

УДК 539.194

*О.К. ВОЙЦЕХОВСКАЯ, О.В. ЕГОРОВ, Д.Е. КАШИРСКИЙ***МИКРОВОЛНОВЫЙ СПЕКТР СУЛЬФИДА ВОДОРОДА ДЛЯ ЗАДАЧ  
ДИСТАНЦИОННОГО ЗОНДИРОВАНИЯ ГОРЯЧИХ ГАЗОВЫХ СРЕД<sup>1</sup>**

Представлены результаты расчетов центров и интенсивностей  $\text{H}_2\text{S}$  для чисто вращательных переходов (30 ГГц – 18 ТГц), определенные для высоких температур ( $300 \leq T \leq 1200$  К) при  $S_{\min} = 10^{-10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$ . Основой к нахождению интенсивностей «горячих» переходов послужили рассчитанные по модели эффективного гамильтониана значения энергий высоковозбужденных колебательно-вращательных уровней. В результате получены спектральные зависимости коэффициента поглощения и проведена оценка вклада в его величину интегральных интенсивностей вращательных переходов внутри каждого колебательного состояния в указанном температурном интервале.

**Ключевые слова:** терагерцовый диапазон, спектр поглощения, сульфид водорода, высокие температуры.

Стремительное развитие технологий генерации и детектирования электромагнитного излучения терагерцового диапазона создает материальную базу для проведения терагерцовых дистанционных исследований свойств высокотемпературных газовых объектов наземного и космического происхождения посредством спектроскопических методов. В связи с этим актуальным является получение данных по параметрам спектральных линий молекул в соответствующей области спектра.

Спектр поглощения сульфида водорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) в терагерцовом диапазоне электромагнитных волн, который соответствует чисто вращательным переходам, экспериментально исследовался с высоким разрешением авторами [1–4]. В результате были зарегистрированы центры линий в спектральных интервалах 0,17–9,6 ТГц [1], 1–1200 ГГц [2], 0,9–7,8 ТГц [3] и 0,535–1,076 ТГц [4], данные по которым использовались для нахождения параметров гамильтониана Уотсона как в традиционном представлении в виде ряда Тейлора [1, 3], так и в Паде-форме [2, 4]. Информация по интенсивностям вращательных линий, содержащаяся в работах [1,2], представляет собой результаты теоретических расчетов только для условий нормальных температур (296 К [1], 300 К [2]).

Известно, что  $\text{H}_2\text{S}$  имеет широкое распространение в атмосферах планет нашей солнечной системы, например [5], и поэтому регистрация его концентрации необходима для изучения физико-химических процессов, происходящих на их поверхности. Преимущество терагерцового спектрального интервала для задач дистанционного зондирования по сравнению с остальной областью спектра  $\text{H}_2\text{S}$  обусловлено тем, что здесь локализованы линии с максимальной интенсивностью ( $\sim 10^{-19} \text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2} \cdot \text{мол.})$ ). В то же время в этой области спектра наблюдаются сильные линии поглощения водяного пара ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ( $\sim 10^{-18} \text{ см}^{-1}/(\text{см}^{-2} \cdot \text{мол.})$ ), вследствие чего использование данного участка спектра в наземных условиях возможно только для случая сред с высоким содержанием  $\text{H}_2\text{S}$ . Целью данной работы является расчет параметров спектральных линий  $\text{H}_2\text{S}$  для высоких температур ( $T \leq 1200$  К), которые могут быть использованы для исследования газовых свойств космических объектов, имеющих активные вулканы на своей поверхности [6]. Важность учета концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  в составе вулканического газа для оценки общего количества серы, содержащегося в выбросе, следует из экспериментальных исследований работы [7], где установлено, что значения концентраций  $\text{H}_2\text{S}$  и диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ) могут быть сопоставимы.

При расчетах величины интенсивности линии предполагается, что молекулы, составляющие газовый объем, подчиняются распределению Максвелла – Больцмана и вероятности их нахождения на определенном колебательно-вращательном (КВ) уровне энергии зависят от температуры. В настоящее время энергетический спектр  $\text{H}_2\text{S}$  исследован для 51 колебательного состояния, которые кроме (000) и (010) составляют 11 полиад-групп взаимодействующих состояний [8, табл. 1]. Обработка спектра [8, табл. 1] осуществлялась по традиционному методу на основе эффективного КВ-гамильтониана [9], параметры которого далее использовались нами для восстановления экспериментальных энергий соответствующих уровней до значений квантовых чисел  $J_{\max}^{\text{эк}}$  и  $K_a^{\text{эк}}$ . В отношении основного состояния (000) значения параметров брались из работы [1], в которой количество определенных уровней энергии превосходит результаты [2–4].

Так как параметр асимметрии  $\text{H}_2\text{S}$   $\kappa = 0,5234$  [4], то для данной молекулы характерно проявление сильных асимметричных свойств, что предполагает использование полного гамильтониана

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Фонда некоммерческих программ «Династия» и Министерства образования и науки Российской Федерации, ГК № 14.514.11.4050.

Уотсона при расчетах волновых функций. В [10] показано, что гамильтониан в представлении  $\Pi^r$  обладает плохой сходимостью при обработке экспериментальных уровней энергии  $\text{H}_2\text{S}$ , поэтому, как и в случае  $\text{H}_2\text{O}$ , матричные элементы эффективного КВ-гамильтониана для всех рассматриваемых здесь колебательных состояний получены для условий  $I^r$ -представления.

Для чисто вращательных переходов не происходит изменения положения ядер в молекуле и, поэтому величина интенсивности линии, прямо пропорциональная квадрату матричного элемента дипольного момента, зависит только от его постоянного значения ( $-0,974 \text{ D}$  [11]). Статистическая сумма по энергиям КВ-уровней ( $\Sigma_{vr}$ ) рассчитывается в виде произведения статистических сумм по колебательным и вращательным уровням энергии, для нахождения которых могут быть использованы известные приближенные соотношения [12]. В случае основного колебательного состояния (000) при  $T = 300 \text{ K}$ ,  $600 \text{ K}$ ,  $900 \text{ K}$  и  $1200 \text{ K}$ , получаемые таким образом значения  $\Sigma_{vr}$  соответственно равны 512,88, 1528,44, 3168,36 и 5734,91.

### Оценка вклада вращательных переходов внутри фундаментальных полос в интегральную интенсивность поглощения ( $S_v$ ) $\text{H}_2\text{S}$ в терагерцовом диапазоне при различных температурах

Полоса, $v_1v_2v_3 - v_1'v_2'v_3'$	Относительный вклад*, %			
	300 К	600 К	900 К	1200 К
000 – 000	99,65	94,00	84,25	74,13
001 – 001	$3,28 \cdot 10^{-4}$	0,17	1,16	2,74
010 – 010	0,35	5,27	10,76	13,51
011 – 011	$1,27 \cdot 10^{-6}$	0,01	0,18	0,70
020 – 020	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,34	1,93	4,15
030 – 030	$5,09 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,31	1,06
100 – 100	$3,52 \cdot 10^{-4}$	0,17	1,18	2,80
110 – 110	$1,34 \cdot 10^{-6}$	0,01	0,19	0,71

\*  $\Sigma S_i/S_v$ , где  $\Sigma S_i$  – интегральная интенсивность, образуемая переходами внутри одной из рассматриваемых полос.

Как следует из результатов оценки вкладов фундаментальных полос в общее поглощение (таблица) при  $T = 300 \text{ K}$  доминируют интенсивности вращательных линий колебательного состояния (000). Изменение населенности КВ-уровней при  $T = 1200 \text{ K}$  приводит к уменьшению значений интенсивностей линий данного колебательного состояния, которое компенсируется переходами молекул между возбужденными КВ-уровнями. Например, относительный вклад интегральной интенсивности полосы (010–010) при  $T = 1200 \text{ K}$  составляет 13,5 % от величины общей интегральной интенсивности.

На рис. 1 представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения, полученные для рассматриваемого интервала температур. Расчет проводился по модели  $S/D$  с шагом  $10 \text{ cm}^{-1}$  с учетом линий, значение интенсивностей линий которых  $S_{\min} > 10^{-10} \text{ cm}^{-1}/(\text{атм} \cdot \text{см}^{-1})$ . Как видно из рис. 1, при нагревании газа  $\text{H}_2\text{S}$  поглощение в пиках, образованных «горячими» вращательными линиями, возрастает. Примеры таких пиков демонстрируются рис. 2, на котором изображены результаты расчетов коэффициента поглощения с высоким разрешением ( $10^{-3}$ ) для спектрального

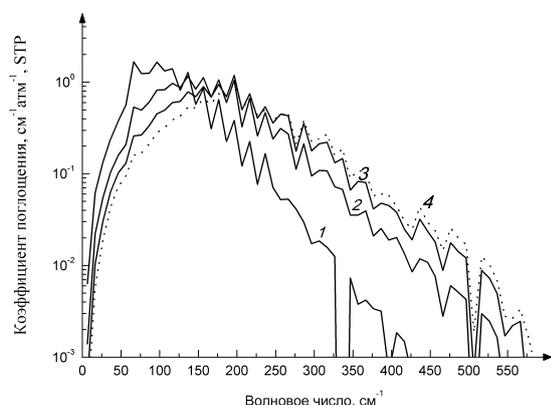


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента поглощения  $\text{H}_2\text{S}$  в области вращательных переходов при различных температурах: 1 – 300 К, 2 – 600 К, 3 – 900 К, 4 – 1200 К

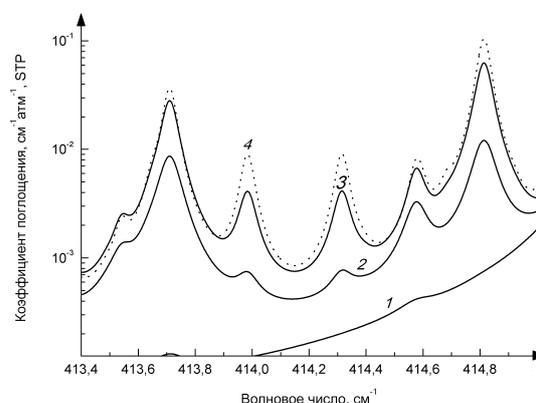


Рис. 2. Примеры пиков, образованных «горячими» вращательными линиями в крыле исследуемого спектрального интервала  $\text{H}_2\text{S}$ : 1 – 300 К, 2 – 600 К, 3 – 900 К, 4 – 1200 К

интервала 413–415 см<sup>-1</sup>. При расчетах применялась лоренцевская форма контура спектральной линии, значение полуширины для которой определялось по известной переводной формуле

$$\gamma(T) = \gamma(296) \cdot (296/T)^{1/2},$$

в которой используется среднее значение для полуширины спектральной линии H<sub>2</sub>S, определенное при нормальных условиях,  $\gamma(296) = 0,074 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$  [13].

В данной работе составлена база данных по параметрам спектральных линий H<sub>2</sub>S в терагерцовой области спектра, применимая для моделирования спектральных характеристик сред, содержащих этот газ до температур  $T \leq 1200 \text{ К}$ . Предсказательные расчеты для более высоких температур ограничиваются данными по энергиям высоковозбужденных КВ-уровней H<sub>2</sub>S. Оценка величины и особенностей центробежных эффектов в значениях интенсивностей вращательных линий требует проведения соответствующих экспериментальных работ и представляет большой интерес для будущих исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., and Johns J.W.C. // *Can. J. Phys.* – 1983. – V. 61. – P. 1462–1473.
2. Burenin A.V., Fevral'skikh T.M., Mel'nikov A.A., and Shapin S.M. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1985. – V. 109. – P. 1–7.
3. Yamada K.M.T. and Klee S. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1994. – V. 166. – P. 395–405.
4. Belov S.P., Yamada K.M.T., Winnewisser G., et al. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1995. – V. 173. – P. 380–390.
5. Pater I., Romani P.N., and Atreya S.K. // *Icarus.* – 1991. – V. 91. – P. 220–233.
6. Davies A.G., Wilson L., Matson D., et al. // *Icarus.* – 2006. – V. 186. – P. 460–477.
7. Aiuppa A., Inguaggiato S., McGonigle A.J.S., et al. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2005. – V. 69. – No. 7. – P. 1861–1871.
8. Войцеховская О.К., Егоров О.В., Каширский Д.Е. // *Изв. вузов. Физика.* – 2013. – Т. 56. – № 9/2. – С. 70–72.
9. Kwan Y.Y. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1978. – V. 71. – P. 260–280.
10. Strow L.L. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 1983. – V. 29. – P. 395–406.
11. Hilming P., De Lucia F.C., and Kirchhoff W.H. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1973. – V. 2. – P. 215–224.
12. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. – М.: ИЛ, 1949. – 648 с.
13. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2005. – V. 96. – P. 139–204.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
г. Томск, Россия  
E-mail: vok@elefot.tsu.ru

Поступила в редакцию 15.07.13.

Войцеховская Ольга Кузьминична, д.ф.-м.н., профессор;  
Егоров Олег Викторович, студент;  
Каширский Данила Евгеньевич, аспирант.

O.K. VOITSEKHOVSKAYA, O.V. EGOROV, D.E. KASHIRSKII

## THE MICROWAVE SPECTRUM OF HYDROGEN SULFIDE FOR DISTANT SOUNDING OF HOT GASEOUS MEDIA

The rapid development of techniques of the generation and detection the terahertz electromagnetic radiation makes possible to carry out the distant terahertz investigations of the properties of high-temperature gaseous media of terrestrial and space nature by spectroscopic methods. Therefore the problem of obtaining the spectral line parameter databases of molecules for this region is rather important.

In this article the calculation results of H<sub>2</sub>S centers and intensities determined for pure rotational transitions (30 GHz – 18 THz) at high-temperature ( $300 \leq T \leq 1200 \text{ K}$ ) for rotational line intensities larger than  $S_{\min} = 10^{-10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$  are presented. The calculations of “hot” transitions were based on the available values of high-excited vibrational-rotational energy levels which were found by means of the effective Hamiltonian. As a result the spectral dependencies of the absorption coefficient and the estimation of the contributions of the rotational line intensities within each of the under study vibrational states at the pointed temperature interval are done.

**Keywords:** terahertz range, absorption spectrum, hydrogen sulfide, high-temperature.