

А.С. Абатуров, Е.А. Гаврилин, М.Б. Киселев,
Н.Н. Наумова, С.Б. Петров, А.П. Смирнов

Программы и база исходных данных для расчетов спектральных характеристик атомов и молекул в УФ-, видимом и ИК-диапазонах при моделировании высокотемпературных процессов в газовых средах

ОАО «Растр», г. Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 27.12.2002 г.

Приведено описание комплекса программ и базы исходных данных атомарных и молекулярных фундаментальных констант и спектроскопических параметров для математического моделирования и расчетов оптических характеристик газов в диапазонах температур 200–10000 К, давлений 10^{-5} –10,0 атм при произвольных интервалах усреднения в спектральном диапазоне 0,1–25,0 мкм. Наиболее существенное отличие комплекса от большинства ранее разработанных программных систем состоит в возможности расчетов параметров тонкой и сверхтонкой структуры электронно-колебательно-вращательных спектров молекул в широком диапазоне температур и давлений. Приведены примеры расчетов положений вращательных линий, лямбда-удвоения, факторов Хенли–Лондона и результаты тестирования спектра излучения молекулы NO ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) при $T = 4600$ К, рассчитанного с использованием нашей программы.

Программы и базы исходных данных, позволяющие проводить расчеты спектров нагретых газовых сред в широком диапазоне спектра, разрабатываются уже не одно десятилетие. Они отличаются по составу компонент, набору входных и выходных параметров и областям практического применения (см., например [1–3]).

В настоящей статье представлено краткое описание комплекса прикладных программ и базы исходных данных, предназначенных для расчетов на персональных компьютерах спектральных характеристик высокотемпературных газов в УФ-, видимом, ИК-диапазонах при моделировании оптических явлений в механике сплошной среды; лучистого теплообмена тел, движущихся в атмосферах планет; при обработке результатов измерений спектров нагретых газов; решении задач радиационного теплообмена в энергетике; высокотемпературной химии и других исследованиях, а также в различных технологических установках.

Комплекс включает в себя совокупность алгоритмов, описывающих оптические свойства атомов и молекул; банки исходных данных, содержащих спектроскопические константы нейтральных и ионизированных частиц; банк данных фундаментальных физических констант и алгоритм для их пересчета в различных системах единиц; библиотеки программ и архивов. В нем содержатся исходные данные, позволяющие рассчитывать параметры тонкой и гипертонкой структуры в электронных, колебательных и вращательных спектрах двухатомных молекул; коэффициенты и сечения поглощения и излучательные способности различных нагретых газообразных веществ, а также сечения тормозного поглощения, фотодиссоциации и фотоионизации

в диапазонах температур 200–10000 К, давлений 10^{-5} –10 атм и длин волн 0,1–25,0 мкм при произвольных спектральных интервалах усреднения в условиях локального термодинамического равновесия и неравновесных условиях, когда состояние среды определяется разными (электронной, колебательной и вращательной) температурами. Выходными параметрами комплекса являются спектральные распределения коэффициентов и сечений поглощения и излучательные способности атомарных и молекулярных частиц при различных внешних условиях. При разработке комплекса использованы справочные данные, результаты оригинальных работ и сведения, приведенные в периодической литературе.

Для расчетов коэффициентов и сечений поглощения или излучательных способностей атомов и атомарных ионов используются фундаментальные константы: положение линии (волновое число), сила осциллятора и сила (интенсивность) спектральной линии, энергии и статистические веса нижнего и верхнего уровней атомарного перехода [4].

Набор спектроскопических фундаментальных констант при расчетах параметров тонкой и сверхтонкой структуры спектров молекул включает: коэффициенты Данхэма; минимальные энергии соответствующего электронного состояния; частоты колебаний молекул; постоянные ангармоничности; вращательные постоянные соответствующего состояния; постоянные колебательно-вращательного взаимодействия, значения постоянных спин-орбитального, спин-вращательного взаимодействий и постоянной, характеризующей связь спин-спинового взаимодействия, и пр. [5, 6].

Положение вращательных спектральных линий в электронно-колебательных переходах определяется вкладом электронной, колебательной и вращательной составляющих. Электронная и колебательная составляющие вклада в положение спектральных линий выражаются через коэффициенты Данхэма [7]. Вращательная составляющая, определяющая тонкую и сверхтонкую структуру спектра, зависит от характеристик верхнего и нижнего электронных состояний перехода, мультиплетности верхнего и нижнего состояний, случаев Гунда для верхнего и нижнего состояний [5].

Пример расчетов параметров тонкой структуры колебательной полосы $V = 1 - V_{\text{пр}} = 1$ электронного перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ молекулы NO показан на рис. 1-3.

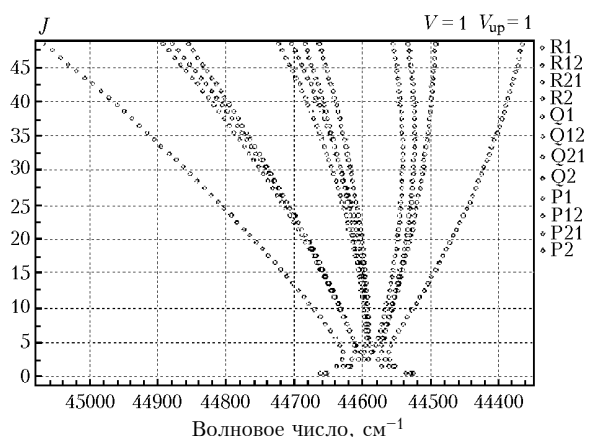


Рис. 1. Положение вращательных линий в электронном переходе $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (1-1) молекулы NO

Справа на рисунках обозначаются вращательные ветви колебательных полос, которые в программе выделяются разными цветами. Положение вращательных линий 12 ветвей в полосе (1-1) электронного перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ молекулы NO изображено на рис. 1.

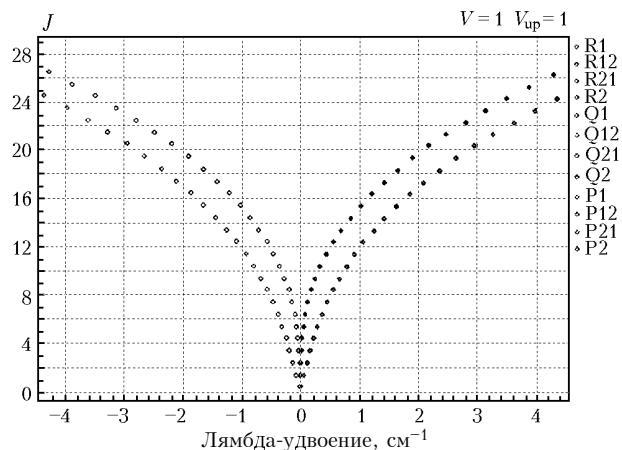


Рис. 2. Зависимость лямбда-удвоения от вращательных квантовых чисел J для перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (1-1) молекулы NO

Программа позволяет рассчитывать положение вращательных линий в электронных спектрах молекул с учетом и без учета лямбда-удвоения состояний [5]. Величины лямбда-удвоений для электронных состояний рассчитываются по формулам, приведенным в [10].

Зависимость лямбда-удвоения от вращательных квантовых чисел для молекулы NO в переходе $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (1-1) приведена на рис. 2.

Распределение интенсивностей в электронно-колебательно-вращательных спектрах молекул определяется силами электронных переходов [8], факторами Франка-Кондона [9] и факторами Хенли-Лондона [10]. Характер расчетных зависимостей факторов Хенли-Лондона от вращательных квантовых чисел для перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (1-1) молекулы NO представлен на рис. 3.

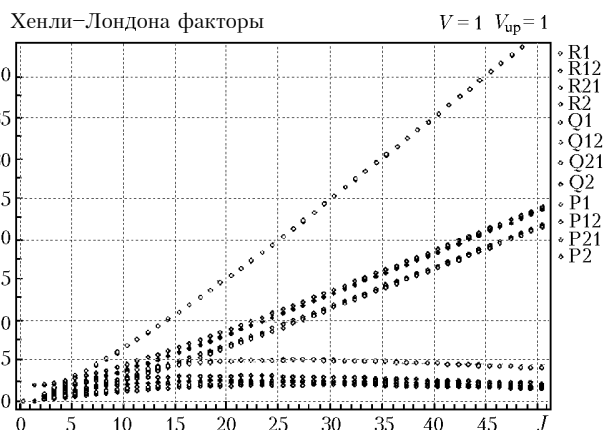


Рис. 3. Расчетные зависимости факторов Хенли-Лондона от вращательных квантовых чисел J для перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (1-1) молекулы NO

Интегральные коэффициенты поглощения вращательных линий в электронных спектрах двухатомных молекул (интенсивности линий) рассчитывались по формуле, приведенной в [11] с учетом фойгтовского контура полуширин линий.

Для сравнения результатов расчетов с результатами других авторов в комплекс включена программа тестирования. На рис. 4 показано сравнение расчета спектра излучения молекулы NO ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$), прове-

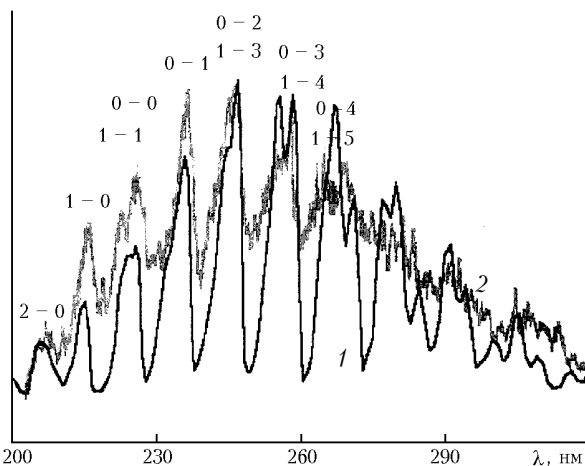


Рис. 4. Сравнение рассчитанного спектра излучения молекулы NO ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) (кривая 1) с измеренным спектром флуоресценции NO, возбужденной лазером в ударной волне при $T = 4600$ К и давлении 100 торр (кривая 2) [12]

денного с использованием нашей программы (кривая 1), с измеренным спектром флуоресценции NO, возбуж-

денной лазером в ударной волне при $T = 4600$ К и давлении 100 торр (кривая 2) [12]. Идентификация колебательных полос приведена в [12]. Интенсивности обоих спектров даны в относительных единицах.

1. Кузнецова Л.А., Суржиков С.Т. Атлас спектральных сечений поглощения электронных и колебательных систем полос двухатомных молекул. Препр. / Ин-т проблем механики. М., 1997. № 603. С. 1–102.
2. Степанов К.Л., Станциц Л.К., Станкевич Ю.А. Банк оптико-физических характеристик для решения задач радиационной плазмодинамики // Ж. прикл. спектроскопии. 2000. Т. 67. № 2. С. 238–243.
3. Surzhikov S.T. Spectral and narrow band directional emissivity of light-scattering and non-scattering volumes. Paper / American Inst. Aeron. Astron. (New York). 2002. AIAA 2002-3324. P. 1–15.
4. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1948. 279 с.
5. Герцберг Г. Спектры и структура простых свободных радикалов. М.: Мир, 1971. 240 с.
6. Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М.: Мир, 1984. Ч. 1. 408 с. Ч. 2. 366 с.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. В 4 т. Кн. 1–2.
8. Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластилин Ю.А. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М.: Наука, 1980. 319 с.
9. Кузьменко Н.Е., Кузнецова Л.А., Кузяков Ю.Я. Факторы Франка–Кондона двухатомных молекул. М.: ИМУ, 1984. 344 с.
10. Kovacs I. Rotational structure in the spectra of diatomic molecules. Budapest: Akademiai Kiado, 1969. 289 p.
11. Суржиков С.Т. Вычислительный эксперимент в построении радиационных моделей механики излучающего тела. М.: Наука, 1992. 159 с.
12. Meier U.E., Raich G.A., Crosley D.R., Smith G.P., Eckstrom D.J. Laser-induced fluorescence decay lifetimes of shock-heated NO ($A^2\Sigma^+$) // Appl. Phys. B. 1991. V. 59. № 3. P. 138–141.

A.S. Abaturov, E.A. Gavrilin, M.B. Kiselev, N.N. Naumova, S.B. Petrov, A.P. Smirnov. Programs and database for calculation of spectral characteristics of atoms and molecules of the visible, UV, and IR ranges for modeling high-temperature processes in gaseous media.

The description of a complex of programs and database of initial atomic and molecular fundamental constants and spectroscopic parameters for mathematical modeling and calculations of optical characteristics of gases at temperature of 200–10000 K and pressure of 10^{-5} –10.0 atm, at any intervals of averaging in the spectral range of 0.1–25.0 μm is given. The main essential difference of the complex from the most of earlier developed program systems consists in an opportunity of calculation of fine and hyperfine structure parameters of electronic vibrational-rotational spectrum of molecules in a wide range of temperatures and pressure. Examples of calculations of positions of rotational lines, lambda-doubling, factors of Honl–London and results of testing a spectrum of radiation of the NO molecule ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) at $T = 4600$ K with use of our program are given.