

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Л. А. Кузнецова, С. Т. Суржиков, Информационно-вычислительный комплекс “MSRT-RADEN”. II. Модели коэффициентов поглощения электронных спектров двухатомных молекул, *Матем. моделирование*, 1998, том 10, номер 4, 30–40

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.82

13 января 2025 г., 12:20:18



# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

том 10 номер 4 год 1998

*МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ*

УДК 519. 63:533.9

## ИНФОРМАЦИОННО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС "MSRT-RADEN". II. МОДЕЛИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

© Л.А.Кузнецова, С.Т. Суржигов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова  
Институт проблем механики РАН, Москва

Дан анализ различных вычислительных моделей спектральных коэффициентов поглощения двухатомных молекул. Представлены результаты расчетов усредненных по вращательной структуре коэффициентов поглощения, полученные с использованием различных приближенных моделей.

### THE INFORMATION-COMPUTATIONAL COMPLEX "MSRT-RADEN". MODELS OF ABSORPTION COEFFICIENTS OF DIATOMIC MOLECULES ELECTRONIC SPECTRA

*L.A.Kuznetsova, S.T.Surzhikov*

Moscow State University,  
The Institute for Problems in Mechanics of Russian Academy of Sciences, Moscow

The analysis of various computing models of spectral absorption coefficients of diatomic molecules is given. Calculation results are submitted obtained with use of various approached models for cross sections averaged on rotational structure.

#### **Введение**

Настоящая работа является продолжением методических исследований, выполненных в рамках информационно-вычислительного комплекса (ИВК) MSRT-RADEN и направленных на систематизацию моделей расчета коэффициентов поглощения в электронных спектрах двухатомных молекул. В первой части этих исследований [1] содержалось подробное описание модели вычисления интегральных коэффициентов поглощения вращательных линий и модели "перекрывающихся линий" для [2-7] для расчета усредненных спектральных коэффициентов поглощения. В настоящей работе приводятся еще три модели расчета усредненных спектральных коэффициентов поглощения и описывается способ моделирования спектра без усреднения его по вращательной структуре. На примере ряда молекулярных систем выпол-

нено сравнение результатов вычисления усредненных сечений поглощения, полученных с использованием различных моделей.

### 1. Вычислительные модели спектральных коэффициентов поглощения

Модель с аналитическим представлением контура колебательной полосы. За основу в данной модели берется выражение для интегрального коэффициента поглощения колебательной полосы:

$$\alpha_{\nu',\nu''} = \left( \frac{8\pi^3}{3hc} \right) \omega_{\nu',\nu''} S_e q_{\nu',\nu''} N \frac{kT}{hcQ_\Sigma} \exp \left[ -\frac{hc}{kT} (E_{e'} + E_{\nu'}) \right], \quad (1)$$

где  $\omega_{\nu',\nu''}$  — волновое число колебательной полосы,  $S_e$  — сила электронного перехода, точнее ее спектральная зависимость [1],  $q_{\nu',\nu''}$  — фактор Франка-Кондона,  $N$  — объемная концентрация поглощающих молекул,  $T$  — температура,  $Q_\Sigma$  — полная статсумма по внутренним состояниям,  $E_{e'}$ ,  $E_{\nu'}$  — энергии электронного и колебательного состояний,  $c$  — скорость света,  $h$ ,  $k$  — постоянные Планка и Больцмана.

В пределах полосы можно записать спектральный коэффициент поглощения, усредненный по вращательной структуре, следующим образом:

$$k_{\omega,\nu',\nu''} = \alpha_{\nu',\nu''} f(\omega, \omega_{\nu',\nu''}), \quad (2)$$

где  $f(\omega, \omega_{\nu',\nu''})$  — профиль колебательной полосы.

Положим, что справедливы допущения, принятые при выводе уравнений модели “перекрывающихся линий” [1]. Все линии колебательной полосы, соответствующие разрешенным переходам с  $(2-\delta_{0,\lambda})(2S+1)$  вращательных уровней с данным значением вращательного квантового числа  $J''$ , имеют близкие значения как самих волновых чисел, так и их разностей. Это означает, что мы рассматриваем полосу как бы состоящей из одной ветви, положения вращательных линий в ней определяются уравнением

$$\bar{\omega}_{J''} \approx \Delta E_e + \Delta E_\nu + \Delta B_\nu J''^2 + \Delta B_\nu J'' + B_{\nu'}, \quad (3)$$

интегральные интенсивности таких суммарных вращательных линий определяются уравнением

$$\alpha_{J''} = \sum_{J'} \alpha_{J''J'} = \left( \frac{8\pi^3}{3hc} \right) \bar{\omega}_{J''} S_e q_{\nu',\nu''} (2J'' + 1) N \frac{1}{Q_\Sigma} \exp \left[ -\frac{hc}{kT} (E_{e''} + E_{\nu''} + E_{J''}) \right], \quad (4)$$

а средние коэффициенты поглощения этих суммарных линий — уравнением

$$\bar{k}_{e,\nu',\nu'',J''} = \frac{1}{\Delta\bar{\omega}_{J''}} \sum_{J'} \alpha_{J''J'}, \quad (5)$$

где  $\Delta\bar{\omega}_{J''}$  — расстояние между соседними вращательными линиями в ветви.

В этом приближении функцию контура полосы можно записать следующим образом:

$$f(\omega, \omega_{\nu',\nu''}) = f(J'') = \alpha (2J'' + 1) \exp \left[ -\frac{hc}{kT} B_{\nu''} J'' (J'' + 1) \right], \quad (6)$$

где  $\alpha$  — коэффициент, обеспечивающий условие нормировки:

$$\int_{\Delta\omega_{\nu'\nu''}} f(\omega \omega_{\nu'\nu''}) d\omega = 1. \quad (7)$$

Считая, что  $J''$  могут принимать любые положительные действительные значения, можно отыскать  $J''_{\max}$ , при котором достигается максимум функции  $f(J'')$ . Из условия

$$\frac{\partial f(J'')}{\partial J''} = 0,$$

получается

$$J''_{\max} = \frac{1}{2} \left( \sqrt{\frac{2kT}{hcB_{\nu''}} - 1} \right). \quad (8)$$

Наибольшее значение функции контура равно

$$f(J''_{\max}) = \alpha(2J''_{\max} + 1) \exp \left[ -\frac{hc}{kT} B_{\nu''} J''_{\max} (J''_{\max} + 1) \right].$$

Определим ширину полосы  $\Delta\omega_{\nu'\nu''}$ . Для примера рассмотрим случай фиолетового оттенения ( $B_{\nu''} < B_{\nu'}$ ,  $\omega > \omega_{\nu'\nu''}$ ). Пусть  $\Delta\omega_{\nu'\nu''} = \omega_{J''}^{\max} - \omega_{J''}^{\min}$ , где

$$\omega_{J''}^{\max} \approx \Delta E_e + \Delta E_{\nu} + \Delta B_{\nu} (\varphi J''_{\max})^2 + \Delta B_{\nu} \varphi J''_{\max} + B_{\nu'},$$

$$\omega_{J''}^{\min} \approx \Delta E_e + \Delta E_{\nu} + \Delta B_{\nu} J''_{\max}^2 + \Delta B_{\nu} J''_{\max} + B_{\nu'}.$$

Здесь  $J''_{\max}$  – вращательное квантовое число, соответствующее краю полосы:  $\varphi$  – параметр, определяющий ширину полосы (например,  $\varphi=2$ ; этот параметр фактически является единственным подгоночным параметром модели). Учитывая, что  $J''_{\max} \gg J''_{\max}$  и  $J''_{\max} \gg 1$ , получим приближенное выражение

$$\Delta\omega_{\nu'\nu''} \approx |\Delta B_{\nu}| \varphi^2 J''_{\max}^2. \quad (9)$$

Тогда для каждого значения

$$\omega \approx \omega_{\nu'\nu''} + \Delta B_{\nu} (J'')^2 + \Delta B_{\nu} J'' + B_{\nu'}, \quad (10)$$

принадлежащего спектральному диапазону

$$\omega \in [\omega_{J''}^{\min}, \omega_{J''}^{\max}],$$

можно определить соответствующее вращательное квантовое число:

$$J^* \approx \frac{\sqrt{1+4b} - 1}{2},$$

где

$$b = \frac{\omega - \omega_{\nu'\nu''} - \Delta B_{\nu}}{|\Delta B_{\nu}|},$$

а затем и относительное значение коэффициента поглощения в полосе

$$k_{\nu',\nu''}(\omega) = \frac{f(J^*)}{f(J''_{\max})}.$$

Аналогичные соотношения получаются и при красном отненении полос.

В окончательном виде расчетная формула для коэффициента поглощения, усредненного по вращательной структуре, будет иметь вид

$$k_{\omega} = 1.44C \frac{\omega S_e}{Q_{\Sigma}} \exp\left[-\frac{1.44 E_e''}{T}\right] \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{1.44\omega}{T}\right)\right] \times \\ \times \sum_{v''} \sum_{v'} \frac{q_{v'v''} k_{v'v''}(\omega)}{|\Delta B_v|^{*} 0.5\varphi^2} \exp\left[-\frac{1.44}{T} E_{v''}\right], \quad (\text{см} \cdot \text{атм})^{-1}, \quad (11)$$

$$C = 1.97 \cdot 10^4.$$

**Модель поглощения “серой” колебательной полосы.** Эта модель была предложена в [8] и предназначена для использования в малогрупповых моделях коэффициентов поглощения. За основу берется выражение для интегрального коэффициента поглощения колебательной полосы [9]:

$$\alpha_{v'v''} = \left(\frac{8\pi^3}{3hc}\right) \omega_{v'v''} S_e q_{v'v''} N \frac{kT}{hcQ_{\Sigma}} \exp\left[-\frac{hc}{kT} (E_e'' + E_{v''})\right]. \quad (12)$$

Вводится средний коэффициент поглощения в пределах полосы:

$$\bar{k}_{v'v''} = \frac{\alpha_{v'v''}}{\Delta\omega_{v'v''}}. \quad (13)$$

Здесь  $\Delta\omega_{v'v''}$  – ширина полосы.

Как уже отмечалось, в выборе величины  $\Delta\omega_{v'v''}$  имеется определенный произвол. В частности, эту величину можно определить по формуле (9). Тогда выражение для коэффициента поглощения в модели “серой” полосы может быть записано следующим образом:

$$k_{\omega} = 1.44C \frac{\omega S_e}{Q_{\Sigma}} \exp\left[-\frac{1.44 E_e''}{T}\right] \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{1.44\omega}{T}\right)\right] \times \\ \times \sum_{v''} \sum_{v'} \frac{q_{v'v''}}{\Delta B_v \Delta\omega_{v'v''}} \exp\left[-\frac{1.44}{T} E_{v''}\right], \quad (\text{см} \cdot \text{атм})^{-1}, \quad (14)$$

**Модель полинейчатого расчета (“line by line”) коэффициентов поглощения, усредненных по вращательной структуре [8-10].** Расчет коэффициентов поглощения, усредненных по вращательной структуре в этой модели производится по формуле:

$$\bar{k}_{\omega} = \frac{1}{\Delta\omega} \sum_{v''} \sum_{v'} \sum_{J''} \sum_{J'} \alpha_{JJ''}, \quad (15)$$

где:  $\Delta\omega$  – интервал усреднения,  $\alpha_{JJ''}$  – интегральный коэффициент поглощения вращательной линии. Определение  $\alpha_{JJ''}$  и всех величин, входящих в описывающее его уравнение, дано в [1]. Суммирование в (15) относится ко всем вращательным линиям, попадающим в интервал  $\Delta\omega$ . С учетом числовых значений констант получим следующую расчетную формулу:

$$\bar{k}_{\omega} = \frac{2.69 \cdot 10^{-18} N}{\Delta\omega Q_{\Sigma}} \sum_{v''} \sum_{v'} \sum_{J''} \sum_{J'} \omega_{J'J''} S_e q_{v'v''} S_{J'J''} \frac{g_I^{a,s}}{Q_n} \cdot \exp\left[-\frac{hc}{kT}(E_{e''} + E_{v''} + E_{J''})\right] \left[1 - \exp\left[-\frac{hc\omega_{J'J''}}{kT}\right]\right], \text{ см}^{-1}. \quad (16)$$

Определение усредненного коэффициента поглощения в соответствии с (16) имеет тесную связь со способом расчета интегральной поглощательной способности однородного слоя толщиной  $L$ :

$$A = \int_{\Delta\omega} \left[1 - \exp\left(-\sum_j k_{\omega,j} L\right)\right] d\omega = \left[1 - \exp(\bar{k}_{\Delta\omega} L)\right] d\omega, \quad (17)$$

где  $k_{\omega,j}$  – спектральный коэффициент поглощения в линиях, попавших в спектральный диапазон  $\Delta\omega$ ;  $\bar{k}_{\Delta\omega}$  – средний коэффициент поглощения в  $\Delta\omega$ . Из (17) в приближении оптически

тонкого слоя  $\left(\sum_j k_{\omega,j} L \ll 1, \bar{k}_{\Delta\omega} L \ll 1\right)$  получается

$$\bar{k}_{\Delta\omega} = \frac{1}{\Delta\omega} \sum_j \int_{\Delta\omega} k_{\omega,j} d\omega = \frac{1}{\Delta\omega} \sum_j \alpha_j,$$

где

$$\alpha_j = \int_{\Delta\omega} k_{\omega,j} d\omega \approx \int_0^{\infty} k_{\omega,j} d\omega.$$

Таким образом, понятие усредненного по вращательной структуре коэффициента поглощения обоснованно можно использовать лишь в случае оптически тонких сред. Это необходимо иметь в виду при использовании усредненных коэффициентов поглощения при расчете переноса теплового излучения.

Несмотря на относительную простоту формулы (16), ее использование для расчета усредненных коэффициентов поглощения представляет собой существенно более трудоемкую задачу, чем расчет по формулам ранее изложенных приближенных моделей. Сложность расчетов состоит не только в селекции и суммировании большого числа спектральных линий, но в первую очередь, в необходимости расчета параметров каждой электронно-колебательно-вращательной линии: волнового числа  $\omega_{J'J''}$  и фактора Хенли-Лондона  $S_{J'J''}$ . При этом для большинства молекулярных систем положение вращательных линий не может быть определено с использованием формул типа (3). Более того, истинная структура молекулярного спектра существенно сложнее той, которая предсказывается формулами указанного типа. В расчетах переноса теплового излучения нет необходимости добиваться хорошего соответствия экспериментальных и расчетных данных по  $\omega_{J'J''}$ . Однако, допуская определенные погрешности в расчете местоположения линий, необходимо стремиться к адекватному описанию вращательной структуры спектра (учет всех ветвей вращательной структуры). В соответствии с определением вращательного уровня в [11] для переходов типа ( ${}^1\Pi-{}^1\Sigma$ ) необходимо учитывать 3 ветви, для ( ${}^2\Pi-{}^2\Sigma$ ) – 12 ветвей, для ( ${}^3\Pi-{}^3\Sigma$ ) – 27 ветвей, для ( ${}^3\Pi-{}^3\Pi$ ) – 54 ветви и т.д.

С точностью, достаточной для расчетов переноса теплового излучения, вращательная структура электронных спектров может быть рассчитана с использованием правил отбора,

приводимых, например, в [9,12,13], и с помощью следующих формул [13] для вращательных термов:

1. Синглетные состояния:

$$F(J'') = \omega_{v'v''} + B_{v''} [J''(J'' + 1) - \Lambda''^2] - D_{v''} [J''(J'' + 1) - \Lambda''^2]^2.$$

2. Дублетные состояния:

$$T_{J''-1/2}(J'') = \omega_{v'v''} + B_{v''} \left[ (J'' + 1/2)^2 - \Lambda''^2 - \frac{1}{2} \sqrt{\Lambda''^2 Y''(Y'' - 4) + 4(Y'' + 1/2)^2} \right],$$

$$T_{J''+1/2}(J'') = \omega_{v'v''} + B_{v''} \left[ (J'' + 1/2)^2 - \Lambda''^2 + \frac{1}{2} \sqrt{\Lambda''^2 Y''(Y'' - 4) + 4(Y'' + 1/2)^2} \right],$$

где  $Y'' = \frac{A''}{B_{v''}}$ ,  $A''$  – константа спин-орбитального взаимодействия.

2а.  $^2\Sigma$ -состояния:

$$F_{J''-1/2}(N'') = \omega_{v'v''} + B_{v''} N''(N'' + 1) - D_{v''} N''^2(N'' + 1)^2 + \frac{1}{2} \gamma'' N'',$$

$$F_{J''+1/2}(N'') = \omega_{v'v''} + B_{v''} N''(N'' + 1) - D_{v''} N''^2(N'' + 1)^2 - \frac{1}{2} \gamma'' N'',$$

где  $\gamma$  – константа спин-вращательного взаимодействия.

3. Триплетные состояния:

$$T_{J''-1}(J'') = \omega_{v'v''} + B_{v''} \left[ -\Lambda''^2 + \frac{2}{3} + J''(J'' + 1) - \sqrt{y_1'' + 4J''(J'' + 1)} - \frac{2}{3} \frac{y_2'' - 2J''(J'' + 1)}{y_1'' + 4J''(J'' + 1)} \right],$$

$$T_{J''}(J'') = \omega_{v'v''} + B_{v''} \left[ -\Lambda''^2 + \frac{2}{3} + J''(J'' + 1) - \frac{4}{3} \frac{y_2'' - 2J''(J'' + 1)}{y_1'' + 4J''(J'' + 1)} \right],$$

$$T_{J''+1}(J'') = \omega_{v'v''} + B_{v''} \left[ -\Lambda''^2 + \frac{2}{3} + J''(J'' + 1) + \sqrt{y_1'' + 4J''(J'' + 1)} - \frac{2}{3} \frac{y_2'' - 2J''(J'' + 1)}{y_1'' + 4J''(J'' + 1)} \right],$$

где

$$y_1'' = \Lambda''^2 Y''(Y'' - 4) + \frac{4}{3}, \quad y_2'' = \Lambda''^2 Y''(Y'' - 1) - \frac{4}{9}.$$

3а.  $^3\Sigma$ -состояния:

$$F_{J''-1}(N'') = \omega_{v'v''} + B_{v''} N''(N'' + 1) - D_{v''} N''^2(N'' + 1)^2 + \gamma'' N'' - \varepsilon'' \frac{N''}{2N'' + 3},$$

$$F_{J''}(N'') = \omega_{v'v''} + B_{v''} N''(N'' + 1) - D_{v''} N''^2(N'' + 1)^2 - \gamma'' + \varepsilon'',$$

$$F_{J''+1}(N'') = \omega_{v'v''} + B_{v''} N''(N'' + 1) - D_{v''} N''^2(N'' + 1)^2 - \gamma''(N'' + 1) - \varepsilon'' \frac{N'' + 1}{2N'' - 1}.$$

Здесь  $\varepsilon$  – константа спин-спинового взаимодействия.

Аналитические формулы для расчета факторов Хенля-Лондона, систематизированные в монографии Ковача [13], здесь не приводятся из-за их громоздкости. Следует также иметь в виду, что для П- $\Sigma$  переходов нормировка факторов Хенля-Лондона, принятая Ковачем, не соответствует соглашению [11].

В настоящее время для расчета факторов Хенля-Лондона широко используется программа Вайтинга [14], реализующая предложенный Хоугеном [15] алгоритм их вычисления. Программа была использована для проверки аналитических формул [13], сводка обнаруженных типографских и авторских ошибок приведена в [16]. Кроме того были отмечены некоторые расхождения результатов аналитических и численных расчетов для триплетных пе-

реходов обусловленные приближениями, принятыми при выводе аналитических формул для триплетных состояний.

В рамках вычислительного комплекса MSRT-RADEN [1] полинейчатый расчет усредненных коэффициентов поглощения возможен в двух вариантах:

- с учетом мультиплетной структуры электронных состояний;
- в "синглетном" приближении, когда в спектре возможна только одна ветвь каждого типа.

Вторая модель значительно экономичнее, но слишком груба для ряда молекулярных систем. Величина ошибки, вносимая в результаты расчетов за счет использования этой упрощенной модели, зависит от характера комбинирующих электронных состояний.

**Модель полинейчатого расчета спектрального коэффициента поглощения.** В этой модели коэффициент поглощения определяется следующей формулой:

$$k_{\omega} = \sum_{v''} \sum_{v'} \sum_{J''} \sum_{J'} k_{v',v'',J',J''}(\omega, \omega_{J',J''}), \quad (18)$$

$$k_{v',v'',J',J''} = \alpha_{J',J''} f(\omega, \omega_{J',J''}), \quad (19)$$

где  $\omega_{J',J''}$  - волновое число центра вращательной линии;  $k_{v',v'',J',J''}$  - спектральный коэффициент поглощения вращательной линии;  $f(\omega, \omega_{J',J''})$  - профиль спектральной линии.

Суммирование в (18) производится по всем линиям, дающим вклад в поглощение при  $\omega$ . Интегральный коэффициент поглощения определяется как

$$\alpha_{J',J''} = 2.69 \cdot 10^{-18} \omega_{J',J''} S_e q_{v',v''} S_{J',J''} N \frac{g_I^{a,s}}{Q_{\Sigma} Q_n} \exp \left[ -\frac{hc}{kT} (E_{e''} + E_{v''} + E_{J''}) \right]. \quad (20)$$

Профиль линии предполагается доплеровским, лоренцевским или фойгтовским. В вычислительных экспериментах целесообразно использовать параметрический способ задания полуширины вращательных линий:  $\gamma_L = a_c \gamma_D$ , где  $\gamma_D, \gamma_L$  - доплеровская и лоренцевская полуширины;  $a_c$  - параметр уширения.

Заметим что, спектральные коэффициенты поглощения, рассчитанные в соответствии с (18), часто называют *синтетическим* спектром поглощения.

После расчета синтетического спектра может быть рассчитан усредненный коэффициент поглощения по формуле

$$\bar{k}_{\omega} = \frac{1}{\Delta\omega} \int_{\Delta\omega} k_{\omega} d\omega.$$

Очевидно, значения усредненных коэффициентов поглощения (16) и (18) должны совпадать при выполнении условия  $\max(\gamma) \ll \Delta\omega$ , что накладывает ограничение на величину  $\Delta\omega$  снизу.

## 2. Результаты методических вычислительных экспериментов

Основная цель этих методических вычислительных экспериментов - получить представление о степени различия в величинах коэффициентов поглощения, усредненных по вращательной структуре, получаемых по разным вычислительным моделям. Сравнительные расчеты проводились по следующим моделям:

- Полинейчатый расчет коэффициентов поглощения, усредненных по вращательной структуре (формула (16)). Для пересчета к размерности сечения поглощения использовалось соотношение  $\sigma_{\omega, \text{см}^2} = k_{\omega, \text{см}^{-1}} N^{-1}$ .



- Модель "перекрывающихся линий" ([1], (33)).
- Аналитическое представление контура колебательной полосы (формула (11)). Для пересчета к размерности сечения использовалось соотношение

$$\sigma_{\omega, \text{см}^2} = k_{\omega, (\text{см} \cdot \text{атм})^{-1}} T / (7340 \cdot 10^{18}). \quad (21)$$

- Поглощение "серой" колебательной полосы (формула (14) с учетом (21)).

Во всех расчетах использовались спектроскопические данные из монографии [17] и данные по вероятностям радиационных переходов из [18,19].

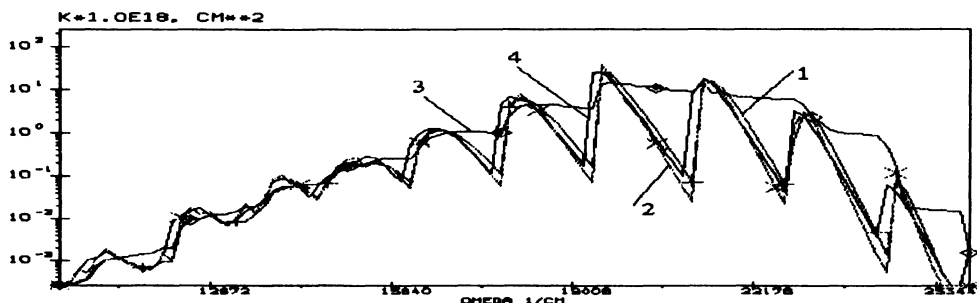


Рис. 1 Сечения поглощения системы полос Свана молекулы  $C_2$ , рассчитанные по разным моделям: 1 - модель "перекрывающихся линий", 2 - модель аналитического представления контура колебательной полосы, 3 - модель "серой" колебательной полосы, 4 - модель полинейчатого расчета усредненных сечений поглощения. Полный спектральный диапазон 10080 - 25920  $\text{см}^{-1}$ , диапазон усреднения - 160  $\text{см}^{-1}$ ,  $T=4000 \text{ K}$

На рис.1 представлено сравнение результатов расчетов сечений поглощения в полосе Свана молекулы  $C_2$  при  $T=4000 \text{ K}$ . Параметр ширины колебательной полосы  $\varphi$  в этих расчетах полагался равным 5. Полученные данные свидетельствуют о хорошем согласии результатов расчетов, за исключением узких спектральных диапазонов в окнах прозрачности между наиболее сильными колебательными полосами. Однако следует иметь в виду, что модель "серой" полосы предназначена для использования в малогрупповых моделях спектра, которые получаются усреднением спектральной зависимости коэффициента поглощения на спектральных участках  $\sim 5000\text{-}10000 \text{ см}^{-1}$ . Альтернативой использованию модели "серой" полосы является численное интегрирование по волновому числу спектральной зависимости сечений, получаемой в рамках других моделей, с последующим делением на величину диапазона усреднения. Очевидно, что модель "серой" полосы удовлетворительно описывает усредненные сечения поглощения на масштабах одной-двух колебательных полос.

При решении радиационно-газодинамических задач можно поступать еще проще: процедуру интегрирования по спектру заменить случайной выборкой нескольких значений из диапазона с последующим нахождением среднего арифметического. В этом случае модель "серой" полосы оказывается даже предпочтительней остальных моделей. Так что можно сделать вывод о целесообразности использования модели "серой" полосы в расчетах малогрупповых моделей.

На рис.2-4 представлены результаты расчетов сечений поглощения некоторых электронных полос по приближенным моделям. Здесь параметр ширины полосы полагался равным 2,24. Из представленных данных отчетливо видна тенденция сглаживания колебательной структуры спектра с увеличением температуры, так что в среднем совпадение результатов расчетов по разным моделям улучшается. Сравнение данных на рис.1 и 2 позволяет сделать вывод о влиянии на результаты величины  $\varphi$ .

В заключение укажем типичные параметры вычислительной процедуры. Расчеты проводились на ЭВМ Pentium (200 Mhz). В среднем число точек по спектру полагалось равным 300. Расчет сечений поглощения при фиксированной температуре занимал несколько секунд по любой из приближенных моделей и порядка 10-20 мин по модели полинейчатого расчета усредненных по вращательной структуре сечений поглощения.

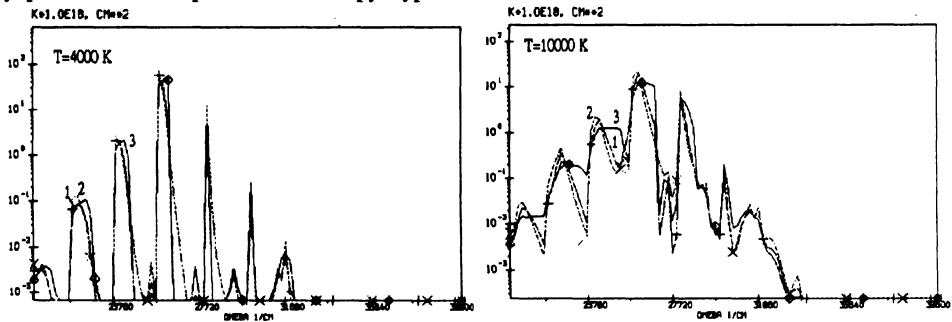


Рис. 2 Сечения поглощения фиолетовой системы полос молекулы CN, рассчитанные по разным моделям: 1 - модель "перекрывающихся линий", 2 - модель аналитического представления контура колебательной полосы, 3 - модель "серой" колебательной полосы. Полный спектральный диапазон: 20100 - 39900  $\text{см}^{-1}$ , диапазон усреднения - 200  $\text{см}^{-1}$

### Заключение

Выполненный в работе анализ различных вычислительных моделей расчета сечений поглощения двухатомных молекул, усредненных по вращательной, структуре позволяет сделать вывод о возможности их использования в задачах радиационного переноса со спектральным разрешением не выше размеров колебательной полосы ( $\sim 200\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$ ). На меньших спектральных диапазонах (вплоть до  $\Delta\omega \sim 10 \text{ см}^{-1}$ ) целесообразно использовать модель полинейчатого расчета сечений или модель "перекрывающихся линий". При еще более высоком разрешении необходимо использовать модель полинейчатого расчета спектрального коэффициента поглощения (модель синтетического спектра поглощения).

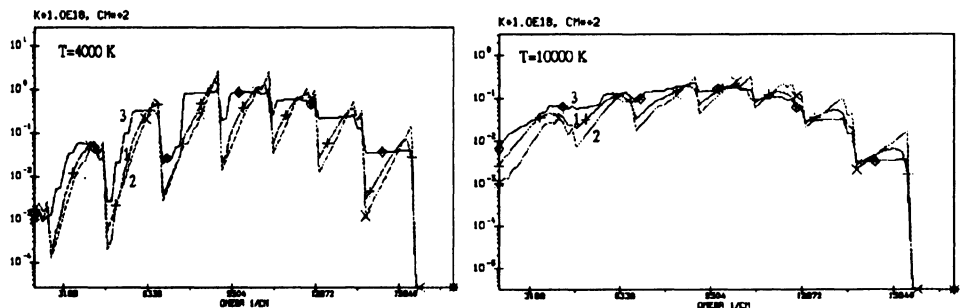


Рис. 3 Сечения поглощения системы полос Майнела молекулы  $\text{N}_2^+$ , рассчитанные по разным моделям: 1 - модель "перекрывающихся линий", 2 - модель аналитического представления контура колебательной полосы, 3 - модель "серой" колебательной полосы. Полный спектральный диапазон: 2080 - 17920  $\text{см}^{-1}$ , диапазон усреднения - 160  $\text{см}^{-1}$

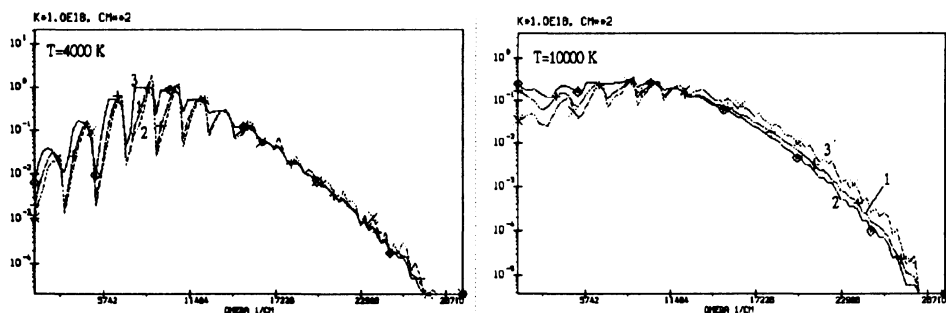


Рис. 4 Сечения поглощения красной системы полос молекулы CN, рассчитанные по разным моделям: 1 - модель "перекрывающихся линий", 2 - модель аналитического представления контура колебательной полосы, 3 - модель "серой" колебательной полосы. Полный спектральный диапазон: 1145 - 29855  $\text{см}^{-1}$ , диапазон усреднения - 290  $\text{см}^{-1}$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л.А.Кузнецова, С.Т.Суржигов. Информационно-Вычислительный Комплекс "MSRT-RADEN". I. Основная модель коэффициентов поглощения электронных спектров двухатомных молекул // Математическое моделирование, 1998, т.10, №3, с.15-28.
2. J.C.Keck, J.C.Camm, B.Kivel, et al. Radiation From Hot Air. Part II. Shock Tube Study of Absolute Intensities // Annals of Physics, 1959, v.7, N.1, p.1-38.
3. S.S.Penner. Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1960.
4. B.H.Armstrong, J.Sokoloff, R.W.Nicholls, et al. Radiative Properties of High Temperature Air // JQSRT, 1961, v.1, p.143-162; D.R.Churchill, B.H.Armstrong, R.R.Johnston, et al. Absorption Coefficients of Heated Air: A Tabulation to 24000 K // JQSRT, 1966, v.6, p.371-442.
5. R.Main, E.Bauer. Opacities of Carbon-Air Mixtures at Temperatures From 3000+10000 K // JQSRT, 1966, v.6, N.1, p.1-30.
6. S.A.Gofden. Approximate Spectral Absorption Coefficients of Electronic Transitions in Diatomic Molecules // JQSRT, 1967, v.7, N.1, p.225-250.
7. A.R.Fairbairn. Self-Absorption in Molecular Spectra: Curves of Growth for the  $\text{C}_2$  and CN // JQSRT, 1966, v.6, N.6, p.787-798.
8. С.Т.Суржигов. Модели линейчатого поглощения низкотемпературной плазмы в вычислительной системе MONSTR // Препринт № 410, Институт проблем механики РАН, 1989.
9. Л.А.Кузнецова, Н.Е.Кузьменко, Ю.Я.Кузков, Ю.А.Пластицин. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М.: Наука, 1980.
10. В.М.Дорошенко, Н.Н.Кудряцев, О.В.Яценко. Расчет радиационных характеристик термодинамически неравновесного воздуха // Препринт ИВТАН 1-338, М., 1992, 45 с.
11. E.E.Whiting, A.Schadee, J.B.Tatum, J.T.Hougen, R.W.Nicholls. Recommended Conventions for Defining Transition Moments and Intensity Factors in Diatomic Molecular Spectra // J.Mol.Spectroscopy, 1980, v.80, p.249-256.
12. G.Herzberg, The Spectra and Structures of Simple Free Radicals, Cornell University Press, Ithaca and London, 1971.
13. I.Kovac. Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules, Akademiai Kiado, Budapest, 1969.
14. E.E.Whiting. Computer program for determining rotational line intensities factor for diatomic molecules // NASA TN D-7268, 1973.
15. J.T.Hougen. The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules // NBS Monograph 115, 1970.

16. *E.E.Whiting, J.A.Peterson, J.Kovacs, R.W.Nicholls.* Computer Checking of Rotational Line Intensity Factors for Diatomic Molecules // *J.Mol.Spectroscopy*, 1973, v.47, p.84–98.
17. *K.P.Huber, G.Herzberg.* Molecular Spectra and Molecular Structure, Van Nostrand Reinhold Company, 1979.
18. *Н.Е.Кузьменко, Л.А.Кузнецова, Ю.Я.Кузяков.* Факторы Франка-Кондона двухатомных молекул. М.: Изд-во МГУ, 1984.
19. *Н.Е.Кузьменко, Л.А.Кузнецова, В.К.Матвеев.* Зависимости сил электронных переходов двухатомных молекул от длины волны // *Оптика и спектроскопия*, 1982, т.53, №2, с.235-238.

Поступила в редакцию 19.05.97.