

УДК 539.194;535.621

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

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

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

*Томский политехнический университет

E-mail: vns@tpu.ru

Представлены результаты вычислений температурной зависимости полуширин и сдвигов центров линий молекул CO, HF в плазме атмосферного давления. Использована теоретическая модель, включающая правильное описание внутримолекулярной динамики высоковозбужденных колебательных состояний молекул. Вычисления проведены с применением программного комплекса RELAX.

Ключевые слова:

Уровни энергии, волновые функции, полуширина линии, сдвиг центра линии.

Key words:

Energy levels, wave functions, line half-width, line centre shift.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется разработке молекулярных газовых лазеров, способных служить стандартами частоты. Например, в современных СО-лазерах с оптической накачкой и каскадным механизмом генерации используются переходы на высоковозбужденные колебательные состояния вплоть до $v=41$ [1]. Для построения кинетических моделей лазеров, генерирующих на высоких колебательно-вращательных (КВ) переходах, необходимо знание релаксационных параметров контура линий, их температурной зависимости. Особую важность приобретает исследование колебательной зависимости полуширины и сдвига центров линий молекул рабочего вещества (СО, NO, HF, HCl, H₂, HD) в лазерах с оптической накачкой и при исследовании свойств плазмы атмосферного давления [2, 3]. В [3] исследовались свойства плазмы, содержащей смесь СО с азотом, кислородом или аргоном, накачиваемой излучением СО-лазера. Было установлено, что вычисленная в рамках кинетической модели заселенность высоких колебательных состояний не согласуется с измеренной величиной (расхождение почти в 1,5 раза). По-видимому, существенное отличие расчета от эксперимента обусловлено некорректными значениями релаксационных параметров высоких колебательных состояний молекулы СО. Имеющиеся измерения коэффициентов поглощения и релаксационных параметров спектральных линий двухатомных молекул относятся к переходам на нижние колебательные состояния [4, 5]. Для задач вертикального зондирования концентраций СО и HF также имеет значение температурная зависимость полуширины и сдвига центров линий в интервале температур 250...400 К.

Таким образом, внутримолекулярная динамика высоковозбужденных состояний молекул и ее влияние на релаксационные параметры спектральных линий в настоящее время изучены недостаточно, имеется только несколько работ, посвященных

исследованию влияния колебательного возбуждения молекул СО и HF [6, 7] на релаксационные параметры линий поглощения. Зависимость полуширин и сдвигов центров линий двухатомных молекул от температуры в настоящее время не исследованы, имеющиеся измерения для линий полосы 0–3 СО [8, 9]; для линий полосы 0–2 HF [10, 11] проведены при комнатной температуре. Целью данной работы является развитие теоретических и вычислительных моделей [6, 7], объясняющих влияние колебательного возбуждения поглощающей молекулы на полуширину и сдвиг центров линий двухатомных молекул; а также исследование температурной зависимости релаксационных параметров спектральных линий двухатомных молекул. Для вычислений применяется программный комплекс RELAX [12].

Теоретическая модель

Вычисление параметров спектральных линий и их температурной зависимости включает три независимых части: внутримолекулярная динамика (волновые функции и уровни энергии стационарных состояний, в данном случае КВ состояний двухатомных молекул); способ вычисления оптического сечения столкновений (вариант полуклассической теории уширения в ударном приближении), межмолекулярные взаимодействия. В данной работе исследовано влияние сильного колебательного возбуждения на релаксационные параметры спектральных линий двухатомных молекул; исследована температурная зависимость полуширин и сдвигов центров линий двухатомных молекул.

Необходимо отметить, что в ударном приближении и приближении изолированной линии, когда интерференция линий пренебрежимо мала, контур спектральной линии, обусловленный столкновениями, является лоренцевским и не зависит от внутримолекулярных взаимодействий. Таким образом, в рамках указанных приближений, даже очень сильное колебательное возбуждение не ме-

няет контура спектральной линии, но может изменить его параметры – полуширину и сдвиг центра. Представленная модель использует также приближение «сильных» столкновений, когда близкие силы отталкивания вносят пренебрежимо малый вклад в уширение и сдвиг линий по сравнению с электростатическими и поляризационными взаимодействиями.

В данной работе использован вариант Ма–Типпинга–Буле [13], согласно которому полуширина γ_{if} и сдвиг δ_{if} центра линии определяется соотношениями:

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

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

Здесь i, f – квантовые числа начального и конечного состояний КВ перехода; n – концентрация возмущающих частиц; $\bar{v}$ – средняя относительная скорость сталкивающихся молекул; угловыми скобками обозначено усреднение по состояниям буферных частиц; $\langle A \rangle = \sum_p \rho_p A_p$; ρ_p – заселенность уровня p (p означает совокупность вращательного j и колебательного v квантовых чисел) возмущающей молекулы; b – прицельное расстояние. В данной работе использовано распределение Тринора по колебательным состояниям [2, 3], дающее более правильные значения заселенности, чем распределение Больцмана по вращательным состояниям. Функция эффективности представляется рядом теории возмущений:

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

где $S_1(b)$ – функция эффективности первого порядка, а $S_2(b)$ – второго. Функция эффективности первого порядка определяет адиабатический вклад в полуширину и сдвиг центра линии, связанный с различием поляризационного потенциала взаимодействия в начальном и конечном состояниях. Она определяется изотропной частью потенциала и дает основной вклад в сдвиг центров линий для переходов на возбужденные колебательные состояния.

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

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

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

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

$$D(ii'|1) = \left\langle \Phi_{vj}^{\text{var}}(r) \left| \mu(r) \right| \Phi_{vj'}^{\text{var}}(r) \right\rangle^2 (j_i 100 | j'_i 0)^2. \quad (5)$$

Здесь $(j_i 100 | j'_i 0)$ – коэффициенты Клебша–Гордона; $\mu(r)$ – функция дипольного момента; Φ^{var} – полная колебательно-вращательная волновая функция, полученная вариационным методом. Резонансный параметр k определяется разностью энергий вращательных уровней в верхнем или нижнем колебательных состояниях:

$$k_{ii'pp'} = \frac{2\pi c b}{v} (E_i - E_{i'} + E_p - E_{p'}) = \frac{b}{v} (\omega_{ii'} + \omega_{pp'}). \quad (6)$$

Резонансный параметр $k_{ff'}$ в верхнем колебательном состоянии перехода получается заменой индексов i, i' на f, f' . Функция эффективности второго порядка определяет неадиабатический вклад в полуширину и сдвиг центра линии, связанный с вращательными переходами, вызванными столкновениями в данном колебательном состоянии поглощающей молекулы. Согласно соотношениям (4)–(6), колебательное возбуждение изменяет средние значения мультипольных моментов, что должно приводить к изменению коэффициентов уширения и сдвига линий. Увеличение средних значений дипольного или квадрупольного моментов приводит, очевидно, к соответствующему увеличению коэффициентов уширения. Однако для коэффициентов сдвига картина более сложная, поскольку, как это следует из соотношения (4), сдвиг определяется разностью двух величин. При этом необходимо также учесть, что действительная часть резонансной функции является четной, а мнимая – нечетной функцией. В свою очередь, колебательное возбуждение приводит, как известно, к смещению вращательных уровней энергии и уменьшению частот виртуальных переходов $\omega_{ff'}$ в (6). Это вызывает увеличение полуширин линий вследствие более эффективного резонансного обмена энергией при столкновении. Однако вклад мнимой части функции эффективности при этом уменьшается.

Оценки, проведенные в данной работе для вкладов от функции эффективности (3) в уширение и сдвиг центров линий (1, 2) по параметру малости Борна–Оппенгеймера, показали, что вклад от $S_1(b) \sim \kappa^0$, $\text{Re} S_2(b) \sim \kappa^4$, $\text{Im} S_2(b) \sim \kappa^2$. Таким образом, функция эффективности (3), ее вклад в уширение и сдвиг центров линий сложным образом зависят от степени колебательного возбуждения, и необходимы вычисления полуширин и сдвигов центров линий для подробного анализа колебательного эффекта.

Для определения изотропной части межмолекулярного потенциала и его колебательной зависимости можно использовать приближение Унзоляда, согласно которому поляризационные слагаемые могут быть выражены через функции дипольного момента и поляризуемости [14] взаимодействующих молекул. Применимость этого приближения была проверена ранее расчетами коэффициентов уширения и сдвига линий молекул H_2O [15, 16], CO и HF [6, 7].

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

$$S_1(b) = \frac{3\pi}{8\hbar v b^5} \left\{ \alpha_2 \left[\langle \Phi_{v,0}^{\text{var}}(r) | \mu_1^2(r) | \Phi_{v,0}^{\text{var}}(r) \rangle - \langle \Phi_{v,0}^{\text{var}}(r) | \mu_1^2(r) | \Phi_{v,0}^{\text{var}}(r) \rangle \right] + \left[\mu_2^2 + \frac{3}{2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right] \left[\langle \Phi_{v,0}^{\text{var}}(r) | \alpha_1(r) | \Phi_{v,0}^{\text{var}}(r) \rangle - \langle \Phi_{v,0}^{\text{var}}(r) | \alpha_1(r) | \Phi_{v,0}^{\text{var}}(r) \rangle \right] \right\}. \quad (7)$$

Здесь μ_2 и α_2 – средние дипольный момент и поляризуемость уширяющей молекулы; ε_1 и ε_2 – потенциалы ионизации и $\alpha_1(r)$ – функция поляризуемости активной молекулы.

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

В данной работе мы использовали выражения (4, 7), вычисленные средние значения $\langle \Phi_{v,0}^{\text{var}}(r) | \mu(r) | \Phi_{v,0}^{\text{var}}(r) \rangle$ и функции поляризуемости молекул CO и HF [14]. Это позволило учесть эффект сильного колебательного возбуждения в изотропной части межмолекулярного потенциала (7) и его анизотропной части (4).

Уровни энергии и волновые функции стационарных состояний двухатомных молекул определялись вариационным методом. В качестве базисных функций использовались волновые функции осциллятора Морзе, соответствующие 83 нижним колебательным состояниям молекулы CO и 23 – молекулы HF . Это обеспечивало сходимость вариационных вычислений с точностью до $0,01 \text{ см}^{-1}$ для $v=60$ и значительно лучше для нижних состояний молекулы CO . Необходимые матричные элементы (например, дипольного момента) вычислялись посредством численного интегрирования:

$$\langle \Phi_{v,j}^{\text{var}}(r) | \mu(r) | \Phi_{v,j}^{\text{var}}(r) \rangle = \int_0^{\infty} (\Phi_{v,j}^{\text{var}}(r))^2 \mu(r) dr, \quad (8)$$

где

$$\Phi_{v,j}^{\text{var}}(r) = \sum_{n=0} c_{vn}(j) \Phi_n^M(r) \quad (9)$$

и $\Phi_n^M(r)$ – волновые функции осциллятора Морзе, а $c_{vn}(j)$ – коэффициенты разложения по базисным волновым функциям. В данной работе для описания КВ состояний молекулы CO использовался гамильтониан [1], а для молекулы HF – гамильтониан [17]. В них учтены все специфические эффекты высоковозбужденных колебательных состояний, такие как поправки к уровням энергии и волновым функциям, возникающие вследствие нарушения приближения Борна–Оппенгеймера; центробежное искажение; ангармонизм колебаний. Вычисленные с вариационными волновыми функциями (8, 9) средние значения дипольного, квадрупольного моментов и поляризуемости двухатомных молекул использовались для определения функции эффективности в первом (7) и втором (4) порядках теории возмущений; вариационные уровни энергии применялись при вычислении частот вращательных переходов (6).

Таким образом, теоретическая модель включает правильное описание внутримолекулярной динамики высоковозбужденных колебательных состояний; вариант Ма–Типпинга–Буле ударной теории уширения; корректное описание межмолекулярного взаимодействия как суммы изотропной части потенциала (индукционное и дисперсионное взаимодействия) (7) и анизотропной части (диполь-дипольное, диполь-квадрупольное, квадруполь-квадрупольное и электростатические взаимодействия более высоких порядков). Описанная модель релаксационных параметров двухатомных молекул [6, 7] используется для вычислений температурной зависимости полуширины и сдвига центров линий CO и HF в плазме атмосферного давления с помощью программного комплекса RELAX [12].

Вычислительная модель

В данном разделе представлены алгоритмы, основные приближения и методы вычислений, использованные в программном комплексе RELAX. В программном комплексе реализовано разделение вычислений на независимые потоки, обусловленные внутримолекулярной динамикой, межмолекулярными взаимодействиями и вариантом Ма–Типпинга–Буле ударной теории. Это придает комплексу определенную гибкость, позволяет использовать как описанные здесь, так и новые модели. В программном комплексе реализованы вычисления коэффициентов уширения и сдвига линий методом Ма–Типпинга–Буле, представленные формулами (1)–(3). Функции эффективности рассчитываются до второго порядка включительно (4, 7). Таким образом, кроме ударного приближения и приближения изолированной линии, а также средней скорости используются прямолинейные траектории. Применяется приближение «несмешивания» различных взаимодействий, имеющий один и тот же тензорный характер.

Необходимо отметить, что используемые соотношения метода Ма–Типпинга–Буле являются общими, то есть тип активной молекулы или тип

взаимодействия не конкретизируются. Это, очевидно, позволяет разбить всю задачу на несколько независимых частей. Коэффициенты уширения и сдвига линий (1, 2), функции $S_1(b)$ и $S_2(b)$ (7, 4), интегрирование по прицельному расстоянию можно вычислять отдельно. Также отдельно можно проводить усреднение по состояниям уширяющей молекулы: вычисление заселенностей (здесь использовано распределение Тринора по колебательным состояниям (1, 2)) и статистической суммы. Все эти вычисления можно реализовать в общем виде независимо от типа активной или уширяющей молекулы. Отдельно можно вычислять уровни энергии (6) и волновые функции (8, 9), которые необходимы для определения частот виртуальных переходов (6) и матричных элементов дипольного момента (4, 5) и поляризуемости (7). Эта часть вычислений определяется внутримолекулярной динамикой, существенно зависит от типа молекулы и часто представляет наибольшую трудность.

Структуру программного комплекса мы поясним на примере двухатомных молекул. Исходными являются такие параметры молекулы, как значения температуры, квантовых чисел, массы атомов, функции дипольного, квадрупольного моментов, поляризуемости, потенциальной энергии. Эти величины являются «фундаментальными» характеристиками молекулы и должны либо задаваться пользователем в виде определенных файлов, либо они могут быть «считаны» из имеющейся базы данных. На первом шаге проводится вычисление уровней энергии и волновых функций прямым вариационным методом. В качестве базисных функций используются функции осциллятора Морзе (до 100 базисных функций). Это позволяет не конкретизировать задачу на этапе вычисления «вспомогательных» величин, таких как заселенности уровней энергии, силы линий и частоты переходов, вычисление средних значений поляризуемости или дипольных моментов. На втором шаге проводится выборка и считывание из базы данных необходимых резонансных функций. На последнем шаге проводятся вычисления интегралов по прицельному расстоянию и определение полуширин и сдвигов центров линий. В комплекс RELAX включен специальный набор программ, позволяющий пользователю рассчитать все необходимые величины: коэффициенты Клебша–Гордана, резонансные функции и т. д. Предлагаемый программный комплекс позволяет рассчитать полуширины, сдвиги центров линий и их температурную зависимость для двухатомных молекул. Комплекс построен таким образом, что делает возможным расширение вычислений на другие классы молекул.

Программный комплекс RELAX оптимально структурирован, что создает определенные удобства для пользователя. По заданию пользователя последовательно открывается несколько интерфейсов, в зависимости от сложности и объема задания. Программа состоит из трех отдельных вза-

имосвязанных блоков и модулей, каждый из которых вычисляет данные для следующего модуля. Первый блок состоит из нескольких модулей (по одному модулю для каждого типа молекул) и позволяет вводить фундаментальные характеристики поглощающей и уширяющей молекул. При этом пользователь должен выбрать необходимый ему вариант вычислений.

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

В третьем модуле определяются резонансные функции, необходимые для расчета функции эффективности второго порядка (4).

Во втором модуле реализован вариант ударной теории Ма–Типпинга–Буле. Здесь рассчитываются полуширина линии, сдвиг центра линии и их температурная зависимость. Необходимые для работы основного (второго) модуля рассчитанные данные передаются из первого и третьего модулей. После работы первого и второго модулей на экран в табличном виде выводятся: полуширина и сдвиг центра линии при заданных значениях температуры. Эти же данные могут быть занесены в определенные файлы и записаны с использованием стандартных средств диалога. Используя эти данные, можно построить графики зависимости полуширины или сдвига центра линии от квантовых чисел или температуры.

Программа написана с использованием параллельных вычислений, что позволяет производить расчеты быстрее как минимум в 2 раза. Необходимо отметить, что вычисление коэффициентов уширения и сдвига спектральных линий требуют весьма значительных вычислительных мощностей. Например, при усреднении по состояниям уширяющей молекулы необходимо вычислять дифференциальные сечения до высоких значений квантового числа углового момента. Это требует вычисления уровней энергии, соответствующих волновых функций, коэффициентов Клебша–Гордана высоковозбужденных вращательных состояний и значительно (иногда в десятки раз) увеличивает требуемое расчетное время. По этой причине использование параллельных вычислений значительно уменьшает требуемые вычислительные мощности.

В программном комплексе RELAX параллельные вычисления используются в нескольких модулях: для расчетов уровней энергий, для вычисления частот и сил виртуальных переходов, для рас-

чета матричных элементов мультипольных моментов, вычисления интегралов в формулах (1), (2). В соответствии с типичной схемой использования двухъядерных процессоров для распараллеливания вычислительных процессов, однотипные вычисления «раздваиваются» и «согласуются» на этапах как разделения, так и объединения и реализуются использованием одних и тех же процедур. Использование специальных методов вычисления интегралов от быстроосциллирующих функций, например, экспоненциальной функции эффективности в (1), (2), волновой функции в (8, 9), позволяет получить более точные значения полуширины, сдвига центра линии, матричных элементов дипольного, квадрупольного моментов, поляризуемости.

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

Обсуждение результатов

Для построения кинетических моделей газовых лазеров, для исследования свойств плазмы атмосферного давления, для вычислений функции поглощения атмосферы необходимо знать полуширину и сдвиг центров линий двухатомных молекул при разных температурах. В данной работе представлены результаты вычислений температурной зависимости полуширин и сдвигов центров линий молекулы HF при самоуширении в интервале температур 250...400 К.

Результаты вычислений полуширины и сдвига центров линий двухатомных молекул при комнатной температуре представлены в [6, 7] в виде колебательных зависимостей релаксационных параметров молекул CO и HF для холодных и горячих переходов с $\Delta v=1$. В [6, 7] показано, что зависимость полуширин и сдвигов центров линий от колебательного квантового числа немонотонная, что объясняется сильным влиянием колебательного возбуждения молекул на их физические свойства (дипольные, квадрупольные моменты, поляризуемость, частоты вращательных переходов, вращательные и центробежные постоянные, потенциальную функцию, межмолекулярное взаимодействие). В [6, 7] показано также, что максимальное изменение полуширин линий при колебательном возбуждении может достигать 1,5...3,0 раз, а изменение сдвигов центров линий — 4...6,5 раз. Полученный результат хорошо согласуется с оценками по параметру малости Борна-Оппенгеймера: сдвиг центров линий высоких КВ полос определяется в основном изменением изотропной части потенциала (адиабатический вклад) и по величине преобладает над неадиабатическим вкладом. Полуширины линий высоких КВ полос определяются анизотропной частью потенциала (неадиабатический вклад). Сравнение с экспериментальными данными [8, 9] для полосы $0 \rightarrow 3$ CO-CO демонстрирует

согласие в среднем 10 % для линий с разными вращательными квантовыми числами J [6]. Также проведено сравнение [7] с экспериментальными данными [10, 11] для линий полосы $0 \rightarrow 2$ HF-HF и показано удовлетворительное согласие. Среднеквадратичное отклонение расчетов от эксперимента находится в пределах точности измерений.

На рис. 1, 2 представлены результаты вычислений полуширин и сдвигов центров линий HF-HF для разных линий полосы $0 \rightarrow 2$ в интервале температур 250...400 К.

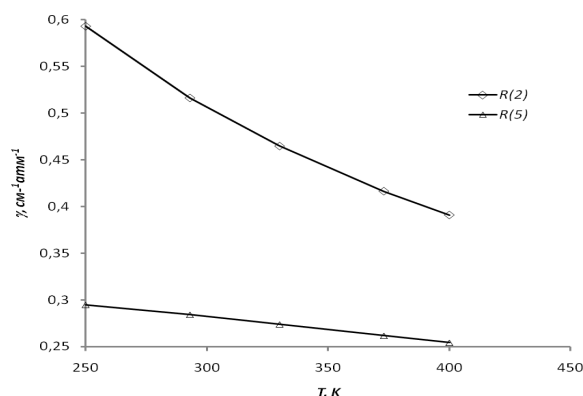


Рис. 1. Температурная зависимость полуширин линий HF-HF в полосе $0 \rightarrow 2$

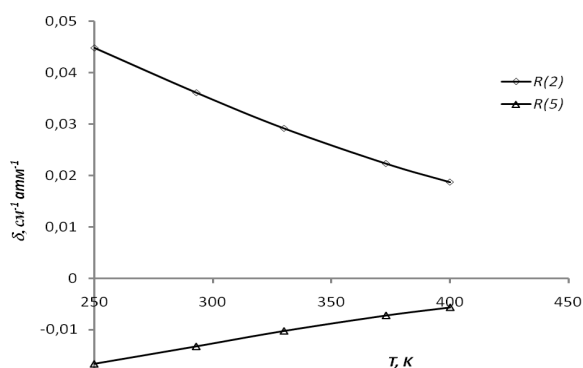


Рис. 2. Температурная зависимость сдвигов центров линий HF-HF в полосе $0 \rightarrow 2$

Из рис. 1 видно, что полуширины линий монотонно убывают при увеличении температуры. Полученные результаты хорошо коррелируют с температурной зависимостью полуширин линий H_2O в полосе $\nu_1 + 3\nu_3$ [18]. Температурная зависимость сдвигов центров тех же линий (рис. 2) также монотонно убывающая для модуля сдвига. Так как знаки сдвигов центров двух линий противоположны, на рис. 2 наблюдается уменьшение абсолютной величины сдвига. Наличие сдвигов центров линий разных знаков в нижних КВ полосах двухатомных молекул объясняется конкуренцией адиабатического и неадиабатического вкладов в сдвиг центра линии; в высоких КВ полосах знаки сдвигов центров всех линий становятся отрицательными из-за преобладания адиабатического вклада в сдвиг центра линии. Оценки, проведенные в данной работе для лоренцевской формы контура, показали, что

уменьшение полуширин линий $R(2)$, $R(5)$ при возрастании температуры от 250 до 400 К приводят к увеличению коэффициента поглощения HF на 15 и 8 % соответственно.

Заключение

Показана возможность применения теоретических и вычислительных моделей для определения температурной зависимости полуширин и сдвигов центров спектральных линий двухатомных молекул в плазме атмосферного давления. При вычислении полуширин и сдвигов центров спектральных линий молекул CO и HF учтены все основные факторы внутримолекулярной динамики высоковозбужденных КВ состояний: нарушение приближения Борна–Оппенгеймера; сильный ангармо-

низм колебаний; уменьшение частот вращательных переходов; значительное изменение дипольного, квадрупольного моментов и поляризуемости; изменение параметров межмолекулярного потенциала. Достоверность теоретических моделей доказана ранее [6, 7] хорошим согласием с имеющимися измерениями полуширины и сдвига центров линий двухатомных молекул при комнатной температуре. Результаты, полученные в данной работе, доказывают, что изменение полуширин и сдвигов центров линий двухатомных молекул при возрастании температуры влияет на поглощение излучения в плазме атмосферного давления. Температурная зависимость полуширин и сдвигов центров линий двухатомных молекул должна учитываться при вычислении коэффициента поглощения атмосферы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coxon J.A., Hajigeorgiou P.J. Direct potential fit analysis of the $X^1\Sigma^+$ ground state of CO // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121. – № 7. – P. 2992–3008
2. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. – М.: Наука, 1980. – 542 с.
3. Lee W., Adamovich I.V., Walter R.L. Optical pumping studies of vibrational energy transfer in high-pressure diatomic gases // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 114. – № 3. – P. 1178–1186.
4. Zou Q., Varanasi P. New laboratory data on the spectral line parameters in the 10 and 20 bands of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ relevant to atmospheric remote sensing. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2002. – V. 75. – P. 63–92.
5. 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.
6. 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.
7. Быков А.Д., Емельянов Д.С., Стройнова В.Н. Колебательная зависимость полуширины и сдвига центров линий молекулы HF // *Известия Томского политехнического университета.* – 2009. – Т. 315. – № 2. – С. 34–40.
8. Henningsen J., Simonsen H., Mogelberg T., Trudso E. The 0–3 overtone band of CO: Precise line strengths and broadening parameters // *J. Mol. Spectrosc.* – 1999. – V. 193. – P. 354–362.
9. Chackerian C., Freedman R.S., Giver L.P., Brown L.R. Absolute rovibrational intensities and self-broadening and self-shift coefficients for the $X\Sigma^+ V=3 \leftarrow V=0$ band of CO // *J. Mol. Spectrosc.* – 2001. – V. 210. – P. 119–126.
10. 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.
11. 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.
12. Быков А.Д., Емельянов Д.С., Стройнова В.Н. Применение программного комплекса RELAX для вычисления релаксационных параметров спектральных линий двух- и трехатомных молекул // *Известия Томского политехнического университета.* – 2011. – Т. 318. – № 2. – С. 68–76.
13. Ma Q., Tipping R.H., Boulet C. Modification of the Robert–Bonamy formalism in calculating Lorentzian halfwidths and shifts // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2007. – V. 103. – № 3. – P. 588–596.
14. Buldakov M.A., Cherepanov V.N., Nagornova N.S. Polarizability functions of heteronuclear diatomic molecules: Semiempirical approach // *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering.* – 2006. – V. 6. – P. 153–163.
15. Стройнова В.Н., Емельянов Д.С. Применение преобразования Паде–Бореля для расчетов релаксационных параметров линий молекулы H_2O // *Известия Томского политехнического университета.* – 2008. – Т. 312. – № 2. – С. 48–53.
16. Гроссман В.Э., Броуэлл Э.В., Быков А.Д., Капитанов В.А., Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Сеница Л.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. Экспериментальное и теоретическое исследование сдвигов линий H_2O давлением N_2 , O_2 и воздуха // *Оптика атмосферы.* – 1990. – Т. 3. – № 7. – С. 675–690.
17. Coxon J.A., Hajigeorgiou Ph.G. The $B^1\Sigma^+$ and $X^1\Sigma^+$ electronic states of hydrogen fluoride: a direct potential fit analysis // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – P. 6261–6270.
18. Быков А.Д., Стройнова В.Н. Температурная зависимость коэффициентов уширения линий поглощения H_2O // *Оптика атмосферы и океана.* – 2005. – Т. 18. – № 4. – С. 312–315.

Поступила 14.06.2011 г.