

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.19

О выборе спектроскопических данных для определения межмолекулярного потенциала взаимодействия

В.И. Стариков*

*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40
Юргинский технологический институт (филиал)
Национального исследовательского Томского политехнического университета
652055, Кемеровская область, г. Юрга, ул. Ленинградская, 26*

Поступила в редакцию 10.01.2013 г.

Рассмотрен метод отбора полученных в различных источниках экспериментальных данных по полуширинам линий поглощения молекул для определения межмолекулярного потенциала взаимодействия. Метод основан на использовании аналитической модели для коэффициентов уширения. В качестве примера рассмотрены данные по коэффициентам уширения линий поглощения полосы $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ молекулы H_2O и полосы ν_2 молекулы H_2S в случае их уширения гелием.

Ключевые слова: уширение гелием, выбор экспериментальных данных, H_2O и H_2S ; helium broadening, selection and comparison of experimental data, H_2O , H_2S .

Введение

Информация по спектрам поглощения различных газов широко используется при исследовании земной атмосферы и атмосфер других планет Солнечной системы. Эта информация должна быть адаптирована к реальным условиям исследуемых атмосфер. В связи с этим для каждой линии поглощения газов должны быть указаны коэффициенты уширения и сдвигов давлением основных составляющих компонентов атмосферы, а также температурные показатели. Как правило, это делается для наиболее интенсивных линий поглощения, количество которых достигает тысяч или десятков тысяч. Поэтому основным источником получения данных по коэффициентам уширения и сдвигов спектральных линий являются теоретические расчеты. Они проводятся в рамках полуклассических методов (обзор этих методов можно найти в [1, 2]), в которых используется модельный межмолекулярный потенциал взаимодействия. При уширении спектральных линий атомами инертных газов (Ar, Ne, He, ...) межмолекулярный потенциал определяется поляризационными силами и моделируется атом-атомным потенциалом $V_{1,2}^{at-at}$:

$$V_{1,2}^{at-at} = \sum_i \left(\frac{d_i}{r_i^{12}} - \frac{e_i}{r_i^6} \right), \quad (1)$$

где r_i — расстояние между атомами поглощающей молекулы и атомом инертного газа.

Потенциал $V_{1,2}^{at-at}$ формируется как сумма парных потенциалов, которые, в свою очередь, моделируются модельными потенциалами Леннарда—Джонса с силовыми параметрами d_i и e_i . Потенциал (1) разбивается на изотропную часть

$$V_{1,2}^{isot}(r) = 4\epsilon_{12}[(\sigma_{12}/r)^{12} - (\sigma_{12}/r)^6] \quad (2)$$

с параметрами ϵ_{12} и σ_{12} и анизотропную — $V_{1,2}^{anisot}$. Изотропная часть (2) определяет траекторию сталкивающихся частиц, а анизотропная определяет зависимость полуширин и сдвигов линий от вращательных квантовых чисел молекулы. Для чистых компонент (1 или 2) силовые параметры потенциала (1) или (2) известны из определения коэффициентов переноса (диффузии, вязкости) или вириальных коэффициентов. Для смесей они могут быть рассчитаны по комбинационным правилам [3]:

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_1 \cdot \epsilon_2)^{1/2}; \quad \sigma_{12} = 0,5(\sigma_1 + \sigma_2), \quad (3)$$

где $\epsilon_1(\epsilon_2)$ и $\sigma_1(\sigma_2)$ — силовые параметры изотропных потенциалов чистых компонент 1 или 2 соответственно.

В работах [4–6] при вычислении сдвигов и уширений линий молекулы H_2S в системах H_2S-He , H_2S-Ar и молекулы H_2O в системе H_2O-He показано, что параметры потенциала (1) определяются неоднозначно. Были подобраны несколько наборов потенциальных параметров потенциала (1), которые с одинаковой точностью при комнатной температуре восстанавливают коэффициенты уширения γ , но дают разную температурную зависимость $\gamma(T)$.

* Виталий Иванович Стариков (vstarikov@yandex.ru).

Причем параметры потенциала (2), дающие лучшее описание экспериментально наблюдаемой для некоторых линий зависимости $\gamma(T)$ в исследуемых системах, существенно отличаются от значений, получаемых по правилу (3). Кроме того, было показано, что параметры потенциала (1) чрезвычайно чувствительны к используемым для их определения экспериментальным данным для γ . Взятые для одной полосы поглощения, но из различных источников экспериментальные данные для γ могут приводить к различным параметрам потенциала (1), несмотря на то что объявленная в этих источниках погрешность определения параметров сопоставима. В связи с этим возникает проблема отбора экспериментальных данных, которые могут быть использованы для определения межмолекулярного потенциала взаимодействия. Кроме того, публикуемые экспериментальные данные могут содержать и ошибочные значения, которые должны быть выявлены на этапе отбора.

В настоящей статье показано, что решить эти проблемы можно с помощью аналитической модели $\gamma(\text{sur})$, многочисленными применениями которой к различным системам выявили ее соответствие экспериментальным данным.

Аналитическая модель $\gamma(\text{sur})$ для коэффициентов уширения

Для молекул типа асимметричного или симметричного волчка аналитическая модель $\gamma(\text{sur})$ для коэффициентов уширения γ имеет вид [1, 2, 7, 8]:

$$\begin{aligned} \gamma_{if} \equiv \gamma(\text{sur}) = x_0 + \\ + \{x_1(J_i, J_f) \cosh[x_5(J_i, J_f)(K_i - K_f)(K_i + K_f)]\} \times \\ \times \{ \cosh[x_3(J_i, J_f)(K_i - x_4(J_i, J_f))] \times \\ \times \cosh[x_3(J_i, J_f)(K_f - x_4(J_i, J_f))] \}^{-1}, \quad (4) \end{aligned}$$

где J_i, J_f, K_i, K_f – вращательные квантовые числа начального и конечного состояний для перехода $i \rightarrow f$ (для молекул типа асимметричного волчка $K \equiv K_a$); $x_k(J_i, J_f)$ – функции, используемые в виде ряда

$$x_k(J_i, J_f) = x_{k0} + x_{k1}(J_i, J_f) + \dots \quad (5)$$

по степеням $(J_i + J_f)$; x_{k0}, x_{k1}, \dots – параметры.

При фиксированных квантовых числах J_i, J_f и разных K_i, K_f формула (4) описывает поверхность $\gamma^{J_i, J_f}(K_i, K_f)$, типичный вид которой показан на рис. 1.

Зависимость $\gamma^{J_i, J_f}(K_i, K_f)$ от квантовых чисел K_c нижнего и верхнего состояний для молекулы типа асимметричного волчка пренебрегается. Для линейных молекул или молекул типа сферического волчка в формуле (4) нужно положить $K_i = K_f = 0, x_4 = 0$, при этом [1, 2, 9]:

$$\gamma(\text{sur}) = x_1 + x_2 / \cosh^2(x_3), \quad (6)$$

где

$$x_k = x_{k0} + x_{k1}|m| + x_{k2}|m|^2 + \dots, \quad (7)$$

а квантовое число $m = -J_i$ либо $m = J_i + 1$ для переходов $J \rightarrow J + 1$ и $J \rightarrow J - 1$ соответственно. При необходимости в формулы (4) или (5) могут быть включены дополнительные слагаемые [1, 2].

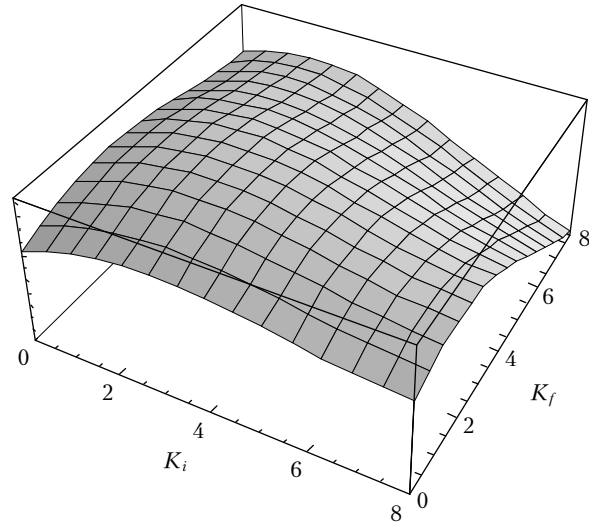


Рис. 1. Типичная поверхность $\gamma(\text{sur})$, определяющая зависимость коэффициентов уширения γ линий поглощения молекулы типа асимметричного или симметричного волчка от вращательных квантовых чисел K_i, K_f начального и конечного состояний в колебательно-вращательном переходе $i \rightarrow f$

Параметры x_{k0}, x_{k1}, \dots в формулах (5) или (7) должны быть определены из базового набора $\gamma(u)$ для коэффициентов уширения методом наименьших квадратов таким образом, чтобы $\sigma(N, L)$ принимала наименьшее значение:

$$\sigma(N, L) = \left\{ \frac{1}{N - L} \sum_{i=1}^N (\gamma_i(u) - \gamma_i(\text{sur}))^2 \right\}^{1/2}, \quad (8)$$

где N – общее число используемых известных значений $\gamma_i(u)$; L – число используемых варьируемых параметров. В общем случае $\gamma(u) = \gamma(\text{экс.}) + \gamma(\text{расч.})$, где $\gamma(\text{экс.})$ и $\gamma(\text{расч.})$ – экспериментальные и вычисленные полуклассическим методом коэффициенты уширения. Желательно, чтобы базовый набор $\gamma(u)$ содержал как можно больше достоверных экспериментальных данных. Если поверхность $\gamma(\text{sur})$ (для симметричных и асимметричных волчков) строится для конкретной полосы поглощения, то экспериментальные и вычисленные значения для коэффициентов γ должны быть взяты для этой полосы. Построенная таким образом поверхность $\gamma(\text{sur})$ может быть названа базовой поверхностью для коэффициентов уширения линий из данной полосы поглощения. С этой базовой поверхностью можно проводить сравнение экспериментальных коэффициентов уширения γ , полученных в различных источниках как для данной полосы поглощения, так и для других полос,

поскольку коэффициенты γ слабо зависят от колебательных состояний.

На этапе сравнения выявляются «подозрительные» данные из различных наборов экспериментальных данных; «подозрительные» на то, что для них получены, возможно, ошибочные значения. Причинами ошибочных значений могут быть изменения условий эксперимента, неисправность аппаратуры, ошибки исследователя и т.д. Рассмотрим конкретные примеры.

Система $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$, полоса $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ молекулы H_2O

В табл. 1 приведены два набора экспериментальных данных (5-я и 10-я колонки табл. 1), полученных в работах [10] и [11] соответственно.

Штрихом и двумя штрихами отмечены вращательные квантовые числа, относящиеся к верхнему (211) и нижнему (000) колебательным состояниям. В круглых скобках указаны погрешности определения полуширин линий. Возникают вопросы: есть ли ошибочные данные в этих наборах и какие данные из этих наборов нужно использовать для определения параметров межмолекулярного взаимодействия в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ для этой полосы? Ответы можно найти, сравнив эти наборы с базовой поверхностью $\gamma(\text{sur})$.

Для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ к настоящему времени найдены базовые поверхности $\gamma(\text{sur})$ для 11 колебательных полос [6, 12], а именно: для вращательной полосы и полос ν_2 , $2\nu_2$, ν_1 , ν_3 , $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $2\nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1$. Сравнение должно быть проведено с базовой поверхностью $\gamma(\text{sur})$, построенной для полосы того же типа симметрии. В настоящей статье для сравнения выбрана базовая поверхность $\gamma(\text{sur})$ для полосы $\nu_2 + \nu_3$ из [12]. Параметры поверхности, приведенные в табл. 2 [12], были получены следующим образом.

На первом этапе использовались 32 экспериментальных значения $\gamma(\text{экс.})$ с $J_f \leq 10$, $K_{af} \leq 4$ для определения межмолекулярного потенциала взаимодействия в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ для данной полосы H_2O . Параметры потенциала определялись путем подбора таких его значений, которые дали минимум для среднеквадратического отклонения

$$rms = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\gamma_i(\text{экс.}) - \gamma_i(\text{расч.}))^2 \right\}^{1/2} \quad (9)$$

между экспериментальными и вычисленными с этим потенциалом данными. Для расчета полуширин использовался полуклассический метод. В расчетах было получено хорошее согласие с экспериментальными данными (за исключением двух значений), и эти данные были включены в базовый набор $\gamma(u)$ для определения поверхности $\gamma(\text{sur})$. Помимо этого в базовый набор были включены вычисленные с полученным потенциалом значения полуширин γ с J_f , $K_{af} \leq 20$. Всего было использовано 3311 значений $\gamma(u)$ для определения $\gamma(\text{sur})$. Поверхность определена для температуры $T = 296$ К.

Использование параметров x_{k0} , x_{k1} , ... из табл. 2 [12] позволяет легко по формулам (4), (5) рассчитать коэффициенты уширения γ для всех линий из табл. 1 и сравнить их с экспериментальными данными. Сравнение с экспериментальными данными из [10] и [11] показано на рис. 2 и 3 соответственно.

Видно, что экспериментальные данные для $i = 8$ из [10] и $i = 7$ из [11] являются «подозрительными». В качестве числового критерия согласия экспериментальных данных с базовой поверхностью может быть использована величина $\chi = |1 - \gamma(\text{sur})/\gamma(\text{экс.})| \times 100\%$. Для $i = 8$ из [10] $\chi = 42\%$, для остальных данных из [10] $\chi < 24\%$. Аналогично для $i = 7$ из [11] $\chi = 36\%$, для остальных данных из [11] $\chi < 23\%$.

Таблица 1

Экспериментальные и вычисленные с оптимальными наборами параметров полуширины линий γ (10^{-3} см $^{-1}$ /атм) полосы $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ молекулы H_2O , вызванные давлением гелия, $T = 296$ К

i	ν , см $^{-1}$	$J' K'_a K'_c$	$J'' K''_a K''_c$	Эксперимент [10]	Расчет	ν , см $^{-1}$	$J' K'_a K'_c$	$J'' K''_a K''_c$	Эксперимент [11]	Расчет
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	12156,208	1 1 0	1 1 1	22,8(1,3)	25,5	12108,319	1 1 1	2 1 2	26,0(3,5)	24,7
2	12103,674	1 0 1	2 0 2	20,3(1,3)	25,6	12151,823	2 2 0	2 2 1	24,9(7,4)	22,6
3	12098,170	1 1 0	2 1 1	22,8(1,3)	25,4	12164,903	2 1 1	2 1 2	25,3(4,1)	23,1
4	12153,702	3 2 1	3 2 2	21,6(1,3)	23,8	12153,702	3 2 1	3 2 2	23,9(3,0)	22,8
5	12082,223	2 0 2	3 0 3	24,1(1,3)	24,9	12212,070	3 0 3	2 0 2	20,5(5,2)	24,8
6	12113,883	3 1 3	3 1 2	25,3(1,3)	22,8	12141,574	3 2 2	3 2 1	24,8(3,1)	22,9
7	12159,813	4 2 2	4 2 3	21,5(1,3)	23,1	12218,829	3 2 2	2 2 1	29,7(2,7)	22,6
8	12052,819	3 3 1	4 3 2	34,2(6,3)	21,8	12144,914	4 3 2	4 3 1	24,1(3,2)	20,7
9	12060,108	3 0 3	4 0 4	25,3(1,3)	22,4	12001,968	5 2 4	6 2 5	21,7(2,0)	20,4
10	12053,370	3 2 2	4 2 3	24,1(1,3)	21,7	11996,351	5 3 3	6 3 4	21,1(3,0)	19,4
11	12038,657	4 1 4	5 1 5	20,3(1,3)	21,4	12146,622	5 3 2	5 3 3	18,2(4,0)	20,3
12	12037,515	4 0 4	5 0 5	24,1(2,5)	20,1	12145,278	5 4 1	5 4 2	19,4(3,9)	18,5
13	12136,517	5 3 3	5 3 2	20,2(1,3)	20,5	11988,494	6 0 6	7 0 7	18,7(4,2)	19,7
14	12014,146	5 1 5	6 1 6	24,1(1,3)	25,5	11988,725	6 1 6	7 1 7	18,4(4,6)	19,6

Экспериментальные и вычисленные коэффициенты уширения γ (10^{-3} см $^{-1}$ /атм) для линий полосы ν_2 молекулы H_2S в системе $\text{H}_2\text{S}-\text{He}$, $T = 296$ К

i	$J' K'_a K'_c$	$J'' K''_a K''_c$	Эксперимент [17]	Расчет	i	$J' K'_a K'_c$	$J'' K''_a K''_c$	Эксперимент [17]	Расчет	i	$J' K'_a K'_c$	$J'' K''_a K''_c$	Эксперимент [15]	Расчет
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	3 3 1	2 0 2	46,1(0,5)	43,2	21	7 0 7	8 1 8	31,7(0,2)	32,0	1	1 0 1	1 1 0	42,(3)	41,4
2	2 1 2	3 0 3	38,3(0,3)	39,5	22	7 2 6	8 1 7	36,1(0,2)	35,2	2	2 2 0	1 1 1	99,(9)	42,6
3	2 0 2	3 1 3	40,6(0,4)	39,5	23	8 2 6	8 1 7	33,2(0,7)	35,7	3	2 2 0	2 1 1	64,(5)	41,1
4	2 2 1	3 1 2	40,5(0,2)	41,1	24	7 1 6	8 2 7	36,1(0,2)	35,2	4	2 1 1	2 2 0	46,(3)	41,1
5	4 3 2	3 2 1	39,1(0,1)	39,2	25	8 3 6	8 2 7	37,3(0,5)	35,7	5	4 3 1	4 2 2	66,(5)	41,1
6	4 4 1	3 3 0	37,3(0,5)	36,8	26	7 3 5	8 2 6	36,2(1,3)	35,9	6	4 4 1	4 3 2	72,(9)	38,4
7	5 3 2	4 2 3	39,8(0,2)	39,9	27	9 3 7	8 2 6	36,3(1,0)	34,8	7	6 4 2	6 3 3	75,(9)	36,5
8	4 1 3	5 2 4	36,5(0,2)	39,2	28	7 2 5	8 3 6	36,6(0,2)	35,9	8	7 4 3	7 3 4	45,(5)	36,0
9	4 3 2	5 2 3	38,6(0,2)	38,8	29	9 2 7	8 3 6	35,6(0,3)	34,8					
10	6 4 2	5 3 3	37,0(0,2)	37,8	30	9 3 6	8 4 5	35,5(0,2)	34,7					
11	6 4 3	5 3 2	37,1(0,2)	37,0	31	9 2 7	9 1 8	33,8(0,2)	34,5					
12	6 5 2	5 4 1	35,8(0,2)	35,6	32	10 2 9	9 1 8	33,6(0,1)	32,5					
13	5 2 3	6 3 4	39,6(0,3)	38,0	33	9 3 7	9 2 8	33,8(0,2)	34,5					
14	7 2 5	6 3 4	36,9(0,2)	37,0	34	10 1 9	9 2 8	33,6(0,1)	32,5					
15	6 1 6	7 0 7	33,6(0,2)	33,2	35	11 1 11	10 0 10	29,2(0,20)	28,7					
16	6 0 6	7 1 7	33,6(0,2)	33,2	36	10 2 8	10 1 9	33,6(0,1)	33,3					
17	7 2 6	7 1 7	36,6(0,5)	36,0	37	10 3 8	10 2 9	33,6(0,1)	33,3					
18	8 3 6	7 2 5	36,2(0,1)	35,9	38	12 1 12	11 0 11	26,8(0,2)	27,7					
19	8 2 6	7 3 5	39,3(0,1)	35,9	39	12 0 12	11 1 11	26,8(0,2)	27,7					
20	7 1 7	8 0 8	31,7(0,2)	32,0										

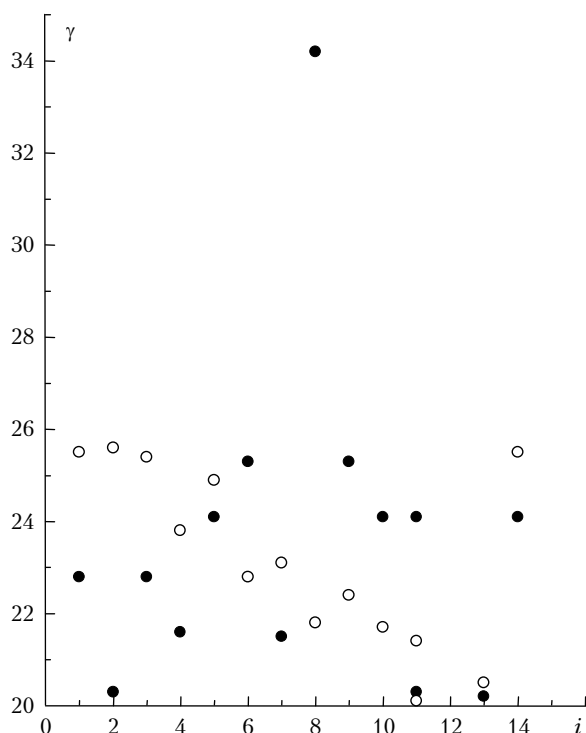


Рис. 2. Система $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$, полоса $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ молекулы H_2O . Экспериментальные коэффициенты уширения γ из [10] (темные символы) и вычисленные из базовой поверхности $\gamma(\text{sur})$ [12] (светлые). Нумерация i соответствует табл. 1. Коэффициенты γ здесь и на рис. 3, 5 даны в 10^{-3} см $^{-1}$ /атм

Выбрав критический критерий согласия $\chi_{\text{кр}} = 25\%$, можно утверждать, что за исключением двух отмеченных данных все данные из [10] и [11] согласуются

с базовой поверхностью $\gamma(\text{sur})$. Отмеченные экспериментальные данные $i = 8$ из [10] и $i = 7$ из [11] должны быть объявлены ошибочными и не должны использоваться для определения потенциальных параметров.

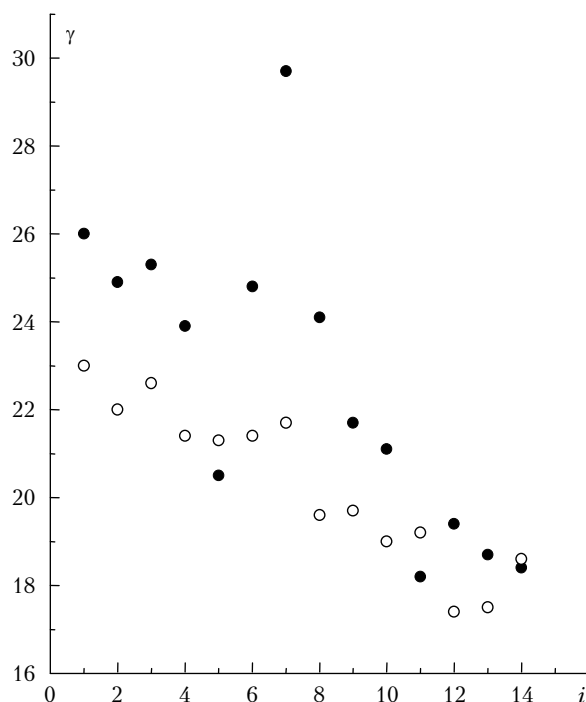


Рис. 3. Система $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$, полоса $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ молекулы H_2O . Экспериментальные коэффициенты уширения γ из [11] (темные символы) и вычисленные из базовой поверхности $\gamma(\text{sur})$ [12] (светлые). Нумерация i соответствует табл. 1

Отметим, что причинами больших χ для отдельных данных может быть эффект сужения линий, при этом экспериментальные данные меньше рассчитанных с помощью $\gamma(\text{sur})$. В рассматриваемом же случае экспериментальные данные значительно больше рассчитанных с помощью $\gamma(\text{sur})$. После удаления данных с $i = 8$ из [10] и $i = 7$ из [11] оставшиеся данные могут быть использованы для определения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия.

В настоящей работе выбор сделан в пользу данных из [10], поскольку погрешности их определения (указанные в круглых скобках после соответствующих значений для коэффициентов γ) меньше погрешностей определения γ для набора из [11]. С набором параметров $\epsilon_{12}/k_B = 70$ К (k_B – постоянная Больцмана), $\sigma_{12} = 2,57$ Å, $e_{\text{H-He}} = 0,6$, $e_{\text{O-He}} = 5,9$, $d_{\text{H-He}} = 112$, $d_{\text{O-He}} = 3600$ (параметры e и d даны в 10^{-12} эрг·Å⁶ и в 10^{-12} эрг·Å¹² соответственно) достигается минимум в величине rms (9), равный $2,4 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹/атм. Вычисленные с этим набором потенциальных параметров коэффициенты уширения γ линий поглощения полосы $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ молекулы H₂O давлением гелия приведены в 6-й и 11-й колонках табл. 1. Как и следовало ожидать, для $i = 8$ из табл. 1 получается значительное (порядка 36%) расхождение между вычисленным и экспериментальным значением γ . Для остальных данных это расхождение в среднем около 11%, что свидетельствует о не совсем удовлетворительном описании экспериментальных данных.

Для второго набора экспериментальных данных найденные потенциальные параметры приводят к $rms = 2,8 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹/атм. Это значение сравнимо со средней погрешностью определения полуширин линий из [11]. Наибольшее расхождение между вычисленными и экспериментальными данными (около 24%) приходится на $i = 5$.

Для сравнения отметим, что качество восстановления экспериментальных данных, полученных для других колебательных полос водяного пара [6, 12–14] в той же системе H₂O–He, значительно лучше (для отдельных полос среднее расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями γ около 1%).

Далее укажем еще на один признак, по которому можно выделить «подозрительные» данные. Для их выявления предлагается вычислить выборочные исправленные дисперсии

$$D_B(N-i) = \frac{1}{N-1} \sum_{k \neq i}^N (\gamma_k(\text{экс.}) - \bar{\gamma})^2, \quad (10)$$

последовательно удаляя (с последующим возвращением) из набора данных по одному i -му данному. В (10)

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{N} \sum_{k \neq i}^N \gamma_k(\text{экс.})$$

есть среднее значение для $\gamma(\text{экс.})$. Дисперсия характеризует разброс определяемой величины относительно среднего значения, и если все величины

определены с одинаковой погрешностью, то дисперсия не должна изменяться значительно при удалении того или иного значения. Вычисленные дисперсии $D_{1B}(N-i)$ и $D_{2B}(N-i)$ для наборов данных из [10] и [11] соответственно приведены на рис. 4.

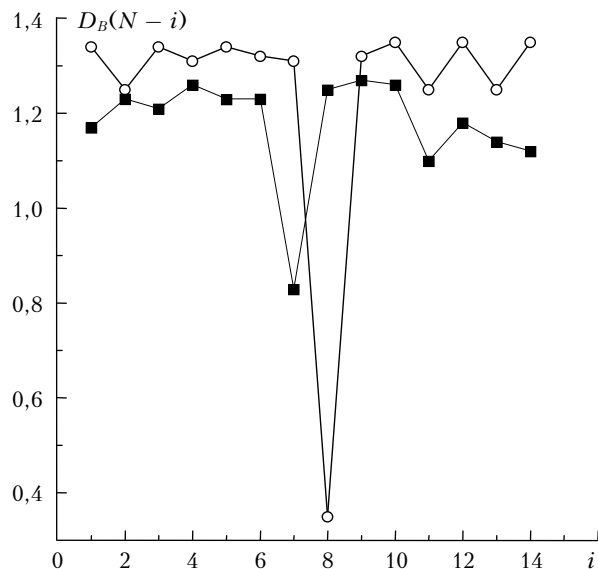


Рис. 4. Система H₂O–He, полоса $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ молекулы H₂O. Вычисленные выборочные дисперсии $D_{1B}(N-i)$ (см⁻²/атм²) (10) для экспериментальных данных из [10] (светлые символы) и $D_{2B}(N-i)$ из [11] (темные) соответственно

Видно, что появились «подозрительные» значения с $i = 8$ для набора из [10] и с $i = 7$ для набора из [11], что полностью согласуется с проведенным выше рассмотрением с использованием базовой поверхности $\gamma(\text{sur})$.

Система H₂S–He, полоса ν_2 молекулы H₂S

Экспериментальные данные по коэффициентам уширения линий поглощения различных колебательных полос молекулы сероводорода давлением гелия опубликованы в [15–17], обзор этих данных можно найти в [1, 2]. Наибольшее число экспериментальных коэффициентов γ для полосы ν_2 приведено в [15] ($N_1 = 8$) и в [17] ($N_2 = 39$). Эти данные вместе с погрешностями их определения приведены в 4, 9 [17] и 14-й [15] колонках табл. 2.

Базовые поверхности $\gamma(\text{sur})$ для полосы ν_2 молекулы H₂S в системах H₂S–He и H₂S–Ne, H₂S–Ar, H₂S–Kr и H₂S–Xe построены в [18]. Поверхность для H₂S–He получена с использованием базового набора $\gamma(u) = \gamma(\text{экс.}) + \gamma(\text{расч.})$, в котором экспериментальные данные $\gamma(\text{экс.})$ были взяты из [17] по следующему соображению. Во-первых, экспериментальные данные в [17] значительно больше, чем в [15]. Во-вторых, эти данные хорошо воспроизводятся полуклассическим методом расчета с использованием найденного в [18] межмолекулярного потенциала взаимодействия. С использованием найденного межмолекулярного потенциала были вычислены около

2100 значений γ (расч.) с J_f , $K_{df} \leq 15$ для температуры $T = 296$ К. Эти значения вместе с экспериментальными данными из [17] и использовались для определения поверхности γ (sur). Таким образом, выбор экспериментальных данных для определения межмолекулярного потенциала для полосы ν_2 молекулы H_2S в системе $\text{H}_2\text{S}-\text{He}$ был сделан в пользу экспериментальных данных из [17].

Экспериментальные данные из [15] оказались несовместимыми с экспериментальными данными из [17], так как они не восстанавливаются из одного и того же потенциала. Они не могут быть восстановлены и из одной поверхности γ (sur). В настоящей работе была сделана попытка определить эту поверхность только из экспериментальных данных [15]. Для величины σ (8) при использовании 8 экспериментальных значений из [15] и трех параметров x_{10} , x_{30} и x_{31} получено значение $\sigma(N_1 = 8, L = 3) = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$, что намного больше экспериментальной погрешности. Попытка улучшить качество описания экспериментальных данных путем увеличения числа параметров не приводит к успеху, например, $\sigma(N_1 = 8, L = 5) = 1,78 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$. Отметим, что при аналогичном расчете для экспериментальных данных из [17] $\sigma(N_2 = 39, L = 8) = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{атм}$.

Использование параметров поверхности γ (sur) [18] позволяет вычислить и сравнить коэффициенты уширения γ для линий, экспериментально исследованных в [15] (рис. 5).

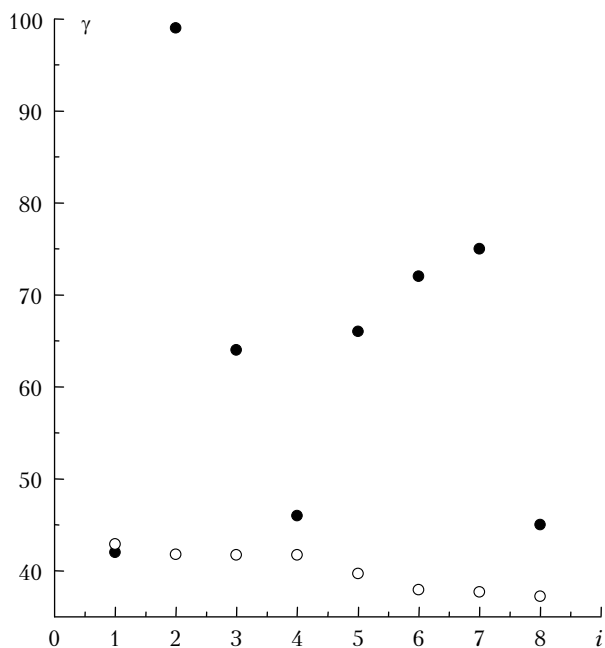


Рис. 5. Система $\text{H}_2\text{S}-\text{He}$, полоса ν_2 молекулы H_2S . Экспериментальные коэффициенты уширения γ из [15] (темные символы) и вычисленные из базовой поверхности γ (sur) [18] (светлые). Нумерация i соответствует табл. 2

При критическом критерии согласия $\chi_{\text{кр}} = 25\%$ можно утверждать, что все данные из [15], за исключением данных с $i = 1$ и 8, не согласуются с ба-

зовой поверхностью γ (sur) и должны быть признаны ошибочными.

Здесь же отметим, что для $\chi_{\text{кр}} = 25\%$ все данные из [17] согласуются с поверхностью γ (sur), что естественно, так как они были использованы для построения этой поверхности. Более того, для всех экспериментальных данных из [17] $\chi < 12\%$. На рис. 6 и 7 показано поведение выборочных дисперсий (10) для экспериментальных данных из [15], [17] соответственно.

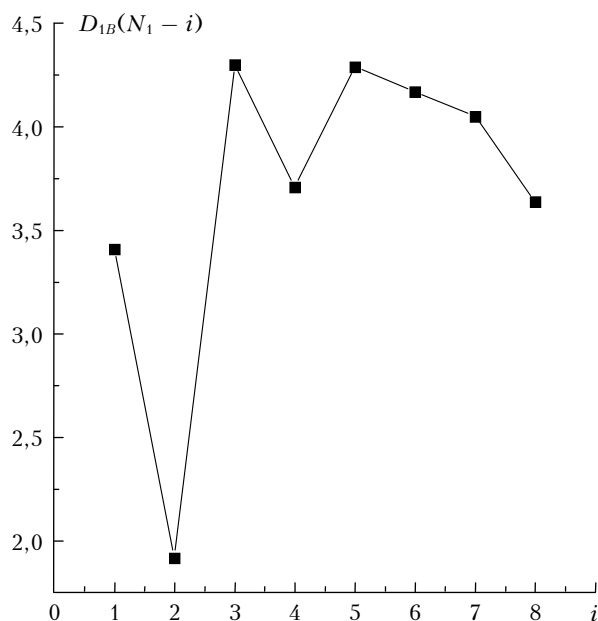


Рис. 6. Система $\text{H}_2\text{S}-\text{He}$, полоса ν_2 молекулы H_2S . Вычисленные выборочные дисперсии $D_{1B}(N_1 - i)$ ($\text{см}^{-2}/\text{атм}^2$) для экспериментальных данных из [15]

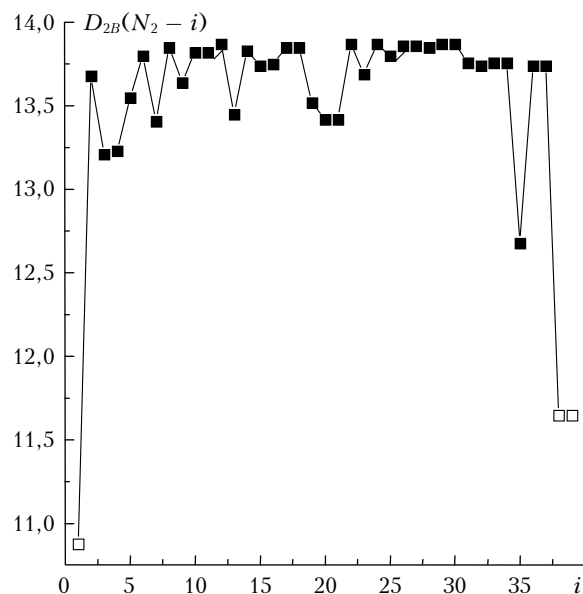


Рис. 7. Система $\text{H}_2\text{S}-\text{He}$, полоса ν_2 молекулы H_2S . Вычисленные выборочные дисперсии $D_{2B}(N_2 - i)$ ($\text{см}^{-2}/\text{атм}^2$) для экспериментальных данных из [17]

Из рис. 6 видно, что сами выборочные дисперсии очень большие, а $D_{1B}(N_1 - i)$ сильно изменяется

при переходе от одного набора экспериментальных данных к другому, поэтому трудно выбрать «подозрительные» данные на фоне остальных данных. Для второго набора экспериментальных данных из [17] есть три подозрительные точки (светлые квадратики на рис. 7) с номерами $i = 1, 38, 39$ (см. табл. 2). Но эти точки не противоречат построенной поверхности $\gamma(\text{sur})$: максимальное значение в критерии согласия $\chi = 11,1\%$ получено для $i = 1$.

Заключение

В работе предложен метод отбора полученных в различных источниках экспериментальных данных по полуширинам линий для построения межмолекулярного потенциала взаимодействия. В большей степени этот метод пригоден для сравнительного анализа экспериментальных данных из различных источников и выявления ошибочных значений в этих данных. Метод основан на использовании аналитической модели для коэффициентов уширения. Для наиболее важных для атмосферных приложений молекул типа асимметричного волчка (молекулы типа H_2O , O_3) или симметричного волчка (NH_3) аналитическая модель (4) определяет поверхность $\gamma(\text{sur})$ для квантовых чисел K_i , K_f начального (i) и конечного (f) состояний в переходе $i \rightarrow f$. Для применения метода необходимо знать базовую поверхность $\gamma(\text{sur})$, с которой и производится сравнение различных экспериментальных данных. Для ряда полос поглощения атмосферных молекул такие базовые поверхности известны [1, 2]. Параметры базовых поверхностей находятся из базовых экспериментальных $\gamma(\text{экс.})$ и вычисленных $\gamma(\text{расч.})$ полуклассическим методом значений для коэффициентов уширения γ . Вычисленные значения γ для коэффициентов уширения γ необходимы, чтобы дополнить базовые экспериментальные значения, которых, за редким исключением, недостаточно, чтобы построить всю поверхность $\gamma(\text{sur})$, включая большие значения вращательных квантовых чисел. Базовые экспериментальные данные не должны содержать ошибочных значений, а вычисленные значения γ должны хорошо воспроизводить базовые экспериментальные данные. Базовые значения $\gamma(\text{экс.})$ желательно брать из одного источника экспериментальных данных для конкретной полосы поглощения молекулы, при этом возможные ошибочные значения в этих данных могут быть устранены на этапе расчета коэффициентов уширения по полуклассическому методу. Полученный таким образом набор данных $\gamma(u) = \gamma(\text{экс.}) + \gamma(\text{расч.})$ является непротиворечивым, из него и находятся методом наименьших квадратов параметры модели $\gamma(\text{sur})$.

Сравнение данных для коэффициентов уширения из различных источников, их отбор для нахождения потенциала взаимодействия для других полос поглощения проводятся далее путем их сравнения с построенной таким образом базовой поверхностью $\gamma(\text{sur})$. В качестве числового критерия согласия с поверхностью $\gamma(\text{sur})$ может быть выбрана величина $\chi = |1 - \gamma(\text{sur})/\gamma(\text{экс.})| \cdot 100\%$. Критический критерий согласия $\chi_{\text{кр}}$ определяет тот уровень, выше которого экспериментальные данные могут быть объявлены

ошибочными или непригодными для определения межмолекулярного потенциала взаимодействия. Например, для поверхности $\gamma(\text{sur})$, построенной для полосы ν_2 молекулы H_2S в системе $\text{H}_2\text{S}-\text{He}$, $\chi_{\text{кр}}$ может быть установлен на уровне 15–20%, так как для всех экспериментальных данных, используемых для построения поверхности, $\chi < 12\%$, а колебательная зависимость коэффициентов уширения, как показывают экспериментальные исследования, укладывается в несколько процентов.

В рассмотренных примерах найдены экспериментальные данные, для которых $\chi > 35\%$. В двух случаях для системы $\text{H}_2\text{S}-\text{He}$ $\chi > 80\%$ и в одном случае $\chi > 100\%$ (см. рис. 5). Такие данные не согласованы с поверхностью $\gamma(\text{sur})$ и должны быть объявлены ошибочными.

1. Стариков В.И., Лаврентьева Н.Н. Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов // Под ред. К.М. Фирсова. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2006. 303 с.
2. Buldyreva J., Lavrent'eva N.N., Starikov V.I. Collisional Line Broadening and Shifting of Atmospheric Gase. A Practical Guide for Line Shape Modeling by Current Semi-Classical Approaches. London: Imperial College Press, 2010. 292 p.
3. Гиршфельдер Дж.О., Куртис Ч.Ф., Бред Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. 929 с.
4. Starikov V.I. Noble gas broadening calculation for fundamental bands of H_2S // J. Computational Methods in Sciences and Engineering. 2010. V. 10, N 3–6. P. 599–608.
5. Стариков В.И. К расчету температурной зависимости коэффициентов уширения вращательных линий поглощения молекулы H_2S давлением гелия // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 4. С. 301–306.
6. Petrova T.M., Solodov A.M., Starikov V.I., Solodov A.A. Intermolecular interaction potential of $\text{H}_2\text{O}-\text{He}$ system // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2013. (В печати).
7. Стариков В.И., Протасевич А.Е. Аналитическое представление для коэффициентов самоуширения водяного пара // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 98, № 3. С. 368–373.
8. Starikov V.I. Analytical representation of half-width for molecular ro-vibrational lines in the case of dipole-dipole and dipole-quadrupole interactions // Mol. Phys. 2009. V. 107. P. 2227–2236.
9. Стариков В.И. Аналитическое представление коэффициентов уширения колебательно-вращательных линий поглощения линейных молекул // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110, № 2. С. 199–210.
10. Lucchesini A., Gozzini S., Gabbanini C. Water vapor overtone pressure line broadening and shifting measurements // Eur. Phys. J. D. 2000. V. 8. P. 223–226.
11. Poddar P., Mitra S., Hossain Md.M., Biswas D., Ghosh P.N., Ray B. Diode laser spectroscopy of He, N_2 and air broadened water vapour transitions belonging to the $(2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$ overtone band // Mol. Phys. 2010. V. 108, N 15. P. 1957–1964.
12. Солодов А.М., Стариков В.И. Уширение и сдвиги центров линий молекулы водяного пара давлением гелия в полосе $\nu_2 + \nu_3$ // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 105, № 12. С. 19–26.
13. Solodov A.M., Starikov V.I. Helium-induced Half-Widths and Line Shifts of Water Vapor Transitions of the $\nu_1 + \nu_2$

- and $\nu_2 + \nu_3$ Bands // Mol. Phys. 2009. V. 207, iss. 1. P. 43–51.
14. Petrova T.M., Solodov A.M., Starikov V.I., Solodov A.A. Measurements and calculations of He-broadening and shifting parameters of the water vapor transitions of the $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ band // Mol. Phys. 2012. V. 110, iss. 14. P. 1493–1503.
 15. Waschull J., Kuhnemann F., Sumpf B. Self-, air-, and helium-broadening in the ν_2 band of H_2S // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 165, N 2. P. 150–158.
 16. Sumpf B., Meusel I., Kronfeldt H.-D. Noble gas broadening in fundamental bands of H_2S // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 184, N 1. P. 51–55.
 17. Kissel A., Sumpf B., Kronfeldt H.-D., Tichomirov B.A., Ponomarev Yu.N. Noble gas induced line-shift and line-broadening in the ν_2 band of H_2S // J. Mol. Structure. 2000. V. 517–518. P. 477–492.
 18. Стариков В.И. Уширение колебательно-вращательных линий молекулы H_2S давлением одноатомных газов // Оптика и спектроскопия. 2013. (В печати).

V.I. Starikov. On the selection of spectroscopic data for intermolecular potential determination.

The procedure of the selection of halfwidths of absorption spectral lines measured in different works for intermolecular potential determination is proposed. The procedure is based on the analytical model for halfwidths. Two examples connected with spectral lines of $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ vibrational band of H_2O molecule and ν_2 band of H_2S molecule broadened by helium pressure are discussed.