

УДК 539.194;535.621

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛУШИРИНЫ И СДВИГА ЦЕНТРОВ ЛИНИЙ МОЛЕКУЛЫ HF

А.Д. Быков, Д.С. Емельянов, В.Н. Стройнова*

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

*Томский политехнический университет

E-mail: vns@tpu.ru

Показано, что существенное изменение внутримолекулярной динамики галогеноводородов при колебательном возбуждении приводит к значительным изменениям полуширин и сдвига центров линий, образованных переходами на высоколежащие колебательные состояния. Для расчетов полуширины и сдвигов центров линий HF применялся вариант Ма-Типпинга-Буле ударной теории уширения. При определении уровней энергии и волновых функций молекулы HF использовался прямой вариационный метод.

Ключевые слова:

Физика лазеров, высоковозбужденные колебательные состояния, внутримолекулярная динамика, вариационный метод, сдвиг центра линии, полуширина линии.

Key words:

Laser physics, highly excited vibrational states, intramolecular dynamics, variational method, line center shift, line half-width.

1. Введение

Одной из основных проблем современной теоретической спектроскопии является исследование высоколежащих колебательных состояний молекул. Достоверные значения параметров линий поглощения молекул в газовой фазе необходимы для приложений в фотохимии атмосфер Земли и других планет солнечной системы [1]. Например, в стратосфере Земли на высотах 25...30 км колебательно возбужденные молекулы HF могут образовываться при фотодиссоциации хлорфторметанов CCl_3F , CCl_2F_2 , фреона-11, фреона-12 и дальнейшем взаимодействии остатков с радикалами молекулы воды [1]. Достаточное количество газообразного HF имеется также в атмосфере Венеры [1]. Молекула HF представляет интерес для лазерной физики [2] как активная среда для газовых лазеров. В частности, для газовых HF-лазеров инфракрасного диапазона использовался колебательный переход с $v=6$ на $v=5$ [2]. Следовательно, полуширина и сдвиг центров линий HF необходимы для пополнения баз данных спектроскопической информации [3, 4]. Здесь представлена новая модель, в основу которой положены вариант Ма-Типпинга-Буле ударной теории уширения, вариационный метод для определения уровней энергии и волновых функций, рассчитанные *ab initio* или полуэмпирически функции мультипольных моментов и поляризуемости двухатомных молекул. Предлагаемая модель позволяет исследовать влияние внутримолекулярной динамики двухатомных молекул в условиях сильного колебательного возбуждения на полуширину и сдвиг центров линий поглощения. Для проверки достоверности модели в статье проведены расчеты полуширин и сдвигов центров линий высоколежащих горячих полос молекулы HF.

Ранее были проведены измерения полуширин и сдвигов центров линий молекулы HF вплоть до $v=2$ [5, 6]. В настоящее время экспериментальные значения полуширин и сдвигов центров линий, обра-

зованные переходами на более высокие колебательные состояния молекулы HF, отсутствуют. Хорошее согласие рассчитанных в данной работе полуширин и сдвига центров линий HF-HF с результатами измерений [5, 6] также подтверждает достоверность предлагаемой модели. Рассчитанные ранее в [7] релаксационные параметры колебательно возбужденной молекулы HF

В [7, 8] представлены результаты анализа зависимости релаксационных параметров линии R_0 двухатомных молекул от различных факторов внутримолекулярной динамики: изменения вращательной постоянной, дипольного, квадрупольного моментов, поляризуемости. Показано, что для линий высоколежащих колебательно-вращательных (КВ) полос молекул HF и CO наблюдаются значительные изменения коэффициентов уширения и сдвига в зависимости от внутримолекулярной динамики. При сильном колебательном возбуждении должен проявляться также адиабатический эффект в полуширинах, связанный со сдвигом уровней энергии при столкновениях. Ранее показано [9], что этот эффект увеличивает полуширины линий H_2O в полосах, обусловленных возбуждением валентных колебаний. Наоборот, в молекуле H_2O наблюдается уменьшение полуширин линий в полосах типа v_2 , обусловленное существенным возрастанием вращательной постоянной и аномальным центробежным эффектом при возбуждении изгибного колебания [10].

Необходим детальный численный анализ влияния внутримолекулярной динамики высоковозбужденных КВ состояний на релаксационные параметры линий поглощения двухатомных молекул. В данной работе исследовано проявление адиабатического эффекта в полуширинах спектральных линий молекулы HF, влияние изменения вращательной постоянной, дипольного, квадрупольного моментов и поляризуемости на релаксационные параметры линий поглощения горячих полос молекулы HF при сильном колебательном возбуждении.

2. Теоретический анализ

Ранее в [8] авторами представлена модель, позволяющая рассчитать релаксационные параметры двухатомных молекул при сильном колебательном возбуждении. Достоверность модели показана на примере молекулы CO. Здесь исследовано влияние внутренней динамики колебательно возбужденных молекул галогеноводородов (HF, HCl, HBr, HI) и модель [8] применена для расчетов релаксационных параметров линий молекулы HF при сильном колебательном возбуждении.

2.1. Внутримолекулярная динамика колебательно возбужденных молекул галогеноводородов

Для анализа внутренней динамики высоких КВ состояний молекул галогеноводородов использовался эффективный потенциал [11]. Предварительный анализ показал, что потенциальная функция [11] плохо восстанавливает поведение потенциальной энергии при малых межъядерных расстояниях $r \rightarrow 0$ и при больших $r \rightarrow \infty$, то есть при сильном колебательном возбуждении молекулы. Поэтому для расчетов использовался потенциал [12], основанный на расчетах *ab initio* корреляционной энергии в рамках представления полной конфигурации взаимодействия. Потенциальная кривая учитывает неадиабатические поправки к уровням энергии и волновым функциям, возникающие при сильном колебательном возбуждении поглощающей молекулы из-за нарушения адиабатического приближения и принципа Борна-Оппенгеймера. На рис. 1 показана потенциальная кривая [12], волновые функции и функции мультипольных моментов и поляризуемости молекулы HF. Молекула HF имеет предел диссоциации 49000 см^{-1} , потенциальная кривая поддерживает 23 колебательных состояния. Необходимые в теории уширения матричные элементы дипольного, квадрупольного моментов, поляризуемости, а также вращательная постоянная определялись численно с волновыми функциями, полученными вариационным методом. Для определения матричных элементов использовались функции [13–15] дипольного, квадрупольного моментов и поляризуемости молекулы HF, рассчитанные *ab initio* и/или определенные полуэмпирически.

На рис. 1 показаны потенциальная функция, волновые функции молекулы HF, а также функции дипольного (1), квадрупольного (2) моментов и поляризуемости (3). Потенциальная кривая взята из [12], уровни энергии и волновые функции определены вариационным методом, затем использованы для нахождения частот вращательных переходов и необходимых матричных элементов. Внутримолекулярная динамика HF при сильном колебательном возбуждении подробно обсуждалась в [7], поэтому здесь остановимся на колебательной зависимости средних значений молекулярных параметров.

На рис. 2 показана зависимость диагональных матричных элементов дипольного момента, поляризуемости и вращательной постоянной молекулы HF от колебательного квантового числа v . Разность матричных элементов поляризуемости и квадратов дипольного момента определяют адиабатический вклад в полуширину и сдвиг центров линий. Расчеты показали, что для молекулы HF этот вклад возрастает в 7 раз в состоянии $v=20$ по сравнению с $v=2$. Можно ожидать существенных изменений полуширины и сдвига центров линий молекулы HF при увеличении колебательного квантового числа. Анализ колебательной зависимости дипольного момента (рис. 2, а) и поляризуемости (рис. 2, б) показывает, что они немонотонно зависят от колебательного квантового числа. В частности, дипольный момент возрастает от 1,8 до 2,2 Д при увеличении v от 0 до 7, при дальнейшем увеличении v вплоть до предела диссоциации дипольный момент уменьшается от 2,2 до 0,2 Д. Значения вращательных уровней энергии сильно зависят от степени колебательного возбуждения. На рис. 2, в, показана зависимость вращательной постоянной молекулы HF от колебательного квантового числа v . Можно видеть, что имеет место сильное уменьшение вращательной постоянной (в 7,2 раза при увеличении v от 0 до 22). Таким образом, для совместного анализа всех факторов внутренней динамики молекулы HF необходимо провести расчеты полуширины и сдвига центров КВ линий и построить зависимости релаксационных параметров от колебательного квантового числа.

ризуемости и вращательной постоянной молекулы HF от колебательного квантового числа v . Разность матричных элементов поляризуемости и квадратов дипольного момента определяют адиабатический вклад в полуширину и сдвиг центров линий. Расчеты показали, что для молекулы HF этот вклад возрастает в 7 раз в состоянии $v=20$ по сравнению с $v=2$. Можно ожидать существенных изменений полуширины и сдвига центров линий молекулы HF при увеличении колебательного квантового числа. Анализ колебательной зависимости дипольного момента (рис. 2, а) и поляризуемости (рис. 2, б) показывает, что они немонотонно зависят от колебательного квантового числа. В частности, дипольный момент возрастает от 1,8 до 2,2 Д при увеличении v от 0 до 7, при дальнейшем увеличении v вплоть до предела диссоциации дипольный момент уменьшается от 2,2 до 0,2 Д. Значения вращательных уровней энергии сильно зависят от степени колебательного возбуждения. На рис. 2, в, показана зависимость вращательной постоянной молекулы HF от колебательного квантового числа v . Можно видеть, что имеет место сильное уменьшение вращательной постоянной (в 7,2 раза при увеличении v от 0 до 22). Таким образом, для совместного анализа всех факторов внутренней динамики молекулы HF необходимо провести расчеты полуширины и сдвига центров КВ линий и построить зависимости релаксационных параметров от колебательного квантового числа.

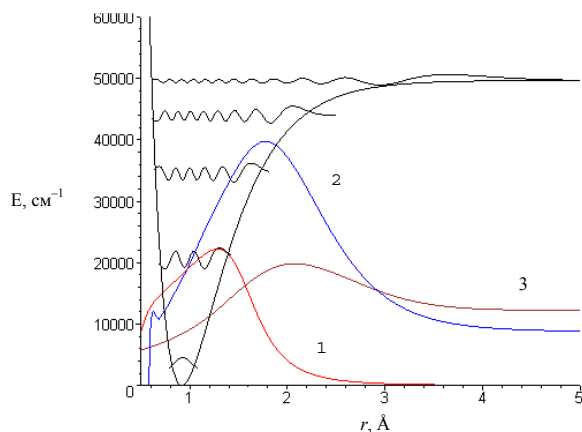


Рис. 1. Кривая потенциальной энергии (см^{-1}) и волновые функции молекулы HF для колебательных состояний $v=0, 5, 10, 15, 22$; (1–3) — функции дипольного (10^4 Д), квадрупольного (10^4 Д Å) моментов и поляризуемости (10^4 Å^3)

2.2. Применение варианта Ма-Типпинга-Буле теории уширения в ударном приближении

В рамках одного из вариантов полуклассической теории ударного уширения [16], в приближении прямолинейных траекторий и средней скорости столкновений, полуширина $\gamma(i, f)$ и сдвиг $\delta(i, f)$ центра линии выражаются формулами:

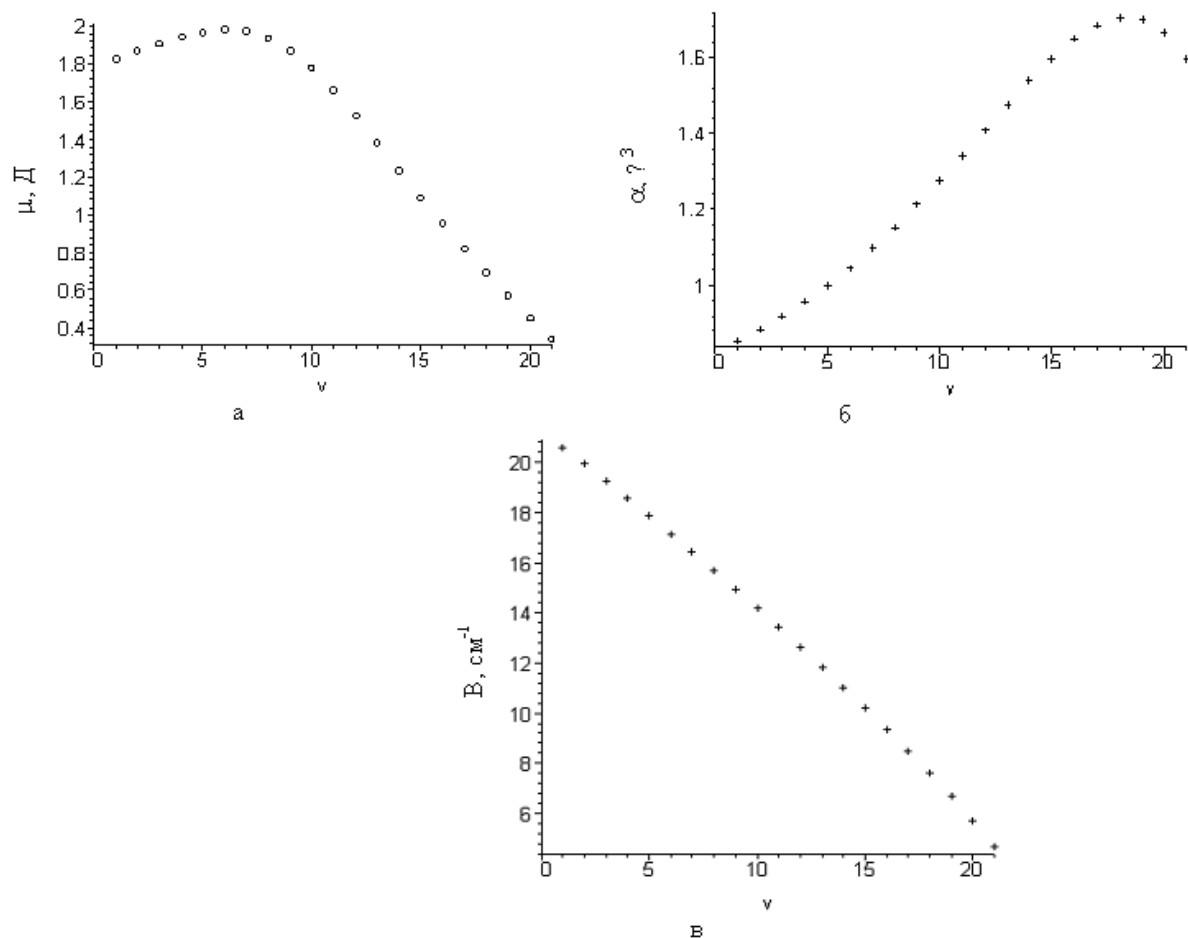


Рис. 2. Зависимость средних значений внутримолекулярных характеристик HF от колебательного квантового числа: а) дипольный момент μ , Д; б) поляризуемость α , Å^3 ; в) вращательная постоянная B , см^{-1}

$$\gamma(i, f) = \frac{nv}{c} \times \int_0^\infty \left[1 - \exp\left\{ \sum_{j_2, \nu_2} \rho(\nu_2, j_2)(-\text{Re } S_2^{\text{outer}} - S_2^{\text{middle}}) \right\} \times \cos\left\{ \sum_{j_2, \nu_2} \rho(\nu_2, j_2)(S_1 + \text{Im } S_2^{\text{outer}}) \right\} \right] bdb, (1)$$

$$\delta(i, f) = \frac{nv}{c} \int_0^\infty \sin\left(\sum_{j_2, \nu_2} \rho(\nu_2, j_2)(S_1 + \text{Im } S_2^{\text{outer}}) \right) \times \exp\left(\sum_{j_2, \nu_2} \rho(\nu_2, j_2)(-\text{Re } S_2^{\text{outer}} - S_2^{\text{middle}}) \right) bdb. (2)$$

Здесь if – квантовые числа начального и конечного состояний колебательного перехода; n – концентрация возмущающих частиц; v – относительная скорость сталкивающихся молекул; $\rho(\nu_2, j_2)$ – заселенность КВ уровня возмущающей молекулы. Функция эффективности находится разложением в ряд теории возмущений:

$$S(b) = iS_1(b) + S_2^{\text{outer}}(b) + S_2^{\text{middle}}(b) + iS_2^{\text{outer}}(b) + \dots$$

$S_1(b)$ – функция эффективности первого порядка, определяющая адиабатический вклад в полуширину (1) и сдвиг центра (2) линий. $\text{Re } S_1(b)$ и $\text{Im } S_1(b)$ – действительная и мнимая части функции эффек-

тивности второго порядка, определяющей неадиабатический вклад. В межмолекулярном потенциале учитывались диполь-дипольное, диполь-квадрупольное, квадруполь-квадрупольное и поляризационные (индукционное и дисперсионное) взаимодействия. Для краткости здесь приведены вклады в $S_2^{\text{outer}}(b)$ только диполь-дипольного слагаемого в межмолекулярном потенциале:

$$\text{Re } S_2^{\text{outer}}(i, f, b, v) = \frac{4}{9} \frac{1}{(\hbar vb^2)^2} \sum_{j'} D(jj' | 1) \times \left\{ \begin{aligned} & \sum_{j''i} D(ii' | 1) \text{Re } \varphi_{11}(k_{jj''ij'}) + \\ & + \sum_{j''f} D(ff' | 1) \text{Re } \varphi_{11}(k_{jj''ff'}) \end{aligned} \right\}. (3)$$

Здесь $\varphi_{11} = \text{Re } \varphi_{11} + i \text{Im } \varphi_{11}$ – комплексная резонансная функция для диполь-дипольного взаимодействия. Сила линии перехода зависит от диагонального матричного элемента дипольного момента μ :

$$D(ii' | 1) = \left| \langle V_i | \mu | V_i \rangle \right|^2 (j_i 100 | j_i' 0)^2. (4)$$

Здесь $|V_i\rangle$ – колебательные волновые функции начального состояния перехода; $(j_i 100 | j_i' 0)$ – коэффициенты Клебша-Гордана, $i=0, \dots, 22$. Резонан-

сный параметр k в (3) определяется разностью энергий вращательных уровней в верхнем или нижнем колебательных состояниях:

$$k_{jji'} = \frac{2\pi cb}{\nu} (E_i - E_{i'} + E_j - E_{j'}) = \frac{b}{\nu} (\omega_{ii'} + \omega_{jj'}). \quad (5)$$

Заменив индексы i, i' на f, f' , можно получить резонансный параметр $k_{fff'}$ в верхнем колебательном состоянии перехода. Уровни энергии $E_{ji}, E_{ji'}$ в (5) рассчитываются вариационным методом. Мнимая часть функции эффективности определяется поляризационной частью межмолекулярного потенциала (индукционным и дисперсионным взаимодействиями) и электростатическими взаимодействиями. Изотропная часть поляризационных взаимодействий зависит от разностей средних значений поляризуемости и квадрата дипольного момента в верхнем и нижнем состоянии перехода:

$$S_1(i, f, b, \nu) = \frac{3\pi}{8\hbar\nu b^5} \left\{ \alpha_2 \{ \langle V_i | \mu_1^2 | V_i \rangle - \langle V_f | \mu_1^2 | V_f \rangle \} + \left[\mu_2^2 + \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \alpha_2 \right] \times \left\{ \langle V_i | \alpha_1 | V_i \rangle - \langle V_f | \alpha_1 | V_f \rangle \right\} \right\}. \quad (6)$$

Здесь μ_1, μ_2 – функции дипольного момента; α_1, α_2 – функция поляризуемости поглощающей и возмущающей молекулы; $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – потенциалы ионизации. В случае самоуширения $\mu_1 = \mu_2, \alpha_1 = \alpha_2, \varepsilon_1 = \varepsilon_2$. Функция эффективности первого порядка (6) определяет адиабатический вклад в полуширину (1) и сдвиг центра линии (2), связанный с изменением колебательного состояния поглощающей молекулы.

В формуле для $\text{Im}S_2$ приводится вклад только от диполь-дипольного взаимодействия:

$$\text{Im} S_2^{\text{outer}}(i, f, b, \nu) = \frac{4}{9} \frac{1}{(\hbar\nu b^2)^2} \sum_j D(jj'|1) \times \left\{ \sum_{i'} D(ii'|1) \text{Im} \varphi_{11}(k_{ii'jj'}) - \left[-D(ff'|1) \text{Im} \varphi_{11}(k_{ff'jj'}) \right] \right\}. \quad (7)$$

Функция эффективности второго порядка (3), (7) определяет неадиабатический вклад в полуширину и сдвиг центра линии, связанный с вращательными переходами в данном колебательном состоянии (5) поглощающей молекулы. Необходимые матричные элементы дипольного момента в (4), квадрата дипольного момента и поляризуемости в (6) вычисляются с вариационными волновыми функциями:

$$\varphi_n^{\text{var}}(j) = \sum_{\nu=0}^{30} C(j, \nu) \varphi^M(\nu). \quad (8)$$

Здесь ν, j – колебательное и вращательное квантовое число, $C(j, \nu)$ – коэффициенты разложения по базисным функциям, Φ^M – пробные волновые функции, Φ^{var} – вариационные волновые функции. Матричные элементы определялись с помощью численного интегрирования:

$$\langle \varphi^{\text{var}} | \mu | \varphi^{\text{var}} \rangle = \int_0^a (\varphi^{\text{var}}(j, r))^2 \mu(r) dr. \quad (9)$$

Здесь r – межъядерное расстояние; $\mu(r)$ – функция дипольного момента; верхний предел интегрирования $a=4 \text{ \AA}$ для молекулы HF.

3. Результаты и обсуждение

Для расчетов полуширин линий HF-HF использовались рассчитанная *ab initio* функция дипольного момента из [13], квадрупольного момента из [14], поляризуемости из [15]. Некоторые молекулярные постоянные взяты из [17]. Необходимые матричные элементы дипольного момента, поляризуемости, вращательной постоянной определялись с помощью численного интегрирования. Необходимо отметить, что рассчитанные величины меняются весьма значительно под влиянием колебательного возбуждения молекулы HF. Рассчитанный нами средний дипольный момент основного состояния равен 1,80 Д (рассчитанное значение хорошо согласуется с экспериментально определенной величиной), Рассчитанное в данной работе значение вращательной постоянной для основного состояния $\nu=0$ $B_0=20,617 \text{ см}^{-1}$ хорошо согласуется с известным значением $B_0=20,96 \text{ см}^{-1}$ [17]. Таким образом, колебательное возбуждение молекулы HF приводит к значительному изменению средних молекулярных характеристик, а также существенному изменению вращательного энергетического спектра.

Ранее в [7, 8] нами проанализированы изменения внутримолекулярной динамики молекул HF и CO под влиянием сильного колебательного возбуждения. Для детального исследования влияния колебательного возбуждения на релаксационные параметры линий горячих полос проведены расчеты полуширины и сдвига центров линий молекулы HF

На рис. 3 представлена колебательная зависимость полуширины линии P(5) HF-HF для горячих полос при изменении колебательного квантового числа на единицу, т. е. $\Delta\nu=1$. В целом полуширина линии P(5) HF-HF проявляют слабую колебательную зависимость, которая определяется в основном поведением функции дипольного момент (рис. 1). Адиабатический вклад в полуширины линий незначителен. Расчеты показали, что адиабатический вклад (6) в полуширины линий HF-HF полосы 0-20 в среднем не превышает 10%. Колебательная зависимость сдвига центра линии P(5) представлена на рис. 4 для горячих полос с $\Delta\nu=1$. Расчеты показывают, что колебательная зависимость сдвига в целом хорошо коррелирует с поведением функции поляризуемости (рис. 1). Как

следствие, отрицательный вклад в сдвиг линии возрастает из-за увеличения вклада в сдвиг центра от изотропной части (6) поляризационных взаимодействий (адиабатический вклад).

В пределах линии генерации HF лазера поглощение излучения за счет столкновений молекул рабочей среды определяется выражением для лорентцевского контура:

$$K(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{I\gamma}{(\nu - \nu_0 - \delta)^2 + \gamma^2}. \quad (10)$$

Здесь K – коэффициент поглощения на частоте ν ; ν_0 – частота центра линии генерации; I – интенсивность линии; γ – полуширина; δ – сдвиг центра

линии давлением. Оценки по формуле (10) показывают, что неточность в определении полуширины линии (рис. 3) вызывает ошибку в определении коэффициента поглощения. То есть увеличение полуширины лазерной линии $P(5)$ в 1,5 раза в состоянии $\nu=6$ по сравнению с полушириной в состоянии $\nu=0$ может привести к уменьшению коэффициента поглощения в пределах линии генерации в 1,5 раза.

Анализ колебательных зависимостей релаксационных параметров молекулы HF позволяет сделать следующие выводы:

1. Изменение внутренней динамики молекулы HF при колебательном возбуждении (увеличение амплитуды колебаний атомов) приводит к зна-

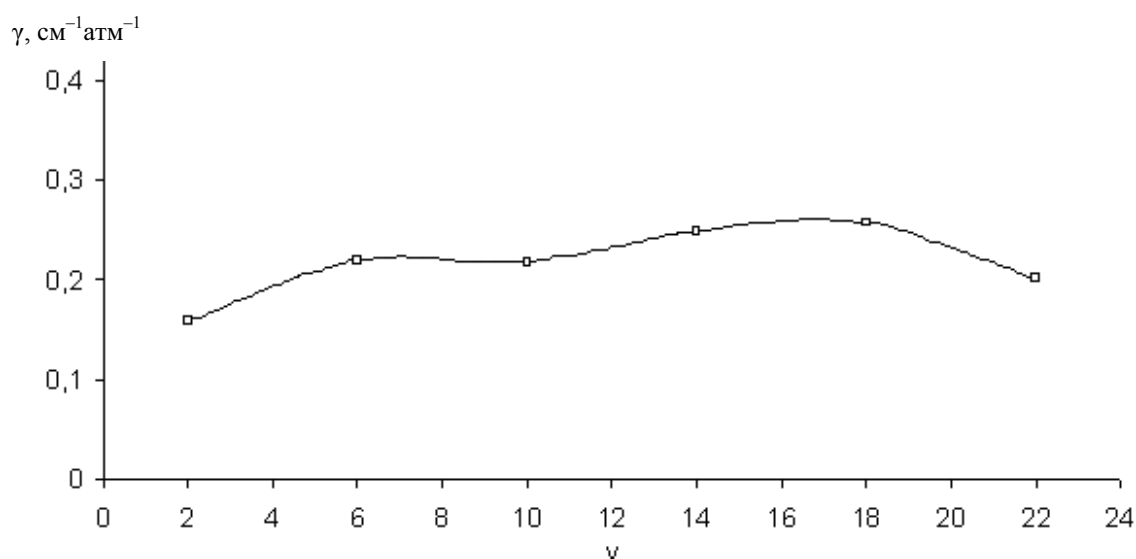


Рис. 3. Зависимость полуширины линии $P(5)$ HF-HF от колебательного квантового числа ν верхнего состояния перехода

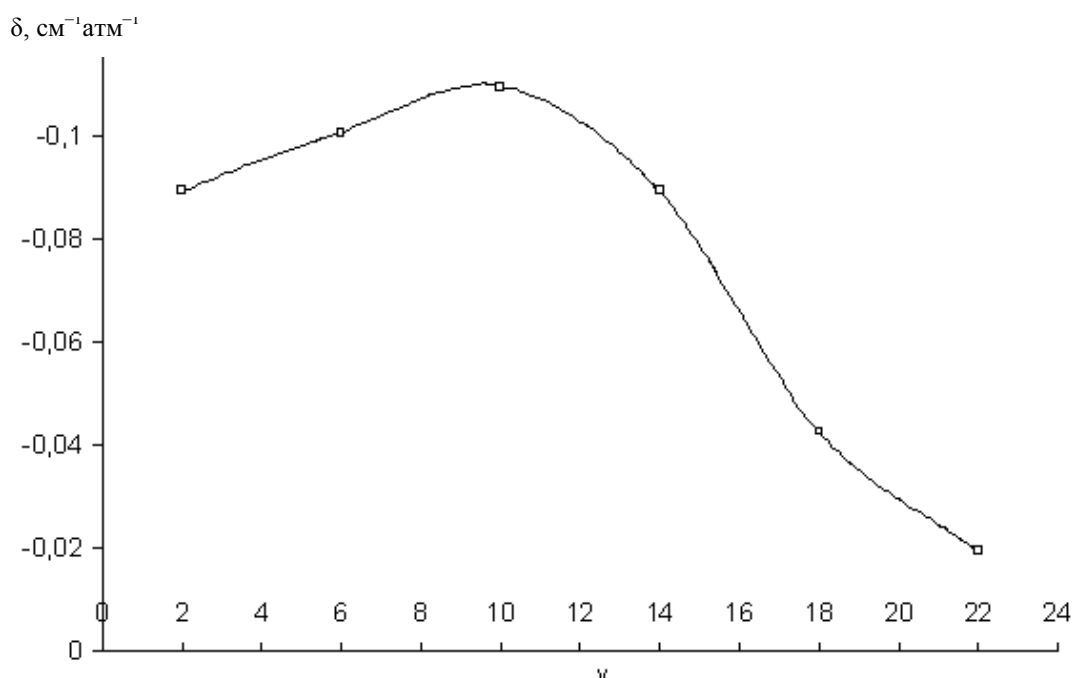


Рис. 4. Зависимость сдвига центра линии $P(5)$ HF-HF от колебательного квантового числа ν верхнего состояния перехода

- чительным вариациям волновых функций и смещению КВ уровней энергии. Как следствие, матричные элементы дипольного, квадрупольного моментов и поляризуемости, а также частоты вращательных переходов в высоких колебательных состояниях испытывают существенную зависимость от колебательного квантового числа.
2. Поведение средних значений мультипольных моментов и поляризуемости определяет зависимость полуширины и сдвига центров линий от колебательного квантового числа v . Полуширины линий HF-HF слабо зависят от колебательного квантового числа низких колебательных состояний, но колебательная зависимость усиливается для высоких значений v . Вычислен адиабатический вклад в полуширину линий: он составляет не более 10 % для линий полосы 0-20 HF-HF. Сдвиги центров линий HF-HF существенно зависят от колебательного квантового числа, адиабатический вклад в сдвиг центра линии значительный.
 3. Зависимость полуширины и сдвига центров линий от колебательных квантовых чисел необходимо учитывать при моделировании генерации HF лазера.
 4. Представленная в [8] модель позволяет получить значения полуширины и сдвига центров линий холодных и горячих полос молекулы HF при сильном колебательном возбуждении.

4. Заключение

Ранее подробный анализ колебательных и вращательных зависимостей полуширины и сдвига центров линий проводился для молекулы HF [7] в рамках варианта Корфа-Левита-Черкасова, В данной работе использован более современный вариант Ма-Типпинга-Буле [16], обеспечивающий правильное усреднение по состояниям возмущающих молекул. Анализ колебательной зависимости полуширин и сдвига центров молекулы H_2O проводился

ранее в [10]. Для описания внутренней динамики поглощающей молекулы HF использовалась потенциальная функция [11], учитывающая неадиабатические поправки к уровням энергии и волновым функциям высоких колебательных состояний. Волновые функции и уровни энергии получены вариационным методом. Таким образом, теоретическая модель включает вариант Ма-Типпинга-Буле ударной теории уширения, правильное описание внутренней динамики высоких колебательных состояний и электростатические и поляризационные взаимодействия в межмолекулярном потенциале.

Проведены анализ и расчеты полуширины и сдвига центров горячих линий HF-HF при сильном колебательном возбуждении вплоть до предела диссоциации. Исследован адиабатический эффект и перестройка вращательного энергетического спектра при сильном колебательном возбуждении молекулы HF. Использование в качестве исходных данных *ab initio* или полуэмпирически рассчитанных функций мультипольных моментов, поляризуемости обеспечивает достоверность результатов расчета. Достоверность модели [8] подтверждается также совпадением с экспериментальными значениями полуширин и сдвига центров линий HF [5, 6] низколежащих КВ полос. Необходимо отметить, что предлагаемая модель позволила впервые:

- проанализировать колебательные и вращательные зависимости полуширины и сдвига центров линий высоколежащих холодных и горячих полос двухатомных молекул;
- вычислить значения полуширины и сдвига центров лазерных линий молекулы HF для высоковозбужденных колебательных состояний вблизи диссоциационного предела.

Результаты расчетов могут быть использованы при моделировании поглощения в молекулярных лазерных средах, в фотохимии атмосферы, при создании баз данных спектроскопической информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. – М.: Мир, 1981. – 499 с.
2. Coxon J.A., Hajigeorgiou P.J. 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.
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. Boulet C., Robert D., Galatry L. Shifts of vibration-rotation absorption lines of diatomic molecules perturbed by diatomic polar molecules. A theoretical analysis // J. Chem. Phys. – 1976. – V. 65. – № 5. – P. 5302–5314.
6. Pine A.S., Looney J.P. N_2 and air broadening in the fundamental bands of HF and HCl // J. Mol. Spectrosc. – 1987. – V. 122. – № 1. – P. 41–55.
7. Стройнова В.Н. Релаксационные параметры линий поглощения колебательно возбужденной молекулы HF // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 2. – С. 88–95.
8. 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.
9. Lynch R., Gamache R.R., Neshiba S.P. N_2 and O_2 induced halfwidths and line shifts of water vapour transitions in the 301-000 and 221-000 bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 1998. – V. 59. – № 4. – P. 595–413.

10. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Стройнова В.Н. Анализ влияния колебательного возбуждения на полуширины линий H₂O полос ν_2 // Оптика и спектроскопия. – 1988. – Т. 64. – № 6. – С. 517–521.
11. Ogilvie J.F. A general potential function for diatomic molecules // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1981. – V. 378. – № 3. – P. 287–290.
12. Dutta A., Sherill C.D. Full configuration potential energy curves for breaking bonds to hydrogen: An assessment of single-reference correlation methods. // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 118. – № 4. – P. 1610–1619.
13. Ogilvie J.F., Rodwell W.R., Tipping R.H. Dipole moment function of the hydrogen halides // J. Chem. Phys. – 1980. – V. 73. – P. 5231–5229.
14. Spirko V., Piecuch P., Condo A.E., Paldus J. Molecular quadrupole moment function of HF and N₂. II. Rovibrational effects // J. Chem. Phys. – 1996. – V. 104. – № 5. – P. 4716–4727.
15. Buldakov M.A., Cherepanov V.N., Nagornova N.S. Polarizability functions of HF and HCl molecules // Proc. SPIE. – 2005. – V. 6160. – № 1. – P. 51–56.
16. Ma Q., Tipping R.H., Boulet C. Modification of the Robert-Bonamy formalism in calculating Lorentzian half-widths and shifts // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2007. – V. 103. – № 3. – P. 588–596.
17. Huber K.P., Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules. – N.Y.: Van Nostrand Reinhold Company, 1979. – 408 p.

Поступила 17.07.2009 г.

УДК 535.36

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОГО БАЛАНСА ИЗЛУЧЕНИЯ В ДИСПЕРСНОЙ СРЕДЕ С ЧАСТИЦАМИ НЕПРАВИЛЬНОЙ ФОРМЫ

Б.В. Горячев, С.Б. Могильницкий

Томский политехнический университет
E-mail: msb@tpu.ru

Предложен новый метод решения задачи переноса излучения в дисперсной среде с частицами неправильной формы, базирующийся на использовании индикатрисы рассеяния излучения в виде интегральных параметров, вычисленных на основе трех индикатрис рассеяния, представленных во взаимно перпендикулярных плоскостях. Такое представление индикатрисы рассеяния излучения адаптировано к потоковым методам решения задачи переноса излучения.

Ключевые слова:

Перенос излучения, индикатриса рассеяния, коэффициент асимметрии, радиационный баланс.

Key words:

Radiation transfer, scattering phase function, asymmetry parameter, radiation balance.

Проблема расчета характеристик излучения, прошедшего через дисперсную среду, состоящую из частиц неправильной формы, является одной из актуальных в теории переноса излучения. Базовым элементом в решении этой задачи является индикатриса рассеяния излучения. Представление индикатрисы рассеяния в этом случае аналогично представлению индикатрисы рассеяния для частиц правильной формы, а для системы частиц неправильной формы с произвольной ориентацией в пространстве используется усредненная индикатриса рассеяния излучения.

Частицы правильной формы имеют осесимметричную индикатрису рассеяния и такое условие является общепринятым в теории рассеяния излучения. Именно при этом условии определяются некоторые интегральные параметры индикатрисы рассеяния, например, коэффициент асимметрии индикатрисы рассеяния излучения или средний косинус угла рассеяния [1]. Для характеристики степени анизотропии рассеяния этих параметров бывает достаточно, особенно когда требуется оперативность в получении информации об угловом

распределении рассеянного излучения, но иногда возникает неоднозначность, например, коэффициенты асимметрии релеевской индикатрисы и сферической одинаковы. В случае рассеяния излучения на частице неправильной формы для характеристики анизотропии рассеяния одного коэффициента асимметрии индикатрисы рассеяния, характеризующего рассеяние в переднюю и заднюю полусферы (относительно направления распространения излучения), недостаточно. Требуется уточнения в этом случае и стандартное представление индикатрисы рассеяния излучения, и методики ее получения.

Для частиц неправильной формы положение о симметрии рассеяния не выполняется, и, соответственно, интегральные характеристики рассеяния, введенные для симметричной индикатрисы рассеяния излучения, не отражают особенностей рассеяния излучения на таких частицах. Более того, обычное представление индикатрисы рассеяния излучения не дает полной информации о пространственном угловом распределении излучения при рассеянии на частицах неправильной формы.