

КОЭФФИЦИЕНТЫ УШИРЕНИЯ ЛИНИЙ H₂S ДАВЛЕНИЕМ CO₂ В СПЕКТРАЛЬНОМ ДИАПАЗОНЕ 3766-4018 CM⁻¹

Петрова Т.М., Солодов А.М., Солодов А.А., Дейчули В.М.,
Невзорова Т.А., Дударёнок А.С., Лаврентьева Н.Н.

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, 634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

Введение

Атмосферы ближайших к Земле планет (Венера и Марс), а также некоторых экзопланет содержат диоксид углерода в качестве доминирующего газа [1,2]. Из-за сильной вариативности их температур и давлений необходимо знание параметров контура спектральных линий сероводорода, уширенных давлением углекислого газа. Точность моделирования спектрального поглощения в углекислых атмосферах имеет первостепенное значение для восстановления количественных характеристик поглотителей (концентраций молекул) и атмосферных условий (температуры, давления). На Земле сероводород встречается в вулканических газах, природном газе и в некоторых источниках колодезной воды, следовательно, параметры спектральных линий H₂S при уширении давлением углекислого газа имеет большое значение для изучения вулканических выбросов. Измеренные коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения сероводорода из-за столкновений с квадрупольными молекулами, такими как O₂, H₂, D₂, N₂ и CO в полосе ν₂, представлены в [3]. Экспериментальные данные получены в спектральной области 1050 и 1325 см⁻¹, измерения проводились с использованием импульсного диодного лазерного спектрометра с двумя многопроходными ячейками Герриотта. Кроме коэффициентов столкновительного уширения и сдвига приведены их зависимости от вращательного квантового числа J и квадрупольного момента Q для 14 переходов Q-ветви (3≤J≤8, 0≤K≤3, 2≤K≤8), 7 переходов Q-ветви (7≤J≤10, 1≤K≤2, 6≤K≤9) и 18 переходов R-ветви (2≤J≤11, 0≤K≤4, 0≤K≤11). Коэффициенты уширения определены с точностью до 2%, а коэффициенты сдвига с погрешностью менее 10⁻³ см⁻¹·атм⁻¹. Расчеты коэффициентов уширения линий поглощения H₂S давлением молекулярных газов H₂S, H₂O, N₂, O₂, H₂, D₂ и CO₂ (полоса ν₂) выполнены двумя методами в [4]. Вычисления проведены по методу Робера-Бонами и с помощью некоторой аналитической модели, позволяющей восстанавливать коэффициенты уширения на основе экспериментальных данных.

Полуэмпирический метод

Вычисления проводились в рамках полуэмпирического метода [6], в основе которого лежит ударная полуклассическая теория уширения. В рамках метода вводится корректирующий фактор, параметры которого находятся путём сравнения результатов расчёта с измеренными столкновительными полуширинами линий. Согласно общим положениям полуклассического подхода (бинарные столкновения, ударные столкновения, классические траектории) полуширина γ_{ij} линии перехода i→f может быть записан в виде:

$$\gamma_{ij} - i\delta_{ij} = \frac{n_2}{c} \sum_j \rho(J_2) \int_0^\infty dv v f(v) \int_0^\infty db b S(b)$$

где S(b) – функция прерывания:

$$S(b) = 1 - \sum_{j,m,n} \left(\frac{J_1 m_j q_j J_1 m_j}{(2J_1 + 1)(2J_1 + 1)} \right) \left(J_1 m_j J_2 m_j \right) \left[J_1 m_j J_2 m_j \right] \times \left(J_1 m_j J_2 m_j \right) \left[J_1 m_j J_2 m_j \right]$$

Функция эффективности может быть представлена как

$$P_l(\omega) = \frac{n_2}{c} \sum_k \rho(J_2) \sum_{l,J_2} A_{ll'}(J_2) D_{J_2}^{l'}(l') F_{ll'} \left(\frac{2\pi c b_0 (J_2, i, f)}{v} \right) (\omega + \omega_{J_2})$$
$$P_l(\omega_{ij}) = P_l^i(\omega_{ij}) C_l(\omega_{ij})$$

где поправочный фактор подобран в виде $C_l(\omega_{ij}) = \frac{c_l}{c_2 \sqrt{J+1}}$

Полуширины могут быть представлены как:

$$\gamma_{ij} = A(i, f) + \sum_i \sum_f D^2(ii') |l\rangle \langle l| P_l(\omega_{ij}) + \sum_i \sum_f D^2(ff') |l\rangle \langle l| P_l(\omega_{ij})$$

где

$$A(i, f) = \frac{n}{c} \sum_p \rho(p) \int_0^\infty v F(v) b_0^2(v, p, i, f) dv$$

Параметры электростатического потенциала для молекул H₂S и CO₂ [9]

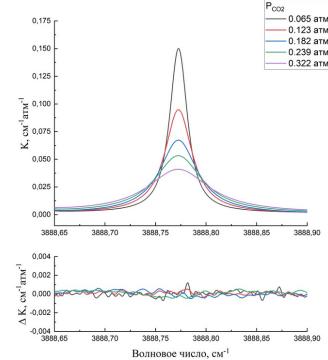
Молекула	μ, Д	Q, Д·А	I, эВ	α, Å ³
H ₂ S	0,974	-2,8866	10,47	3,67
CO ₂	0	-4,02	13,79	2,59

Параметры ПЭ модели

	Полоса	ν ₁ +ν ₂	ν ₂ +ν ₃
c ₁	0.3133(3)	0.3133(4)	
c ₂	0.04430(9)	0.0443(4)	

Детали эксперимента

Измерения спектров поглощения молекулы H₂S, уширенных давлением углекислого газа, были выполнены с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR (Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН). Более подробно спектрометр описан в [5]. В качестве излучателя в спектрометре использовался вольфрамовый источник света, регистрация излучения осуществлялась с помощью InSb детектора, охлаждаемого жидким азотом. Была использована многоходовая оптическая кювета с базой 80 см. Для того чтобы отношение сигнал/шум для исследованных линий оставалось на одном уровне, длина пути менялась от 320 до 1280 см. Давление паров H₂S определялось с помощью датчика MKS Baratron, имеющего паспортную погрешность 0.25%, измерение давления смесей H₂S–CO₂ производилось с помощью датчика давления DVR5 с погрешностью 0.001 атм. Диаметр апертуры интерферометра был установлен в соответствии с разрешением спектрометра и составлял 1.3 мм. Амодизация была выполнена с помощью функции boxcar. Отношение сигнала к шуму для поглощения, равного 1, составляло 1500.



Линии поглощения молекулы H₂S в спектральной области 3888.6–3888.9 см⁻¹, уширенных давлением углекислого газа

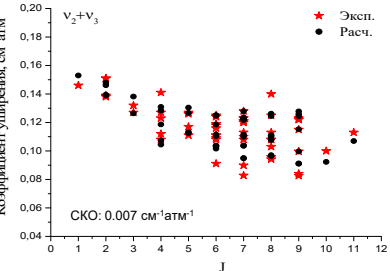
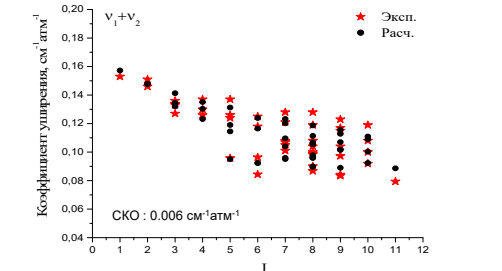
Условия эксперимента регистрации спектров

N	Спектральное разрешение, см ⁻¹	Давление H ₂ S, атм	Давление CO ₂ , атм	Длина пути, см	Температура, К
1	0.004	0.0206	0.065	320	296.1
2	0.006	0.0107	0.122	640	296.3
3	0.008	0.0107	0.182	960	296.4
4	0.010	0.0108	0.239	960	296.1
5	0.010	0.0106	0.322	1280	296.2

Определение параметров линий поглощения (положение центра, интенсивность, коэффициенты самоуширения, коэффициенты уширения, сдвига, индуцированные давлением углекислого газа, и параметры, учитывающие квадратичную зависимость уширения скорости) было сделано с помощью процедуры одновременной обработки спектров, зарегистрированных при разных экспериментальных условиях. Для аппроксимации использовался модифицированный профиль Фойгта, учитывающий зависимость уширения от скоростей сталкивающихся молекул. Пример аппроксимации для одной из исследованных линий поглощения молекулы H₂S показан на рисунке.

Результаты

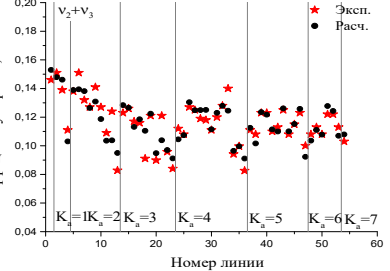
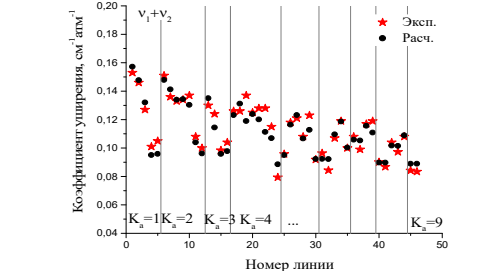
Вращательная зависимость коэффициентов уширения линий поглощения H₂S давлением CO₂



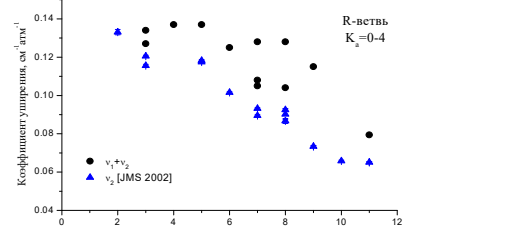
Коэффициенты уширения γ (в см⁻¹·атм⁻¹) линий H₂S–CO₂ при 296 К, полоса ν₁+ν₂

$\nu_1+\nu_2$	J'	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''	Эксп.	Расч.	$\nu_1+\nu_2$	J'	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''	Эксп.	Расч.
3766.96118	4	3	1	4	0	0.1260	0.1232		3929.14567	7	7	0	6	6	1	0.0844	0.0923
3767.26840	3	2	2	3	2	0.1360	0.1413		3930.39945	7	5	2	6	4	3	0.1250	0.1239
3767.80832	5	3	2	5	4	0.1260	0.1312		3936.02064	10	6	5	9	5	4	0.1230	0.1128
3768.10991	4	2	4	3	1	0.1300	0.1351		3937.26022	12	5	8	11	4	7	0.0794	0.0886
3772.30856	2	1	1	2	0	0.1510	0.1479		3940.32830	11	5	6	10	6	5	0.1000	0.1004
3773.48257	1	0	1	1	0	0.1530	0.1573		3945.73935	8	7	1	7	6	2	0.1070	0.1097
3787.26844	2	2	0	2	1	0.1460	0.1478		3946.39403	11	6	5	10	7	4	0.1190	0.1109
3791.06950	3	3	0	3	2	0.1330	0.1340		3965.52803	9	8	2	8	7	1	0.1080	0.1059
3808.29950	5	4	2	5	3	0.1240	0.1145		3965.74602	9	7	2	8	6	3	0.1190	0.1187
3832.74980	4	2	3	3	1	0.1270	0.1321		3967.21040	9	8	1	8	7	2	0.0990	0.1054
3832.87323	5	2	5	7	1	0.1010	0.0951		3973.31790	9	9	1	8	0	0.0901	0.0898	
3833.96003	8	3	5	8	2	0.1000	0.0962		3973.38801	9	9	0	8	1	0.0868	0.0898	
3834.14121	8	4	5	8	3	0.0984	0.0959		3976.86602	10	8	3	9	7	2	0.1170	0.1157
3867.17026	6	3	3	5	4	0.1170	0.1190		3978.77435	8	5	4	7	2	5	0.1080	0.1040
3867.37084	4	3	1	3	2	0.1340	0.1344		3987.08093	8	4	5	7	1	6	0.1050	0.0960
3896.72779	5	3	2	4	2	0.1370	0.1304		3988.10303	10	9	2	9	8	1	0.1010	0.1018
3907.01652	8	5	4	7	4	0.1280	0.1202		3988.92581	10	9	1	9	8	2	0.0973	0.1016
3907.07108	6	6	0	5	5	1.00958	0.0951		3993.43356	9	5	4	8	4	5	0.1280	0.1114
3910.54696	9	4	5	8	5	4.03080	0.0868		3995.30749	10	10	1	9	0	0.0842	0.0890	
3918.97786	7	6	2	6	5	0.1180	0.1163		3995.33849	10	10	0	9	1	0.0834	0.0890	
3928.34445	8	6	3	7	5	0.1210	0.1232		4005.31806	11	9	2	10	8	3	0.1080	0.1090
3928.78431	7	7	1	6	6	0.0964	0.0924		4005.97791	9	4	5	8	3	6	0.1040	0.0978
3928.93901	11	4	7	10	5	6.00919	0.0926		4018.00885	10	7	4	9	4	5	0.1150	0.1078

Зависимость коэффициентов уширения линий поглощения H₂S давлением CO₂ от номера линии*



Сравнение наших экспериментальных коэффициентов уширения линий с данными из [3]



*Все переходы разбиты на группы по K_a от минимального до максимального значения. В каждой группе переходы отсортированы по увеличению квантового числа J.

В нашей работе и в [3] нет переходов с одинаковыми вращательными квантовыми числами. Для сравнения из наших данных были выбраны переходы с K_a < 4, так как в работе [3] получены именно для переходов с K_a = 0–4.

Список литературы

1. Horn D., McFee J.M., Winer A.M., Herr K.C., Pimentel G.C. The composition of the Martian atmosphere: Minor constituents // Icarus. 1972. V. 16. P. 543–556.
2. Wilquet V., Mahieux A., Vandaele A.C., Perevalov V.I., Tashkun A.S., Fedorova A., Korabely O., Montmessin F., Dahoo R., Bertaux J.-L. Line parameters for the 01111–00001 band of 12C16O18O from SOIR measurements of the Venus atmosphere // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2008. V. 109. P. 895–905.
3. Kissel A., Sumpf B., Kornfeld H.-D., Titkovskiy B.A., Ponomarev Yu.N. Molecular-gas-pressure-induced line-shift and line-broadening in the ν₂-band of H₂S // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 216. P. 345–354.
4. Starikov V.I., Protaschew A.E. Broadening of absorption lines of the ν₂ band of the H₂S molecule by the pressure of atmospheric gases // Optics and Spectroscopy. 2006. V. 101. N. 4. P. 523–531.
5. Deichuli V.M., Petrova T.M., Sologod A.M., Sologod A.A., Starikov V.I. Measurements of air-broadening parameters of water vapour transitions in the 5090–7400 cm⁻¹ spectral region. // Mol. Phys. 2023. V. 121. P. 5–15.
6. Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Gritskina L.N. Semi-empirical approach of the calculation of H₂O and CO₂ line broadening and shifting // Mol. Phys. 2004. V. 102. P. 1653–1668.
7. Viewnathan R., Dyke T.R. Electric dipole moments and nuclear hyperfine interactions for H₂S, HDS, and D₂S // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 103. N. 2. P. 231–238.
8. Rothenberg S., Young R.H., Schaefer H.J. Ground state self-consistent-field wave functions and molecular properties for the isoelectronic series SiH₄, PH₃, H₂S, and HCl // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 3243.
9. Radzig A.A., Smirnov B.M. Handbook of atomic and molecular physics. Moscow: Atomizdat. 1980. 240 p.

Заключение

- Были проведены измерения и расчеты коэффициентов уширения б1 линии сероводорода давлением углекислого газа для Q-, R-ветвей в двух полосах ν₁+ν₂ и ν₂+ν₃ из спектрального диапазона 3766–4018 см⁻¹.
- Измерения выполнены на с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR. Для обработки экспериментальных спектров использовался модифицированный профиль Фойгта, учитывающий зависимость уширения от скоростей сталкивающихся молекул.
- Все вычисления сделаны для комнатной температуры (296 К) полуэмпирическим методом, который относится к полуклассическим методам, и который дает возможность

детально исследовать их зависимости от температуры, колебательных, вращательных квантовых чисел.

- Вращательные квантовые числа нижнего состояния изменяются в следующих пределах: J=0–12, K_a=0–10.
- Получено хорошее согласие измеренных и вычисленных данных, а также совпадение вращательных зависимостей. Среднеквадратичное отклонение расчетных значений от экспериментальных данных для полос ν₁+ν₂ и ν₂+ν₃ составляет 0.006 и 0.007 см⁻¹·атм⁻¹ (4.1 и 4.5 %) соответственно.
- Работа поддержана грантом РФФИ № 24-22-00170.