

УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ДАВЛЕНИЕМ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ОБЛАСТИ 2.5 МКМ

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, г. Томск, Россия

e-mail: tanja@iao.ru, solodov@iao.ru, asolodov@iao.ru, deichuli@iao.ru, taalen@iao.ru, dudaryon@iao.ru,

lnn@iao.ru

Параметры контура спектральных линий H_2S – CO_2 необходимы при исследовании атмосфер планет, в которых диоксид углерода является основным газом, таких как Марс и Венера. В работе представлены результаты измерений и расчетов коэффициентов уширения линий H_2S в случае уширения углекислым газом для большого числа вращательных квантовых чисел. Вычисления выполнены с использованием полуэмпирического метода, основанного на ударной полуклассической теории уширения и использующего корректирующий поправочный фактор, параметры которого находятся из сравнения с экспериментальными данными.

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 H_2S 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 O_2 , H_2 , D_2 , N_2 и CO в полосе ν_2 , 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 Р-ветви ($3 \leq J'' \leq 8, 0 \leq K_a'' \leq 3, 2 \leq K_c'' \leq 8$), 7 переходов Q-ветви ($7 \leq J'' \leq 10, 1 \leq K_a'' \leq 2, 6 \leq K_c'' \leq 9$) и 18 переходов R-ветви ($2 \leq J'' \leq 11, 0 \leq K_a'' \leq 4, 0 \leq K_c'' \leq 11$). Коэффициенты уширения определены с точностью до 2%, а коэффициенты сдвига с погрешностью менее $10^{-3} \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$. Расчеты коэффициентов уширения линий поглощения H_2S

давлением молекулярных газов H_2S , H_2O , N_2 , O_2 , H_2 , D_2 и CO_2 (полоса ν_2) 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. В данной работе расчеты коэффициентов уширения линий H_2S - CO_2 проведены согласно полуэмпирическому методу, который дает возможность детально исследовать их зависимости от температуры, колебательных и вращательных квантовых чисел.

Измерения спектров поглощения молекулы H_2S , 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 H_2S определялось с помощью датчика MKS Baratron, имеющего паспортную погрешность 0.25%, измерение давления смесей H_2S - CO_2 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. Аподизация была выполнена с помощью функции boxcar. Отношение сигнала к шуму для поглощения, равного 1, составляло 1500. Все экспериментальные условия приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия эксперимента регистрации спектров

N	Спектральное разрешение, см^{-1}	Давление H_2S , 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 1.

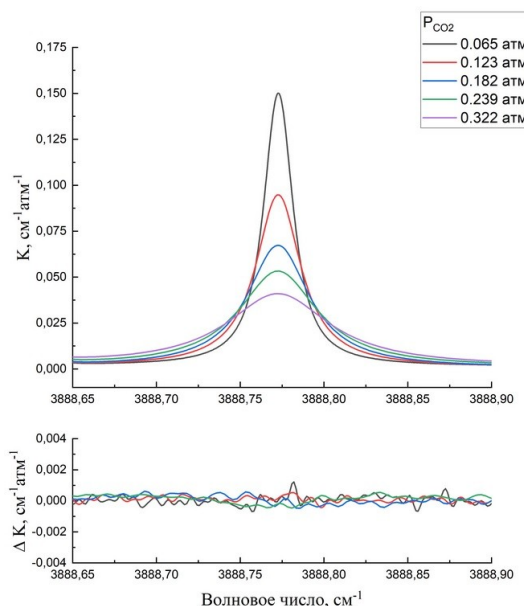


Рисунок 1 – Линия поглощения молекулы H₂S с центом 3888.7712 см⁻¹.

Полуэмпирический метод, детально описанный в [6], базируется на полуклассической ударной теории уширения, согласно которой полуширина спектральной линии, связанной с переходом $i \rightarrow f$, может быть выражена в следующем виде

$$\gamma_{fi} = A(f, i) + \sum_l \sum_{i'} D^2(ii'|l) P_l(\omega_{ii'}) + \sum_l \sum_{f'} D^2(ff'|l) P_l(\omega_{ff'}) . \quad (1)$$

Здесь $A(i, f) = \frac{n}{c} \sum_r \langle r \rangle \int_0^\infty v dv b_0^2(v, r, i, f)$ – обычное слагаемое теории Андерсона, обусловленное прерыванием ($b_0(v, r, i, f)$ – параметр прерывания), n – плотность возмущающих молекул, $\rho(r)$ – заселенности уровней буферной молекулы, v – относительная скорость сталкивающихся молекул. Силы переходов $D^2(ii'|l)$ и $D^2(ff'|l)$, относящиеся к каналам рассеяния $i \rightarrow i'$, $f \rightarrow f'$, зависят только от свойств поглощающей молекулы и включают только внутримолекулярные эффекты. Члены с $l=1$ относятся к переходам дипольного типа, $l=2$ соответствуют квадрупольным переходам основной молекулы. Коэффициенты разложения $P_l(\omega_{ii'})$, известные как функция прерывания или функция эффективности, зависят от свойств поглощающей и возмущающей молекул. Они зависят от межмолекулярного потенциала, траектории движения сталкивающихся молекул, структуры энергетических уровней и волновых функций возмущающей молекулы. Эти параметры могут рассматриваться как функции эффективности для данного канала рассеяния, они являются плавно меняющимися функциями,

поэтому корректирующий множитель вводится к этой функции, не меняя член $D^2(ii|l)$, описывающий динамику поглощающей молекулы:

$$P_l(\omega) = P_l^A(\omega)C_l(\omega), \quad (2)$$

где $P_l^A(\omega)$ – функция эффективности в приближении Андерсона.

Исходя из зависимости от вращательных квантовых чисел, для вычислений ударных параметров контура линий сероводорода применялся корректирующий фактор в виде следующего выражения:

$$P_l(\) = P_l^A(\) \left[c_1 / (c_2 \sqrt{J} + 1) \right] \quad (3)$$

В расчеты коэффициентов уширения линий $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ включены электростатические диполь-квадрупольные и квадруполь-квадрупольные, а также индукционные и дисперсионные взаимодействия. Параметры молекул сероводорода и углекислого газа: дипольный момент H_2S равен 0.974 [7], квадрупольные моменты H_2S – -2.8866 [8] и CO_2 – -4.3 [9].

Были проведены расчеты коэффициентов уширения линий для Q-, R-ветвей в двух полосах $\nu_1+\nu_2$ и $\nu_2+\nu_3$ из спектрального диапазона 3766-4018 см^{-1} . Все расчеты проведены для комнатной температуры ($T = 296 \text{ K}$). Вращательные квантовые числа нижнего состояния изменяются в следующих пределах: $J=0-12$, $K_a=0-10$.

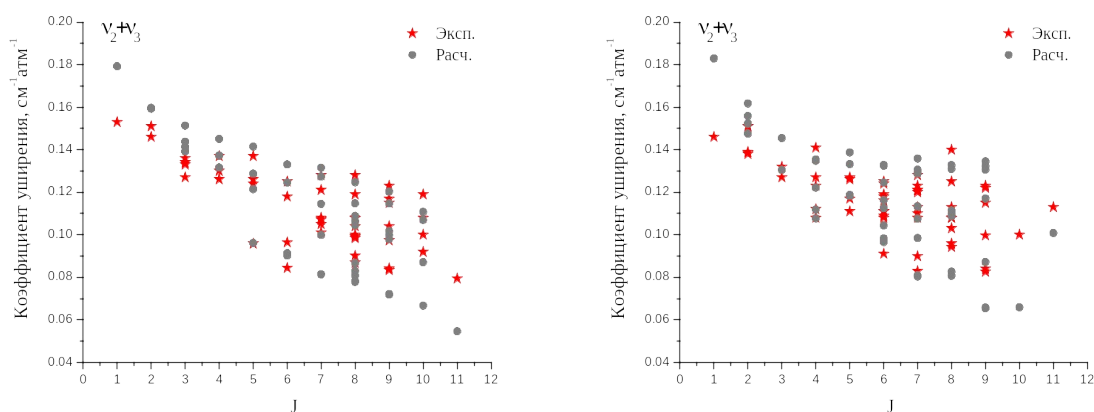


Рисунок 2 – Вращательная зависимость экспериментальных (звездочки) и расчетных (кружки), коэффициентов уширения линий поглощения $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$

Экспериментальные и рассчитанные коэффициенты уширения линий сероводорода давлением углекислого газа в полосах $\nu_1+\nu_2$ и $\nu_2+\nu_3$ в зависимости от вращательного квантового числа нижнего состояния J представлены на рисунке 2. Видно хорошее согласие данных и совпадение вращательных зависимостей. Средне-квадратичное отклонение данных равно $0.0124 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$, что соответствует 9.0 %.

Работа поддержана грантом РФФИ № 24-22-00170.

1. Horn D., McAfee 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 S.A., Fedorova A., Korablev O., Montmessin F., Dahoo R., Bertaux J.-L. Line parameters for the 01111–00001 band of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ from SOIR measurements of the Venus atmosphere // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2008. V. 109. P. 895–905.
3. Kissel A., Sumpf B., Kronfeldt H.-D., Tikhomirov B.A., Ponomarev Yu.N. Molecular-gas-pressure-induced line-shift and line-broadening in the ν_2 -band of H_2S // *J. Mol. Spectrosc.* 2002. V. 216. P. 345-354.
4. Starikov V.I., Protasevich A.E. Broadening of absorption lines of the ν_2 band of the H_2S 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., Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I. Measurements of air-broadening parameters of water vapour transitions in the 5090–7490 cm^{-1} spectral region. // *Mol. Phys.* 2023. V. 121 P. 5-15.
6. Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Sinita L.N. Semi-empiric approach of the calculation of H_2O and CO_2 line broadening and shifting // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. P. 1653-1658.
7. Viswanathan R., Dyke T.R. Electric dipole moments and nuclear hyperfine interactions for H_2S , HDS , and D_2S // *J. Mol. Spectrosc.* 1984. V. 103. N. 2. P. 231-239.
8. Rothenberg S., Young R.H., Schaefer III H.F. Ground state self-consistent-field wave functions and molecular properties for the isoelectronic series SiH_4 , PH_3 , H_2S , and HCl // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. V. 92. P. 3243.
9. Radcig A.A., Smirnov B.M. Handbook of atomic and molecular physics. Moscow: Atomizdat. 1980. 240 p.