

ИССЛЕДОВАНИЕ УШИРЕНИЯ ЛИНИЙ $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ ДАВЛЕНИЕМ ЗАКИСИ АЗОТА НА CRDS-СПЕКТРОМЕТРЕ В ОБЛАСТИ 830 НМ

Синица Л.Н., Невзорова Т.А., Дударёнок А.С., Лаврентьева Н.Н.

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Россия

e-mail: sln@iao.ru, taalen@iao.ru, dudaryon@iao.ru, lnn@iao.ru

Приведены измеренные и рассчитанные коэффициенты самоуширения и самосдвига линий закиси азота давлением воздуха в районе 830 нм при комнатной температуре. Измерения параметров линий выполнено на CRDS-спектрометре с высокой чувствительностью 6.5×10^{-11} см⁻¹. Вычисления выполнены полуклассическим методом, модифицированным включением в расчетную схему корректирующего фактора. Полученные ударные параметры контура линий N_2O находятся в хорошем согласии с литературными данными.

Введение. Закись азота является третьим по значимости парниковым газом, накопление которого в атмосфере Земли является одной из причин глобального потепления. Всесторонний мониторинг парниковых газов и, в частности, N_2O является предметом многих исследований (например, [1-4] и ссылок в них). Закись азота также является веществом, разрушающим стратосферный озон, что требует изучения спектров поглощения молекулы, включая параметров уширения линий давлением буферных газов.

Этот доклад посвящен изучению новых экспериментальных и расчетных коэффициентов самоуширения и самосдвига линий N_2O давлением в полосе $3\nu_1+4\nu_3$. В следующих разделах кратко описывается экспериментальная установка и метод расчета, иллюстрируются результаты и обсуждаются выводы и будущие исследования.

Подробности эксперимента. Спектры поглощения N_2O регистрировались с помощью высокочувствительного Cavity Ring-Down спектрометра (CRDS). Измерения проводились при давлениях N_2O 1–20 гПа и давлении воздуха 0–30 гПа. Ширина линии генерации составляет около 100 кГц при времени накопления 1 мс. Управление системой и обработка данных осуществлялись специализированной программой, написанной в среде LabVIEW. Результирующая погрешность определения положения линий не превышала 0,001 см⁻¹. Подробное описание экспериментальной установки приведено в [5].

Мы использовали образец, обогащенный до 99,995 % $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ производства компании PGS-service. Расчетное значение доплеровской полуширины на полувывоте (HWHM) составило 0,011 см⁻¹ для этой молекулы при температуре измерения в диапазоне 12050–12200 см⁻¹. В спектрах также присутствуют сильные линии молекулы H_2O , содержащейся в исследуемом образце в качестве примеси.

В данном исследовании были зарегистрированы спектры поглощения шести образцов: давление N₂O варьировалось от 1 до 20 кПа, давление воздуха варьировалось от 0 до 30 кПа. Измерения давления проводились датчиком давления АИР-20М с диапазоном измерения давления 0 – 100 кПа и точностью порядка 0,1%. Условия измерений приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные условия регистрации спектров

Образец	Давление N ₂ O, кПа	Давление воздуха, кПа	Температура, К
1	1	0	296
2	10	0	296
3	20	0	296
4	10	10	296
5	10	20	296
6	10	30	296

Параметры линий определялись с помощью программного пакета Wxspе, который способен выполнять автоматический поиск пиков с использованием методов теории распознавания образов [6]. Вклад неопределенностей давления и температуры в неопределенность интенсивности линии не превышает 1%. Общая ошибка измерения интенсивности линии составляет около 3% для сильных линий и превышает 15% для очень слабых линий. В таблице 1 представлены экспериментальные условия регистрации спектров поглощения N₂O в исследуемом спектральном диапазоне. Зарегистрированные спектры были обработаны с профилями Хартмана-Трана.

Теоретический подход, результаты и обсуждение. Молекула N₂O является полярной линейной молекулой с дипольным моментом 0,161 Д и квадрупольным моментом –3,3 Д·Å. Следовательно, взаимодействия диполь-дипольного и диполь-квадрупольного типов происходят между парами молекул N₂O–N₂O и вносят решающий вклад в величину уширения линии. Коэффициенты уширения и сдвига линии закиси азота были рассчитаны с использованием полуэмпирического метода [7], основанного на полуклассической теории уширения. Необходимая в расчетах функция эффективности взаимодействий $P_l(\omega)$ представлена в виде произведения

$$P_l(\omega) = P_l^{ATK}(\omega) C_l(\omega) ,$$

где $P_l^{ATK}(\omega)$ – функция эффективности в теории Андерсона-Тсао-Карнатта, $C_l(\omega)$ – поправочный фактор. Форма корректирующего фактора подбирается из анализа вращательной зависимости полуширин и сдвигов линий для определенной молекулярной системы. Для случая H₂O–CO₂ поправочный фактор имеет следующий вид

$$C_1(J) = \frac{c_1}{1 + c_2 \sqrt{J}}, \quad (1)$$

где c_1 , c_2 – подгоночные параметры, определяемые из сравнения результатов вычислений с экспериментальными данными.

Измерены коэффициенты самоуширения и самосдвига 30 линий N_2O в полосе $3\nu_1+4\nu_3$. Полоса $3\nu_1+4\nu_3$ определяется переходами в верхнее колебательное состояние (30^0_4) N_2O , изучаемое в настоящее время (на данный момент наивысшие состояния в базе данных HITRAN - $3\nu_1+\nu_3$ и $3\nu_3$). Параметры столкновений получены для переходов R- и P-ветвей, вращательное квантовое число $|m|$ ($m=-J''$ для P-ветви, $m=J''+1$ для R-ветви) варьируется от 4 до 34. Коэффициенты самоуширения 140 линий N_2O (переходы R- и P-ветвей) в этой же полосе были рассчитаны полуэмпирическим методом, диапазон вращательного квантового числа $|m|$ от 3 до 72. Параметры уширения для столкновительной системы N_2O-N_2O ранее не были получены в диапазоне $3\nu_1+4\nu_3$.

Экспериментальные коэффициенты самоуширения в диапазоне $3\nu_1+4\nu_3$ уменьшаются с $0,11 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ при $J=5$ до $0,08 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ при $J=18$. Экспериментальные коэффициенты самосдвига в диапазоне $3\nu_1+4\nu_3$ уменьшаются с $-0,00497 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ при $J=5$ до $-0,00847 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ при $J=18$. Рисунок 1а иллюстрирует зависимость коэффициентов самоиндуцированного уширения N_2O от вращательного квантового числа m . Наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и расчетными данными. Среднеквадратические отклонения (RMS) между вычисленными и измеренными коэффициентами уширения и сдвига составляют $0,0033 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ и $0,00055 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ соответственно.

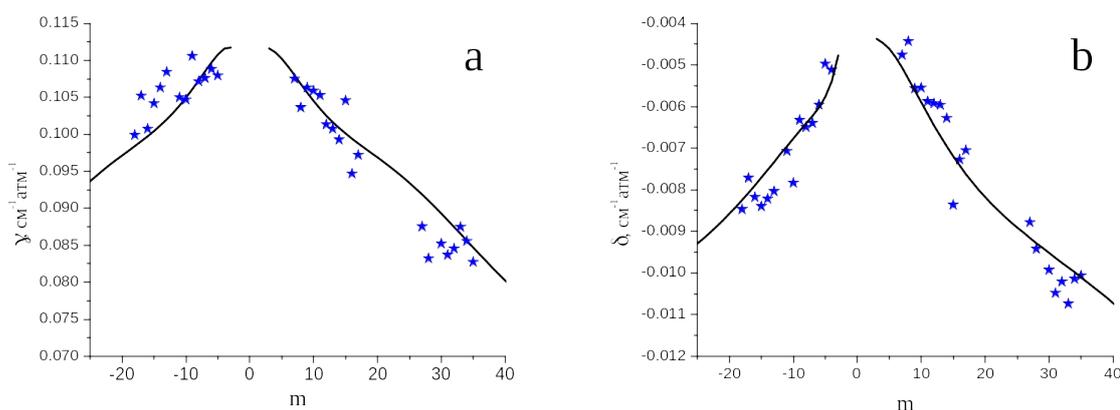


Рисунок 1 – Экспериментальные (звездочки) и вычисленные (линия) коэффициенты самоуширения (а) и самосдвига (б) линий закиси азота в полосе $3\nu_1+4\nu_3$

Параметры самоуширения линий N_2O , рассчитанные полуэмпирическим методом, сравнивались с экспериментальными данными, имеющимися в литературе. Теоретические

ширины линий и литературные данные хорошо согласуются. Среднеквадратические отклонения между рассчитанными и измеренными коэффициентами уширения линий для случая N_2O-N_2O находятся в диапазоне $0,0010 - 0,0033 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ (Рис.1b). Исключением является работа [8] (полоса $4\nu_1+3\nu_3$), где значение RMS на порядок выше, RMS отклонения наших ширин N_2O-N_2O и из работы [8] больше, чем у других. Экспериментальная точность в этой работе невысокая, авторы указывают, что положения линий по волновому числу были измерены в пределах $0,01 \text{ см}^{-1}$. Существует существенные расхождения между некоторыми значениями полуширин N_2O-N_2O из статьи [8] и данными из других источников. Например, для линии P(5) значение $\gamma = 0,18 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ из [8], $\gamma = 0,111 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ из базы данных Nitran [9] и наше измеренное значение $\gamma_{\text{exp}} = 0,1079 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$.

Заключение. Представлены измеренные и рассчитанные коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения для сталкивающихся систем N_2O-N_2O ; параметры всех линий (полоса $3\nu_1+4\nu_3$) получены впервые. Экспериментальные и теоретические данные хорошо согласуются.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

1. Shen F., Chen D., Wang G., Lu J., Hu X., Gao X., Fertein E., Chen W. Real-time monitoring of CH_4 and N_2O emissions from livestock using mid-infrared external cavity quantum cascade laser absorption spectroscopy // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2024. V. 327. 109131.

2. Freches A., Freitas P., Marques R., Fradinho J.C., Oehmen A., Reis M.A. Development and validation of an off-gas tool for oxygen transfer efficiency and N_2O emission monitoring in wastewater treatment // J. Wat. Proc. Engin. 2024. V. 67. 106102.

3. Arshinov M.Y., Belan B.D., Davydov D.C., Kozlov A.V., Fofonov A.V. Soil-atmosphere greenhouse gas fluxes in a background area in the tomsk region (Western Siberia) // Atmos. Ocean. Opt. 2023. V. 36. P. 152–161.

4. Arshinov M.Y., Belan B.D., Davydov D.C., Kozlov A.V., Fofonov A.V. Emission and sink of greenhouse gases in the grassland ecosystem of southern taiga of Western Siberia: estimates of the contribution of soil flux component from observations of 2023 // Atmos. Ocean. Opt. 2024. V. 37. P. 865–80.

5. Vasilchenko S.S., Kassi S., Lugovskoi A.A. High-sensitivity cavity ring-down spectrometer for high-resolution spectroscopy of atmospheric gases in the 745–775 nm region // Atm. Ocean. Opt. 2021. V. 34. P. 274-277.

6. Kruglova T.V., Shcherbakov A.P. Automated line search in molecular spectra based on nonparametric statistical methods: regularization in estimating parameters of spectral lines // Opt. Spectrosc. 2011. V. 111. P. 353-356.

7. Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Sinitsa L.N. Semi-empiric approach of the calculation of H_2O and CO_2 line broadening and shifting // J. Mol. Phys. 2004. V. 102. P. 1653–1658.

8. Lucchesini A., González-Rivera J. Nitrous oxide spectroscopy at 887 nm // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2022. V. 283. 108140.

11. Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., Hashemi R., Karlovets E.V., Skinner F.M. et al. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2022. 277. 107949.