

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.19

Универсальная функция для расчета уширения линий поглощения молекулы H_2S одноатомными газами

В.И. Стариков*

*Томский университет систем управления и радиоэлектроники
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40*

Поступила в редакцию 28.02.2020 г.

Для расчета коэффициентов уширения γ линий поглощения молекулы H_2S атомами благородных газов A (гелия, неона, аргона, криптона и ксенона) предложена универсальная аналитическая модель, в которой только один параметр зависит от уширяющего атома A , остальные — общие для всех атомов. Этот параметр определяет отношение $\gamma(A)/\gamma(A')$ для атомов A и A' . Параметры модели определены из значений γ , вычисленных для фундаментальных полос ν_1 , ν_2 и ν_3 молекулы H_2S , а также из известных экспериментальных значений γ . Проведено сравнение вычисленных с помощью модели значений γ с имеющимися экспериментальными данными. Для ряда линий из полос ν_1 и ν_3 есть существенное расхождение между экспериментом и вычислением.

Ключевые слова: сероводород, уширение линий, столкновения, аналитическая модель; hydrogen sulphide, noble gas broadening, analytical model.

Введение

Интерес к колебательно-вращательному (КВ) спектру сероводорода связан с тем, что этот газ — атмосферный загрязнитель, у которого есть как естественные, так и промышленные источники. Для корректной интерпретации радиационных свойств атмосферы необходимы знания о параметрах линий поглощения сероводорода, а для атмосферных приложений необходимо знать в основном его коэффициенты уширения воздухом, т.е. азотом и кислородом. Экспериментальные и теоретические данные по коэффициентам уширения γ и сдвига δ КВ-линий поглощения H_2S в полосах ν_1 , ν_2 , ν_3 и $2\nu_2$ давлением различных газов приведены в [1–12].

Данные по коэффициентам уширения молекулы H_2S давлением одноатомных газов также важны для атмосферных приложений, но их существенно меньше. В [1] коэффициенты уширения γ давлением гелия были получены для 8 линий поглощения из полосы ν_2 , в [2] коэффициенты уширения давлением He, Ne, Ar, Kr и Xe были определены для 23 линий из полос ν_1 , ν_2 и ν_3 , в [8] значения γ и δ приведены для двух линий из полосы ν_2 в случае их уширения Ne и Kr. Температурная зависимость двух вращательных линий поглощения $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ и $2_{20} \leftarrow 2_{11}$ молекулы H_2S в системе H_2S –He для температур 1–600 К была изучена в [9–11].

Из всех полос поглощения наиболее подробно исследована полоса ν_2 в [12]. Были получены данные по коэффициентам уширения γ и сдвига δ для 39 ли-

ний поглощения из этой полосы в системах H_2S – A ($A = He, Ne, Ar, Kr, Xe$).

В [13] были определены оптимальные наборы параметров межмолекулярных потенциалов взаимодействия для систем H_2S – A , выбранных в виде суммы парных атом-атомных потенциалов. Оптимальные параметры дают наилучшее (в смысле метода наименьших квадратов) согласие с экспериментальными данными из [12]. Там же показано, что некоторые экспериментальные данные, полученные в [1, 2], не могут быть восстановлены из найденных потенциалов взаимодействия — они несовместимы с данными из [12]. В [13] также предложена аналитическая модель, которая позволяет проводить расчеты коэффициентов γ для каждого уширяющего атома $A = He, Ne, Ar, Kr, Xe$ отдельно.

Для различных приложений необходимо знать коэффициенты уширения γ для нескольких тысяч линий поглощения молекулы в случае их уширения различными газами. В принципе, эти коэффициенты могут быть рассчитаны в полуклассических методах [14, 15]. Для этого нужно знать потенциалы взаимодействия в системе «молекула H_2S — возмущающая молекула», волновые функции и частоты переходов в H_2S . Задача вычисления γ значительно упрощается при использовании аналитической модели, которая зависит от нескольких параметров. Такая модель, $\gamma(\text{sur})$, предложена в настоящей работе. Параметры $\gamma(\text{sur})$ должны быть определены из согласованного набора экспериментальных данных и вычисленных значений γ . Настоящая работа является продолжением работы [13]. Основное отличие от [13] заключается в двух аспектах.

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

1. Предлагается универсальная модель $\gamma(\text{sur})$: ее параметры, за исключением одного, общие для всех возмущающих атомов He, Ne, Ar, Kr или Xe. Это позволяет установить строгое соотношение для коэффициентов γ при переходе от одного уширяющего атома A к другому A'.

2. При определении параметров $\gamma(\text{sur})$ привлечены расчетные данные для γ . При этом в расчетах γ по полуклассическому методу с найденными в [13] межмолекулярными потенциалами взаимодействия введена колебательная зависимость изотропной части потенциалов в системах $\text{H}_2\text{S}-\text{A}$. Это позволило учесть наблюдаемое в полосах ν_1 и ν_3 возрастание γ по сравнению с полосой ν_2 .

Аналитическая модель

Аналитическая модель была выбрана в виде [13–15]:

$$\gamma(\text{sur}) = x_2 \left\{ 1 / \text{Cosh} [x_3 (K_{ai} - x_4)] + 1 / \text{Cosh} [x_3 (K_{af} - x_4)] \right\}, \quad (1)$$

где

$$x_2 = x_{20} \left(1,0 + x_{24} |K_{ai} - K_{af}| + x_{25} |K_{ci} - K_{cf}| \right) / \text{Cosh} [x_{21} (J_i + J_f) + x_{22} (K_{ci} + K_{cf}) + x_{23} (K_{ci} + K_{cf})^2] t_2(\nu_1, \nu_2, \nu_3), \quad (2)$$

$$x_3 = x_{30} + x_{31} (J_i + J_f), \quad (3)$$

$$x_4 = x_{40} + x_{41} (J_i + J_f) \quad (4)$$

– функции вращательных (J, K_a, K_c) и колебательных (ν_1, ν_2, ν_3) квантовых чисел молекулы H_2S ,

$$t_2(\nu_1, \nu_2, \nu_3) = 1,0 + t_{21}\nu_1 + t_{22}\nu_2 + t_{23}\nu_3. \quad (5)$$

Индексы i и f у J, K_a, K_c указывают на начальное и конечное вращательные состояния молекулы H_2S в переходе $(0, 0, 0) [J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow (\nu_1, \nu_2, \nu_3) \times [J_f K_{af} K_{cf}]$. В (1)–(4) x_{2j}, x_{3l}, x_{4l} ($j = 0...5; l = 0, 1$) и t_{2m} ($m = 1...3$) – подгоночные параметры. В отличие от $\gamma(\text{sur})$ из [13–15], параметр x_2 (2) учитывает зависимость γ от ν_1, ν_2, ν_3 и от K_c .

На первом этапе вычислений модель (1)–(4) (функция t_2 фиксировалась к единице) применялась для анализа 39 (для каждого возмущающего атома A) экспериментальных данных, полученных в [12] для полосы ν_2 . Экспериментальные данные приведены в соответствующих колонках табл. 1. Параметры модели $\gamma(\text{sur})$ определялись методом наименьших квадратов из подгонки модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(4) к этим данным. Значение величины

$$\chi_{av} = \frac{100\%}{N} \sum_{i=1}^N \left| 1 - \frac{\gamma_i(\text{sur})}{\gamma_i(\text{exp})} \right|, \quad (6)$$

характеризующей качество подгонки (при четырех варьируемых параметрах x_{20}, x_{21}, x_{22} и x_{30}) для He, Ne равно 3,0%, для Ar, Xe – 3,1%, для Kr – 3,2%. Это значит, что модель $\gamma(\text{sur})$ с точностью в 3% описывает экспериментальные данные из [12] для каждого возмущающего атома A. Для этого частного случая найденные четыре параметра модели $\gamma(\text{sur})$ не имеют большого значения и поэтому не приводятся.

На втором этапе вычислений экспериментальные данные для всех возмущающих атомов A = He, Ne, Ar, Kr, Xe были объединены в один файл с $N = 39 \cdot 5 = 195$ экспериментальными значениями γ , и из них (также методом наименьших квадратов)

Таблица 1

Экспериментальные $\gamma(\text{exp})$ [12] и вычисленные с помощью модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(4) с параметрами из табл. 2 коэффициенты уширения γ (в $10^3 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$, $T = 296 \text{ К}$) для линий полосы ν_2 молекулы H_2S в случае их уширения атомами He, Ne, Ar, Kr и Xe

(0, 1, 0)		(0, 0, 0)		He		Ne		Ar		Kr		Xe	
J	K_a	K_c	J	K_a	K_c	$\gamma(\text{exp})$	$\gamma(\text{sur})$	$\gamma(\text{exp})$	$\gamma(\text{sur})$	$\gamma(\text{exp})$	$\gamma(\text{sur})$	$\gamma(\text{exp})$	$\gamma(\text{sur})$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	11	12
2 1 2	3 0 3	38,3	41,1	33,4	36,2	50,3	56,3	53,1	57,6	61,2	66,2	61,2	66,2
2 0 2	3 1 3	40,6	41,1	35,5	36,2	56,5	56,3	58,0	57,6	65,1	66,2	65,1	66,2
2 2 1	3 1 2	40,5	41,2	36,7	36,2	58,5	56,4	58,5	57,7	67,0	66,2	67,0	66,2
4 3 2	5 2 3	38,6	39,5	34,8	34,8	51,1	54,1	51,8	55,4	62,8	63,6	62,8	63,6
4 1 3	5 2 4	36,5	39,6	33,4	34,8	49,8	54,2	52,9	55,5	59,2	63,7	59,2	63,7
5 2 3	6 3 4	39,6	38,8	34,2	34,1	54,0	53,1	53,8	54,3	63,2	62,4	63,2	62,4
6 1 6	7 0 7	33,6	34,6	28,8	30,4	42,9	47,3	42,5	48,4	51,7	55,6	51,7	55,6
6 0 6	7 1 7	33,6	34,6	28,8	30,4	42,9	47,3	42,5	48,4	51,7	55,6	51,7	55,6
7 1 7	8 0 8	31,7	32,4	25,5	28,5	39,2	44,3	40,9	45,3	48,5	52,0	48,5	52,0
7 2 6	8 1 7	36,1	34,7	31,5	30,5	45,9	47,5	46,4	48,6	55,2	55,8	55,2	55,8
7 0 7	8 1 8	31,7	32,4	25,5	28,5	39,2	44,3	40,9	45,3	48,5	52,0	48,5	52,0
7 3 5	8 2 6	36,2	36,2	33,5	31,9	53,9	49,6	53,7	50,8	58,8	58,3	58,8	58,3
7 1 6	8 2 7	36,1	34,7	31,5	30,5	45,9	47,5	46,4	48,6	55,2	55,8	55,2	55,8
7 2 5	8 3 6	36,6	36,2	32,6	31,9	52,4	49,6	51,2	50,8	56,8	58,3	56,8	58,3
7 2 6	7 1 7	36,6	34,4	30,4	30,2	44,3	47,1	46,8	48,2	55,1	55,3	55,1	55,3
8 2 6	8 1 7	33,2	35,0	28,3	30,8	44,1	47,9	46,7	49,0	49,9	56,3	49,9	56,3
8 3 6	8 2 7	37,3	34,2	31,9	30,0	48,3	46,8	50,2	47,9	56,6	54,9	56,6	54,9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
9 2 7	9 1 8	33,8	32,9	28,2	28,9	44,3	45,0	45,2	46,0	52,2	52,9
9 3 7	9 2 8	33,8	32,2	28,2	28,3	44,3	44,1	45,2	45,1	52,2	51,8
10 2 8	10 1 9	33,6	30,6	26,6	26,9	40,9	41,9	43,3	42,9	49,9	49,3
10 3 8	10 2 9	33,6	30,1	26,6	26,5	40,9	41,2	43,3	42,1	49,9	48,4
3 3 1	2 0 2	46,1	41,2	42,4	36,3	63,7	56,5	63,0	57,8	67,4	66,3
4 3 2	3 2 1	39,1	39,8	33,6	35,0	57,5	54,5	60,0	55,8	67,0	64,1
4 4 1	3 3 0	37,3	37,8	33,8	33,3	54,2	51,8	58,1	53,0	67,5	60,8
5 3 2	4 2 3	39,8	39,5	35,7	34,8	56,6	54,1	59,3	55,4	67,5	63,6
6 5 2	5 4 1	35,8	36,4	31,4	32,0	52,3	49,8	56,9	51,0	63,8	58,6
6 4 2	5 3 3	37,0	38,1	33,8	33,5	53,6	52,2	54,3	53,4	63,1	61,3
6 4 3	5 3 2	37,1	38,1	34,2	33,5	55,2	52,2	57,9	53,4	64,0	61,3
7 2 5	6 3 4	36,9	37,7	32,6	33,1	48,3	51,6	50,1	52,8	58,9	60,6
8 3 6	7 2 5	36,2	36,2	32,1	31,9	48,0	49,6	49,7	50,8	57,5	58,3
8 2 6	7 3 5	39,3	36,2	31,8	31,9	48,8	49,6	51,0	50,8	60,2	58,3
9 3 7	8 2 6	36,3	34,5	31,0	30,3	48,7	47,2	49,2	48,3	52,0	55,5
9 2 7	8 3 6	35,6	34,5	28,2	30,3	46,1	47,2	47,1	48,3	52,1	55,5
9 3 6	8 4 5	35,5	35,7	31,2	31,4	47,6	48,8	50,7	50,0	56,2	57,4
10 2 9	9 1 8	33,6	30,3	25,6	26,7	38,1	41,5	38,7	42,5	44,2	48,8
10 1 9	9 2 8	33,6	30,3	25,6	26,7	38,1	41,5	38,7	42,5	44,2	48,8
11 1 11	10 0 10	29,2	25,3	20,8	22,3	32,1	34,7	32,2	35,5	37,3	40,8
12 1 12	11 0 11	26,8	23,1	19,4	20,3	28,6	31,6	28,6	32,3	32,7	37,1
12 0 12	11 1 11	26,8	23,1	19,4	20,3	28,6	31,6	28,6	32,3	32,7	37,1
<i>N</i>		39		39		39		39		39	
χ_{av}		4,9%		3,8%		5,8%		5,8%		5,0%	
$\chi \leq 5\%$		25 (62,1%)		29 (74,3%)		19 (48,7%)		20 (51,3%)		22 (56,4%)	
$5\% < \chi \leq 10\%$		11 (28,2%)		7 (18,0%)		12 (30,8%)		11 (28,2%)		12 (30,8%)	
$10\% < \chi \leq 20\%$		3 (7,7%)		3 (7,7%)		8 (20,5%)		8 (20,5%)		5 (12,8%)	
$\varepsilon/k_B, K$		10,0		105		160		250		370	
$\sigma(v_2), \text{Å}$		3,4		3,2		3,6		3,6		3,6	
$\sigma(v_1), \text{Å}$		3,3		3,12		3,5		3,5		3,5	
$\sigma(v_3), \text{Å}$		3,3		3,12		3,5		3,5		3,5	

были определены параметры модели (1)–(4). Оказалось, что только один параметр модели $\gamma(\text{sur}) - x_{20}$ — существенно отличается для различных атомов А. Остальные параметры для всех атомов могут быть фиксированы к одному значению. При этом для 195 экспериментальных данных получено $\chi_{av} = 4,1\%$. Но отношение параметров $x_{20}(A)/x_{20}(A')$ определяет отношение коэффициентов уширения $\gamma(A)/\gamma(A')$. Такой результат — следствие существующего в экспериментальных данных отношения для $\gamma(A)/\gamma(A')$. Действительно, если составить, например, отношение $\gamma(\text{Kr})/\gamma(A')$ для экспериментальных данных из табл. 1 и усреднить его по всем 39 экспериментальным значениям γ из этой таблицы, то получим

$$\begin{aligned} \langle \gamma(\text{Kr})/\gamma(\text{He}) \rangle &= 1,34 \pm 0,13; \\ \langle \gamma(\text{Kr})/\gamma(\text{Ne}) \rangle &= 1,58 \pm 0,08; \\ \langle \gamma(\text{Kr})/\gamma(\text{Ar}) \rangle &= 1,01 \pm 0,03; \\ \langle \gamma(\text{Kr})/\gamma(\text{Xe}) \rangle &= 0,87 \pm 0,03. \end{aligned} \quad (7)$$

Определенные на этом этапе параметры модели $\gamma(\text{sur})$ следует рассматривать как промежуточные по отношению к окончательному результату, поскольку они относятся к одной полосе v_2 молекулы H_2S .

Расчет коэффициентов γ по полуклассическому методу и определение параметров модели

Чтобы использовать модель $\gamma(\text{sur})$ (1)–(5) для расчета коэффициентов γ различных переходов $(0, 0, 0) [J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow (v_1, v_2, v_3) [J_f K_{af} K_{cf}]$, ее параметры должны быть получены из наибольшего количества известных значений γ .

Для этих целей одних экспериментальных данных из [12] с $J_i \leq 12, K_{ai} \leq 4$, определенных для линий полосы v_2 , недостаточно, поэтому были проведены расчеты γ для переходов $[J_i K_{ai} K_{ci}] \rightarrow [J_f K_{af} K_{cf}]$ с $J_i \leq 15, K_{ai} \leq 10, \Delta K_a = |K_{ai} - K_{af}| \leq 3$ для полос v_1 и v_3 . Метод расчета и потенциалы взаимодействия для систем $\text{H}_2\text{S}-\text{A}$ описаны в [13], там же рассчитаны коэффициенты γ для полосы v_2 . Использование оптимальных параметров потенциалов взаимодействия систем $\text{H}_2\text{S}-\text{A}$ (полученных для полосы v_2) в расчете γ для полос v_1 и v_3 приводит к тому, что для ряда из 26 линий (для каждого атома А), исследованных экспериментально в [2], величина

$$\chi = \left| 1 - \frac{\gamma(\text{cal})}{\gamma(\text{exp})} \right| \cdot 100\% \quad (8)$$

превышает 50%, что говорит о плохой согласованности данных из [2] и [12] (этот вопрос обсуждается также и в [13]). Все данные из [2] для полос ν_1 и ν_3 , для которых в расчетах с потенциалами из [13] получены $\chi > 20\%$, не учитывались в дальнейших вычислениях (эти данные указаны в следующем разделе). Для согласования с оставшимися экспериментальными данными один из параметров межмолекулярного потенциала, а именно параметр σ из изотропного потенциала взаимодействия, выбранного в форме потенциала Леннарда-Джонса

$$V_{\text{isot}} = 4\varepsilon \left\{ -\frac{\sigma^6}{R^6} + \frac{\sigma^{12}}{R^{12}} \right\}, \quad (9)$$

варьировался (R – расстояние между центром тяжести молекулы H_2S и атомом A). Параметр σ в потенциале (9) определяет то расстояние R , при котором потенциал равен нулю, т.е. $V_{\text{isot}}(R = \sigma) = 0$. Полученные оптимальные значения этого параметра приведены в нижней части табл. 1. Здесь же для сравнения представлены значения σ для полосы ν_2 и параметра ε/k_B [13], определяющего глубину потенциала (9) (k_B – постоянная Больцмана). Уменьшение параметра σ в колебательных состояниях (1, 0, 0) и (0, 0, 1) (по сравнению с состоянием (0, 1, 0)) приводит к увеличению значений γ для полос ν_1 и ν_3 .

Таким образом было вычислено ~ 29962 значений γ для полос ν_1 , ν_2 и ν_3 . Вместе с взятыми из [2, 8, 12] 275 экспериментальными значениями γ (которые и составили согласованный набор экспериментальных данных) общее число данных, используемых для определения параметров модели, составило $N = 30237$. Параметры модели, найденные из этой совокупности данных, представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Параметры модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(5), полученные из подгонки (1)–(5) к 30237 экспериментальным и вычисленным для полос ν_1 , ν_2 и ν_3 коэффициентам уширения γ в системах $\text{H}_2\text{S}-A$ ($A = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$), $T = 296 \text{ K}$

Параметр	Значение
$x_{20}(\text{He})$	$0,2071(4) \cdot 10^{-1}$
$x_{20}(\text{Ne})$	$0,1821(4) \cdot 10^{-1}$
$x_{20}(\text{Ar})$	$0,2835(5) \cdot 10^{-1}$
$x_{20}(\text{Kr})$	$0,2901(5) \cdot 10^{-1}$
$x_{20}(\text{Xe})$	$0,3331(6) \cdot 10^{-1}$
x_{21}	$0,1349(27) \cdot 10^{-1}$
x_{22}	$-0,6183(63) \cdot 10^{-1}$
x_{23}	$-0,2092(175) \cdot 10^{-3}$
x_{24}	$0,1105(53) \cdot 10^{-1}$
x_{25}	$0,1815(47) \cdot 10^{-1}$
x_{30}	$0,1662(10)$
x_{31}	$-0,3531(39) \cdot 10^{-2}$
t_{21}	$0,1215(10)$
t_{22}	$0,0$
t_{23}	$0,1250(11)$

Примечание. Параметр x_{20} имеет размерность $\text{см}^{-1}/\text{атм}$, другие параметры безразмерны; параметры из (4) фиксированы к нулю.

Отношение $x_{20}(A)/x_{20}(A')$ для параметров из табл. 2 дает следующие соотношения для коэффициентов уширения $\gamma(A)$:

$$\begin{aligned} \gamma(\text{Kr})/\gamma(\text{He}) &= 1,400 \pm 0,005; \\ \gamma(\text{Kr})/\gamma(\text{Ne}) &= 1,593 \pm 0,006; \\ \gamma(\text{Kr})/\gamma(\text{Ar}) &= 1,023 \pm 0,004; \\ \gamma(\text{Kr})/\gamma(\text{Xe}) &= 0,871 \pm 0,003. \end{aligned} \quad (10)$$

Эти значения близки к тем, что найдены из экспериментальных данных для полосы ν_2 и представлены в (7).

Функция

$$u(\text{sur}) = \gamma(\text{sur})/x_{20}(A) \quad (11)$$

не зависит от возмущающего атома A и может рассматриваться как универсальная функция для расчетов коэффициентов уширения γ линий поглощения молекулы H_2S в случае их уширения давлением одноатомных газов A .

Сравнение с экспериментальными данными

Приведенные в табл. 2 параметры $\gamma(\text{sur})$ могут быть использованы в расчетах по формулам (1)–(5) коэффициентов уширения γ различных КВ-линий поглощения молекулы H_2S . Сравнение вычисленных коэффициентов γ с экспериментальными данными, полученными в [12] для полосы ν_2 , приведено в табл. 1. Там же приведен статистический анализ сравнения. Например, запись 25 (62,1%) в колонке для He означает, что для 25 линий (62,1% от общего числа линий $N = 39$) $\chi \leq 5\%$.

Согласно этому анализу величина $\chi_{av}(A)$ (6) меняется от 3,8% в случае уширения неонem до 5,8% в случае уширения аргоном и криптоном, при этом ~ 80% всех экспериментальных данных из [12] восстанавливаются с точностью до 10%.

Такой результат сравним по точности с результатом расчетов коэффициентов γ , проведенных по полуклассическому методу в [13] с использованием оптимальных потенциалов для систем $\text{H}_2\text{S}-A$. Согласно табл. 2 из [13] $\chi_{av}(A)$ меняется от 2,4% в случае уширения линий неонem до 5,6% в случае уширения аргоном.

Сравнение с экспериментальными данными для полос ν_1 , ν_2 и ν_3 , полученными в [1, 2, 8], представлено в табл. 3. Из нижней части табл. 3 видно плохое согласие вычисленных для полосы ν_2 коэффициентов уширения γ в случае уширения линий гелием с экспериментальными данными из [1]. Они плохо согласуются и с другими экспериментальными данными для этой полосы. Можно указать и на несогласованность экспериментальных данных из [4]. Например, с теоретической точки зрения уширение линий $[2\ 1\ 1] \rightarrow [2\ 2\ 0]$ и $[2\ 2\ 0] \rightarrow [2\ 1\ 1]$ должно проходить практически одинаково, но в экспериментальных данных отличие коэффициентов γ для этих линий составляет ~ 28%.

Экспериментальные $\gamma(\text{exp})$ [1, 2, 8] и вычисленные с помощью модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(5) с параметрами из табл. 2 коэффициенты уширения γ (в $10^3 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$, $T = 296 \text{ К}$) для линий полос ν_1, ν_2, ν_3 молекулы H_2S в случае их уширения атомами He, Ne, Ar, Kr и Xe

$J K_a K_c$	$J K_a K_i$	He		Ne		Ar		Kr		Xe	
(1, 0, 0)	(0, 0, 0)	$\gamma(\text{exp})$	$\gamma(\text{sur})$	$\gamma(\text{exp})$	$\gamma(\text{sur})$	$\gamma(\text{exp})$	$\gamma(\text{sur})$	$\gamma(\text{exp})$	$\gamma(\text{sur})$	$\gamma(\text{exp})$	$\gamma(\text{sur})$
4 4 0	3 3 1	45,0	42,4	30,5*	37,3	60,4	58,1	72,3	59,4	55,3*	68,2
5 3 3	4 0 4	49,0	44,6	55,0*	39,3	85,0*	61,1	96,0*	62,5	81,9	71,8
5 4 1	4 3 2	43,0	42,8	38,0	37,6	59,0	58,6	68,0	60,0	67,0	68,8
6 5 2	5 4 1	37,8	40,8	33,0	35,9	47,2	55,9	64,0	57,2	61,0	65,7
6 4 2	5 3 3	40,0	42,8	32,9	37,6	50,0	58,6	69,0	59,9	87,0*	68,8
7 6 2	6 5 1	30,9*	38,9	32,4	34,2	50,0	53,3	61,0	54,5	64,0	62,6
8 3 5	7 4 4	43,7	41,3	40,0	36,4	53,6	56,6	72,0	57,9	63,4	66,5
8 4 5	7 3 4	40,0	41,3	34,2	36,4	51,0	56,6	63,0	57,9	62,0	66,5
8 6 3	7 5 2	35,0	39,5	58,0	34,8	70,0*	54,1	91,0*	55,4	92,0*	63,6
8 7 1	7 6 2	35,6	37,2	38,1	32,7	48,0	51,0	63,2	52,1	63,0	59,9
9 3 7	8 2 6	35,9	38,7	25,2*	34,0	44,0*	53,0	47,0	54,2	53,0	62,2
9 2 7	8 3 6	37,1	38,7	30,0	34,0	42,0*	53,0	57,0	54,2	53,0	62,2
9 7 3	8 6 2	40,0	38,2	37,4	33,6	57,1	52,2	64,0	53,4	75,0	61,4
10 5 6	9 4 5	52,0*	39,3	34,9	34,6	45,0	53,9	68,0	55,1	59,0	63,3
12 6 7	11 5 6	38,3	37,6	32,0	33,1	52,0	51,5	51,0	52,7	56,0	60,5
15 0 15	14 1 14	30,2*	18,9	19,5	16,6	26,8	25,9	37,0*	26,5	35,6	30,4
18 1 18	17 0 17	26,6*	13,3	11,0	11,7	13,0*	18,3	22,0	18,7	28,0*	21,5
(0,1,0)	(0,0,0)										
5 4 1	4 3 2	37,0	38,2	31,0	33,6	54,0	52,3	82,0*	53,3	88,0*	61,4
(0,0,1)	(0,0,0)										
4 3 1	3 1 2	58,0*	46,0	39,0	40,5	69,0	63,0	85,0*	64,4	71,0	74,0
6 5 1	5 5 0	39,3	39,1	26,7*	34,4	50,3	53,5	66,7	54,7	61,3	62,8
8 4 4	7 4 3	47,0	41,7	37,0	36,7	56,0	57,1	69,0	58,5	65,0	67,1
8 7 1	7 7 0	31,8	35,3	24,0*	31,0	46,0	48,3	52,1	49,4	54,0	56,8
8 7 2	7 7 1	59,0*	35,6	22,0*	31,3	57,0	48,8	41,0*	49,9	63,0	57,3
(0,1,0) ^a	(0,0,0)										
6 4 2	5 3 3		38,1		33,5		52,2	56,7	53,4		61,3
12 1 12	11 0 11		23,1	19,7	20,3		31,6		32,3		37,1
(0,1,0) ^b											
1 0 1	1 1 0	42,0	42,3								
2 2 0	1 1 1	99,0**	41,4								
2 2 0	2 1 1	64,0*	41,4								
2 1 1	2 2 0	46,0	41,4								
4 3 1	4 2 2	66,0*	40,0								
4 4 1	4 3 2	72,0*	37,9								
6 4 2	6 3 3	75,0*	38,4								
7 4 3	7 3 4	45,0	38,0								

* $20\% \leq \chi \leq 50\%$; ** $\chi > 50\%$; а и б – из [8] и [1] соответственно.

Приближенные отношения для коэффициентов уширения

Найденные соотношения (7) или (10) свидетельствуют о том, что в потенциалах взаимодействия $\text{H}_2\text{S}-\text{A}$ есть доминирующий вклад, который определяет вычисленные значения γ . При моделировании анизотропного потенциала взаимодействия в системе $\text{H}_2\text{S}-\text{A}$ дальнедействующим анизотропным индукционным и поляризационным потенциалом

$$V_{\text{anisot}}^{\text{ind_disp}}(R) = \sum_{\mu, m} D_{-\mu, -m}^2(1) C_{2, m}(\hat{R}) [P_{2\mu}^{(11)}(1) + u \alpha_{2\mu}^{(11)}(1)] \alpha_{00}^{(11)}(2) \frac{\sqrt{2}}{R^6} \quad (12)$$

коэффициенты уширения γ_{if} , например в методе Робера–Бонами [16], при использовании средней скорости v вычисляются по формуле

$$\gamma_{if} = \frac{nV}{c} \int_0^{\infty} (1 - e^{-x_{if}(b)/b^{10}}) b db, \quad (13)$$

в которой n – концентрация буферного газа; c – скорость света; b – прицельное расстояние;

$$x_{if}(b) = \frac{21\pi^2}{1280(\hbar v)^2} \left\{ \sum_i C_{20}^{(11;11)}(i; 2; i; 2) g_1(k(b)) - 2W(\dots) C_{20}^{(11;11)}(i; 2; i; 2) C_{20}^{(11;11)}(f; 2; f; 2) + \sum_{f'} C_{20}^{(11;11)}(f'; 2; f'; 2) g_1(k(b)) \right\}. \quad (14)$$

В (12) $P_{2\mu}^{(11)}(1)$ и $\alpha_{2\mu}^{(11)}(1)$ ($\mu = 0; \pm 2$) определяют дипольный момент и сферические компоненты поляризуемости молекулы H_2S , $\alpha_{00}^{(11)}(2) = -(\sqrt{3}/2)\alpha_2$, α_2 — поляризуемость атома А. Все остальные обозначения соответствуют [17]. Явный вид $C_{20}^{(11;11)}(i'2; i'2)$ из (14) можно найти в [15, 17], отметим только, что $C_{20}^{(11;11)}$ пропорционален поляризуемости α_2 ; $W(\dots)$ — коэффициент Рака; аргумент $k(b)$ в резонансной функции $g_1(k(b))$ определяется как $k(b) = (b/v)\omega_{i'i}$, $\omega_{i'i}$ — частоты виртуальных переходов в H_2S . Если в аргументе $k(b)$ заменить прицельное расстояние b на его «среднее» значение, в качестве которого можно взять параметр σ из изотропного потенциала (9), то величина $x_{if}(\sigma)$ (14) с резонансной функцией $g_1(k(\sigma)) = (\sigma/v)\omega_{i'i}$ не зависит от b и интеграл в (13) берется в аналитическом виде (например, с помощью программы «Mathematica5_2»), так что

$$\gamma_{if} = \frac{nv}{c} [x_{if}(\sigma)]^{1/5} \{-0,1\Gamma(-0,2)\} \quad (15)$$

($\Gamma(\dots)$ — гамма-функция). Если далее в суммах по i' и f' в (14) выделить слагаемые с $i' = i$ и $f' = f$, т.е. слагаемые с $g_1(k = 0) = 1$, то эти слагаемые в $x_{if}(\sigma)$ дадут вклад, пропорциональный $(\alpha_2)^2$. Если пренебречь остальными вкладами в $x_{if}(\sigma)$, то коэффициенты γ_{if} из (15) пропорциональны $v(\alpha_2/v^2)^{1/5} = v^{3/5}(\alpha_2)^{2/5}$. В таком случае

$$\gamma(A)/\gamma(A') = [v(A)/v(A')]^{3/5} \cdot [\alpha(A)/\alpha(A')]^{2/5}. \quad (16)$$

Здесь $\alpha(A)$ — поляризуемость атома А; $v(A) = [3k_B T(m_1 + m_A)/(m_1 m_A)]^{1/2}$ — относительная среднеквадратичная скорость; T — температура; m_1 и m_A — массы молекулы H_2S и атома А. Расчеты по формуле (16) с $\alpha(A)$ из [18] дают

$$\begin{aligned} \gamma(Kr)/\gamma(He) &= 1,54; \\ \gamma(Kr)/\gamma(Ne) &= 1,71; \\ \gamma(Kr)/\gamma(Ar) &= 1,09; \\ \gamma(Kr)/\gamma(Xe) &= 0,85. \end{aligned} \quad (17)$$

Эти отношения близки к тем, что получены для экспериментальных данных (7), но в точности с ними не совпадают. Анизотропный потенциал (12) при использованных приближениях правильно определяет зависимость коэффициентов уширения γ от уширяющего атома. Более точные соотношения для γ получить сложно из-за нелинейной в общем случае зависимости γ от параметров потенциала взаимодействия.

Результаты и обсуждение

Основной результат настоящей работы содержится в отношениях (7), (10), формулах (1)–(5) и табл. 2. Вычисление коэффициентов γ с использованием аналитической модели $\gamma(\text{sur})$ (1)–(5) с параметрами из табл. 2 значительно проще, чем вычисление γ в полуклассическом методе, который требует знания потенциалов взаимодействия, вол-

новых функций и частот переходов в молекуле H_2S . Формулы (1)–(5) и параметры из табл. 2 можно применить и для больших вращательных квантовых чисел, чем те, которые были использованы для определения параметров. В частности, для расчета асимптотического (формально при $J \rightarrow \infty$ или при $K_a \rightarrow J$) поведения коэффициентов γ . На рис. 1 и 2 приведено асимптотическое поведение вычисленных коэффициентов γ в двух ветвях.

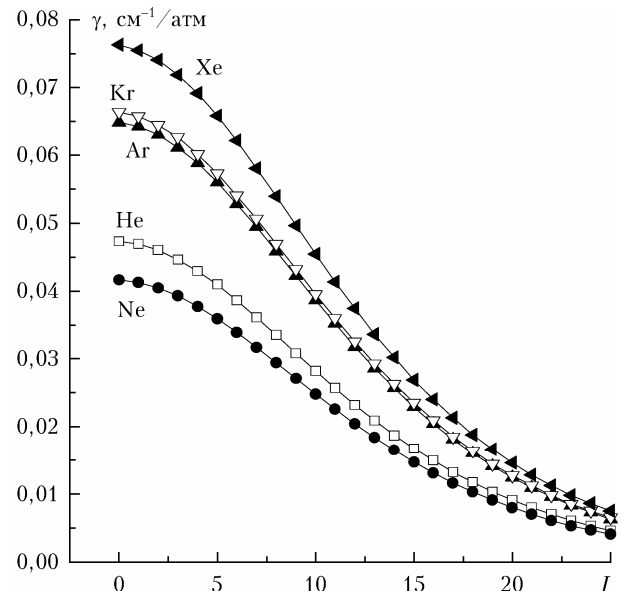


Рис. 1. Коэффициенты уширения γ одноатомными газами, вычисленные для линий $[J 0 J] \rightarrow [J + 1 0 J + 1]$ (полоса ν_3) молекулы H_2S

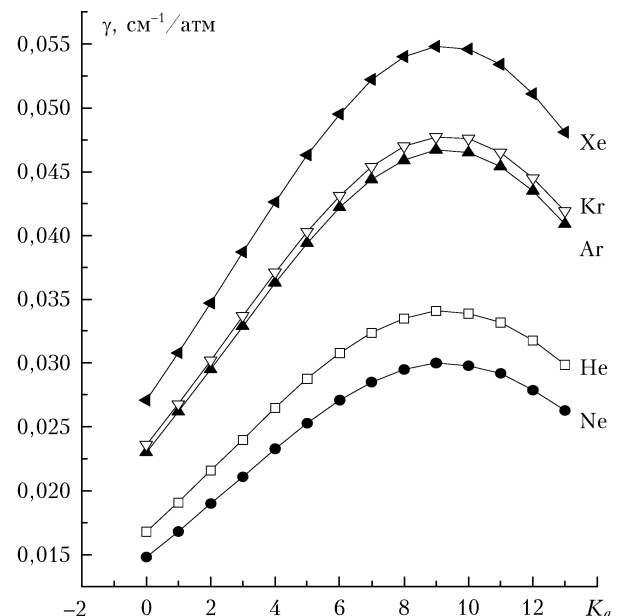


Рис. 2. Вычисленные коэффициенты уширения γ для линий $[J = 15 K_a K_c = J - K_a] \rightarrow [J - 1 K_a + 1 K_c = J - K_a - 1]$ в полосе ν_2

В первой ветви $[J 0 J] \rightarrow [J + 1 0 J + 1]$ (полоса ν_3) увеличивается вращательное квантовое число J

при фиксированном квантовом числе $K_a = 0$ для нижнего и верхнего состояний. Во второй ветви $[J = 15 K_a K_c = J - K_a] \rightarrow [J - 1, K_a + 1, K_c = J - K_a - 1]$ (полоса ν_2) увеличивается квантовое число K_a при фиксированном $J = 15$ для нижнего вращательного состояния. Во второй ветви максимальное значение коэффициента уширения γ приходится на переходы с $K_a = 10$. Поведение γ в рассмотренных ветвях различно, но в асимптотике $J \rightarrow 25$ (в первой ветви) или $K_a \rightarrow J = 15$ (во второй ветви) $\gamma \rightarrow 0$.

Отношения (7), найденные для 195 экспериментальных [12] коэффициентов уширения γ из полосы ν_2 , и отношения (10), полученные для 30237 коэффициентов γ для линий из полос ν_1 , ν_2 , ν_3 , являются новыми для коэффициентов γ . Они позволяют контролировать процесс определения этих коэффициентов в случае уширения КВ-линий молекулы H_2S одноатомными газами.

Формулы (1)–(5) и параметры из табл. 2 содержат информацию о 30237 коэффициентах уширения γ атомами He, Ne, Ar, Kr и Xe линий поглощения H_2S из полос ν_1 , ν_2 и ν_3 . Из этих 30237 коэффициентов 275 определены экспериментально в [2, 8, 12], остальные были вычислены полуклассическим методом с использованием оптимальных (в смысле метода наименьших квадратов) для полосы ν_2 [13] потенциалов и с оптимальным (для полос ν_1 и ν_3) значением параметра σ из изотропного потенциала (9). Вычисления проведены для вращательных квантовых чисел $J_i \leq 15$, $K_{ai} \leq 10$, $\Delta K_a = |K_{ai} - K_{af}| \leq 3$. Средняя точность χ_{av} (6) восстановления экспериментальных и вычисленных данных для Ne равно 9,4%, для Ar – 7,0%, для Kr – 4,5%, для Xe – 5,0%, для He – 4,8%.

Для 195 экспериментальных данных из полосы ν_2 , наиболее полно исследованной в [12], средняя точность (с $N = 39$ для каждого атома A) изменяется, согласно табл.1, от $\chi_{av}(\text{Ne}) = 3,8\%$ до $\chi_{av}(\text{Kr}) = 5,8\%$.

Для 275 экспериментальных данных из [2, 8, 12] для полос ν_1 , ν_2 и ν_3 $\chi_{av}(\text{He}) = 5,1\%$, $\chi_{av}(\text{Ne}) = 5,2\%$, $\chi_{av}(\text{Ar}) = 7,0\%$, $\chi_{av}(\text{Kr}) = 7,3\%$, $\chi_{av}(\text{Xe}) = 6,0\%$. В этом случае в формуле (6) N меняется от 53 для Kr до 58 для Ar.

Для ряда линий из полос ν_1 и ν_3 наблюдается большое (> 20% и даже > 50%) расхождение между вычисленными и экспериментальными данными.

Экспериментальные данные для этих линий не могут быть восстановлены из тех потенциалов взаимодействия, которые использовались в настоящих расчетах, и в этом смысле несовместимы с остальными экспериментальными данными.

Заключение

В настоящей работе показано, что уширение линий молекулы H_2S атомами благородных газов A = He, Ne, Ar, Kr, Xe может быть описано с помощью одной универсальной функции $u(\text{sur})$ (11), которая не зависит от возмущающего атома A. Коэф-

фициенты уширения γ , вызванные давлением конкретного газа A, определяются умножением этой функции на параметр $x_{20}(\text{A})$, разный для различных A. Наличие универсальной функции связано с тем, что в межмолекулярном потенциале H_2S –A есть доминирующий вклад, который и определяет величину коэффициентов уширения. Моделирование этого вклада далекодействующим анизотропным индукционным и поляризационным потенциалом (12) определяет зависимость отношения $\gamma(\text{A})/\gamma(\text{A}')$ от массы и поляризуемости уширяющего атома в виде формулы (16). Найденные для $\gamma(\text{A})/\gamma(\text{A}')$ соотношения (10) позволяют контролировать измеряемые или вычисляемые величины коэффициентов уширения $\gamma(\text{A})$ с использованием информации для коэффициентов $\gamma(\text{A}')$.

1. *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. P. 150–158.
2. *Sumpf B., Meusel I., Kronfeldt H.D.* Noble gas broadening in fundamental bands of H_2S // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 184. P. 51–55.
3. *Starikov V.I.* Noble gas broadening calculations for fundamental bands of H_2S // J. Comp. Methods Sci. Eng. 2010. V. 10. P. 599–608.
4. *Kissel A., Sumpf B., Kronfeldt H.D., Tichomirov 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. 1–10.
5. *Tejwani G.D., Yeung E.S.* Pressure broadened linewidths of hydrogen sulfide // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1997. V. 17. P. 323–326.
6. *Стариков В.И., Протасевич А.Е.* Уширение линий поглощения полосы ν_2 молекулы H_2S давлением атмосферных газов // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 101. С. 562–570.
7. *Sumpf B., Meusel I., Kronfeldt H.D.* Self- and air-broadening in the ν_1 and ν_3 bands of H_2S // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 177. P. 143–145.
8. *Kissel A., Kronfeldt H.D., Sumpf B., Ponomarev Yu.N., Ptashnik I.V., Tichomirov B.A.* Investigation of line profiles in the ν_2 band of H_2S // Spectrochim. Acta A. 1999. V. 55. P. 2007–2013.
9. *Willey D.R., Bittner D.N., De Lucia F.C.* Pressure broadening cross sections for the H_2S –He system in the temperature region between 4.3 and 1.8 K // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 134. P. 240–242.
10. *Flatin D.C., Goyette T.M., Beaky M.M., Ball C.D., De Lucia F.C.* Rotational state dependence of collision induced line broadening and shift at low temperature // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 2087–2098.
11. *Ball C.D., Mengel M., De Lucia F.C., Woon D.E.* Quantum scattering calculations for H_2S –He between 1–600 K in comparison with pressure broadening, shift, and time resolved double resonance experiments // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 8893–8903.
12. *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.
13. *Стариков В.И.* Уширение колебательно-вращательных линий молекулы H_2S давлением одноатомных газов // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115. С. 20–30.

14. *Стариков В.И., Лаврентьева Н.Н.* Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекул атмосферных газов. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2006. 308 с.
15. *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. Imperial College Press, 2010. 300 p.
16. *Robert D., Bonamy J.* Short range force effects in semi-classical molecular line broadening calculations // *J. Phys. (Paris)*. 1979. V. 40. P. 923–943.
17. *Leavitt R.P.* Pressure broadening and shifting in microwave and infrared spectra of molecules of arbitrary symmetry: An irreducible tensor approach // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73, N 11. P. 5432–5450.
18. *Рацдиг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.

V.I. Starikov. Universal analytical function for calculations of broadening of H₂S absorption lines by noble gases.

A universal function is suggested for calculation of the A-broadening coefficients γ of H₂S absorption lines (A = He, Ne, Ar, Kr, and Xe). Only one parameter of this function depends on the broadening gas atom, while other parameters are common for all atoms. This parameter determines the ratio $\gamma(A)/\gamma(A')$ for A and A' atoms. Parameters of the function are determined in the fitting procedure from the coefficients γ measured and calculated for ν_1 , ν_2 , and ν_3 vibrational bands of H₂S molecules. The coefficients γ calculated are statistically compared with measurements. With the exception of some data for the ν_1 and ν_3 bands, the calculated and measured γ are in a good agreement for all collisional partners A.