

О.К. Войцеховская, С.В. Кузнецов, С.П. Остапенко, М.Р. Черкасов

БАЗА ДАННЫХ ПО ПАРАМЕТРАМ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ОКСИДОВ АЗОТА И УГЛЕРОДА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 300–3000 К

Предложена структура базы данных по параметрам спектральных линий (ПСЛ) колебательно-вращательных спектров оксидов азота и углерода, генерируемыми программными модулями расчета ПСЛ. В программных комплексах для молекулы СО реализован алгоритм, основанный на заимствованном из литературы полуэмпирическом подходе к расчету матричных элементов дипольного момента молекулы и F -фактора колебательно-вращательных взаимодействий, представленных в виде полиномов по колебательным и вращательным квантовым числам.

Для оксида азота получены оригинальные выражения для интенсивностей линий за счет более строгого определения волновой функции молекулы посредством использования эффективного гамильтониана, константы которого найдены из обработки спектров, отвечающих переходам с высокими значениями квантовых чисел ($V \leq 22$), и соответственно $T \sim 3000$ К. Проведены расчеты коэффициентов поглощения СО и NO для различных температур в приближении оптически тонкого слоя, результаты которых адекватны экспериментальным спектрам исследуемых газов.

Развитие дистанционных методов контроля за функционированием высокотемпературных печей, камер сгорания, за выбросами промышленных предприятий требует исследования спектров излучения нагретых газов и в первую очередь основных продуктов сгорания — оксидов азота и углерода (NO, CO). Кроме того, необходим корректный анализ поглощения излучения нагретых газов атмосферным слоем, учитывающий температурный градиент по трассе.

В научных исследованиях этим задачам уделялось значительное внимание (см., например, [1–4]). В преобладающих случаях рассмотрение проводилось на основе спектров газов, зарегистрированных при нормальных температурах ($T \sim 300$ К), что соответствует оптическим переходам между уровнями с малыми значениями колебательных квантовых чисел ($V \sim 1$).

Данная статья является продолжением публикаций [5–7], посвященных формированию баз данных (БД) по параметрам спектральных линий (ПСЛ) нагретых газов, являющихся исходной информацией для проведения прямых расчетов спектральных характеристик излучения и поглощения.

Основные этапы работ в этом направлении следующие:

1. Разработка методик расчета ПСЛ, работоспособных в диапазоне 300–3000 К.
2. Создание концептуального проекта БД, реализация его на ЭВМ класса IBM PC с соответствующей системой управления.
3. Анализ достоверности физического содержания БД.

Дальнейшее изложение посвящено обсуждению перечисленных этапов.

Методики вычислений параметров колебательно-вращательных линий нагретых оксидов углерода и азота

Для расчета центров и интенсивностей оксида углерода (СО) реализован полуэмпирический подход к расчету параметров спектральных линий, дающий наиболее адекватное эксперименту теоретическое описание спектров СО. Входящие в описываемый алгоритм параметры Данхэма и матричные элементы дипольного момента представлены в виде аппроксимаций полиномиальной зависимостью по колебательным и вращательным квантовым числам, заимствованной из работ [8, 9].

Коэффициенты полиномов найдены в [8] методом наименьших квадратов из обработки спектров, зарегистрированных при $T = 100\text{--}3500$ К.

Расчет КВ энергий проводился по известной формуле

$$E_{VR} = \sum Y_{kl} v^k (v + 1/2)^k j^l (j + 1)^l, \quad (1)$$

где

$$Y_{kl} = \mu^{-(k/2+l)} \left[1 + m_e \left(\frac{\Delta_{kl}^C}{M_C} + \frac{\Delta_{kl}^O}{M_O} \right) \right] U_{kl} \quad (2)$$

включает в себя изотопическую зависимость.

В формулах (1)–(2) M_C , M_O — атомные массы углерода и кислорода; m_e — масса электрона в (а. е. м.), Δ_{kl}^C , Δ_{kl}^O — параметры, $\mu = (M_C^{-1} + M_O^{-1})^{-1}$.

а значения эффективных молекулярных констант $A_f = A, B, D, A_j$ и энергии колебательного уровня находили из обработки зарегистрированных спектров методом минимизации для основного электронного состояния для колебательных состояний $v = 0 \div v = 15$.

В [12], являющейся продолжением [11], рассмотрены еще более высокие колебательные состояния ($v = 22$). При этом усложняются матричные элементы гамильтониана для состояния ${}^2\Pi$:

$$a_{11} = T - \frac{A}{2} - A_D \left(\frac{X+2}{2} \right) + B(X+2) - D(X+1)(X+4) + H(X+1)(X^2 + 8X + 8); \quad (7)$$

$$a_{12} = -BX^{1/2} + 2D(X+1)X^{1/2} - HX^{1/2}(X+1)(3X+4);$$

$$a_{22} = T + \frac{A}{2} + A_D \left(\frac{X}{2} \right) + BX - DX(X+1) + HX(X+1)(X+2).$$

Число подгоняемых параметров увеличилось (до 6 по сравнению с 5-ю в [11]), в связи с ростом объема обрабатываемой информации и необходимостью хорошего восстановления спектральных характеристик, участвующих в обработке. Авторы [12] привели значения эффективных молекулярных параметров T, A, A_D, B, D, H для $v = 0 \div 22$, найденные методами минимизации. Уровни энергии и центры линий получаются из матриц гамильтониана тривиально, т.к. собственные значения и векторы матрицы 2×2 находятся аналитически:

$$E_1 = 1/2 (a_{11} + a_{22} + D), \quad E_2 = 1/2 (a_{11} + a_{22} - D), \quad D = \sqrt{4a_{12}^2 + (a_{11} - a_{22})^2}; \quad (8)$$

$$\psi_1^{(1)} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + (a_{11} - a_{22})D}, \quad \psi_1^{(2)} = -\psi_2^{(1)};$$

$$\psi_2^{(1)} = \pm \frac{\text{sign}(a_{12})}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - (a_{11} - a_{22})D}, \quad \psi_2^{(2)} = \psi_1^{(1)}. \quad (9)$$

После вычислений по формулам (8) центры линий определены и остается найти матричные элементы дипольного момента, необходимые для расчета интенсивностей КВ-линий. Одной из трудностей при вычислении матричных элементов дипольного момента является неоднозначность в определении коэффициентов разложения дипольного момента для молекулы NO.

В [13] приведены экспериментально измеренные различными авторами значения интегральной интенсивности фундаментальной полосы оксида азота, отмечается большой разброс между ними. Но можно найти, что среднее значение полосы $S_{0 \rightarrow 1}(\text{NO})$ составляет $(125 \pm 14) \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1} \text{ STP}$ с погрешностью $\sim 12\%$. Это говорит о том, что значение первой производной дипольного момента для молекулы NO, приведенное в [10], вполне приемлемо, т.к. дает значение $S_{0 \rightarrow 1}$, попадающее в интервал указанной погрешности. Таким образом, все необходимые исходные данные для работы программных модулей расчета ПСЛ NO и CO определены.

Формальная схема расчета полуширин и сдвигов центров линий традиционна:

$$\gamma_{fi} + i\delta_{fi} = \frac{\eta_b}{2\pi c} \int d\nu P(\nu) \sum_{\beta l} \rho_{\beta l}^l \sigma_{fi}(\beta l | \nu), \quad (10)$$

где γ_{fi} и δ_{fi} — соответственно полуширина и сдвиг центра перехода $i \leftarrow i$; η_b — плотность уширяющего газа; $\int d_\nu P(\nu)$ — оператор усреднения по классическим параметрам столкновений, $\rho_{\beta l}^b$ — заселенность состояний βl (l — квантовое число оператора полного углового момента, β — краткое обозначение совокупности всех прочих квантовых чисел) уширяющей молекулы, $\sigma_{fi}(\beta l | \nu)$ — дифференциальное сечение столкновений, определенное формулой [13]

$$\gamma_{fi}(\beta l | \nu) = 1 - [1 - S_{2\text{middle}}^{(l)}(fi | \beta l; \nu)] - iS_1^{(l)}(fi | \beta l; \nu) - S_{2\text{outer}}^{(l)}(fi | \beta l; \nu) - S_{2\text{middle}}^{(l)}(fi | \beta l; \nu). \quad (11)$$

Здесь $S_1^{(l)}(fi | \beta l; \nu)$ и $S_{2\text{outer}}^{(l)}(fi | \beta l; \nu)$ — величины, аналогичные $S_1(b)$ и $S_{2\text{outer}}$ теории Андерсона [14, 15], а $S_2^{(l)}(fi | \beta l; \nu)$ и $S_{2\text{middle}}^{(l)}(fi | \beta l; \nu)$ выражаются через диагональную и недиагональную по состояниям уширяющей молекулы части величины $S_{2\text{middle}}^{(l)}$ этой теории.

Общие особенности расчета полуширин и сдвигов центров линий при повышенных температурах состоят в следующем. Во-первых, с ростом температуры увеличиваются заселенности высоковозбужденных состояний и это приводит к необходимости включать в процедуру усреднения по квантовым

состояниям уширяющей молекулы значительное число ее энергетических уровней, включая в некоторых случаях, несколько низкоэнергетических колебательных состояний. С одной стороны, это вызывает существенное увеличение времени счета, а с другой — требует корректного учета эффектов нежесткости уширяющей молекулы. Во-вторых, при очень высоких температурах (около 3000 К и выше) нужно принимать в расчет изменение состава газовой смеси вследствие процессов столкновительной диссоциации. Отношение числа продиссоциировавших молекул в единице объема к общему числу называется степенью диссоциации и зависит от типа молекул, температуры, давления. Значение степени диссоциации для различных молекул можно найти в справочниках [16, 17]. Приведем лишь два примера. Первый касается молекул NO и CO. Согласно данным [16, 17], эти молекулы довольно устойчивы и слабо поддаются диссоциации. Так, при температуре 3000 К коэффициенты диссоциации этих молекул соответственно равны $3,59 \cdot 10^{-3}$ и $1,54 \cdot 10^{-6}$. Если ограничиться подобными температурами, то возможным изменением концентрации этих газов можно пренебречь. В качестве второго примера рассмотрим молекулу CO₂. Для этой молекулы при температуре 3000 К и давлении 1 атм вследствие реакции $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ [16, 17] коэффициент диссоциации равен 0,439, что означает уменьшение при этой температуре концентрации CO₂ почти наполовину и увеличение концентрации газов CO и O₂. Подобное изменение газового состава, если газ CO₂ составлял существенную часть газовой смеси, безусловно нужно учитывать. Наконец, из-за выравнивания заселенностей низко- и высоковозбужденных состояний выравниваются интенсивности переходов с этих состояний и, соответственно, возникает необходимость расчета релаксационных параметров для подобных переходов. Поскольку на данных состояниях сильно сказываются эффекты нежесткости, то учет их при расчете полуширин становится крайне желательным. Однако обычным препятствием здесь является либо полное отсутствие, либо недостаточная точность информации о вторых производных мультипольных моментов по нормальным координатам, определяющих, в основном, влияние эффектов нежесткости.

Структура базы данных по параметрам спектральных линий оксидов азота и углерода

Все известные базы данных (БД) по ПСЛ построены из записей фиксированной длины, отсортированных по возрастанию центров линий (например, [18]). Но в таком варианте БД нагретых газов должна содержать сотни тысяч записей и займет значительный объем внешней памяти. Кроме того, практически трудно предсказать, для каких температур из диапазона 300–3000 К потребуются данные. Последнее замечание немаловажно, т. к. количество значимых по интенсивности линий варьирует с изменением температуры.

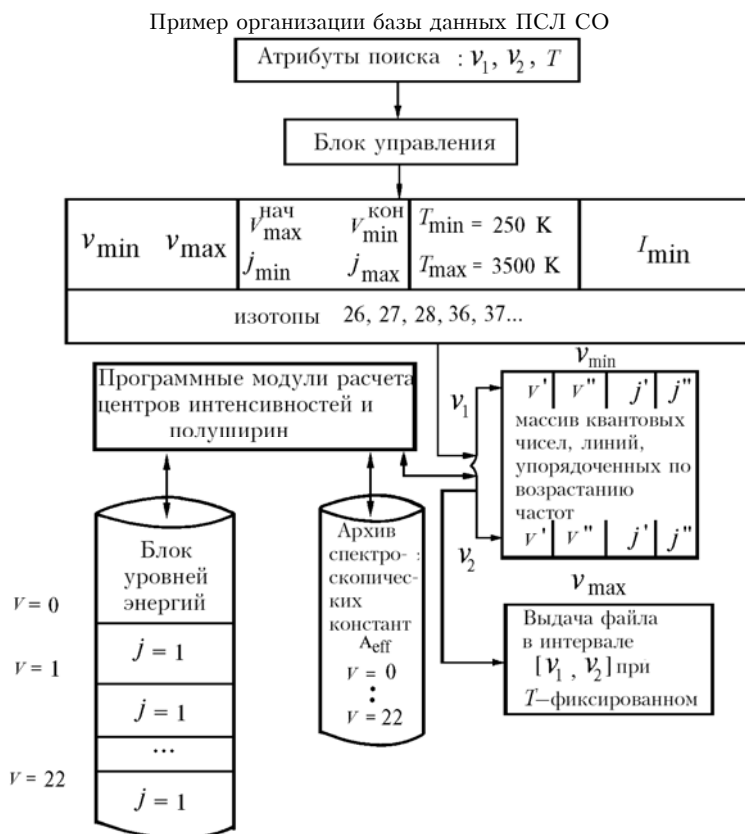


Рис. 1. Блок-схема базы данных по ПСЛ оксидов азота и углерода

Наиболее простой способ организации БД заключается в проведении расчетов ПСЛ по всему диапазону температур с некоторым шагом (200–300 К), накоплении и хранении их в БД с последующей интерполяцией значений интенсивностей и полуширин к требуемой температуре. Такой подход позволяет достаточно быстро производить выборку из БД, но требует неприемлемо больших объемов внешней памяти (десятки мегабайт).

Прорабатывался также следующий вариант. Для заданной температуры рассчитываются параметры вращательных линий по всем значимым колебательным полосам в промежуточный файл, в котором производится сортировка по центрам линий с последующим уничтожением промежуточного файла. Но этот подход неудобен из-за долгого ожидания результатов и требует наличия свободной внешней памяти для временного хранения данных.

В этой статье предложен, на наш взгляд, наиболее оптимальный вариант структуры БД. Основной посылкой при разработке системы управления БД служил тот факт, что вычислительная сложность программных модулей расчета ПСЛ для молекул CO и NO невелика и сравнима с временем выборки из файла записей данных. Так как параметры каждой линии однозначно определяются квантовой идентификацией перехода и набором спектроскопических констант молекулы, то, имея небольшой по объему файл квантовых характеристик переходов, упорядоченных по возрастанию центров линий, можно рассчитывать остальные параметры линий для любого спектрального диапазона при заданной температуре. Для увеличения скорости счета в БД хранятся промежуточные данные, например уровни энергий. Блок-схема структуры базы данных приведена на рис. 1.

В результате была достигнута скорость выдачи данных, эквивалентная скорости выборки при работе с БД в «файловом» варианте, снижены требования к объему внешней памяти на 1,5–2 порядка и исключены ошибки интерполяции.

Достоверность физического содержания БД

Аналогично [6, 7] полнота и точность информации, заложенной в формируемой БД, проверялась несколькими способами. Первый заключается в расчете температурной зависимости суммарной интегральной интенсивности в секвенциях полос с конкретными значениями ($\Delta\nu = 1, 2, 3$), ход которой полностью согласуется с экспериментальными данными. Более строгой проверкой является сравнение рассчитанной спектральной зависимости коэффициентов поглощения (рис. 2, 3) NO и CO с экспериментом для различных температур.

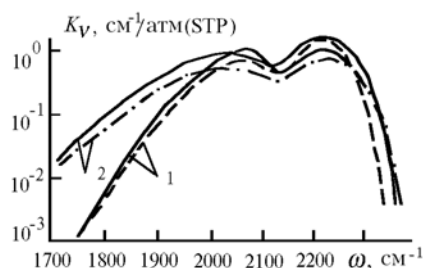


Рис. 2. Коэффициент поглощения CO в полосе 4,6 мкм для различных температур: кривая 1— $T = 1800$ К; 2— $T = 2400$ К. сплошные кривые—эксперимент; штрихпунктирная и штриховая—расчет авторов

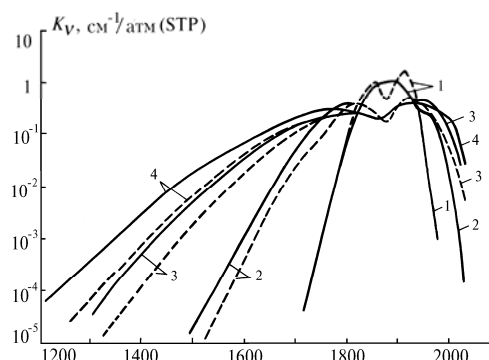


Рис. 3. Коэффициент поглощения NO в секвенции полос 5,2 мкм для различных температур: кривая 1— $T = 300$ К; 2— $T = 1200$ К; 3— $T = 2100$ К; 4— $T = 3000$ К. сплошная—эксперимент; штриховая кривая—расчет авторов

Для молекулы NO в крыле полосы наблюдается расхождение, вполне объясняемое применением приближения оптически тонкого слоя [6, 7]. Аналогичное поведение коэффициента поглощения отмечено и для CO₂, H₂O [6, 7]. Такое расхождение для молекулы CO отсутствует. Этот факт лишний раз подтверждает роль контура линий в крыльях полос поглощения, поскольку расчет спектра для молекулы CO проводился на основании полуэмпирических соотношений, константы которых подгонялись по спектрам, зарегистрированным в диапазоне температур 300–3000 К, и влияние крыльев линий в CO практически было учтено через подгоняемые константы.

1. Пеннер С. С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. М.: ИЛ. 1963. 493 с.
2. Каменщиков В. А., Пластинин Ю. А., Николаев В. М., Новицкий Л. А. Радиационные свойства газов при высоких температурах. М.: Машиностроение, 1971. 440 с.
3. Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е., Кузяков Ю. Л., Пластинин Ю. А. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М.: Наука. 1980. 319 с.
4. M u z u s h i m a М. The theory of rotating diatomic molecules. New York, 1975. 365 p.

5. Войцеховская О.К. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 6. С. 585–592.
6. Войцеховская О.К., Кузьмина Н.В., Трифонова Н.Н. // Оптика атмосферы, 1990. Т. 3. № 5. С. 485–493.
7. Войцеховская О.К., Трифонова Н.Н., Кузьмина Н.В. // Оптика атмосферы. 1992. Т. 5. № 5. С. 464–471.
8. Guelashvili G., Vilieneuve D., Farkeno R., Urban W., Verges J. // J. Mol. Spectr. 1983. V. 98. № 1. P. 64–79.
9. Chackerian C., Tipping R.H. // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 99. № 2. P. 431–449.
10. Chandraiach G., Cho C.W. // J. Mol. Spectrosc. 1973. V. 47. P. 134–147.
11. Amiot C., Verges J. // J. Mol. Spectrosc. 1980. V. 81. P. 424–444.
12. Amiot C. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 94. № 1. P. 150–172.
13. Robert D., Bonamy J. // J. Phys. Paris. 1979. V. 40. P. 923.
14. Anderson P.W. // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 647.
15. Tsao C.J., Curnutte B. // JQSRT. 1962. V. 2. P. 41.
16. Справочник химика. М.–Л.: Химия, 1963. Т. 1, 690 с.
17. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1972. 200 с.
18. Rothman L.S., Goldman A., Gillis J.R. et al. // Appl. Opt. 1981. V. 20. № 8. P. 1323–1328. Appl. Opt. 1983. V. 22. № 11. P. 1616–1627.
19. Ludwig C.B. et al. Handbook of Infrared radiation from combustion gases. Washington, 1973, 500 p.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
25 июня 1992 г.

O.K. Voitsekhovskaya, S.V. Kuznetsov, S.P. Ostapenko. M.R. Cherkasov.
Databases on the Parameters of Spectral Lines of Nitrogen and Carbon Oxides in the Temperature Range from 300 to 3000 K.

A structure of the database on the parameters of spectral lines (PSL) of rovibrational spectra of the nitrogen and carbon oxides is proposed based on generated program modules for PSL calculations. The package of programs for CO molecule uses the algorithm based on a semiempirical method, available from literature, for calculation of the matrix elements of a molecular dipole moment and F -factor of vibrational-rotational interactions represented by polynomials over vibrational and rotational quantum numbers. For the case of nitrogen oxide original formulas are derived for the line intensities by more accurate determination of the molecular wave function using an effective Hamiltonian, whose constants have been found from the spectra corresponding to transitions between high energy levels ($v \leq 22$) and correspondingly at $T \sim 3000$ K.

The results of calculations of the absorption coefficients of CO and NO molecules obtained using the approach of an optically thin layer for different temperatures are in a good agreement with the experimentally recorded spectra of the gases under study.