end{cases} \qquad (10)$$

$$\operatorname{arsh} x = \int_0^x \frac{dt}{\sqrt{1+t^2}},$$

где arsh x – обратный гиперболический синус.

График $w(\delta)$ представлен на рисунке (кривая *1*).

2. Диполь-квадрупольное взаимодействие

Потенциал диполь-квадрупольного взаимодействия есть [1, 2]:

$$V_{dQ}(r) \;=\; -\;\frac{3dQ}{2r^4}\delta(\theta_1,\theta_2,\varphi);$$

$$2\delta(\theta_1,\theta_2,\varphi) \;=\; \cos\,\theta_1 - 3\cos\,\theta_1\cos^2\theta_2 + \qquad (11)$$

$$+\,2\sin\,\theta_1 \sin\,\theta_2 \cos\,\theta_2 \cos\,\varphi.$$

Здесь d и Q обозначают величины дипольного и квадрупольного моментов, а индексы 1 и 2 у полярных углов соответствуют дипольному и квадрупольному моментам. Так же, как и в случае диполь-дипольного взаимодействия, $|\delta| \le 1$.

В переменных (3) из аналогичного (5) уравнения

$$x - 3xy^2 + 2yz\sqrt{1-x^2}\,\sqrt{1-y^2} = 2\delta \qquad (12)$$

имеем

$$z = \frac{2\delta - x + 3xy^2}{2y\sqrt{1-x^2}\,\sqrt{1-y^2}};\quad \frac{\partial z}{\partial\delta} = \frac{1}{y\sqrt{1-x^2}\,\sqrt{1-y^2}}. \qquad (13)$$

Подставляя (13) в аналогичное (7) уравнение, для весовой функции с учетом областей существования решения имеем

$$w(\delta) = \begin{cases} \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_0^1 dy \int_{x_1(y)}^{x_2(y)} \frac{dx}{\sqrt{G}}, & |\delta| \le 1\big/\sqrt{5}, \\ \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_0^{y_1} dy \int_{x_1(y)}^{x_2(y)} \frac{dx}{\sqrt{G}} + \frac{1}{\pi}\int_{y_2}^{1} dy \int_{x_1(y)}^{x_2(y)} \frac{dx}{\sqrt{G}}, & 1\big/\sqrt{5} < |\delta| \le 1/2, \\ \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_{y_2}^{1} dy \int_{x_1(y)}^{x_2(y)} \frac{dx}{\sqrt{G}}, & 1/2 < |\delta| \le 1; \end{cases}$$

(14)

$$G = -4(y^4 - y^2 + \delta^2) + 4x\delta(1-3y^2) - x^2(5y^4 - 2y^2 + 1) =$$

$$= [x_2(y) - x][x - x_1(y)](1 - 2y^2 + 5y^4),$$

$$x_{1,2} = 2\frac{\delta(1-3y^2)\,\mu\, y\sqrt{1-y^2}\,\sqrt{(1-y^2)^2 + 4(y^4-\delta^2)}}{(1-y^2)^2 + 4y^4},$$

$$y_{1,2} = \sqrt{1\,\mu\, 2\sqrt{5\delta^2-1}}\,/\,\sqrt{5}.$$

Интегрирование по x в (14) дает

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\sqrt{(x_2-x)(x-x_1)}} = \pi, \qquad (15)$$

после чего (14) упрощается:

$$w(\delta)=\begin{cases} w_1(\delta)=\displaystyle\int_0^1 \frac{dy}{\sqrt{h(y)}}, & |\delta|\le 1\big/\sqrt{5}, \\[2ex] w_2(\delta)=\displaystyle\int_0^{y_1} \frac{dy}{\sqrt{h(y)}}+\int_{y_2}^{1} \frac{dy}{\sqrt{h(y)}}, & 1\big/\sqrt{5}<|\delta|\le 1/2, \\[2ex] w_3(\delta)=\displaystyle\int_{y_2}^{1} \frac{dy}{\sqrt{h(y)}}, & 1/2<|\delta|\le 1, \end{cases}$$

$$h(y)=1-2y^2+5y^4. \tag{16}$$

Интегралы в (16) не имеют особенностей, и их нетрудно рассчитать численно. Кроме того, они выражаются через эллиптические интегралы первого рода $F(\varphi, k)$ [3]:

$$w_1(\delta)=F(\varphi_0,k)\big/\sqrt{1-2i}=0{,}94145838065$$

$$w_2(\delta)=[F(\varphi_0,k)+F(\varphi_1,k)-F(\varphi_2,k)]\big/\sqrt{1-2i}, \tag{17}$$

$$w_3(\delta)=[F(\varphi_0,k)-F(\varphi_2,k)]\big/\sqrt{1-2i};$$

$$\varphi_0=i\,\mathrm{arsh}\left(i\sqrt{1-2i}\right),$$

$$\varphi_{1,2}=i\,\mathrm{arsh}\left(i\sqrt{1-2i}\sqrt{1\mp 2\sqrt{5\delta^2-1}}\Big/\sqrt{5}\right);$$

$$k=(-3+4i)/5;$$

$$F(\varphi,k)=\int_0^{\varphi}\frac{d\alpha}{\sqrt{1-k^2\sin^2\alpha}}.$$

График $w(\delta)$ для взаимодействия диполя с квадруполем представлен на рисунке (кривая *2*). Выражения для $w(\delta)$ (10), (16), (17) проверялись путем сравнения их численных значений во всем диапазоне изменения δ со значениями, определенными с помощью прямого численного расчета способом, указанным во введении. Погрешность расчета при разбиении диапазонов изменения переменных x, y, z на 400 интервалов не превышала десятых долей процента.

Аппроксимацией $w(\delta)$ (16) для $1\big/\sqrt{5}\le|\delta|\le 1$ с использованием (17) является

$$w_{\mathrm{ap}}(\delta)=\begin{cases} f_1(\delta), & 0{,}447214\le|\delta|\le 0{,}460410, \\ f_2(\delta), & 0{,}460410\le|\delta|\le 0{,}486803, \\ f_3(\delta), & 0{,}486803\le|\delta|\le 0{,}5, \\ f_4(\delta), & 0{,}5\le|\delta|\le 1, \end{cases} \tag{18}$$

$$10^{-9} f_1(\delta) = 0.0572191769026292185 - $$
$$-0.628380667200095199\,|\delta| + 2.76031804854741036\delta^2 -$$
$$-6.06262165127714869\,|\delta|^3 + 6.6577390572264905\delta^4 -$$
$$-2.92447532902603946\,|\delta|^5,$$

$$10^{-9} f_2(\delta) = 0.00811885729601806716 -$$
$$-0.119650507837565367\,|\delta| + 0.755840193510700864\delta^2 -$$
$$-2.65304108695197449\,|\delta|^3 + 5.588293002877310 12\delta^4 -$$
$$-7.06374094050267409\,|\delta|^5 + 4.961197118953355 02\delta^6 -$$
$$-1.49358449218467121\,|\delta|^7,$$

$$f_3(\delta) = 16072.6946208560477 - 72799.257818450842\,|\delta| +$$
$$+86783.541543784536 96\delta^2 -$$
$$-233.853195736137298/(1-1.76683750229503599\,|\delta|)+$$
$$+51.4883116122848782/(1-1.87620251865767855\,|\delta|)-$$
$$-8.19828229331884 0017/(1-1.91572960193305181\,|\delta|),$$

$$10^{-6} f_4(\delta) = 0.00108604508377038611 -$$
$$-0.0158115037861306202\,|\delta| + 0.104590683732212963\,\delta^2 -$$
$$-0.414388692997690455\,|\delta|^3 + 1.09193292695932097\,\delta^4 -$$
$$-2.00851644379019989\,|\delta|^5 + 2.63089511882677 44\,\delta^6 -$$
$$-2.45356710277850886\,|\delta|^7 + 1.59634164811143053\,\delta^8 -$$
$$-0.690011705239826156\,|\delta|^9 + 0.178321640536417991\,\delta^{10} -$$
$$-0.0208726146576362703\,|\delta|^{11}.$$

Погрешность аппроксимации (18) составляет $2\cdot 10^{-6}$.

Для некоторых приложений более удобной может быть следующая упрощенная аппроксимация $w(\delta)$ (16), максимальная погрешность которой составляет ~0,1%:

$$w_{\mathrm{ap}}(\delta)=\begin{cases} 0{,}94145838065, & |\delta|\le 1\big/\sqrt{5}, \\[2ex] 8{,}69412(0{,}47453-|\delta|)\left(1+\left|\dfrac{|\delta|-0{,}47453}{0{,}02932}\right|^{7{,}90928}\right)+0{,}56797, & 1\big/\sqrt{5}<|\delta|\le 1/2, \\[2ex] 0{,}50303\big||\delta|-1\big|^{0{,}89053}\exp\left[-\left|\dfrac{|\delta|-0{,}5}{0{,}49192}\right|^{0{,}77553}\right], & 1/2<|\delta|\le 1. \end{cases} \tag{19}$$

Автор благодарен В.И. Старикову за полезные обсуждения рассмотренного вопроса.

1. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория поля. М.: Наука, 1967. 460 с.
2. *Tsao J., Curnutte B.* // JQSRT. 1962. V.2. № 1. P. 41–91.
3. *Градштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: ГИФМЛ, 1962. 1100 с.

V.P. Kochanov. **An averaging over orientations for dipole-dipole and dipole-quadrupole interactions.**

The method of averaging arbitrary functions depending on angles of mutual orientation through the angular formfactor is developed for dipole-dipole and dipole-quadrupole interactions. The averaging is fulfilled by single integration over the formfactor with certain weights for which explicit analytical expressions have been obtained and the way of their numerical calculation is pointed out. For the dipole-dipole interaction the weight is expressed through elementary functions, and for the dipole-quadrupole interaction it is expressed through elliptic integrals of the first kind. Two approximations of the latter are given.