

КОЭФФИЦИЕНТЫ УШИРЕНИЯ И СДВИГА ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ O₂, ИНДУЦИРОВАННЫХ СОБСТВЕННЫМ ДАВЛЕНИЕМ, В ИК ОБЛАСТИ

Петрова Т.М., Солодов А.М., Солодов А.А., Дейчули В.М.

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

e-mail: tanja@iao.ru, solodov@iao.ru, asolodov@iao, dvm91@yandex.ru

Аннотация

Спектры поглощения молекулярного кислорода в диапазоне 7800 – 7990 см⁻¹ был зарегистрирован с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125 HR. Регистрация спектров выполнена со спектральным разрешением 0.01 см⁻¹ при комнатной температуре и длине оптического пути 2880 см для 5 значений давления кислорода. Определены значения интенсивностей, коэффициентов уширения, сдвига и параметров, характеризующих зависимость уширения от скорости сталкивающихся молекул, для 55 линий поглощения O₂, уширенных собственным давлением. Поведено сравнение измеренных параметров со значениями, представленными в базе банных HITRAN и литературными источниками.

Полоса поглощения молекулярного кислорода в области 1,27 мкм (~7882 см⁻¹) $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^{-}, v=0-0\tilde{\nu}$ играет важную роль в химии и физике атмосферы. Параметры линий поглощения молекулы кислорода в области 1.27 мкм рассматривались во многих работах [1–11]. В [2, 3] показано, что при моделировании спектров с высоким отношением сигнал/шум для корректного восстановления линий поглощения необходимо учитывать тонкие межмолекулярные эффекты. Важность учета зависимости параметров уширения от скорости молекул была показана для измерений, проведенных в атмосфере Земли [4]. В [5–9] на основе высокоточных измерений спектров поглощения O₂ с использованием современных моделей формы контура получены параметры линий. В настоящее время исследования параметров линии для чистого O₂ немногочисленны. Наиболее полное исследование уширения линии было выполнено в [5, 6]. В [6] определены значения температурного показателя для коэффициентов уширения из спектров, зарегистрированных при 294, 243 и 200 К для значений N” до 23. Однако значения для коэффициентов самоуширения не опубликованы в открытой печати, а представлен простое эмпирическое выражение, описывающее их поведение. В [5] измерены спектров поглощений O₂ в спектральном диапазоне 7920–8085 см⁻¹. Для большинства определены параметры для двух давлениях кислорода (5 и 10 Торр) с помощью контура Фойгта, а для 12 линий с использованием программы мультиспектральной обработка с квадратичным профилем Nelkin-Ghatak, зависящим от скорости (SDNG), определены параметры. В [5] так же опубликовано эмпирическое выражение для расчета коэффициентов самоуширения. Кроме того, в широко

используемой спектроскопической базе данных HITRAN2020 [12] не назван источник представленных значений коэффициентов самоуширения линий O_2 для исследуемой области. В данной работе определены параметры линий поглощения кислорода, а именно коэффициентов самоуширения, в области 1.27 мкм с высокой точностью и сравнение с литературными данными.

Спектры поглощения молекулы кислорода (O_2) были зарегистрированы в спектральной области 7800–7990 cm^{-1} с использованием Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR [13]. Все экспериментальные условия приведены Таблице 1.

Таблица 1. Условия регистрации спектров поглощения молекулярного кислорода.

N	Спектр. разрешение, cm^{-1}	Давление O_2 , атм	Длина пути, см	Температура, К
1	0.01	0.400	2880	296.1
2	0.01	0.501	2880	296.3
3	0.01	0.610	2880	296.3
4	0.01	0.790	2880	296.4
5	0.01	1.015	2880	296.1

В диапазоне длин волн от 7800 до 7990 cm^{-1} были определены параметры 54 линий поглощения молекулы кислорода. Для получения параметров спектральных линий была использована программа, позволяющая применять процедуру одновременной обработки спектров с помощью метода наименьших квадратов, при этом для аппроксимации использовались две модели формы контура – традиционный контур Фойгта и модифицированный профиль Фойгта (qSDV), учитывающий зависимость уширения и сдвига линий от скорости молекул. Коэффициенты уширения линий поглощения O_2 собственным давлением опубликованы в [5, 11, 12].

В [5] с помощью SDNG профиля определены коэффициенты уширения только для 12 линий поглощения, 2 из которых наблюдались и нами. Это линии с центрами 7983,11132 и 7931,51032 cm^{-1} , для которых отношение $\gamma_{[5]}/\gamma_{данная\ работа}$ равно 1,024 и 1,007, соответственно.. В более раннее опубликованной работе [11] для определения параметров линий использовался обычный контур Фойгта, и кроме того значения коэффициентов уширения получились завышенными, что свидетельствует, по-видимому, об ошибке в определении давления кислорода. В базе данных HITRAN [12] не указаны литературные источники о коэффициентах самоуширения линий поглощения кислорода, а записано, что ссылки утеряны (Missing reference for O_2 -gamma_self-11). Получены следующие соотношения: $\langle \gamma_{[5]}^{расчет}/\gamma_{данная\ работа} \rangle = 0.9951 \pm 0.0074$, $\langle \gamma_{[11]}/\gamma_{данная\ работа} \rangle = 1.106 \pm 0.094$ и $\langle \gamma_{[12]}/\gamma_{данная\ работа} \rangle = 0.989 \pm 0.030$.

На рис.1 показано сравнение коэффициентов самоуширения для линий RQ и PQ ветвей $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^{-1}(0, 0)$ полосы кислорода – наилучшее согласие между нашими и представленными в литературе данными наблюдается для [5].

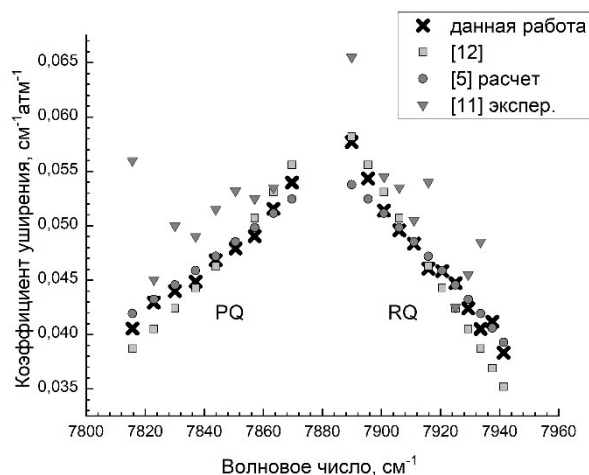


Рисунок 1 – Сравнение значений коэффициентов самоуширения для линий поглощения RQ и PQ ветвей $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^{-1}(0, 0)$ полосы O_2 , полученных в данной работе, и литературными данными.

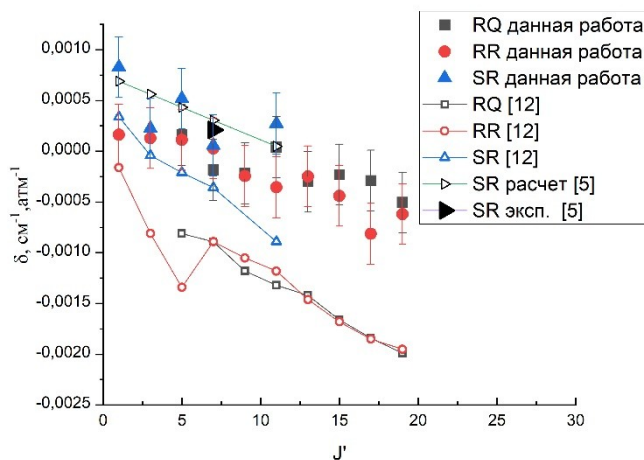


Рисунок 2– Сравнение значений коэффициентов самосдвига для линий поглощения трех ветвей $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^{-1}(0, 0)$ полосы O_2 , полученных в данной работе, и литературными данными.

Коэффициенты сдвига линий поглощения кислорода, уширенных собственным давлением, достаточно малы. Для $J' < 20$ они не превышают $0.001 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Коэффициенты самоуширения были зарегистрированы ранее в [5], так же как и для коэффициентов самоуширения приведены экспериментальные значения для 12 линий, одна линия исследовалась и в данной работе – это линия с центром $7931.5132 \text{ cm}^{-1}$ (S7R8). Для этой линии в пределах погрешности эксперимента наблюдается совпадение. На рис. 2 показаны

коэффициенты самосдвига для трех ветвей $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^{-\tilde{1}\tilde{1}}$ (0, 0) полосы O_2 . В качестве примера на рисунке так же приведены коэффициенты сдвига линий поглощения O_2 для уширения атмосферным воздухом из [12]. В случае уширения воздухом коэффициенты сдвига больше, но тенденция в их поведении для рассматриваемых уширяющих газов – кислород и атмосферный воздух, сохраняется.

Работа выполнена в рамках гос. задания ИОА СО РАН.

1. Gamache R., Goldman A. Einstein A coefficient, integrated band intensity, and population factors: application to the $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^{-\tilde{1}\tilde{1}}$ (0,0) O_2 band // JQSRT. 2001. V. 69, N 4. P. 389–401. DOI: 10.1016/S0022-4073(00)00072-8.
2. Hartmann J.M., Sironneau V., Boulet C., Svensson T., Hodges J.T., Xu C.T. Collisional broadening and spectral shapes of absorption lines of free and nanopore-confined O_2 gas // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. P. 032510. DOI: 10.1103/PhysRevA.87.032510.
3. Lamouroux J., Sironneau V., Hodges J.T., Hartmann J.M. Isolated line shapes of molecular oxygen: requantized classical molecular dynamics calculations versus measurements // Phys. Rev. A. 2014. V. 89. P. 042504. DOI: 10.1103/PhysRevA.89.042504.
4. Mendonca J., Strong K., Wunch D., Toon G.C., Long D.A., Hodges J.T., Sironneau V.T., Franklin J.E. Using a speed-dependent Voigt line shape to retrieve O_2 from total carbon column observing network solar spectra to improve measurements of XCO_2 // Atmos. Meas. Tech. 2019. V. 12, N 1. P. 35–50. DOI: 10.5194/amt-12-35-2019.
5. Konefał M., Kassı S., Mondelain S., Campargue A. High sensitivity spectroscopy of the O_2 band at 1.27 μm : (I) pure O_2 line parameters above 7920 cm^{-1} // JQSRT 2020. V. 241. P. 106653. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.106653.
6. Newman S.M., Orr-Ewing A.J., Newnham D.A., Ballard J. Temperature and Pressure Dependence of Line Widths and Integrated Absorption Intensities for the O_2 $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^{-\tilde{1}\tilde{1}}$ (0,0) Transition // J. Phys. Chem. 2000. V. 104, N. 42. P. 9467–9480. DOI: 10.1021/jp001640r.
7. Tran D.D., Tran H., Vasilchenko S., Kassı S., Campargue A., Mondelain D. High sensitivity spectroscopy of the O_2 band at 1.27 μm : (II) air-broadened line profile parameters // JQSRT. 2020. V. 240. P. 106673. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.106673.
8. Fleurbaey H., Reed Z.D., Adkins E.M., Long D.A., Hodges J.T. High accuracy spectroscopic parameters of the 1.27 μm band of O_2 measured with comb-referenced, cavity ring-down spectroscopy // JQSRT. 2021. V. 270. P. 107684. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107684.
9. Tran D.D., Delahaye T., Armante R., Hartmann J.-M., Mondelain D., Campargue A., Fleurbaey H., Hodges J.T., Tran H. Validation of spectroscopic data in the 1.27 μm spectral region by comparisons with ground-based atmospheric measurements // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2021. V. 261. P. 107495. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107495.
10. Cheah S.-L., Lee Y.-P., Ogilvie J.F. Wavenumbers, strengths, widths and shifts with pressure of lines in four bands of gaseous $^{16}O_2$ in the systems $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^{-\tilde{1}\tilde{1}}$ и $b^1\Sigma_g^{+\tilde{1}\tilde{1}} - X^3\Sigma_g^{-\tilde{1}\tilde{1}}$ // JQSRT. 2000. V. 64. 467–482. DOI: 10.1016/S0022-4073(99)00126-0.
11. Lafferty W.J., Solodov A.M., Lugez C.L., Fraser G.T. Rotational line strengths and self-pressure-broadening coefficients for the 1.27- μm , $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^{-\tilde{1}\tilde{1}}$, 0–0 band of O_2 // Applied Optics. 1998. V. 37, N 12. P. 2264–2270. DOI: 10.1364/AO.37.002264.
20. Gordon I.E., Rothman L.S. et al The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // JQSRT. 2022. V. 277. P. 107949. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949.

21. *Deichuli V.M., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A., Starikov V.I.* Measurements of air-broadening parameters of water vapour transitions in the 5090–7490 cm⁻¹ spectral region. //Mol. Phys. 2023. V. 121 P. 5-15.