

УДК 539.194;004.4

## ПРИМЕНЕНИЕ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА RELAX ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ДВУХ- И ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

А.Д. Быков, Д.С. Емельянов, В.Н. Стройнова\*, Ю.И. Тюрин\*

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск

\*Томский политехнический университет

E-mail: vns@tpu.ru

Разработан программный комплекс RELAX, который применен для исследования влияния сильного колебательного возбуждения на параметры контура спектральных линий молекул. В комплексе для вычисления полуширины и сдвигов центров линий использован вариант Ма-Типпинга-Буле ударной теории уширения. При определении уровней энергии и волновых функций двухатомных молекул использовался прямой вариационный метод, для трехатомных молекул применялся эффективный вращательный гамильтониан Уотсона, преобразованный по Паде-Борелю. Показано, что существенное изменение внутримолекулярной динамики при колебательном возбуждении приводит к значительным изменениям полуширин и сдвига центров линий, обусловленных переходами на высоколежащие колебательные состояния двух- и трехатомных молекул.

### Ключевые слова:

Программный комплекс, молекулярная спектроскопия, колебательное возбуждение, волновые функции, спектральные линии, ударная теория уширения.

### Key words:

Software system, molecular spectroscopy, vibrational excitation, wave functions, spectral lines, impact broadening theory.

### Введение

Одной из основных проблем современной молекулярной спектроскопии является исследование высоковозбужденных колебательных состояний молекул.

Спектры и внутримолекулярная динамика трехатомных молекул с сильными эффектами нежесткости ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) представляют значительный интерес, поскольку поглощение солнечного излучения в этом диапазоне определяет радиационный баланс атмосферы Земли и других планет [1, 2]. В последние годы получено множество экспериментальных и теоретических результатов о параметрах контура линий поглощения, которые занесены в банки спектроскопической информации HITRAN [3], ATMOS [4]. В основном это релаксационные параметры линий, принадлежащих нижним колебательно-вращательным (КВ) полосам молекул. Внутримолекулярная динамика высоких КВ состояний молекул и ее влияние на релаксационные параметры линий изучена недостаточно. В связи с этим потребность в расчетных значениях полуширины и сдвига центров линий трехатомных молекул, принадлежащих высоким КВ полосам, в настоящее время удовлетворена не полностью. В частности, представленные в [5] оценки показывают, что вклад не внесенных в банки данных слабых линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  в атмосферное поглощение солнечной радиации, может достигать нескольких процентов. Очень слабые линии с интенсивностями менее  $10^{-28}$  см/мол связаны либо с переходами на состояния с большими значениями вращательного квантового числа ( $J > 20$  для основного и первых возбужденных колебательных состояний), либо с горячими переходами, либо с обертонными переходами на высокие колебательные состояния. Вследствие большого количе-

ства таких переходов их суммарный вклад в поглощение для некоторых спектральных диапазонов оказывается достаточно большим и должен учитываться при расчетах радиационного баланса атмосферы. Таким образом, возникает необходимость определения полуширин и сдвигов слабых линий поглощения водяного пара [6].

В настоящее время большое внимание уделяется разработке молекулярных газовых лазеров, способных служить стандартами частоты. Например, в современных СО-лазерах с каскадным механизмом генерации используются переходы на высоковозбужденные колебательные состояния вплоть до  $v=41$  [7]. Для построения кинетических моделей лазеров, генерирующих на высоких КВ переходах, необходимо знание релаксационных параметров контура линий колебательно возбужденного рабочего вещества. Особую важность приобретает исследование колебательной зависимости полуширины и сдвига центров линий молекул рабочего вещества ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ ) в лазерах с оптической накачкой и при исследовании свойств холодной лазерной плазмы [8, 9]. В [9] исследовались свойства плазмы, содержащей смесь  $\text{CO}$  с азотом, кислородом или аргоном, накачиваемой излучением СО-лазера. Было установлено, что вычисленная в рамках кинетической модели заселенность высоких колебательных состояний не согласуется с измеренной величиной (расхождение почти в 1,5 раза). По-видимому, существенное отличие расчета от эксперимента обусловлено некорректными значениями релаксационных параметров высоких колебательных состояний молекулы  $\text{CO}$ . Имеющиеся измерения коэффициентов поглощения и релаксационных параметров спектральных линий двухатомных молекул относятся к переходам на нижние колебательные состояния [10, 11].

Таким образом, внутримолекулярная динамика высоковозбужденных состояний молекул и ее влияние на релаксационные параметры спектральных линий в настоящее время изучены недостаточно, имеется только несколько работ, посвященных исследованию влияния колебательного возбуждения молекулы  $H_2O$  [12], молекул  $CO$  и  $HF$  [13, 14] на релаксационные параметры линий поглощения. Целью данной работы является развитие теоретических моделей [12–14], объясняющих влияние колебательного возбуждения поглощающей молекулы на полуширину и сдвиг центров линий двух- и трехатомных молекул. Для вычислений применяется программный комплекс RELAX [15].

### 1. Теоретический анализ

Вычисление параметров спектральных линий включает три взаимосвязанных момента: внутримолекулярная динамика (волновые функции и уровни энергии стационарных состояний, в данном случае КВ состояний двух- и трехатомных молекул); способ вычисления оптического сечения столкновений (вариант полуклассической теории уширения в ударном приближении), межмолекулярные взаимодействия. В данной работе приведен анализ влияния сильного колебательного возбуждения на эти факторы и, как следствие, на полуширину и сдвиг центров спектральных линий молекул.

#### 1.1. Вариант Ма–Типпинга–Буле теории ударного уширения

Прежде всего отметим, что в ударном приближении и приближении изолированной линии, когда интерференция линий пренебрежимо мала, контур спектральной линии, обусловленный столкновениями, является лоренцевским и не зависит от внутримолекулярных взаимодействий. Таким образом, в рамках указанных приближений, даже очень сильное колебательное возбуждение не меняет контура спектральной линии, но может изменить его параметры – полуширину и сдвиг центра.

В приближении Борна–Оппенгеймера полная волновая функция факторизуется и представляется в виде произведения двух волновых функций: электронной и колебательно-вращательной. Кроме того, мы рассматриваем переходы в пределах одного электронного состояния, которое предполагается синглетным. Поэтому в дальнейшем мы будем использовать функции дипольного и квадрупольного моментов, поляризуемости (зависящие от межъядерного расстояния  $r$  в двухатомной молекуле), для определения необходимых средних значений.

В данной работе использован вариант Ма–Типпинга–Буле [16], согласно которому полуширина  $\gamma_{if}$  и сдвиг  $\delta_{if}$  центра линии определяется соотношениями:

$$\gamma_{if} = \frac{n\bar{v}}{c} \int_0^\infty \{1 - \exp[-\langle \text{Re } S(b) \rangle] \cos[\langle \text{Im } S(b) \rangle]\} b db, \quad (1)$$

$$\delta_{if} = \frac{n\bar{v}}{c} \int_0^\infty \exp[-\langle \text{Re } S(b) \rangle] \sin[\langle \text{Im } S(b) \rangle] b db. \quad (2)$$

Здесь  $i, f$  – квантовые числа начального и конечного состояний КВ перехода;  $n$  – концентрация возмущающих частиц;  $\bar{v}$  – средняя относительная скорость сталкивающихся молекул; угловыми скобками обозначено усреднение по состояниям буферных частиц;  $\langle A \rangle = \sum_p \rho_p A_p$ ;  $\rho_p$  – заселенность уровня  $p$  ( $p$  означает совокупность вращательного  $j$  и колебательного  $v$  квантовых чисел) возмущающей молекулы;  $b$  – прицельное расстояние. Функция эффективности представляется рядом теории возмущений:

$$S(b) = iS_1(b) + S_2(b) + \dots = iS_1(b) + S_2^{\text{outer}}(b) + S_2^{\text{middle}}(b) + \dots, \quad (3)$$

где  $S_1(b)$  – функция эффективности первого порядка, а  $S_2(b)$  – второго.

Функция эффективности первого порядка определяет адиабатический вклад в полуширину и сдвиг центра линии, связанный с различием потенциала взаимодействия в начальном и конечном состояниях. Она определяется изотропной частью потенциала и часто дает решающий вклад в сдвиг линии для переходов на возбужденные колебательные состояния.

Для краткости далее рассматривается случай двухатомной молекулы, для трехатомных молекул все формулы и вычисления подобны. Изотропную часть межмолекулярного потенциала можно представить в виде разложения по обратным степеням межмолекулярного расстояния  $R$ :

$$V^{\text{iso}}(R) = \sum_{k=6}^\infty a_k(r) R^{-k}. \quad (4)$$

Здесь коэффициенты разложения  $a_k(r)$  зависят от межъядерного расстояния  $r$  в активной молекуле. Функция эффективности первого порядка представляется в виде ряда по обратным степеням прицельного расстояния (в приближении прямолинейных траекторий):

$$S_1(b) = \frac{\sqrt{p}}{\hbar \bar{v}} \sum_{k=6}^\infty \frac{\Delta a_k \Gamma\left(-\frac{1}{2} + \frac{k}{2}\right)}{b^{n-1} \Gamma\left(\frac{k}{2}\right)}. \quad (5)$$

Здесь  $\Gamma(z)$  – гамма-функция и

$$\Delta a_k = \langle \Phi_{v_i 0}(r) | a_k(r) | \Phi_{v_f 0}(r) \rangle - \langle \Phi_{v_f 0}(r) | a_k(r) | \Phi_{v_i 0}(r) \rangle, \quad (6)$$

где  $\Phi_v(r)/r$  – радиальная часть волновой функции.

Из приведенных соотношений следует, что колебательное возбуждение проявляется в слагаемом  $S_1(b)$  посредством изменения разностей (6). Для нижних состояний можно использовать приближение гармонического осциллятора, в этом случае  $\Delta a_k = 1/2 \partial^2 a_k(r) / \partial r^2|_{r=r_e} (v_i - v_f)$  и эффект возрастает линейно с увеличением числа возбужденных колеба-

тельных квантов. Для однотипных переходов, с постоянной разностью  $(v_i - v_j)$  вклад первого порядка в гармоническом приближении оказывается неизменным. Для высоковозбужденных состояний гармоническое приближение неприменимо; по-видимому, следует ожидать сильного влияния ангармоничности колебаний на слагаемое первого порядка функции эффективности.

Функция  $S_2(b)$  учитывает вклады анизотропной части межмолекулярного взаимодействия, таких как диполь-дипольное, диполь-квадрупольное, квадруполь-квадрупольное, а также поляризационные (индукционное и дисперсионное). Для краткости здесь приведены вклады в  $S_2^{outer}(b)$  только диполь-дипольного взаимодействия:

$$S_2^{outer}(b) = \frac{4}{9(\hbar v b)^2} \times \sum_{p'} D(pp'|1) \left\{ \sum_{i'} D(ii'|1) \varphi_{11}(k_{ii'pp'}) + \sum_{j'} D(ff'|1) \varphi_{11}^*(k_{ff'pp'}) \right\}. \quad (7)$$

Здесь  $\varphi_{11}(k) = \text{Re} \varphi_{11}(k) + i \text{Im} \varphi_{11}(k)$  — комплексная резонансная функция для диполь-дипольного взаимодействия, звездочка означает комплексное сопряжение.

Поскольку в случае двухатомных молекул колебательные и вращательные переменные разделяются, то обобщенные силы линии  $D(ii'|1)$  и  $D(ff'|1)$  для двухатомной молекулы определяются в виде произведения:

$$D(ii'|1) = \left| \langle \Phi_{v_i}(r) | \mu(r) | \Phi_{v_j'}(r) \rangle \right|^2 (j_i 100 | j_i' 0)^2. \quad (8)$$

Здесь  $(j_i 100 | j_i' 0)$  — коэффициенты Клебша–Гордона. Резонансный параметр  $k$  определяется разностью энергий вращательных уровней в верхнем или нижнем колебательных состояниях:

$$k_{ii'pp'} = \frac{2\pi c b}{v} (E_i - E_{i'} + E_p - E_{p'}) = \frac{b}{v} (\omega_{ii'} + \omega_{pp'}). \quad (9)$$

Резонансный параметр  $k_{ff'}$  в верхнем колебательном состоянии перехода получается заменой индексов  $i, i'$  на  $f, f'$ .

Функция эффективности второго порядка определяет неадиабатический вклад в полуширину и сдвиг центра линии, связанный с вращательными переходами, вызванными столкновениями в данном колебательном состоянии поглощающей молекулы. Согласно соотношениям (7–9), колебательное возбуждение изменяет средние значения мультипольных моментов, что должно приводить к изменению коэффициентов уширения и сдвига линий. Увеличение средних значений дипольного или квадрупольного моментов приводит, очевидно, к соответствующему увеличению коэффициентов уширения. Однако для коэффициентов сдвига картина более сложная, поскольку, как это следует из соотношения (7), сдвиг определяется разностью двух величин. При этом необходимо также учесть, что действительная часть резонансной функции

является четной, а мнимая — нечетной функцией.

В свою очередь, колебательное возбуждение приводит, как известно, к «сгущению» вращательного энергетического спектра и уменьшению частот виртуальных переходов  $\omega_{ff}$ . Это вызывает увеличение полуширин линий, вследствие более эффективного резонансного обмена при столкновении. Однако вклад мнимой части функции эффективности при этом уменьшается.

Таким образом, функция эффективности, ее вклад в уширение и сдвиг линий сложным образом зависит от степени колебательного возбуждения и необходимы численные оценки этого эффекта.

Для вычисления адиабатического вклада необходимо определить функции  $a_k(r)$ . Прямые расчеты этих величин представляются весьма трудоемкими, поскольку они требуют *ab initio* вычислений для большого набора как межатомных, так и межмолекулярных расстояний. Для определения изотропной части межмолекулярного потенциала и его колебательной зависимости можно использовать приближение Унзольда, согласно которому поляризационные слагаемые могут быть выражены через функции дипольного момента и поляризуемости взаимодействующих молекул. Применимость этого приближения была проверена ранее расчетами коэффициентов уширения и сдвига линий молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [12],  $\text{CO}$  и  $\text{HF}$  [13, 14].

В этом случае выражение для функции эффективности первого порядка принимает вид:

$$S_1(b) = \frac{3\pi}{8\hbar v b^5} \left\{ \alpha_2 \left[ \langle \Phi_{v_i,0}(r) | \mu_1^2(r) | \Phi_{v_i,0}^{\text{var}}(r) \rangle - \langle \Phi_{v_j,0}(r) | \mu_1^2(r) | \Phi_{v_j,0}(r) \rangle \right] + \left[ \mu_2^2 + \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right] \left[ \langle \Phi_{v_i,0}(r) | \alpha_1(r) | \Phi_{v_i,0}^{\text{var}}(r) \rangle - \langle \Phi_{v_j,0}(r) | \alpha_1(r) | \Phi_{v_j,0}(r) \rangle \right] \right\}. \quad (10)$$

Здесь  $\mu_2$  и  $\alpha_2$  — средний дипольный момент и поляризуемость уширяющей молекулы;  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — потенциалы ионизации и  $\alpha_1(r)$  — функция поляризуемости активной молекулы.

В данной работе мы использовали выражение (10), вычисленные средние значения  $\langle \Phi_{v_i,0}(r) | \alpha_1(r) | \Phi_{v_i,0}(r) \rangle$ ,  $\langle \Phi_{v_j,0}(r) | \alpha_1(r) | \Phi_{v_j,0}(r) \rangle$  и функции поляризуемости молекул  $\text{CO}$  и  $\text{HF}$  [17]. Это позволило учесть эффект сильного колебательного возбуждения в изотропной части потенциала и слагаемом первого порядка функции эффективности.

Уровни энергии и волновые функции двухатомных молекул определялись вариационным методом. В качестве базисных функций использовались волновые функции осциллятора Морзе, соответствующие 81 нижним колебательным состояниям. Это обеспечивало сходимость вариационных вычислений с точностью до  $0,1 \text{ см}^{-1}$  для  $v=60$  и значительно лучше для нижних состояний. Необходимые матричные элементы (например, дипольного момента) вычислялись посредством численного интегрирования:

$$\langle \Phi_{vj}(r) | \mu(r) | \Phi_{vj}(r) \rangle = \int_0^\infty (\Phi_{vj}(r))^2 \mu(r) dr, \quad (11)$$

где

$$\Phi_{vj}(r) = \sum_{n=0} c_{vn}(j) \Phi_n^M(r) \quad (12)$$

и  $\Phi_n^M(r)$  — функции осциллятора Морзе и  $c_{vn}(j)$  — коэффициенты разложения по базисным волновым функциям. В данной работе для описания КВ состояний молекулы СО использовался гамильтониан [7], где учтены все специфические эффекты высоковольтных колебательных состояний, такие как неадиабатические поправки к уровням энергии и волновым функциям, возникающие вследствие нарушения приближения Борна—Оппенгеймера; центробежное искажение; ангармонизм колебаний. Молекула СО имеет предел диссоциации  $89500 \text{ см}^{-1}$ , потенциальная функция поддерживает 86 колебательных состояний. Для молекулы HF использован гамильтониан [18], учитывающий эффекты сильного колебательного возбуждения в виде неадиабатических поправок, центробежное искажение и ангармонизм колебаний. Молекула HF имеет предел диссоциации  $49000 \text{ см}^{-1}$ , потенциал поддерживает 23 колебательных состояния. В таблице 1 для примера приведены некоторые рассчитанные молекулярные характеристики СО при возбуждении до 65 колебательных квантов. Можно видеть, что расстояние между поворотными точками для молекулы СО увеличивается в 14 раз, при этом дипольный и квадрупольный моменты, средняя поляризуемость меняются весьма значительно.

**Таблица 1.** Молекулярные характеристики СО

| $v$ | $\Delta r, \text{\AA}$ | $B, \text{см}^{-1}$ | $\mu, \text{Д}$ | $q, \text{Д\AA}$ | $\alpha, \text{\AA}^3$ |
|-----|------------------------|---------------------|-----------------|------------------|------------------------|
| 0   | 0,12                   | 1,923               | -0,112          | -1,951           | 1,962                  |
| 3   | 0,28                   | 1,889               | -0,060          | -1,846           | 2,021                  |
| 10  | 0,45                   | 1,771               | 0,120           | -1,699           | 2,102                  |
| 20  | 0,72                   | 1,595               | 0,386           | -1,339           | 2,289                  |
| 30  | 0,92                   | 1,411               | 0,658           | -0,855           | 2,510                  |
| 40  | 1,03                   | 1,220               | 0,906           | -0,176           | 2,756                  |
| 50  | 1,12                   | 1,018               | 1,042           | 0,842            | 2,968                  |
| 60  | 1,33                   | 0,797               | 0,922           | 2,542            | 2,861                  |
| 65  | 1,68                   | 0,676               | 0,772           | 3,921            | 2,321                  |

Примечание:  $\Delta r$  — амплитуда колебаний, определяемая как расстояние между поворотными точками;  $B$  — вращательная постоянная;  $\mu$  и  $q$  — средний дипольный и квадрупольный моменты;  $\alpha$  — средняя поляризуемость.

Вычисленные с вариационными волновыми функциями средние значения дипольного, квадрупольного моментов и поляризуемости двухатомных молекул использовались для определения функции эффективности в первом (10) и втором (7) порядках теории возмущений; вариационные уровни энергии применялись при вычислении частот вращательных переходов (9). Описанная здесь теоретическая модель релаксационных параметров двухатомных молекул [13, 14] используется для вы-

числений полуширины и сдвига центров линий СО и HF в программном комплексе RELAX.

Для вычислений полуширин и сдвига центров линий трехатомных молекул также применяется вариант Ма–Типпинга–Буле теории ударного уширения. (110). Ранее адиабатический вклад в полуширину и сдвиг центра молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  вычислялись в приближении Унзольда (10) [12] с определенными из подгонки к измеренным значениям сдвига центров линий средним значением поляризуемости в верхнем колебательном состоянии. В данной работе используется значение средней поляризуемости, определенное в [12]. Волновые функции и уровни энергии молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  вычислялись при диагонализации эффективного вращательного гамильтониана Уотсона, преобразованного по Паде–Борелю [19]. Полученные уровни энергии использовались для вычисления частот вращательных переходов (9). Теоретическая модель релаксационных параметров трехатомных молекул, апробированная на молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  в [19], также реализована в программном комплексе RELAX.

## 1.2. Программный комплекс RELAX

В данном разделе представлены алгоритмы и основные приближения, реализованные в программном комплексе RELAX. В программном комплексе реализовано разделение вычислений на независимые потоки, обусловленные внутримолекулярной динамикой, межмолекулярными взаимодействиями и вариантом Ма–Типпинга–Буле ударной теории. Это придает комплексу определенную гибкость, позволяет использовать как описанные здесь [13, 19], так и новые модели. В программном комплексе реализованы вычисления коэффициентов уширения и сдвига линий методом Ма–Типпинга–Буле, представленные формулами (1)–(12). Функции эффективности рассчитываются до второго порядка включительно. Таким образом, кроме ударного приближения и приближения изолированной линии, средней скорости используются прямолинейные траектории. Также применяется приближение «несмешивания» различных взаимодействий, имеющий один и тот же тензорный характер.

Здесь необходимо отметить, что используемые соотношения метода Ма–Типпинга–Буле являются общими, то есть тип активной молекулы или тип взаимодействия не конкретизируются. Это, очевидно, позволяет разбить всю задачу на несколько независимых частей. Коэффициенты уширения и сдвига линий, функции  $S_1(b)$  и  $S_2(b)$ , интегрирование по прицельному расстоянию можно вычислять отдельно. Также отдельно можно проводить усреднение по состояниям уширяющей молекулы, вычисление заселенностей и статистической суммы. Все эти вычисления можно реализовать в общем виде независимо от типа активной или уширяющей молекулы. Отдельно можно вычислять уровни энергии и волновые функции, кото-



рые необходимы для определения частот виртуальных переходов (9) и соответствующих матричных элементов. Эта часть вычислений существенно зависит от типа молекулы и часто представляет наибольшую трудность. Структуру программного комплекса мы поясним на примере двухатомных молекул, рис. 1.

Исходными являются такие параметры молекулы, как массы атомов, функции дипольного, квадрупольного моментов, поляризуемости, потенциальной энергии. Эти величины являются «фундаментальными» характеристиками молекулы и должны либо задаваться пользователем в виде определенных файлов, либо они могут быть «считаны» из имеющейся базы данных. На первом шаге проводится вычисление уровней энергии и волновых функций прямым вариационным методом. В качестве базисных функций используются функции осциллятора Морзе (до 100 базисных функций). Это позволяет не конкретизировать задачу на этапе вычисления «вспомогательных» величин, таких как заселенности уровней энергии, силы линий и частоты переходов, вычисление средних значений поляризуемости или дипольных моментов. На втором шаге проводится выборка и считывание из базы данных необходимых резонансных функций. На последнем шаге проводятся вычисления интегралов по прицельному расстоянию и определение полуширин и сдвигов центров линий.

Для молекул другого типа, например, симметричных и асимметричных волчков, в комплекс RELAX включен специальный набор программ, позволяющий пользователю рассчитать все необходимые величины: коэффициенты Клебша–Гордана, резонансные функции и т. д. В разработанный программный комплекс RELAX также включены отдельные программы для вычисления полуширин и сдвигов центров линий молекулы воды. Предлагаемый программный комплекс позволяет рассчитать полуширины, сдвиги центров линий и параметры кросс-релаксации для двух-

и трехатомных молекул. Комплекс построен таким образом, что делает возможным расширение вычислений на другие классы молекул.

Программный комплекс RELAX оптимально структурирован, что создает определенные удобства для пользователя. По заданию пользователя последовательно открывается несколько интерфейсов, в зависимости от сложности и объема задания. Программа состоит из трех отдельных взаимосвязанных блоков и модулей, каждый из которых вычисляет данные для следующего модуля (рис. 1). Первый блок состоит из нескольких модулей по одному модулю для каждого типа молекул. Для двухатомных молекул уровни энергии и волновые функции вычисляются вариационным методом, для трехатомных молекул методом эффективного гамильтониана Уотсона, преобразованного по Паде–Борелю, и для многоатомных молекул методом колебательного самосогласованного поля (VSCF). При этом пользователь должен выбрать необходимый ему вариант вычислений.

Метод VSCF ранее применялся для определения уровней энергии и волновых функций многоатомных водородсодержащих молекул  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и др.

Рассчитанные уровни энергий и волновые функции используются для вычисления матричных элементов мультипольных моментов (дипольных, квадрупольных, октупольных и гексадекапольных) и поляризуемости, а также для вычисления центров и интенсивностей линий. Данные для работы первого модуля пользователь вводит либо из файла, либо из базы данных. База данных содержит такие молекулярные характеристики, как массы атомов молекулы, потенциальная функция, коэффициенты Данхема (для двухатомных молекул), функции и средние значения мультипольных моментов, функцию и средние значения поляризуемости.

В третьем модуле определяются резонансные функции, необходимые для расчета функции эффективности второго порядка.

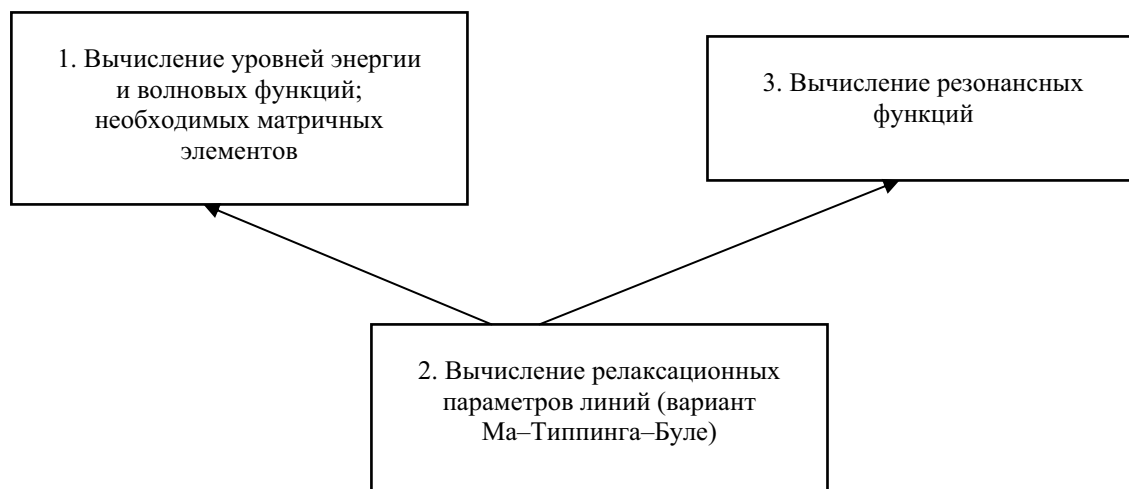


Рис. 1. Структура программного комплекса RELAX

Во втором модуле реализован вариант ударной теории Ма–Типпинга–Буле. Здесь рассчитываются полуширина линии, сдвиг центра линии и параметр кроссрелаксации.

Необходимые для работы основного (второго) модуля рассчитанные данные передаются из первого и третьего модулей. После работы первого и второго модулей на экран в табличном виде выводятся: центр линии, интенсивность линии, полуширина и сдвиг центра линии, параметр кросс-релаксации. Эти же данные могут быть занесены в определенные файлы и записаны с использованием стандартных средств диалога. Используя эти данные, можно построить графики зависимости полуширины или сдвига центра линии от квантовых чисел или рассчитанный спектр.

Программа написана с использованием параллельных вычислений, что позволяет производить расчеты быстрее как минимум в 2 раза. Необходимо отметить, что вычисление коэффициентов уширения и сдвига спектральных линий требуют весьма значительных вычислительных мощностей. Например, при усреднении по состояниям уширяющей молекулы необходимо вычислять дифференциальные сечения до высоких значений квантового числа углового момента. Так, например, для тяжелой молекулы  $\text{SF}_6$ , имеющей малые вращательные постоянные, необходимо учитывать заселенности уровней энергии с  $j > 100$  (даже при комнатных температурах). Это требует вычисления уровней энергии, соответствующих волновых функций, коэффициентов Клебша–Гордана высоковозбужденных вращательных состояний и значительно (иногда в десятки раз) увеличивает требуемое расчетное время. По этой причине использование параллельных вычислений значительно уменьшает требуемые вычислительные мощности.

В программном комплексе RELAX параллельные вычисления используются в нескольких модулях: для расчетов уровней энергий, для вычислений частот и сил виртуальных переходов, для расчета матричных элементов мультипольных моментов, вычисления интегралов в формулах (1), (2). В соответствии с типичной схемой использования двухъядерных процессоров для распараллеливания вычислительных процессов, однотипные вычисления «раздваиваются» и «согласуются» на этапах как разделения, так и объединения и реализуются использованием одних и тех же процедур. Использование специальных методов вычисления интегралов от быстроосциллирующих функций, например, экспоненциальной функции эффективности в (1), (2), волновой функции в (12), позволяет получить более точные значения полуширины, сдвига центра линии, матричных элементов дипольного, квадрупольного моментов, поляризуемости.

Таким образом, использование специальных методов вычислений в программном комплексе RELAX позволяет сократить время расчета и увеличить точность вычислений; развитый интерфейс и оптимальная структура программного комплекса RELAX обеспечивают удобство пользователя.

## 2. Обсуждение результатов

Результаты расчетов представлены в табл. 2. В табл. 2 второй столбец (Расчет1) – рассчитанные с моделью Уотсона сдвиги центров линий [12], третий столбец (Расчет2) – рассчитанные с моделью Паде–Бореля [19], четвертый – измеренные в [20]. Статистический анализ показал, что среднеквадратичное отклонение для Расчета1 составляет 15 % для 65 % рассчитанных линий, для Расчета2 – 10 % для 90 % линий.

**Таблица 2.** Сравнение рассчитанных и измеренных сдвигов центров линий  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$  в полосе  $3\nu_1 + \nu_3$

| $(JK_a K_c) - (JK_b K_c)$ | Расчет1,<br>$\text{см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ | Расчет2,<br>$\text{см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ | Эксперимент,<br>$\text{см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ |
|---------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 000–101                   | –0,0129                                     | –0,0141                                     | –0,0155                                         |
| 111–212                   | –0,0091                                     | –0,0098                                     | –0,0106                                         |
| 101–202                   | –0,0110                                     | –0,0108                                     | –0,0105                                         |
| 212–313*                  | –0,0127                                     | –0,0128                                     | –0,0132                                         |
| 202–303                   | –0,0127                                     | –0,0131                                     | –0,0133                                         |
| 220–321                   | –0,0128                                     | –0,0133                                     | –0,0142                                         |
| 313–414                   | –0,0083                                     | –0,0097                                     | –0,0101                                         |
| 322–423                   | –0,0082                                     | –0,0088                                     | –0,0096                                         |
| 303–404                   | –0,0099                                     | –0,0089                                     | –0,0085                                         |
| 404–505                   | –0,0117                                     | –0,0097                                     | –0,0080                                         |
| 414–515*                  | –0,0166                                     | –0,0191                                     | –0,0176                                         |
| 321–422                   | –0,0084                                     | –0,0089                                     | –0,0101                                         |
| 505–606                   | –0,0065                                     | –0,0069                                     | –0,0074                                         |
| 524–625                   | –0,0090                                     | –0,0096                                     | –0,0116                                         |

\* Линии использовались при подгонке.

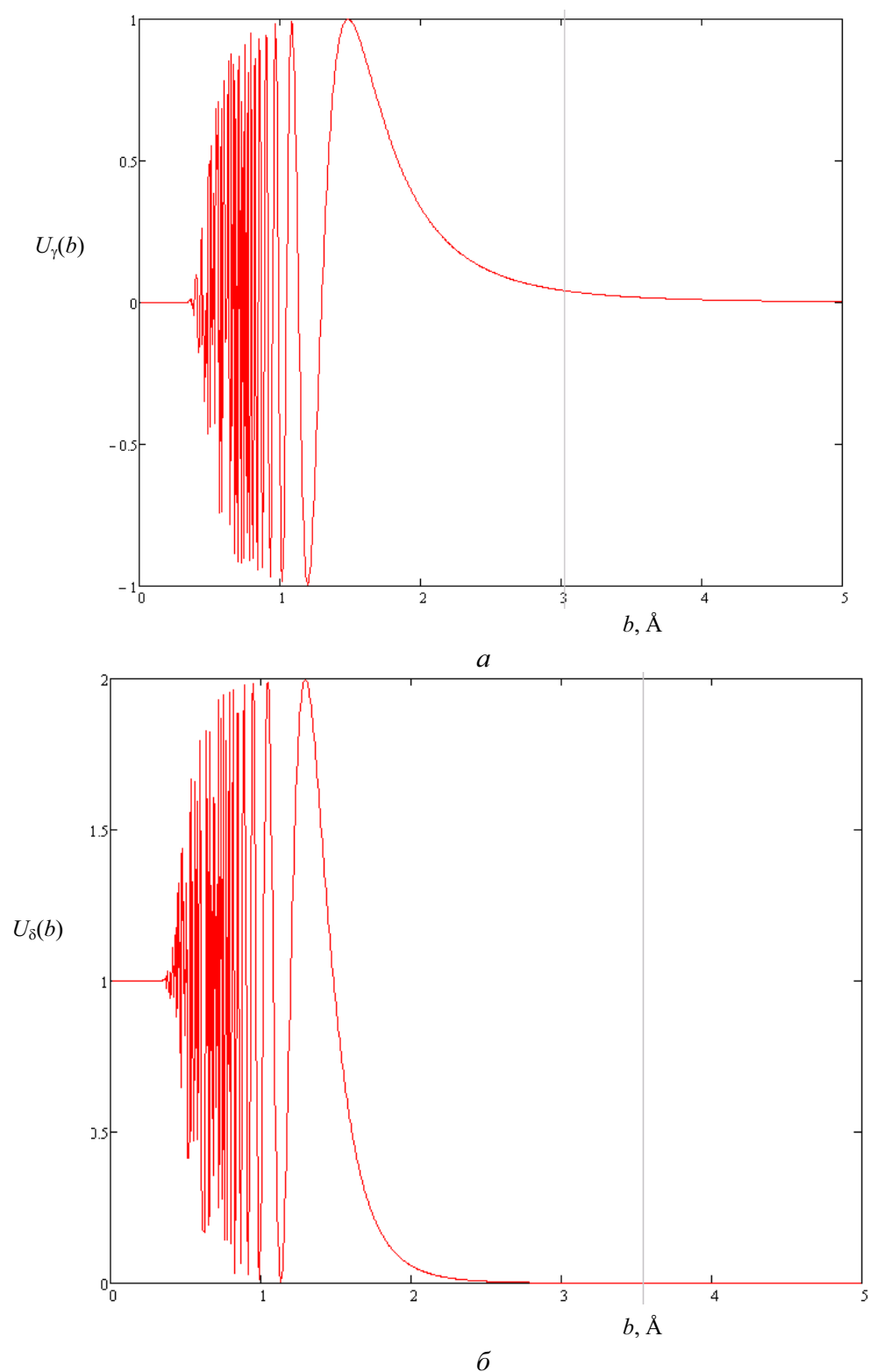
Таким образом, применение теоретической модели, учитывающей особенности высоковозбужденных состояний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , позволяет улучшить согласие с экспериментальными данными для сдвига центров линий  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ .

Результаты вычислений полуширины (рис. 3) и сдвига центров (рис. 4) линий двухатомных молекул показаны в виде колебательных зависимостей релаксационных параметров молекулы CO для холодных и горячих переходов с  $\Delta\nu=1$ . Необходимо отметить, что сравнение с экспериментальными данными [21, 22] для полосы 03 CO–CO демонстрирует согласие в среднем 10 % для линий с разными вращательными квантовыми числами  $J$ . Среднеквадратичное отклонение находится в пределах точности измерений, что вполне удовлетворительно.

Необходимо отметить, что колебательные зависимости полуширины и сдвига центров линий имеют немонокотный характер. Это обусловлено немонокотной зависимостью различных факторов внутримолекулярной динамики (средних значений дипольного, квадрупольного моментов, поляризуемости) от колебательного квантового числа  $\nu$ , как отмечалось ранее в [13, 14].

## Заключение

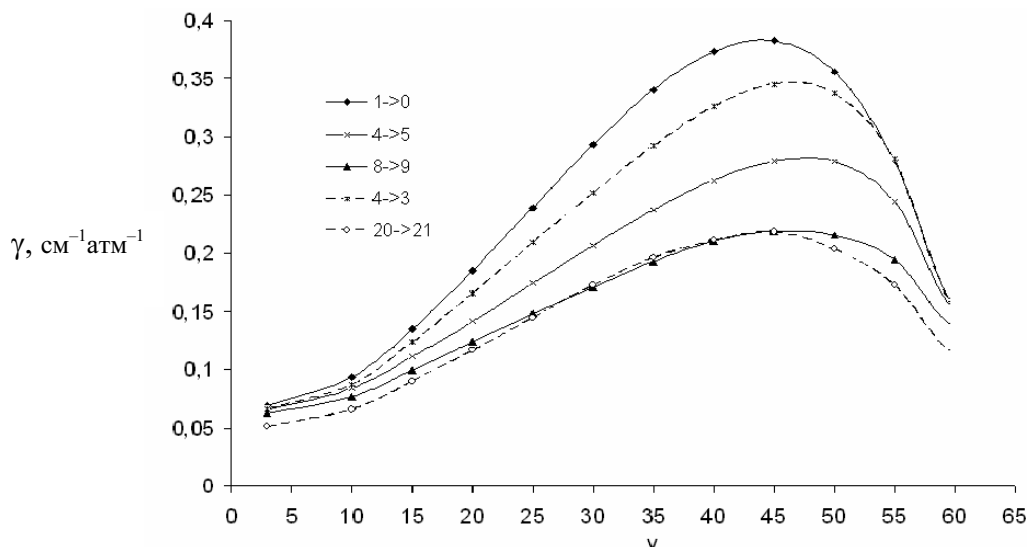
Показана возможность применения программного комплекса RELAX для вычислений релаксационных параметров спектральных линий двух- и трехатомных молекул при сильном колебатель-



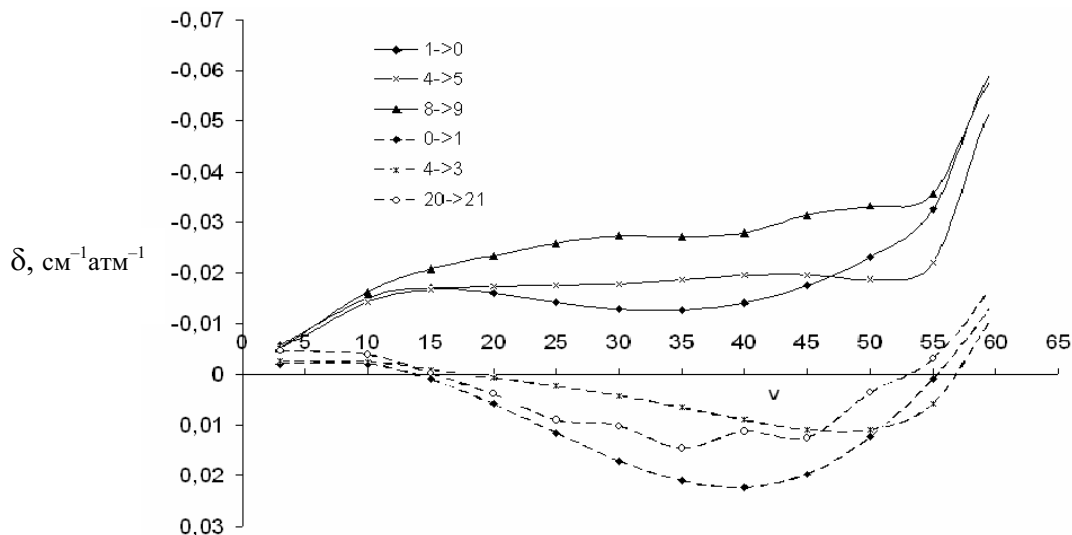
**Рис. 2.** Распараллеливание вычислений при расчете интегралов в (1), (2): вычисление быстроосциллирующей подынтегральной функции: а)  $U_\gamma(b)$  для полуширины линии (1); б)  $U_\delta(b)$  для сдвига центра линии (2)

ном возбуждении. Проведенные вычисления полуширин и сдвигов центров спектральных линий молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{HF}$  учитывают все основные факторы внутримолекулярной динамики высоково-

збужденных КВ состояний: нарушение приближения Борна—Оппенгеймера; сильный ангармонизм колебаний; уменьшение частот вращательных переходов; значительное изменение дипольного, ква-



**Рис. 3.** Зависимость полуширин линий CO-CO от колебательного квантового числа  $v$  верхнего состояния для холодных (сплошная кривая) и горячих (пунктирная кривая) полос



**Рис. 4.** Зависимость сдвига центров линий CO-CO от колебательного квантового числа  $v$  верхнего состояния для холодных (сплошная кривая) и горячих (пунктирная кривая) полос

друпольного моментов и поляризуемости; изменение параметров межмолекулярного потенциала. Вычисления проведены для случая «сильных столкновений», для которых другие факторы столкновений (искривление траектории, близкое действующие силы) несущественны. Результаты расчетов полуширины и сдвига центров линий молекулы CO демонстрируют немонотонную зависимость от колебательного квантового числа, а также возрастание адиабатического вклада в полуширину и сдвиг центров линий при сильном колебатель-

ном возбуждении оптически активной молекулы. Использование в качестве исходных данных *ab initio* или полуэмпирически рассчитанных функций мультипольных моментов, поляризуемости, удовлетворяющих асимптотическим требованиям при малых и больших межъядерных расстояниях, обеспечивает достоверность результатов расчета. Достоверность теоретических моделей доказана ранее [13, 14, 19] хорошим согласием с имеющимися измерениями полуширины и сдвига центров линий двух- и трехатомных молекул.



# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. — М.: Мир, 1981. — 499 с.
2. Bernath P.F. The spectroscopy of water vapour: experiment, theory and applications // Chem. Phys. — 2002. — V. 4. — № 4. — P. 1501–1509.
3. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., et al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2009. — V. 110. — № 3. — P. 533–572.
4. Быков А.Д., Науменко О.В., Родимова О.Б., Сеница Л.Н., Творогов С.Д., Тонков М.В., Фазлиев А.З., Филиппов Н.Н. Информационные аспекты молекулярной спектроскопии. — Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2008. — 359 с.
5. Воронин Б.А., Чеснокова Т.Ю., Серебренников А.Б. Оценка роли слабых линий поглощения водяного пара в переносе солнечного излучения // Оптика атмосферы и океана. — 2001. — Т. 14. — № 9. — С. 788–791.
6. Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R.N. A high accuracy computed water line list // Mon. Not. R. Astron. Soc. — 2006. — V. 368. — P. 1087–1095.
7. Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G. Direct potential fit analysis of the  $X^1\Sigma^+$  ground state of CO // J. Chem. Phys. — 2004. — V. 121. — № 7. — P. 2992–3008.
8. Гордиев Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. — М.: Наука, 1980. — 542 с.
9. Lee W., Adamovich I.V., Walter R.L. Optical pumping studies of vibrational energy transfer in high-pressure diatomic gases // J. Chem. Phys. — 2001. — V. 114. — № 3. — P. 1178–1186.
10. Zou Q., Varanasi P. New laboratory data on the spectral line parameters in the 10 and 20 bands of  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  relevant to atmospheric remote sensing // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2002. — V. 75. — P. 63–92.
11. Pine A.S., Looney J.P.  $\text{N}_2$  and air broadening in the fundamental bands of HF and HCl // J. Mol. Spectrosc. — 1987. — V. 122. — № 1. — P. 41–55.
12. Гроссман В.Э., Броуэлл Э.В., Быков А.Д., Капитанов В.А., Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Сеница Л.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. Экспериментальное и теоретическое исследование сдвигов линий  $\text{H}_2\text{O}$  давлением  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и воздуха // Оптика атмосферы. — 1990. — Т. 3. — № 7. — С. 675–690.
13. Быков А.Д., Емельянов Д.С., Стройнова В.Н. Модель релаксационных параметров спектральных линий двухатомных молекул при сильном колебательном возбуждении // Известия Томского политехнического университета. — 2008. — Т. 313. — № 2. — С. 79–85.
14. Быков А.Д., Емельянов Д.С., Стройнова В.Н. Колебательная зависимость полуширины и сдвига центров линий молекулы HF // Известия Томского политехнического университета. — 2009. — Т. 315. — № 2. — С. 34–40.
15. Емельянов Д.С. Комплекс программ для вычисления релаксационных параметров спектральных линий молекул // Тезисы докладов XXIV Съезда по спектроскопии. — М., 2010. — Т. 1. — С. 171–172.
16. Ma Q., Tipping R.H., Boulet C. Modification of the Robert–Bonamy formalism in calculating Lorentzian halfwidths and shifts // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2007. — V. 103. — № 3. — P. 588–596.
17. Buldakov M.A., Cherepanov V.N., Nagornova N.S. Polarizability functions of heteronuclear diatomic molecules: Semiempirical approach // Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering. — 2006. — V. 6. — P. 153–163.
18. Coxon J.A., Hajigeorgiou Ph.G. The  $B^1\Sigma^+$  and  $X^1\Sigma^+$  electronic states of hydrogen fluoride: a direct potential fit analysis // J. Phys. Chem. A. — 2006. — V. 110. — № 5. — P. 6261–6270.
19. Стройнова В.Н., Емельянов Д.С. Применение преобразования Паде–Бореля для расчетов релаксационных параметров линий молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  // Известия Томского политехнического университета. — 2008. — Т. 312. — № 2. — С. 48–53.
20. Grossmann B.E., Browell E.V. Water vapour line broadening and shifting by air, nitrogen, oxygen, and argon in the 720 nm wavelength region // J. Mol. Spectrosc. — 1989. — V. 138. — № 6. — P. 562–595.
21. Henningsen J., Simonsen H., Mogelberg T., Trudso E. The 0–3 overtone band of CO: Precise linewidths and broadening parameters // J. Mol. Spectrosc. — 1999. — V. 193. — № 4. — P. 354–362.
22. Chackerian C., Freedman R.S., Giver L.P., Brown L.R. Absolute rovibrational intensities and self-broadening and self-shift coefficients for the  $X\Sigma^+ V=3 \leftarrow V=0$  band of CO // J. Mol. Spectrosc. — 2001. — V. 210. — № 2. — P. 119–126.

Поступила 13.01.2011 г.