

ИССЛЕДОВАНИЕ УШИРЕНИЯ ЛИНИЙ $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ ДАВЛЕНИЕМ ВОЗДУХА 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

Представлены измеренные и рассчитанные коэффициенты уширения и сдвига линий закиси азота давлением воздуха в районе 830 нм при комнатной температуре. Экспериментальные данные получены на CRDS-спектрометре с высокой чувствительностью 6.5×10^{-11} см⁻¹. Вычисления выполнены полуклассическим методом, модифицированным включением в расчетную схему корректирующего фактора. Полученные коэффициенты уширения и сдвига линий N₂O давлением воздуха находятся в хорошем согласии с литературными данными.

Введение. Закись азота также является веществом, разрушающим стратосферный озон. Закись азота считается третьим по значимости парниковым газом, накопление которого в атмосфере Земли является одной из причин глобального потепления. Всесторонний мониторинг парниковых газов и, в частности, N₂O является предметом многих исследований (например, [1-4] и ссылок в них). Это требует детального изучения спектров поглощения молекулы, включая параметров уширения линий давлением буферных газов.

Коэффициенты уширения и сдвига линий N₂O, вызванные воздухом, широко представлены в литературе. База данных HITRAN [5] содержит параметры столкновения N₂O-воздух на основе набора расчетных и экспериментальных данных. Коэффициенты самоуширения N₂O также доступны в HITRAN.

Этот доклад посвящен изучению новых экспериментальных и расчетных коэффициентов уширения и сдвига линий N₂O давлением воздуха 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 N₂O регистрировались с помощью высокочувствительного Cavity Ring-Down спектрометра (CRDS). Измерения проводились при давлениях N₂O 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 [6].

Мы использовали образец, обогащенный до 99,995 % $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ производства компании PGS-service. Расчетное значение доплеровской полуширины на полувысоте (HWHM) составило $0,011 \text{ см}^{-1}$ для этой молекулы при температуре измерения в диапазоне $12050\text{--}12200 \text{ см}^{-1}$.

Для определения положения и интенсивности линий были выбраны относительно изолированные линии. 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 N_2O 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%.

Параметры линий определялись с помощью программного пакета Wxspе, который способен выполнять автоматический поиск пиков с использованием методов теории распознавания образов [7]. 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.

Зарегистрированные спектры были обработаны с профилями Хартмана-Трана. Были измерены коэффициенты уширения и сдвига более 30 линий N_2O давлением воздуха в полосе $3\nu_1+4\nu_3$.

Теоретический подход, результаты и обсуждение. Молекула N_2O является полярной линейной молекулой с дипольным моментом $0,161 \text{ Д}$ и квадрупольным моментом $-3,3 \text{ Д}\cdot\text{Å}$. Возмущающие молекулы N_2 и O_2 имеют квадрупольные моменты $-1,49 \text{ Д}\cdot\text{Å}$ и $-0,4 \text{ Д}\cdot\text{Å}$. Следовательно, взаимодействия диполь-дипольного и диполь-квадрупольного типов происходят между парами молекул $\text{N}_2\text{O}\text{--}\text{N}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{O}\text{--}\text{N}_2$ и $\text{N}_2\text{O}\text{--}\text{O}_2$ и вносят решающий вклад в величину уширения линии. Коэффициенты уширения и сдвига линии закиси азота были рассчитаны с использованием полуэмпирического метода [8], основанного на полуклассической теории уширения.

В полуклассическом методе выражение для полуширины γ_{if} и сдвига δ_{if} линии, соответствующей переходу $i \rightarrow f$, могут быть представлены таким образом, чтобы в явном виде было выделено суммирование по вкладам каналов рассеяния $i \rightarrow i'$ и $f \rightarrow f'$:

$$\begin{aligned} \gamma_{if} &= A(i, f) + \sum_{i,i'} D^2(ii' | l) P_l(\omega_{ii'}) + \sum_{f,f'} D^2(ff' | l) P_l(\omega_{ff'}) + \dots \\ \delta_{if} &= B(i, f) + \sum_{i,i'} D^2(ii' | l) P_l(\omega_{ii'}) + \sum_{f,f'} D^2(ff' | l) P_l(\omega_{ff'}) + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь первые слагаемые $A(i, f)$ и $B(i, f)$ могут быть записаны в следующем виде

$$A(i, f) = \frac{n}{c} \sum_p \rho(p) \int_0^{\infty} v f(v) b_0^2(v, p, i, f) dv, \quad (2)$$

$$B(i, f) = - \frac{n}{c} \frac{3\pi}{8\hbar v} \alpha_2 \left[(\mu_i^2 - \mu_f^2) + \frac{3\Pi_2(\alpha_i - \alpha_f)}{2(I + I_2)} \right] \sum_p \rho(p) \int_0^{\infty} v f(v) b_0^{-3}(v, p, i, f) dv, \quad (3)$$

n – число молекул буферного газа в единице объема, c – скорость света, $\rho(p)$ – заселенность уровня p возмущающей молекулы, v – относительная скорость сталкивающихся молекул, $f(v)$ – функция распределения Максвелла, $b_0(v, p, i, f)$ – параметр прерывания из теории Андерсона, μ_i , μ_f и α_i , α_f – дипольные моменты и средние дипольные поляризуемости поглощающей молекулы в начальном и конечном состояниях, I и I_2 – потенциалы ионизации поглощающей и возмущающей молекул. Величины, входящие во второе и третье слагаемые: $D^2(ii|l)$ и $D^2(ff|l)$ – силы дипольных ($l=1$), квадрупольных ($l=2$) переходов, $P_i(\omega_{ii'})$ и $P_i(\omega_{ff'})$ – функции эффективности для каналов рассеяния $i \rightarrow i'$ и $f \rightarrow f'$.

Экспериментальные коэффициенты уширения воздухом в полосе $3\nu_1+4\nu_3$ уменьшаются от $0,92 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ при $J=4$ до $0,075 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ при $J=18$. Экспериментальные коэффициенты сдвига воздухом в той же полосе уменьшаются от $-0,0088 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ при $J=5$ до $-0,011 \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ при $J=18$. Рисунок 1 иллюстрирует зависимость коэффициентов уширения воздухом N_2O от вращательного квантового числа m . Наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и расчетными данными. Расчетные значения и опубликованные литературные данные находятся в хорошем согласии.

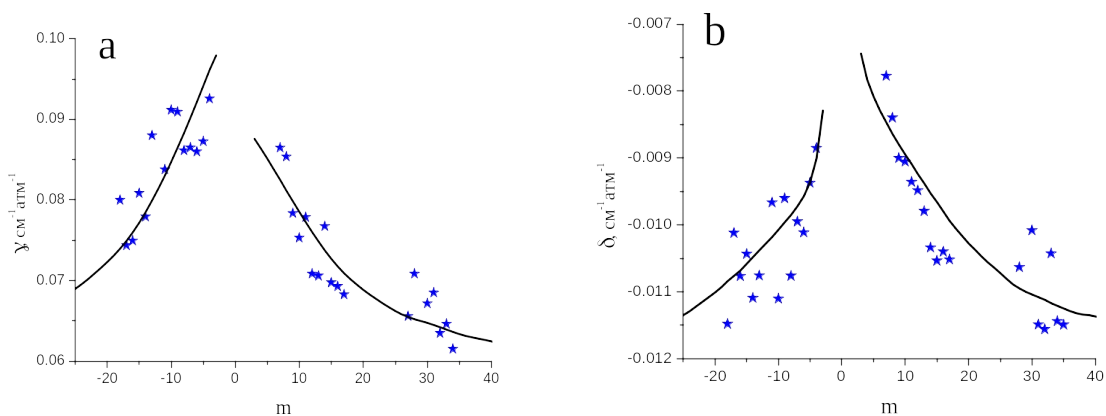


Рисунок 1 – Экспериментальные (звездочки) и вычисленные (линия) коэффициенты уширения (а) и сдвига (б) линий закиси азота давлением воздуха в полосе $3\nu_1+4\nu_3$

Среднеквадратические отклонения между рассчитанными и измеренными в разных работах коэффициентами уширения линий для N_2O -воздух, в целом, ограничены диапазоном $0,0039$ –

0,0084 см⁻¹атм⁻¹. Значение RMS минимально для данных, полученных в данной работе, и составляет 0,0039 см⁻¹атм⁻¹. Ранее в [9] была отмечена существенная колебательная зависимость коэффициентов уширения линий закиси азота от давления воздуха. Данное исследование основано на сравнении всех имеющихся литературных данных по коэффициентам уширения линий закиси азота давлением воздуха в различных полосах поглощения, в том числе образованных переходами из основного колебательного состояния в высоковозбужденные состояния ((00⁰0) → (42⁰0), (00⁰0) → (50⁰0)). Наши исследования [10] показали, что полуширины линий N₂O зависят от колебательного квантового числа верхнего состояния ν_3 . Такой вывод был сделан из анализа коэффициентов уширения линий N₂O давлением воздуха в полосах ν_3 , $2\nu_3$, $3\nu_3$. В настоящей работе исследовано уширение линий закиси азота при четырехкратном возбуждении колебания ν_3 . Анализ показывает, что в случае самоуширения различия в полуширинах линий N₂O с одинаковыми значениями вращательных квантовых чисел в разных полосах поглощения не превышают 3%. В случае уширения линий N₂O воздухом наблюдается сильная колебательная зависимость полуширин линий; разница в коэффициентах уширения между рассчитанными в настоящей работе полуширинами линий в полосе $3\nu_1+4\nu_3$ и данными Тота [11] в полосе $3\nu_1+\nu_3$ при $J=70$ достигает 14% (полуширины в полосе $3\nu_1+4\nu_3$ меньше, чем в полосе $3\nu_1+\nu_3$). Таким образом, подтверждаются выводы, сделанные в [10] о существенном уменьшении полуширин линий N₂O-воздух с ростом колебательных квантов ν_3 .

Заключение. Представлены измеренные и рассчитанные коэффициенты уширения и сдвига линий поглощения для сталкивающихся систем N₂O-воздух; параметры всех линий (полоса $3\nu_1+4\nu_3$) получены впервые. Экспериментальные и теоретические данные хорошо согласуются. Обнаружена сильная колебательная зависимость полуширин линий N₂O, индуцированных давлением воздуха на колебании ν_3 . Для лучшего понимания колебательной зависимости рассматриваемых данных необходимо получить значения для вращательных квантовых чисел более 72.

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 CH₄ and N₂O 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 N₂O 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. 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.

6. 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.

7. 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.

8. Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Sinitsa L.N. Semi-empiric approach of the calculation of H₂O and CO₂ line broadening and shifting // J. Mol. Phys. 2004. V. 102. P. 1653–1658.

9. Adkins E.M., Long D.A., Fleisher A.J., Hodges J.T. Near-infrared cavity ring-down spectroscopy measurements of nitrous oxide in the (42⁰0) ← (00⁰0) and (50⁰0) ← (00⁰0) bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2021. V. 262. 107527.

10. Sinitsa L.N., Serdyukov V.I., Nevzorova T.A., Dudaryonok A.S., Lavrentieva N.N. Measurements and calculations of the coefficients of N₂O line broadening and shift by air pressure in the (00⁰2) ← (00⁰0) band // Atmos. Ocean. Opt. 2024. V. 37. P. 585-592.

11. Toth R.A. Jet Propulsion Laboratory, Linelist of N₂O parameters from 500 to 7500 cm⁻¹. Private communication.