

01

# Спектр Q-ветви изотропного рамановского рассеяния в чистом азоте: моделирование в рамках классической ударной теории при различных температурах и давлениях

© С.В. Иванов

НИЦ „Курчатовский институт“, ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“,  
Москва, Россия

e-mail: serg.ivanov.home@mail.ru

Поступила в редакцию 08.07.2024 г.

В окончательной редакции 23.01.2025 г.

Принта к публикации 22.02.2025 г.

Методом классических траекторий получена полная релаксационная матрица  $N_2$  при восьми температурах в диапазоне от 77 до 2400 К. В расчетах использовалась поверхность потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия  $N_2-N_2$  высокой точности. Полученные результаты применены для расчета спектров Q-ветви изотропного рамановского рассеяния  $N_2$  при давлениях 1, 5 и 10 atm с использованием эффективного алгоритма Гордона и МакГинниса. Количественно прослежена трансформация спектра Q-ветви при изменении температуры и давления, а также отличие спектра, рассчитанного с учетом интерференции, от суммы изолированных лоренцевых линий, когда эффект интерференции не учитывается. Проведено сравнение рассчитанных спектров с результатами аппроксимационной модели EGL, воспроизводящей экспериментальные данные.

**Ключевые слова:** столкновительная интерференция линий, классическая ударная теория, метод классических траекторий, изотропное рамановское рассеяние, молекулярный азот, различные температуры и давления.

DOI: 10.61011/OS.2025.02.59962.6870-24

## 1. Введение

Столкновительная интерференция линий (иначе — спектральный обмен, или столкновительная связь линий) проявляется при их перекрытии, что может иметь место при повышенных давлениях или высокой плотности колебательно-вращательных линий. Спектр поглощения или рассеяния в этом случае не является простой суммой вкладов контуров отдельных линий и зависит не только от диагональных, но и от недиагональных элементов так называемой релаксационной матрицы. Экспериментальные и теоретические исследования интерференции линий в спектрах различных молекул важны для многочисленных практических применений и имеют давнюю историю (см. [1] и приведенные там ссылки). При этом использовались различные упрощающие приближения, например, модель Розенкранца (слабое перекрытие линий) [2], эмпирические аппроксимационные (фиттинговые) модели (fitting laws) для реальной части релаксационной матрицы (PGL, EGL, MEGL, EPGL [1,3]) и другие простые модели [4–8].

В принципе, параметры удобных фиттинговых законов могут быть получены из достаточно большого объема экспериментальных данных по столкновительным ширинам линий (диагональные элементы релаксационной матрицы) при различных температурах при условии их надежности (малой погрешности измерений). Строго го-

воря, в этом случае уширение должно быть обусловлено исключительно неупругими столкновениями [1].

Использование фиттинговых и других моделей для скоростей поуровневой релаксации является вынужденной необходимостью, обусловленной во многих случаях сложностью извлечения информации из экспериментальных данных в требуемых условиях [9,10]. Как следствие, эти модели имеют ограниченную область применимости по давлению, температуре и диапазону вращательных квантовых чисел. Также очевидным недостатком фиттинговых законов является их эмпирический характер.

Физически обоснованный и самосогласованный подход без упрощающих предположений к проблеме столкновительного уширения линий был предложен еще в 1966–1971 гг. Гордоном и МакГиннисом в рамках классической ударной теории [11–14] и первые немногочисленные результаты, носящие скорее оценочный характер, были получены для систем CO–He, HCl–He, OCS–He с простыми эмпирическими межмолекулярными потенциалами. После этого на долгие годы классическая ударная теория была забыта, главным образом, благодаря бурному развитию квантовых и полуклассических методов.

Молекула азота  $N_2$  является основной компонентой атмосферного воздуха и, обладая простой структурой колебательно-вращательных уровней, представляет интерес для различных спектроскопических применений. Например, спектр Q-ветви изотропного рамановского

рассеяния  $N_2$  широко используется в методе КАРС-диагностики процессов в разнообразных системах горения (двигатели внутреннего сгорания, турбореактивные двигатели и др.). Спектр Q-ветви довольно плотный, эффекты интерференции линий заметны уже при давлениях выше 1 atm [9], и поэтому для его моделирования требуется знание всех элементов релаксационной матрицы. К счастью, именно в этом случае уширение определяется только вращательно неупругими столкновениями, что оправдывает применение фиттинговых законов с параметрами, извлеченными из измерений полуширин линий.

Диагональные элементы релаксационной матрицы  $N_2$  (полуширины линий) подробно исследовались в [15] в широком диапазоне температур 77–2400 К. С экспериментом сравнивались результаты трех методов ударной теории уширения: квантового СС/СS, полуклассического Робера–Бонами (RB) и классического. Использовались две точные современные поверхности потенциальной энергии (ППЭ) межмолекулярного взаимодействия. Квантовый метод сильной связи (close coupling — СС) обеспечивает эталонные результаты для других методов. Однако переход к высоким температурам требует слишком много расчетного времени даже для такой простой системы как  $N_2-N_2$ . Поэтому в [15] использовалось также квантовое приближение связанных состояний (coupled states — СS), являющееся в целом точным при высокой температуре. К сожалению, даже в рамках СS не удалось провести расчеты выше 1000 КК и для значений  $J > 14$ . Результаты полуклассического метода RB оказались слишком велики даже для самых высоких температур, для которых этот метод, как принято считать, более оправдан с точки зрения описания поступательного движения. К сожалению, именно в области высоких температур требуются альтернативы квантовым методам. В этой связи отметим также ограниченность имеющихся результатов измерений при  $T > 1500$  К и их очень большую погрешность [16,17]. Такой альтернативой является классический метод, поскольку его результаты оказались близки к значениям СС/СS, в то время как полуклассические данные в целом завышены как минимум на 30 %.

В [18] элементы полной релаксационной матрицы для Q-линий изотропного рамановского рассеяния в  $N_2$  были рассчитаны квантовым комбинированным методом СС/СS при комнатной температуре. В последующей работе [19] для воспроизведения этих эталонных результатов была применена уточненная версия полуклассического формализма Робера–Бонами [20]. Однако для достижения согласия с квантовыми данными СС/СS потребовалась процедура перенормировки полуклассических результатов (т. е. фактически их подгонки под результаты СС/СS).

В работе [21] для расчета всех элементов релаксационной матрицы для Q-линий изотропного рамановского рассеяния в чистом азоте при комнатной температуре была применена классическая ударная теория Гордона.

Расчет проводился методом классических траекторий для бинарных столкновений жестких молекул  $N_2$  с использованием наиболее точной современной межмолекулярной ППЭ [22,23]. Поскольку согласие между классическими и полностью квантовыми СС/СS результатами для диагональных и недиагональных элементов оказалось превосходным, путь стал открытым для аналогичных исследований (уже с вычислением спектра) при низких и высоких температурах и (в будущем) для более сложных молекулярных систем.

В настоящей работе полная релаксационная матрица системы  $N_2-N_2$  рассчитана при температурах 77, 113, 194, 298, 500, 1000, 1700 и 2400 К. Вычисления проводились с использованием точного трехмерного классического (С3D) траекторного метода для бинарных столкновений жестких молекул  $N_2$  с использованием современной ППЭ, идентичной использованной в [21]. Полученные результаты применены для расчета спектров Q-ветви изотропного рамановского рассеяния  $N_2$  при давлениях 1, 5 и 10 atm с использованием эффективного алгоритма Гордона и МакГинниса [13,14].

Статья организована следующим образом. В разд. 2 приведены базовые формулы классической ударной теории перекрывающихся спектральных линий. В разд. 3 описана ППЭ межмолекулярного взаимодействия  $N_2-N_2$ . Детали траекторных расчетов даны в разд. 4. В разд. 5 описан расчет релаксационной матрицы и спектра, включая алгоритм Гордона и МакГинниса. Результатам и их обсуждению посвящен разд. 6. В разд. 7 сформулированы выводы.

## 2. Базовые формулы классической ударной теории перекрывающихся линий

В рамках классической ударной теории перекрывающихся линий спектральная плотность для колебательно-вращательной полосы имеет следующий вид [12–14]:

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left[ \frac{d\hat{\mathbf{p}}d}{\omega \hat{\mathbf{I}} - (\hat{\omega}_0 + i\hat{\mathbf{W}})} \right],$$

$$p_i = \frac{g_{ns}(J_i)(2J_i + 1)}{Z} \exp\left(-\frac{E_i''}{k_B T}\right),$$

$$Z = \sum_{J_i=1}^{J_{\max}} g_{ns}(J_i)(2J_i + 1) \exp[-E_i''/k_B T]. \quad (1)$$

В этих формулах  $\mathbf{d}$  — вектор амплитуд переходов (дипольный момент, поляризуемость),  $\hat{\mathbf{p}}$  — диагональная матрица больцмановских факторов для начального состояния каждой линии: относительная заселенность нижнего уровня линии  $i$  при температуре  $T$ ,  $\hat{\omega}_0$  — диагональная матрица частот центров переходов при низком давлении,  $\omega$  — текущая циклическая частота,  $\hat{\mathbf{I}}$  — единичная диагональная матрица,  $Z$  — статистическая сумма,  $g_{ns}(J_i)$  — статистический вес, обусловленный

ядерным спином,  $J_i$  — вращательное квантовое число нижнего состояния линии  $i$ ,  $E_i''$  — энергия нижнего уровня линии  $i$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Размерности матриц определяются числом учитываемых линий в спектре.

Центральным объектом в формуле (1) является релаксационная матрица  $\hat{\mathbf{W}} = n\bar{v}\hat{\sigma}$  или матрица скоростей столкновительных переходов между состояниями, которую удобно выразить через матрицу сечений:

$$\hat{\sigma} = \bar{v}^{-1} \langle v(1 - \hat{\mathbf{S}}) \rangle_{b,v,O}, \quad (2)$$

где  $\hat{\mathbf{S}}$  — матрица рассеяния,  $\bar{v} = \sqrt{8k_B T / \pi \mu}$  — средняя относительная скорость пары,  $n$  — числовая плотность уширяющих частиц,  $\mu$  — приведенная масса сталкивающейся пары. Как обычно, усреднение производится по начальным условиям столкновений (прицельный параметр  $b$ , относительная скорость  $v$ , ориентации  $O$  осей обеих молекул и их угловых моментов). При усреднении предполагается, что последовательные столкновения некоррелированы. Классические формулы для элементов  $\hat{\mathbf{S}}$ -матрицы даны, например, в [12] для разных ветвей колебательно-вращательных полос линейных молекул различных типов молекулярных спектров.

При низких давлениях или малой плотности спектральных линий лишь диагональные элементы (в общем случае комплексной) матрицы  $\hat{\mathbf{W}}$  достаточно велики, чтобы давать вклад в спектр, который тогда есть простая сумма отдельных лоренцевых линий. Полуширины и сдвиги этих линий, как обычно, пропорциональны давлению. В этом случае полуширины представляют собой действительные части диагональных элементов:  $\gamma_j = \text{Re}(W_{ij})$ , а сдвиги — мнимые части:  $\delta_j = -\text{Im}(W_{ij})$ . При повышении давления недиагональные элементы создают „интерференцию“ между линиями (столкновительную связь) и вызывают эффекты сужения (не путать с сужением Дике).

То, что столкновения можно интерпретировать как „перенос“ интенсивности между различными линиями спектра (столкновительную связь), является центральным пунктом классической ударной теории уширения перекрывающихся линий [12]. При этом связь между отдельными вращательными компонентами внутри одной и той же ветви колебательно-вращательной полосы происходит из-за изменения модуля углового момента, в то время как эффекты его деориентации связывают различные ветви. Интерпретация плотных молекулярных спектров с перекрывающимися компонентами является весьма сложной задачей, поскольку она требует знания всех элементов релаксационной матрицы  $\hat{\mathbf{W}}$ .

Простейший случай для элементов матрицы сечений  $\hat{\sigma}$  реализуется для Q-линий изотропного рамановского рассеяния (если пренебречь колебательным фазовым сдвигом). В этом случае матрица сечений (2) является вещественной [12] с элементами

$$\sigma_{fi} = \bar{v}^{-1} \langle v(\delta_{fi} - P_{fi}) \rangle_{b,v,O}, \quad (3)$$

где  $\delta_{fi}$  — символ Кронекера;  $P_{fi}$  — вероятность того, что в данном столкновении происходит „перенос“ частоты вращения молекулы с линии „ $i$ “ (до столкновения) в линию „ $f$ “ (после столкновения). Эта вероятность „переноса“ частоты  $P_{fi}$  может быть определена из классической динамики с использованием принципа соответствия с квантовой механикой. В его простейшем варианте классический угловой момент округляется до ближайшего целого, кратного постоянной Планка. Если это сделать для начального (до столкновения) и конечного (после столкновения) значений углового момента, то  $P_{fi} = 1$  для пары линий с номерами  $i$  и  $f$  с соответствующими им значениями  $J_i$  и  $J_f$  начального и конечного  $J$  в нижних состояниях этих линий (произошел переход с линии  $i$  на линию  $f$ ). Все остальные вероятности  $P_{fi}$  в уравнении (3) для  $\sigma_{fi}$  в этом случае полагаются равными нулю.

### 3. Межмолекулярный потенциал взаимодействия $\mathbf{N}_2 - \mathbf{N}_2$

Межмолекулярный потенциал взаимодействия системы двух жестких линейных ротаторов  $V(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(R, \gamma_1, \gamma_2, \phi)$  определяется координатами Якоби — межмолекулярным расстоянием  $R$  и тремя ориентационными углами —  $\gamma_1, \gamma_2$  (углы между векторами  $\mathbf{R}, \mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{R}, \mathbf{r}_2$  соответственно;  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  — оси молекул) и углом  $\phi$  между плоскостями, где лежат векторы  $\mathbf{R}, \mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{R}, \mathbf{r}_2$  (угол „закрутки“). На практике, как правило, *ab initio* потенциал раскладывается в ряд по сферическим гармоникам с достаточно большим числом членов, чтобы достичь высокой точности аппроксимации и гладкости по угловым координатам:

$$V(R, \gamma_1, \gamma_2, \phi) = \sum_{L_1, L_2, L} V_{L_1, L_2, L}(R) A_{L_1, L_2, L}(\gamma_1, \gamma_2, \phi).$$

Если сталкивающиеся молекулы гомоядерные, то в сумме (4) значения  $L_1, L_2, L$  — четные. Также  $|L_1 - L_2| \leq L \leq |L_1 + L_2|$ . Угловые функции  $A_{L_1, L_2, L}(\gamma_1, \gamma_2, \phi)$  определяются нормированным произведением сферических гармоник для взаимодействующих молекул 1 и 2 в виде

$$A_{L_1, L_2, L}(\gamma_1, \gamma_2, \phi) = \left( \frac{2L+1}{4\pi} \right)^{1/2} \sum_m \langle L_1 m L_2 - m | L 0 \rangle Y_{L_1}^m(\gamma_1, 0) Y_{L_2}^{-m}(\gamma_2, \phi), \quad (5)$$

где  $Y_{L_1}^m$  и  $Y_{L_2}^m$  — обычные сферические гармоники,  $\langle L_1 m L_2 - m | L 0 \rangle$  — коэффициенты Клебша–Гордана, причем  $|m| \leq \min(L_1, L_2)$ . Разложение (4) делает угловые зависимости гладкими, значительно повышая точность и скорость вычислений благодаря возможности получения аналитических производных. Радиальные коэффициенты разложения  $V_{L_1, L_2, L}(R)$  рассчитываются интегрированием по углам  $\gamma_1, \gamma_2, \phi$ , *ab initio* потенциала, дискретно заданного на четырехмерной сетке.

В настоящих расчетах, как и в [15,21], использовалась *ab initio* ППЭ типа SAPT [22,23]. В разложении (4) учитывалось 30 угловых функций. Радиальные коэффициенты  $V_{L_1, L_2, L}(R)$  были получены с помощью квадратур Гаусса–Лежандра по углам  $\gamma_1, \gamma_2$  и квадратуры Чебышева по углу  $\phi$ .

#### 4. Детали траекторных расчетов

Динамические расчеты столкновений  $^{14}\text{N}_2\text{--}^{14}\text{N}_2$  были выполнены с использованием точных классических трехмерных (C3D) уравнений движения. Столкновение двух жестких линейных молекул (ротаторов) описывается 17 дифференциальными уравнениями Гамильтона [24] первого порядка в молекулярно-фиксированных координатах. Явный вид этих уравнений приведен в [17]. Уравнения интегрировались численно с помощью стандартной процедуры библиотеки IMSL (неявный BDF метод Гира [25]). Все вычисления выполнялись с двойной точностью, типичным параметром устойчивости  $\text{TOL} = 10^{-9}$  и переменным шагом интегрирования внутри фиксированных интервалов 5 ps сетки по времени. Длина связи  $^{14}\text{N}\text{--}^{14}\text{N}$  полагалась равной  $r = 1.1 \text{ \AA}$  [26], вращательная постоянная  $B = 1.9896 \text{ cm}^{-1}$  [27]. Начальное межмолекулярное расстояние выбрано достаточно большим ( $R_{\text{max}} = 15 \text{ \AA}$ ), чтобы исключить стартовое взаимодействие.

Метод Монте-Карло использовался для выбора начальных ориентаций векторов осей молекул  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  и угловых скоростей вращения  $\omega_1, \omega_2$ , равномерно распределенных в 3D-пространстве при условии ортогональности  $\mathbf{r}_1 \perp \omega_1, \mathbf{r}_2 \perp \omega_2$ . Во всех расчетах применялось усреднение Максвелла по начальной относительной скорости в интервале  $v = (0.01 - 3)v_p$ , где  $v_p = (2k_B T / \mu)^{1/2}$  — наиболее вероятная относительная скорость сталкивающейся пары ( $T$  — температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\mu$  — приведенная масса сталкивающейся пары,  $\mu = 7 \text{ a.m.u.}$  для  $^{14}\text{N}_2\text{--}^{14}\text{N}_2$ ). Максимальный прицельный параметр  $b_{\text{max}} = 12 \text{ \AA}$ . Статистические погрешности (среднеквадратичные ошибки усреднения по методу Монте-Карло) для диагональных элементов релаксационной матрицы (полуширин линий) поддерживались на уровне менее 1%. Это требовало в зависимости от температуры обработки от 60000 до 150000 столкновений.

Начальная угловая частота вращения молекулы  $\omega_1$  определялась через начальное вращательное квантовое число  $J$  (коррекция или „предписание“ Лангера [28,29]) с использованием среднего значения  $J$  для рассматриваемого оптического перехода [11,12]:  $I\omega = \hbar(J_{\text{average}} + \frac{1}{2})$ , где  $I$  — момент инерции ротатора,  $\hbar$  — постоянная Планка. Для Q-ветви ( $\Delta J = 0$ )  $J_{\text{average}} = J$ . Для розыгрыша прицельного параметра  $b$  применялся эффективный алгоритм [29]. Сходимость метода Монте-Карло в этом случае оказывается примерно в два раза быстрее, чем при традиционном равномерном розыгрыше по  $b^2$ .

Начальные  $J_2$  — состояния ( $J_2$  — вращательное квантовое число буферной молекулы  $\text{N}_2$ ) выбирались дискретным образом методом Монте-Карло в соответствии с распределением Больцмана с учетом вырождения по ядерному спину  $g_{ns} = [(-1)^{J_2} + 3]/2$ . В результате для орто-уровней  $\text{N}_2$  (четные  $J_2$ ) имеем  $g_{ns} = 2$ , а для пара-уровней (нечетные  $J_2$ )  $g_{ns} = 1$ .

#### 5. Расчет релаксационной матрицы и спектра

Матрица  $\hat{W}$ , вычисленная путем статистического усреднения по параметрам столкновений методом Монте-Карло, не обязана строго подчиняться детальному балансу, который является фундаментальным принципом статистической физики равновесных газов. При выполнении детального баланса количество молекул в столкновительном процессе „линия  $i$ “  $\rightarrow$  „линия  $f$ “ в единицу времени должно быть равно количеству молекул в обратном процессе:

$$W_{fi} p_i = W_{if} p_f, \quad \sigma_{fi} p_i = \sigma_{if} p_f. \quad (6)$$

Здесь  $p_i, p_f$  — больцмановские факторы заселенности. Неточное выполнение соотношения (6) связано, главным образом, с ограниченным числом столкновений, в особенности, для матричных элементов вдали от главной диагонали (большие значения разности  $|J - J'|$ , где  $J$  и  $J'$  — вращательные квантовые числа „активной“ молекулы  $\text{N}_2$  до и после столкновения). Специальные расчеты с использованием различного числа столкновений подтвердили это предположение.

Однако принцип детального баланса может быть точно восстановлен *a posteriori* для улучшения сечений в тех областях, где траекторий меньше. Для этой цели использовалась простая численная процедура симметризации матрицы сечений  $\hat{\sigma}$  [14], позволяющая переопределить матричные элементы для обеспечения детального баланса:

$$\sigma_{fi}^{DB} = (N_i + N_f)^{-1} [N_i \sigma_{fi} + N_f (p_f / p_i) \sigma_{if}]. \quad (7)$$

Здесь  $N_i$  и  $N_f$  — количества траекторий, по которым вычисляются  $\sigma_{fi}$  и  $\sigma_{if}$  соответственно. Отметим, что (7) „подправляет“ только недиагональные элементы, оставляя диагональные неизменными.

Релаксационные матрицы для  $\text{N}_2$  рассчитывались отдельно для четных  $J, J'$  (орто- $\text{N}_2$ ) до  $J_{\text{max}} = J'_{\text{max}} = 28$  и для нечетных  $J, J'$  (пара- $\text{N}_2$ ) до  $J_{\text{max}} = J'_{\text{max}} = 29$  как с использованием процедуры (7), так и без нее. Впрочем, спектры, полученные с учетом и без учета (7), оказались практически совпадающими. Такой же результат был получен в [14] для  $\text{CO}\text{--}\text{He}$ .

Положения центров рамановских Q-линий ( $\Delta J = 0, v = 0 \rightarrow v = 1$ ) молекулы  $^{14}\text{N}_2$  в основном электронном состоянии  $X^1\Sigma^+$  рассчитывались по формуле

$$v_Q(J) \approx v_0 - \Delta B J(J+1) + (D_0 - D_1) J^2 (J+1)^2, \quad (8)$$

где

$$\nu_0 = 2329.9168 \text{ cm}^{-1}, \quad B_0 = 1.989574 \text{ cm}^{-1},$$

$$\Delta B = B_0 - B_1 = 0.017384 \text{ cm}^{-1},$$

$$D_0 \sim D_1 = 5.76 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} [27].$$

Эффекты центробежного растяжения в (8) не учитывались.

Относительные интенсивности рамановских колебательно-вращательных переходов  $u \leftarrow l$  рассчитывались в соответствии с формулой [30]

$$I_{u \leftarrow l} \sim g_{ns} \frac{2J+1}{2} \exp(-E_l/k_B T) I_0, \quad (9)$$

где  $I_0$  — интенсивность возбуждающего излучения,  $g_{ns} = [(-1)^J + 3]/2$  — спиновый статистический вес нижнего уровня перехода  $u \leftarrow l$ ,  $E_l \approx B_0 J(J+1) - D_0 J^2(J+1)^2$  — энергия нижнего уровня перехода  $u \leftarrow l$ .

Если спектр состоит из многих линий, то прямое вычисление спектральной плотности  $F(\omega)$  по формуле (1) является весьма трудоемкой процедурой, поскольку для каждой частоты  $\omega$  в спектре требуется инверсия полной (в общем случае комплексной) матрицы. К тому же результаты при большом числе линий получаются неточными и численно нестабильными. В [13,14] предложен метод расчета  $F(\omega)$ , который значительно быстрее прямой процедуры инверсии матрицы в (1) и к тому же являющийся численно устойчивым даже для большого числа линий в спектре. Метод основан на однократной диагонализации матрицы  $\hat{\omega}_0 + i\hat{\mathbf{W}}$ , которая не зависит от текущей частоты  $\omega$ :  $\hat{\mathbf{X}}^{-1}(\hat{\omega}_0 + i\hat{\mathbf{W}})\hat{\mathbf{X}} = \hat{\lambda}\hat{\lambda}$ ,  $\hat{\mathbf{X}}$  — матрицы собственных значений и собственных векторов. Далее, после подстановки в (1) спектр получается для всех требуемых частот  $\omega$ :

$$F(\omega) = \text{Im} \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\xi_i}{\omega - \lambda_i} \right\},$$

$$\xi_i = (\mathbf{d}\hat{\mathbf{X}})_i (\hat{\mathbf{X}}^{-1} \hat{\mathbf{p}}\mathbf{d})_i \equiv \left( \sum_{j=1}^N d_j X_{ji} \right) \left( \sum_{k=1}^N X_{ik}^{-1} p_{kk} d_k \right), \quad (10)$$

где  $N$  — общее количество учитываемых спектральных линий,  $\xi_i$  и  $\lambda_i$  — комплексные веса и собственные значения. Комплексные матрицы  $\hat{\lambda}$ ,  $\hat{\mathbf{X}}$  получаются из процедуры диагонализации. В настоящих расчетах использовались стандартные процедуры библиотеки IMSL для комплексной матрицы общего вида (диагонализация — DEECCG (QR алгоритм), инверсия — DLINCG).

## 6. Результаты и обсуждение

Релаксационная матрица для Q-ветви изотропного рамановского рассеяния  $\text{N}_2$  рассчитывалась описанным

выше классическим методом при нескольких температурах в интервале от 77 до 2400 К. Эти данные затем использовались в расчетах спектров при различных давлениях от 1 до 10 atm по формулам (10). Результаты для самой низкой температуры 77 К не имеют смысла при давлениях выше 1 atm из-за риска перехода азота в жидкое состояние (давление насыщенных паров  $\text{N}_2$  при 78 К составляет 1.093 atm [31]). Параллельно тестировалось приближение суммы изолированных лоренцевых линий, которое не учитывает интерференцию линий и является простым частным случаем, когда недиагональные элементы матрицы  $\hat{\mathbf{W}}$  равны нулю.

Расчитанные элементы релаксационной матрицы для разных температур проверялись на выполнение правила сумм  $\sum_{J' \neq J}^{J'_{\max}} W_{J'J} = -W_{JJ}$  или  $\sum_{J'=0}^{J'_{\max}} W_{J'J} = 0$  [10,18,21]. От-

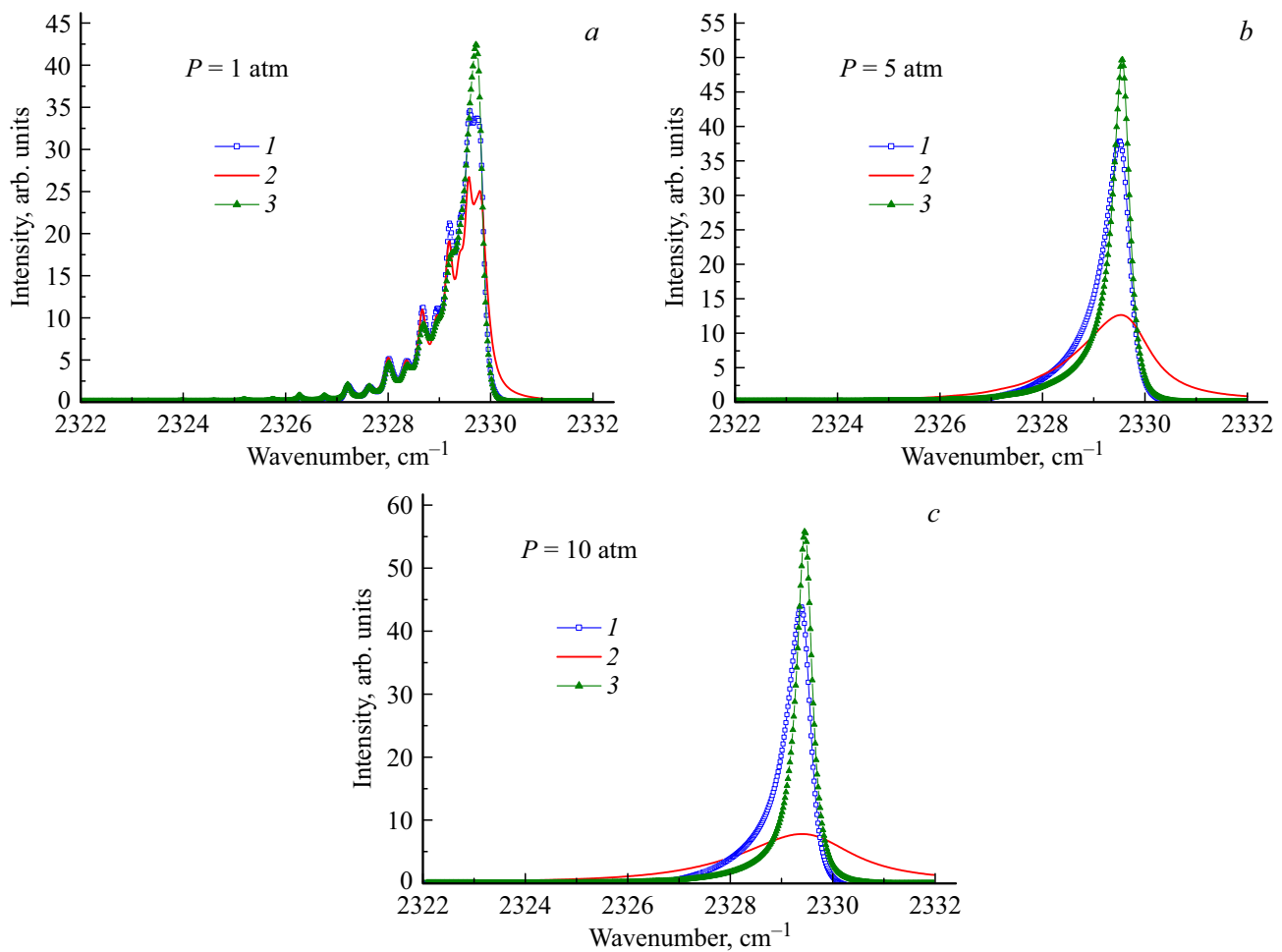
носительные ошибки  $\left| \sum_{J'=0}^{28} W_{J'J} \right| / W_{JJ}$  для  $J \leq 14$  следующие: 77 К — (0.3–2%), 113 К — (0.13–1.7%), 194 К — (0.1–2%), 298 К — (0.01–0.02%), 500 К — (0.2–2.8%), 1000 К — (0.05–3%), 1700 К — (0.8–16%), 2400 К — (0.65–34%). Большие значения неточности выполнения правила сумм при 1700 К и 2400 К для отдельных  $J$  (при 1700 К 9–16% для  $J = 8–14$ , при 2400 К 9–34% для  $J = 4–14$ ) связаны с недостаточной статистикой метода Монте-Карло при расчете весьма малых значений элементов релаксационной матрицы при таких высоких температурах.

Также для сравнения были выполнены расчеты в рамках фиттинговой модели EGL, в которой недиагональные элементы релаксационной матрицы имеют следующий вид [10]:

$$W_{J'J} = \alpha \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-N} \left( \frac{1 + 1.5E_J/k_B T \delta}{1 + 1.5E_{J'}/k_B T} \right)^2 \times \exp(-\beta|E_{J'} - E_J|/k_B T),$$

при следующих значениях параметров:  $N = 1.365$ ,  $T_0 = 295 \text{ K}$ ,  $\alpha = 52.89 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ,  $\beta = 1.890$ ,  $\delta = 1.174$  (эти значения использовались в работе [10] при моделировании спектров и сравнении с экспериментом). По утверждению авторов [10] модель EGL удовлетворительно воспроизводит измеренные спектры. Для элементов матрицы  $W_{J'J}$  в настоящей работе, как и в [10], применялся принцип детального баланса, а для диагональных элементов — правило сумм.

На рис. 1–4 приведены иллюстрации типичных видов спектров для четырех температур и трех давлений. Результаты обработки спектров для всех температур и давлений содержатся в табл. 1 и 2. Таблица 1 отражает влияние интерференции на спектр — отличие спектра, рассчитанного с учетом интерференции, от лоренцева (суммы отдельных лоренцевых линий). Приведено среднее значение модуля отклонения интенсивности  $I$ , рас-



**Рис. 1.** Интерференция спектральных линий в системе  $N_2-N_2$ . Спектры Q-ветви ( $v = 0 \rightarrow v = 1$ ) изотропного рамановского рассеяния в  $N_2$  при  $T = 113$  К и различных давлениях: 1 — спектр, рассчитанный с учетом интерференции; 2 — лоренцев спектр (сумма отдельных лоренцевых линий, нет интерференции); 3 — фиттинговая модель EGL с параметрами [10].

считанной с учетом интерференции, от лоренцевой  $I^{\text{Lor}}$ :

$$\Delta = \frac{1}{M} \left( \sum_{k=1}^M |I_k - I_k^{\text{Lor}}| \right) / \langle I \rangle, \quad \langle I \rangle = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M I_k, \quad (11)$$

где  $I_k$  и  $I_k^{\text{Lor}}$  — значения соответствующих интенсивностей в точке  $k$  спектра,  $M = 1001$  — общее число точек в спектре.

В табл. 2 даны усредненные модули производных интенсивности по частоте:

$$D = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \left| \left( \frac{\partial I}{\partial \omega} \right)_k \right|, \quad D^{\text{Lor}} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \left| \left( \frac{\partial I^{\text{Lor}}}{\partial \omega} \right)_k \right|, \quad (12)$$

характеризующие степень „остроты“ (или „изрезанности“) спектра в целом при различных давлениях и температурах.

Из рисунков и таблиц видно следующее.

1. С ростом  $J$  спектральные линии идут в длинноволновую область в соответствии с (8). При

**Таблица 1.** Эффект интерференции спектральных линий в спектре Q-ветви изотропного рамановского рассеяния чистого азота: среднее отклонение  $\Delta$  интенсивности спектра, рассчитанного с учетом интерференции, от лоренцевой

$T, K$	$\Delta, \%$		
	1 atm	5 atm	10 atm
77	43.80		
113	26.11	78.46	116.19
194	13.15	40.68	62.16
298	7.07	22.40	37.96
500	3.48	11.14	18.25
1000	1.39	4.73	7.80
1700	0.76	2.74	4.63
2400	0.55	2.02	3.46

$v > v_0 = 2329.9168 \text{ cm}^{-1}$  спектр обусловлен исключительно крыльями линий, причем спектр, рассчитанный с учетом интерференции, спадает гораздо быстрее, чем

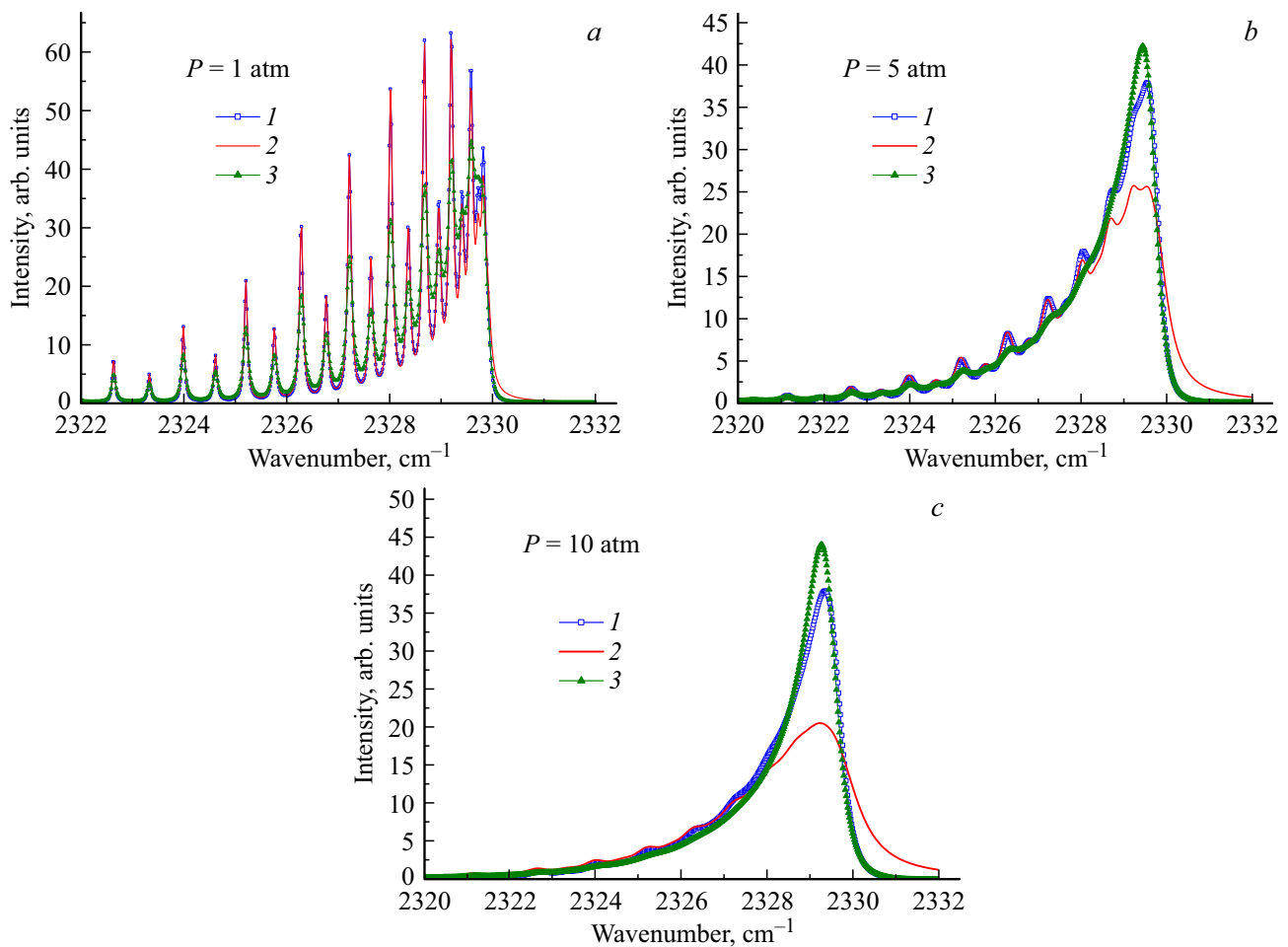


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для  $T = 298$  К.

Таблица 2. Степень „остроты“ спектра Q-ветви изотропного рамановского рассеяния  $N_2$ : усредненные производные спектра, рассчитанного с учетом интерференции  $D$  и лоренцева  $D^{Lor}$  спектров

$T, K$	$D$ (rel. unit/cm $^{-1}$ )			$D^{Lor}$ (rel. unit/cm $^{-1}$ )		
	1 atm	5 atm	10 atm	1 atm	5 atm	10 atm
77	3.58		2.22			
113	5.13	4.02	0.49	4.53	1.30	0.07
194	17.39	4.15	4.26	16.95	2.14	1.47
298	43.93	5.37	4.07	43.67	4.25	2.19
500	115.61	15.52	5.95	115.41	14.95	4.86
1000	317.64	62.21	22.05	317.61	61.92	21.64
1700	553.88	135.16	54.11	553.93	135.08	53.87
2400	728.32	201.62	86.26	728.38	201.57	86.09

лоренцев. Этот результат вполне закономерен, поскольку данный спектр всегда более „острый“, чем лоренцев.

2. С ростом температуры растет количество относительно интенсивных линий в Q-ветви, спектры смещаются в длинноволновую область и „острота“ их увеличивается.

3. С ростом давления вращательная структура Q-ветви постепенно „замывается“ из-за уширения линий. В то

же время увеличение температуры препятствует этому эффекту. Такое поведение характерно как для спектра, рассчитанного с учетом интерференции, так и для лоренцева спектра. При  $T \geq 500$  К вращательная структура разрешима при всех давлениях, а при  $T \leq 194$  К она „замывается“ полностью при  $P > 1$  atm.

4. Эффект интерференции нарастает с ростом давления (хорошо известный факт), а с ростом температуры

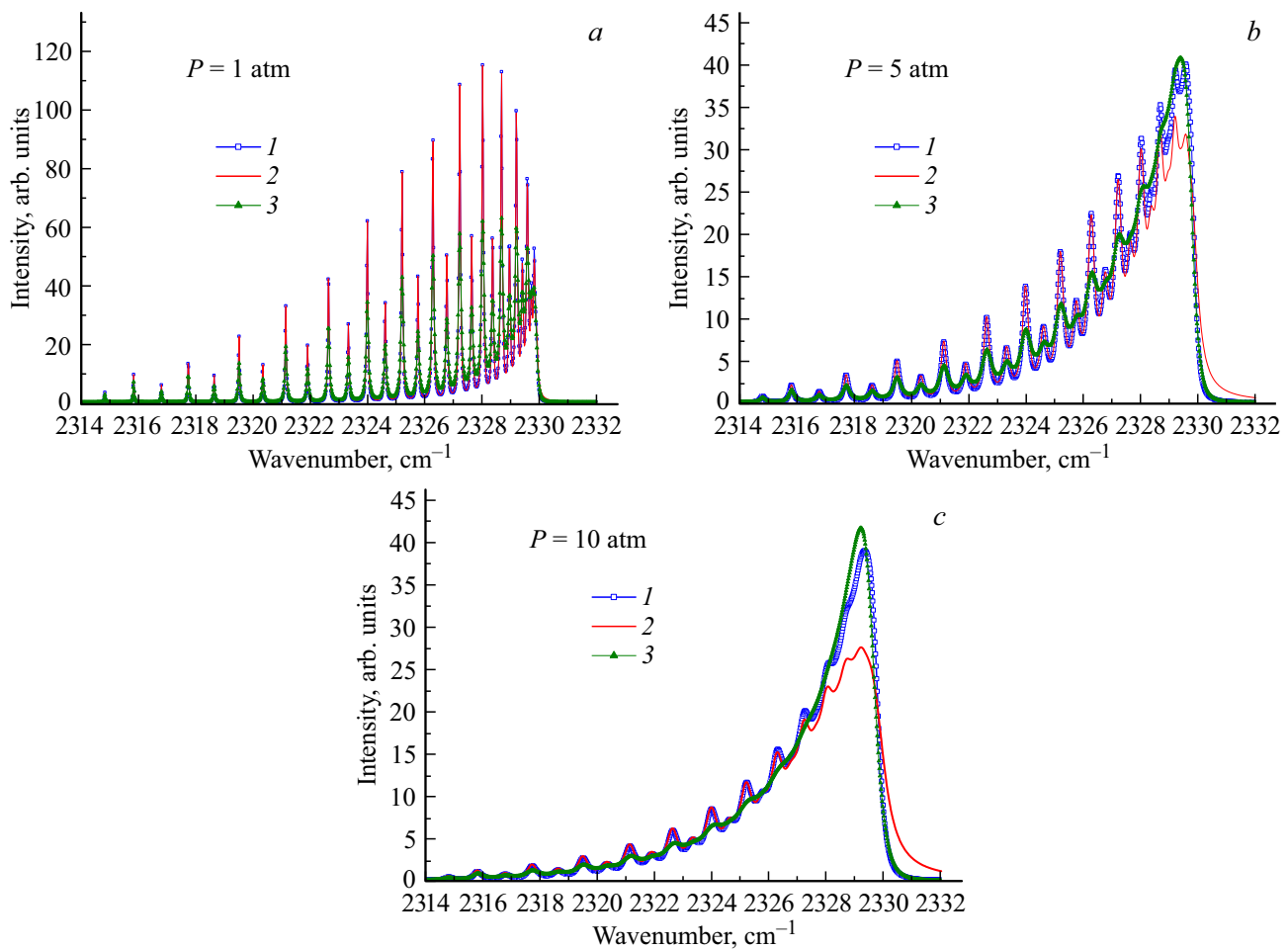


Рис. 3. То же, что на рис. 1, но для  $T = 500$  К.

заметно падает. Так, при  $T > 1700$  К даже при 10 atm им можно пренебречь. Физически ослабление эффекта интерференции очевидно: при постоянном давлении газа уменьшается ширина линий, приводя к уменьшению перекрытия линий и, как следствие, уменьшению проявлений интерференции линий.

5. Рассчитанные спектры с учетом интерференции удовлетворительно согласуются с результатами, полученными в рамках модели EGL, моделирующей эксперимент. Различия обусловлены несколько отличающимися релаксационными матрицами (в настоящих расчетах — прямое траекторное моделирование, в то время как использованные параметры модели EGL были получены в [10] из измерений полуширин линий в диапазоне температур 295–1500 К).

В заключение отметим один важный момент. Для различных практических приложений использование прямого расчета полной релаксационной матрицы методом классических траекторий является неприемлемым из-за сложности. На практике используют фиттинговые законы, функционально зависящие от разности энергий уровней. Они содержат несколько подгоночных коэффициентов, зависящих от давления и температуры.

Эти коэффициенты, как правило, рассчитываются путем подгонки простого закона к измеренным полуширинам линий [1]. Очевидным недостатком фиттинговых законов для скоростей поуровневой релаксации является их эмпирический характер. Так, например, в [10] отмечено, что использованные модели PEGL и EGL совершенно различны, несмотря на то, что обе они воспроизводят коэффициенты уширения в широком диапазоне температур для большого числа линий Q-ветви  $N_2$ . Кроме того, серьезная проблема заключается в точности имеющихся экспериментальных полуширин в различных условиях. Как правило, в экстремальных условиях выполнить измерения невозможно, либо погрешность их слишком велика [15–17]. К тому же экспериментальные данные различных исследовательских групп порой заметно различаются. Поэтому использовать измерения полуширин для получения скоростей поуровневой вращательной релаксации следует с осторожностью. Надежнее применять другой подход — использовать результаты теории. Однако, как отмечено во введении, не всякая теория способна давать адекватные результаты. Что касается эталонных полностью квантовых расчетов CC/CS, то они практически невозможны при очень высоких темпера-



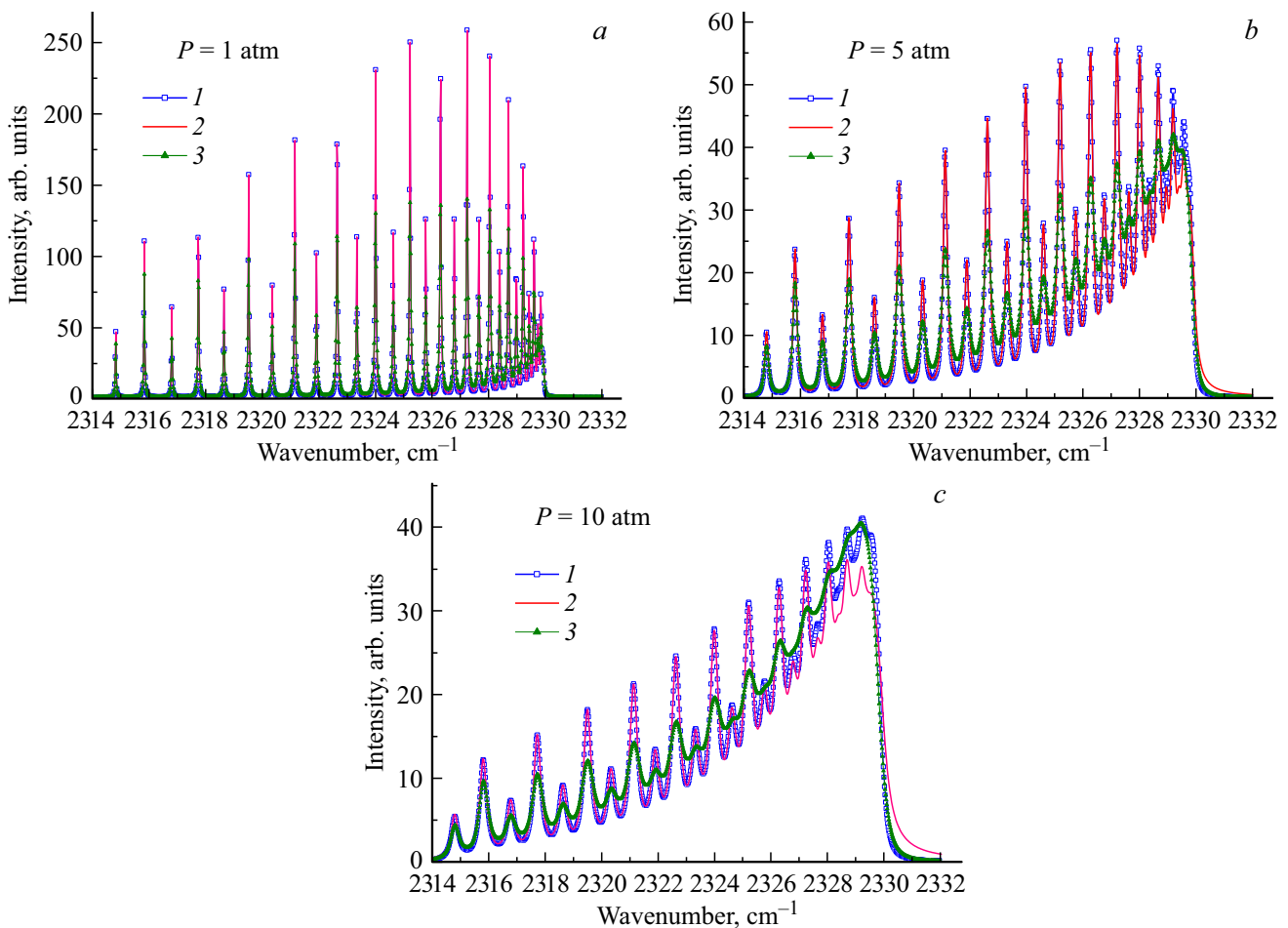


Рис. 4. То же, что на рис. 1, но для  $T = 1000$  К.

турах из-за чрезмерной ресурсоемкости. Помимо этого, возникают численные проблемы, связанные со сходимостью квантовых вычислений (даже при комнатной температуре [18]). Классический метод в теории столкновительного уширения линий свободен от подобных сложностей, является достойной альтернативой квантовым схемам, и его результаты имеет смысл использовать для параметризации элементов релаксационной матрицы в фиттинговых моделях.

## 7. Выводы

1. В настоящей работе впервые представлено физически обоснованное и самосогласованное моделирование спектра Q-ветви изотропного рамановского рассеяния в чистом азоте в широком диапазоне температур от 77 до 2400 К при давлениях 1, 5 и 10 atm. Расчеты выполнены в рамках классической ударной теории Гордона с учетом интерференции перекрывающихся колебательно-вращательных линий. В траекторных расчетах применялся межмолекулярный потенциал  $N_2-N_2$  высокой точности. Цель настоящей работы — предложить надеж-

ный, наглядный и физически обоснованный инструмент для моделирования спектров.

2. Количественно прослежена трансформация спектра Q-ветви при изменении температуры и давления, а также отличие спектра, рассчитанного с учетом интерференции от суммы изолированных лоренцевых линий, когда эффект интерференции не учитывается. Проведено сравнение всех рассчитанных спектров со спектрами, полученными в рамках фиттинговой модели EGL, удовлетворительно воспроизводящей результаты измерений [10].

3. Классический C3D-подход к расчету скоростей поуровневой вращательной релаксации в столкновениях молекул может служить базой для верификации и расширения границ применимости простых аппроксимационных эмпирических законов, используемых на практике. При этом траекторное моделирование должно проводиться с использованием надежных, максимально точных ППЭ межмолекулярного взаимодействия. Ограничением применимости полученных результатов является бинарность столкновений (т.е. не слишком большие давления) и конечная статистика метода Монте-Карло, которая в ряде случаев оказывается недостаточной для

обеспечения нужной точности. Недостатком описанного варианта классической ударной теории является также довольно грубая процедура „бокс-квантования“ при определении  $P_{el}$ . Ее неточность будет особенно заметна для молекул с большими вращательными постоянными. В этом случае необходима замена этой процедуры на более гибкую. Отметим также возможную неадекватность классического описания молекулярной динамики для легких молекулярных пар при очень низких температурах.

### Благодарности

Автор признателен О.Г. Бузыкину за помощь в численных расчетах, а также Франку Тибо (Franck Thibault) и Кристиану Буле (Christian Boulet) за сотрудничество и полезные обсуждения.

### Финансирование работы

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“.

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] J.-M. Hartmann, C. Boulet, D. Robert. *Collisional effects on molecular spectra: laboratory experiments and models, consequences for applications* (Elsevier Science, Amsterdam, 2008).
- [2] P.W. Rosenkranz. IEEE Trans. Antennas Propag., **23**, 498–506 (1975). DOI: 10.1109/TAP.1975.1141119
- [3] T.A. Brunner, D. Pritchard. Fitting laws for rotationally inelastic collisions. In: *Dynamics of the Excited State*. Ed. K.P. Lawley (Wiley, NY., 1982), p. 589.
- [4] A.I. Burshtein, S.I. Temkin. *Spectroscopy of Molecular Rotation in Gases and Liquids* (Cambridge University Press, 1994).
- [5] N.N. Filippov, M.V. Tonkov. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **50**, 111–125 (1993). DOI: 10.1016/0022-4073(93)90134-4
- [6] N.N. Filippov, M.V. Tonkov. Spectrochim. Acta, **A(8)**, 901–918 (1996). DOI: 10.1016/0584-8539(96)01669-8
- [7] N.N. Filippov, M.V. Tonkov. J.-P. Bouanich. Infrared Phys. Technol., **35** (7), 897–903 (1994). DOI: 10.1016/1350-4495(94)90056-6
- [8] M.V. Tonkov, N.N. Filippov, Yu.M. Timofeev, A.V. Polyakov. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **56** (5), 783–795 (1996). DOI: 10.1016/S0022-4073(96)00113-6
- [9] M.L. Koszykovski, R.L. Farrow, R.E. Palmer. Opt. Lett., **10** (10), 478–480 (1985). DOI: 10.1364/ol.10.000478
- [10] B. Lavorel, G. Millot, J. Bonamy, D. Robert. Chem. Phys., **115** (1), 69–78 (1987). DOI: 10.1016/0301-0104(87)80179-9
- [11] R.G. Gordon. J. Chem. Phys., **44** (8), 3083–3089 (1966). DOI: 10.1063/1.1727183
- [12] R.G. Gordon. J. Chem. Phys., **45** (5), 1649–1655 (1966). DOI: 10.1063/1.1727808
- [13] R.G. Gordon, R.P. McGinnis. J. Chem. Phys., **49** (5), 2455–2456 (1968). DOI: 10.1063/1.1670429
- [14] R.G. Gordon, R.P. McGinnis. J. Chem. Phys., **55** (10), 4898–4906 (1971). DOI: 10.1063/1.1675597
- [15] F. Thibault, L. Gomez, S.V. Ivanov, O.G. Buzykin, C. Boulet. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., **113**, 1887–1897 (2012). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.06.003
- [16] B. Lavorel, L. Guillot, J. Bonamy, D. Robert. Opt. Lett., **20** (10), 1189–1191 (1995). DOI: 10.1364/ol.20.001189
- [17] S.V. Ivanov, O.G. Buzykin. Mol. Phys., **106**, 1291–1302 (2008). DOI: 10.1080/00268970802270034
- [18] F. Thibault, C. Boulet, Q. Ma. J. Chem. Phys., **140**, 044303, 1–6 (2014). DOI: 10.1063/1.4862082
- [19] C. Boulet, Q. Ma, F. Thibault. J. Chem. Phys., **140**, 084310, 1–8 (2014). DOI: 10.1063/1.4865967
- [20] Q. Ma, C. Boulet, R.H. Tipping. J. Chem. Phys., **139** (3), 034305 (2013). DOI: 10.1063/1.4813234
- [21] S.V. Ivanov, C. Boulet, O.G. Buzykin, F. Thibault. J. Chem. Phys., **141**, 184306, 1–10 (2014). DOI: 10.1063/1.4901084
- [22] L. Gomez, B. Bussery-Honvault, T. Cauchy, M. Bartolomei, D. Cappelletti, F. Pirani. Chem. Phys. Lett., **445** (4-6), 99 (2007). DOI: 10.1016/j.cplett.2007.07.053
- [23] D. Cappelletti, F. Pirani, B. Bussery-Honvault, L. Gomez, M. Bartolomei. Phys. Chem. Chem. Phys., **10**, 4281–4293 (2008). DOI: 10.1039/b803961e
- [24] Г. Голдстейн. *Классическая механика* (ГИИТЛ, М., 1957).
- [25] C.W. Gear. *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations* (Englewood Cliffs, Prentice-Hall, N.J., 1971).
- [26] К.-П. Хьюбер, Г. Герцберг. *Константы двухатомных молекул. Часть 2* (Мир, М., 1984). [K.P. Huber, G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constant of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Company. NY., etc. 1979].
- [27] J. Bendtsen. J. Raman. Spectrosc., **2**, 133–145 (1974). [http://jupiter.chem.uoa.gr/thanost/papers/papers4/...](http://jupiter.chem.uoa.gr/thanost/papers/papers4/)
- [28] R.E. Langer. Phys. Rev., **51**, 669–676 (1937). DOI: 10.1103/PhysRev.51.669
- [29] S. Chapman, S. Green. J. Chem. Phys., **67** (5), 2317–2331 (1977). DOI: 10.1063/1.435067
- [30] *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*. Ed. by A. Weber. *Topics in current physics*. Founded by Helmut K.V. Lotsch. V. 11. (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, NY., 1979).
- [31] *Физические величины. Справочник*. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, М., 1991).