

УДК 543.422

**Исследование абсолютных интенсивностей спектра поглощения
сероводорода $H_2^M S$ ($M = 32, 33, 34$) в районе первой декады**Е.В. ГаппельНаучный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Е.С. Бехтерева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050E-mail: evg37@tpu.ru**Study of the absolute intensities of hydrogen sulfide
 $H_2^M S$ ($M = 32, 33, 34$) in the region of first decade**E.V. GappelScientific Supervisor: Prof., Dr. E.S. Bekhtereva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050E-mail: evg37@tpu.ru

Abstract. High-resolution Fourier transform infrared spectrum of H_2S was recorded and analyzed in the region of the $\nu = \nu_1 + \nu_2 / 2 + \nu_3 = 3$ polyad. Experimental transitions were assigned to the $3\nu_1$, $2\nu_1 + \nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_3$, $3\nu_3$, $2\nu_1 + 2\nu_2$, $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ bands with maximum value of quantum number J equals to 20. Line intensities analyzed with the Hartmann-Tran profile.

Key words: absolute intensities, the Hartmann-Tran profile, hydrogen sulfide.

Введение

Молекула H_2S представляет большой интерес для спектроскопических исследований, поскольку сероводород является одной из важных компонент Земной атмосферы. Он был обнаружен также в атмосферах других планет Солнечной системы и в межзвездном пространстве. Сера является ключевым элементом в химии некоторых планет-гигантов, поскольку предполагается, что газообразные соединения серы вступают в реакцию с NH_3 и конденсируются в виде кристаллов NH_4SH , которые образуют тропосферные облака этих планет [1, 2]. Например, сероводород обнаружен в атмосферах Урана и Юпитера. Кроме того, молекула сероводорода, возможно, является индикатором биологической жизни [3].

Спектроскопические исследования молекулы H_2S , как и молекулы воды, проводятся активно уже много десятков лет. К настоящему времени, в литературе имеется много информации о поглощении сероводородом в микроволновом, инфракрасном и видимом диапазонах. Однако, имеется существенный недостаток в информации об абсолютных интенсивностях отдельных линий поглощения как в основной модификации сероводорода, так и в различных его изотопозамещенных разновидностях в высоковозбужденных колебательных состояниях.

В данной работе выполнен анализ спектра высокого разрешения H_2S в диапазоне полиады $V = 3$, называемой первой декадой и найдены значения абсолютных интенсивностей всех зарегистрированных переходов на основе контура Артмана-Тран.

В общем случае интенсивность колебательно-вращательной линии, обусловленная переходами из состояния $|A\rangle$ в состояние $|B\rangle$, определяется выражением:

$$S_{\nu_0} = \frac{8\pi^3 \tilde{\nu}_0}{4\pi\epsilon_0 3hc} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{k_B T}\right) \right] N \frac{g_A}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \mathcal{R}_A^B$$

где $\nu_0 = (E_B - E_A)/hc$ – волновое число перехода; E_A и E_B – верхняя и нижняя энергии колебательно-вращательного перехода; g_A – статистический вес состояния, обусловленный спинами ядер

N – количество поглощающих молекул на единицу объема; $Z(T)$ – статистическая сумма; T – температура; $\mathcal{R}_A^B = |\langle A | \mu'_z | B \rangle|^2$ – квадрат матричного элемента оператора дипольного момента, где

$$\mu'_z = G^+ \mu_z G = G^+ \left[\sum_{\alpha} k_{z\alpha} (\mu_{\alpha}^e + \sum_{\lambda} \mu_{\alpha}^{\lambda} q_{\lambda} + \sum_{\lambda, v \geq \lambda} \mu_{\alpha}^{\lambda v} q_{\lambda} q_v + \dots) \right] G,$$

μ_z – z-компонента оператора дипольного момента в пространственно- фиксированной системе координат; G – унитарный оператор, известный из теории эффективных операторов; $k_{z\alpha}$ – элементы матрицы направляющих косинусов; $\mu_{\alpha}^e, \mu_{\alpha}^{\lambda}, \mu_{\alpha}^{\lambda v}$ и q_{λ}, q_v – параметры и нормальные координаты для конкретных изотопологов молекулы, соответственно.

В данной работе был использован контур Артмана- Тран. В этом контуре учтены не только лоренцевское и доплеровское уширения спектральных линий, но также и влияние изменения скорости молекул при столкновениях. Функция профиля Артмана-Тран основана на модели бинарных столкновений и имеет следующий вид:

$$F_{HTP}(v) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left\{ \frac{A(v)}{1 - \left[v_{vc} - \eta(C_0 - \frac{3C_2}{2}) \right] A(v) + \left(\frac{\eta C_2}{v_{a0}^2} \right) B(v)} \right\}$$

Экспериментальная часть

Экспериментальные спектры поглощения молекулы были зарегистрированы в Техническом университете Брауншвейга в широком спектральном диапазоне 3400-10400 см^{-1} с использованием Фурье-спектрометра Bruker 125HR (прототип ZP2001 IFS120 HR) при комнатной температуре 294 К, оптической длине пути 182 и 163, давлениях 5мбар и 20 мбар.(см. рис. 1).

Молекула H_2S является молекулой типа ассиметричного волчка группа, молекулярной симметрии которой изоморфна группе C_{2v} . Три колебательные координаты q_1, q_2 и q_3 обладают симметрией A_1, A_1 и B_2 , соответственно и соответствующие гармонические частоты имеют значения 2614,44, 1182,53 и 2628,37 см^{-1} [4]. Соотношение частот $\omega_1 \approx \omega_3 \approx 2\omega_2$ определяет структуру колебательного спектра, характеризуемую полиадным числом $V = v_1 + v_2 / 2 + v_3$. В данной работе исследовалась полиада $V=3$, включающая десять состояний.

Два типа колебательно-вращательных полос возможно наблюдать в спектрах поглощения сероводорода:

- параллельные полосы – это полосы с четным v_3 ; правила отбора для них
 $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K_a = \pm(2n + 1)$; $\Delta K_c = \pm(2m + 1)$
- перпендикулярные полосы – это полосы с нечетным значением квантового числа v_3
 $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K_a = \pm 2n$; $\Delta K_c = \pm(2m + 1)$

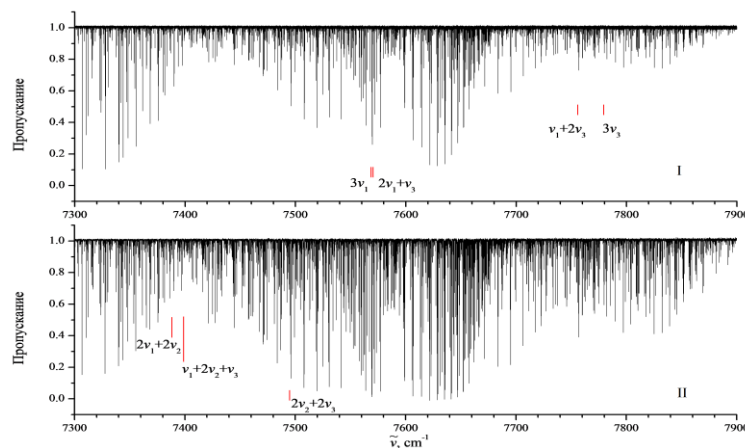


Рис. 1. Спектр молекулы H_2S

Для анализа переходов был использован метод комбинационных разностей, для чего использовалось основное состояние молекулы из работы. В результате этого были определены энергии колебательно-вращательных состояний пяти возбужденных колебательных состояний (300), (201), (102), (0 0 3), и (1 2 1) с максимальными значениями квантовых чисел $J=20$ и $Ka=5$. Кроме этого для всех спектральных линий были определены абсолютные значения интенсивностей.

Результаты

Всего проинтерпретировано и отнесено к исследуемым полосам 3787 переходов. Также, используя контур Артманна-Тран, были определены экспериментальные значения абсолютных интенсивностей этих 3787 переходов.

Заключение

Полученное решение колебательно-вращательной задачи и экспериментальные значения абсолютных интенсивностей могут быть использованы при решении обратной задачи по определению параметров дипольного момента в исследуемых полосах.

Список литературы

1. Castets A., Ceccarelli C., Lefloch B., Caux E. and Pagani L., Sulphur-bearing species in the star forming region L1689N // *AstronAstrophys.* – 2004. – V. 413. – P.609–622.
2. Visscher C, Lodders K, Fegley J.B. Atmospheric Chemistry in Giant Planets, Brown Dwarfs, and Low-Mass Dwarf Stars II. Sulfur and Phosphorus // *AstronAstrophys.* – 2006. – V. 648. – P.1181–95.
3. Aladro R., Martin S., Martin-Pintado J., Mauersberger R. Henkel C. $A\lambda=1.3\text{mm}$ and 2 mm molecular line survey towards M82 // *AstronAstrophys.* – 2011. –V. 535, № 17. – P.1–20.
4. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Leroy C., Gromova O.V. On the determination of the intramolecular potential functions for a polyatomic molecule: H_2S // *Russian Physics Journal.* 2008. – Vol. 51, № 1. – P.18-25.