

УДК 539.194

*О.К. ВОЙЦЕХОВСКАЯ, О.В. ЕГОРОВ, Д.Е. КАШИРСКИЙ***СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ H_2S В ДИАПАЗОНЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ПОЛОСЫ ν_2 ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ¹**

Проведены предсказательные расчеты высокотемпературных спектральных характеристик данного газа с учетом квантовых переходов, входящих в секвенцию полос с $\Delta\nu_2 = 1$. Значения высоковозбужденных энергий колебательно-вращательных уровней получены посредством численной диагонализации матрицы эффективного гамильтониана с наборами эмпирических параметров, найденных в литературе. Сильные центробежные эффекты в величине интенсивности линий учтены по модели F -фактора с тремя параметрами, значения которых определены путем решения обратной спектроскопической задачи на основе известных экспериментальных данных. Рассчитанные в итоге интенсивности «горячих» линий пригодны для моделирования спектральных зависимостей коэффициента поглощения и интенсивности излучения до $T = 1200$ К.

Ключевые слова: спектр поглощения, сульфид водорода, полоса ν_2 , высокие температуры.

Исследование высокотемпературного ($T > 300$ К) спектра поглощения сульфида водорода (H_2S) в области фундаментальной полосы ν_2 (8,4 мкм), попадающей в окно прозрачности атмосферы 8–12 мкм, представляет большой интерес как для задач дистанционного контроля функционирования двигателей реактивных самолетов и ракет, так и для изучения газовых свойств астрономических объектов.

В спектре поглощения H_2S в области основной полосы ν_2 (1181 см^{-1}) наблюдаются сильные центробежные эффекты, которые проявляются в доминировании интенсивностей R -ветви при сравнении с P -ветвью [1, 2], что является особенностью для распределения интенсивностей внутри полос в молекулах типа асимметричного волчка и поэтому требует подробного исследования. Другое известное свойство данной молекулы, связанное с доминированием интегральных интенсивностей комбинационных полос ($\nu_1 + \nu_2$ и $\nu_2 + \nu_3$) в сравнении с основными (ν_1 и ν_3) [3], не позволяет, тем не менее, рассматривать полосы $\nu_1 + \nu_2$ (3779 см^{-1}) $\nu_2 + \nu_3$ (3789 см^{-1}) в качестве перспективных для задач дистанционного зондирования в атмосфере. Это обуславливает необходимость получения информации по высокотемпературному спектру H_2S в районе полосы ν_2 , который может быть использован, например, для осуществления контроля функционирования реактивных двигателей [4].

Традиционный подход к описанию спектров молекул типа асимметричного волчка основан на построении эффективных колебательно-вращательных (КВ) гамильтонианов, представляющих собой блочную матрицу, объединяющую колебательные состояния по следующему правилу: $2\nu_1 \approx \nu_2 \approx 2\nu_3$. Расчет матричных элементов осуществляется в симметризованном базисе вращательных волновых функций, что позволяет диагонализировать матрицы меньшего размера, формируемые с учетом колебательных и вращательных симметрий [5]. Для молекулы H_2S , имеющей параметр асимметрии $\kappa = 0,504$, характерны сильные резонансные эффекты между энергиями КВ-уровней, и учет влияния резонансов Кориолиса и Ферми, соответствующих недиагональным блокам, является важным при обработке экспериментальных спектров H_2S .

В настоящее время спектр поглощения H_2S исследован в спектральном диапазоне $50\text{--}16440 \text{ см}^{-1}$, где локализованы два изолированных колебательных состояния – (000) и (010) и 10 групп связанных. Параметры КВ-гамильтониана, определенные авторами [3] и [6–15] для состояний, включенных в этот диапазон, были использованы в данной работе при расчетах соответствующих уровней энергий (табл. 1). Параметры гамильтониана Уотсона для основного колебательного состояния – (000) брались из [16]. Отметим, что далеко не все колебательные состояния, которые должны входить в высоковозбужденные полиады (начиная с 3ν) на сегодняшний день экспериментально зарегистрированы. Подробная информация о рассматриваемых здесь 51-м состоянии (идентификация, максимальные значения полного углового момента (J) и его проекции (K_a)) содержится в приведенных в табл. 1 публикациях.

В данной работе центробежные эффекты в спектре H_2S учтены по модели F -фактора с тремя эмпирическими параметрами α , β и γ , зарекомендовавшей себя при обработке спектров H_2O [17].

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

Наборы вращательных операторов, входящих в выражение для используемой здесь модели F -фактора, соответствуют первым степеням проекций оператора полного углового момента в выражении для оператора момента перехода [18].

Таблица 1

Существующие источники (И) параметров КВ-гамильтониана H_2S

Полиада	Спектральный диапазон*	И	Полиада	Спектральный диапазон*	И
δ	840–1360	[6]	$3\nu + \delta$	8500–8900	[10]
ν	2150–4260	[3]	4ν	9540–10000	[11]
$\nu + \delta$			$4\nu + \delta$	10780–11330	[12]
ν	5050–5257	[7]	5ν	12270–12670	[13]
$2\nu + \delta$	5700–6650	[8]	6ν	14100–14400	[14]
3ν	7300–7900	[9]	7ν	16180–16440	[15]

* Границы диапазона (см^{-1}) соответствуют экспериментальным.

Экспериментально вращательная структура полосы ν_2 газа H_2S исследовалась только лишь в работе [2], откуда 94 значения интенсивностей КВ-линий были использованы для нахождения параметров F -фактора. Следуя [2], величина интегральной интенсивности принималась равной $2,17 \text{ см}^{-1}/(\text{атм}\cdot\text{см})$, экспериментально полученная при $T = 300 \text{ К}$ авторами [1]. Определенные в итоге методом наименьших квадратов значения параметров α , β и γ составили соответственно $0,785$, $-0,467 \cdot 10^{-3}$ и $-0,147$ со средним квадратичным отклонением $\sigma = 3,5 \%$. Примеры результатов расчетов интенсивностей КВ-линий и соответствующих им центров, определенных на основе параметров [6], приведены в табл. 2.

Таблица 2

Примеры результатов расчета интенсивностей КВ-линий полосы ν_2 при $T = 300 \text{ К}$ в сравнении с экспериментальными значениями

Центр, см ⁻¹		Идентификация					Инт., см ⁻¹ /(атм·см)		F	δ*, %	
Расч.	Расч. [2]	J'	K' _a	K' _c	J	K _a	K _c	Расч.			Эксп. [2]
1086,3625	1086,3630	8	1	7	9	2	8	5,6·10 ⁻⁴	5,55·10 ⁻⁴	0,28	0,90
1098,2699	1098,2700	6	3	4	7	2	5	1,074·10 ⁻³	1,010·10 ⁻³	0,16	6,34
1110,9911	1110,9920	6	1	6	7	0	7	7,81·10 ⁻³	7,94·10 ⁻³	0,42	1,64
1205,0429	1205,0430	3	3	1	3	2	2	3,344·10 ⁻³	3,5·10 ⁻³	0,92	4,46
1215,9658	1215,9650	3	0	3	2	1	2	1,561·10 ⁻²	1,59·10 ⁻²	0,59	1,82
1234,5852	1234,5850	5	1	5	4	0	4	6,805·10 ⁻³	6,8·10 ⁻³	0,60	0,07
1245,8460	1245,8430	8	3	5	8	2	6	2,236·10 ⁻³	2,29·10 ⁻³	1,99	2,36
1256,7317	1256,7290	9	3	6	9	2	7	4,861·10 ⁻³	4,31·10 ⁻³	2,37	12,78
1257,0691	1257,0680	6	2	5	5	1	4	1,736·10 ⁻²	1,62·10 ⁻²	0,81	7,16

* $\delta = |S_{\text{эсп}} - S_{\text{расч}}|/S_{\text{эсп}} \cdot 100 \%$.

Как следует из табл. 2, значения экспериментальных интенсивностей линий P -ветви ($J'-J = -1$) действительно меньше, чем рассчитываемые по модели жесткого волчка, вследствие чего величина F -фактора для таких линий [2] в данной работе не превышает 0,5.

На рис. 1 представлена спектральная зависимость коэффициента поглощения исследуемого газа для области, попадающей в окно прозрачности атмосферы, где наблюдается рост интенсивностей «горячих» линий при увеличении температуры. Расчеты проведены в единицах STP ($T = 273 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм}$) с шагом $0,01 \text{ см}^{-1}$ с использованием лоренцевой формы контура спектральной линии с полушириной равной $\tau(T) = \tau(296) \cdot (296/T)^{1/2}$, где $\tau(296) = 0,074 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ [19].

Наибольшему на рис. 1 пику соответствует пара линий – $1804,9030$ и $1804,9056 \text{ см}^{-1}$ с интенсивностями $4,548 \cdot 10^{-4}$ и $4,516 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/(\text{атм}\cdot\text{см})$ соот-

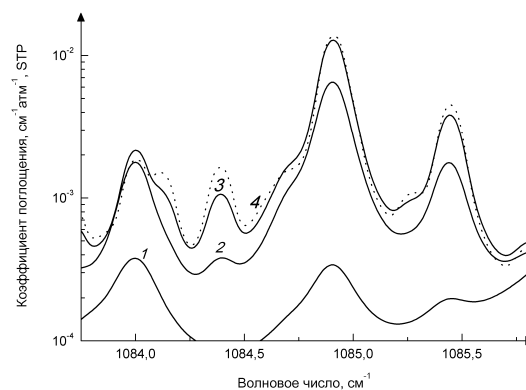


Рис. 1. Пример спектральной зависимости коэффициента поглощения H_2S в области фундаментальной полосы ν_2 : 1 – 300 К, 2 – 600 К, 3 – 900 К, 4 – 1200 К

ветственно, принадлежащих *P*-ветви полосы 020–010. Несмотря на то, что значения интенсивностей линий *R*-ветви превосходят на порядок интенсивности линий *P*-ветви, они не попадают в окно прозрачности атмосферы 8–12 мкм, что делает их непригодными для зондирования в условиях атмосферы.

В данной работе проведены предсказательные расчеты интенсивностей линий H_2S в диапазоне фундаментальной полосы ν_2 для условий высоких температур $T \leq 1200$ К. Полученная в итоге спектроскопическая информация может быть использована для моделирования спектральных характеристик горячих газовых сред, содержащих молекулы H_2S .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Emerson M.T. and Eggers D.F. // J. Chem. Phys. – 1962. – V. 37. – P. 251–259.
2. Strow L.L. // JQRST. – 1983. – V. 29. – P. 395–406.
3. Brown L.R., Crips J.A., Naumenko O.V., et al. // J. Mol. Spectrosc. – 1998. – V. 188. – P. 148–174.
4. Penner S.S. // JQRST. – 2002. – V. 73. – P. 131–146.
5. Kwan Y.Y. // J. Mol. Spectrosc. – 1978. – V. 71. – P. 260–280.
6. Ulenikov O.N., Malikova A.B., Koivusaari M., et al. // J. Mol. Spectrosc. – 1996. – V. 176. – P. 229–235.
7. Зотов О.В., Макаров В.С., Науменко О.В. и др. // Оптика атмосферы. – 1991. – Т. 4. – № 11. – С. 1147–1161.
8. Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., et al. // J. Mol. Spectrosc. – 2005. – V. 234. – P. 270–278.
9. Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., et al. // J. Mol. Spectrosc. – 2004. – V. 226. – P. 57–70.
10. Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., et al. // J. Mol. Spectrosc. – 2004. – V. 228. – P. 110–119.
11. Ding Y., Naumenko O., Hu S.-M., et al. // J. Mol. Spectrosc. – 2003. – V. 217. – P. 222–238.
12. Naumenko O. and Campargue A. // J. Mol. Spectrosc. – 2001. – V. 209. – P. 242–253.
13. Vaithinen O., Biennier L., Campargue A., et al. // J. Mol. Spectrosc. – 1997. – V. 184. – P. 288–299.
14. Flaud J.-M., Vaithinen O., and Campargue A. // J. Mol. Spectrosc. – 1998. – V. 190. – P. 262–268.
15. Naumenko O. and Campargue A. // J. Mol. Spectrosc. – 2001. – V. 210. – P. 224–232.
16. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., and Johns J.W.C. // Can. J. Phys. – 1983. – V. 61. – P. 1462–1473.
17. Ипполитов И.И., Макушкин Ю.С. // Изв. вузов. Физика. – 1970. – Т. 13. – № 10. – С. 19–24.
18. Camy-Peyret C. and Flaud J.-M. // Mol. Spectrosc.: Modern Research. Academic Press. – 1985. – V. 3. – P. 70–117.
19. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., et al. // JQRST. – 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 ABSORPTION SPECTRUM IN THE FUNDAMENTAL ν_2 BAND OF H_2S AT ELEVATED TEMPERATURES

Investigations of the hydrogen sulfide (H_2S) high-temperature ($T > 300$ K) absorption spectrum in the range of the fundamental ν_2 band (8.4 μm) located in the atmospheric window 8–12 μm are necessary for certain applications. Particularly the high-temperature spectroscopic data are useful for monitoring the operation of jet engines and for studying the properties of astronomical objects. In this article the predictive calculations of H_2S high-temperature spectral characteristics for quantum transitions involved in the band sequence $\Delta\nu_2 = 1$ are conducted. The high-excited vibrational-rotational (VR) energy levels are obtained by means of a numerical diagonalization of the effective Hamiltonian that has been formed on the basis of the available in the literature sets of parameters. Strong centrifugal distortion effects in the intensity of the VR-lines were taken into account by the *F*-factor model with three parameters. Thus the calculated intensities of “hot” lines are suitable for modeling the spectral dependences of the absorption coefficient and emissivity up to $T = 1200$ K.

Keywords: absorption spectrum, hydrogen sulfide, ν_2 band, high-temperature.