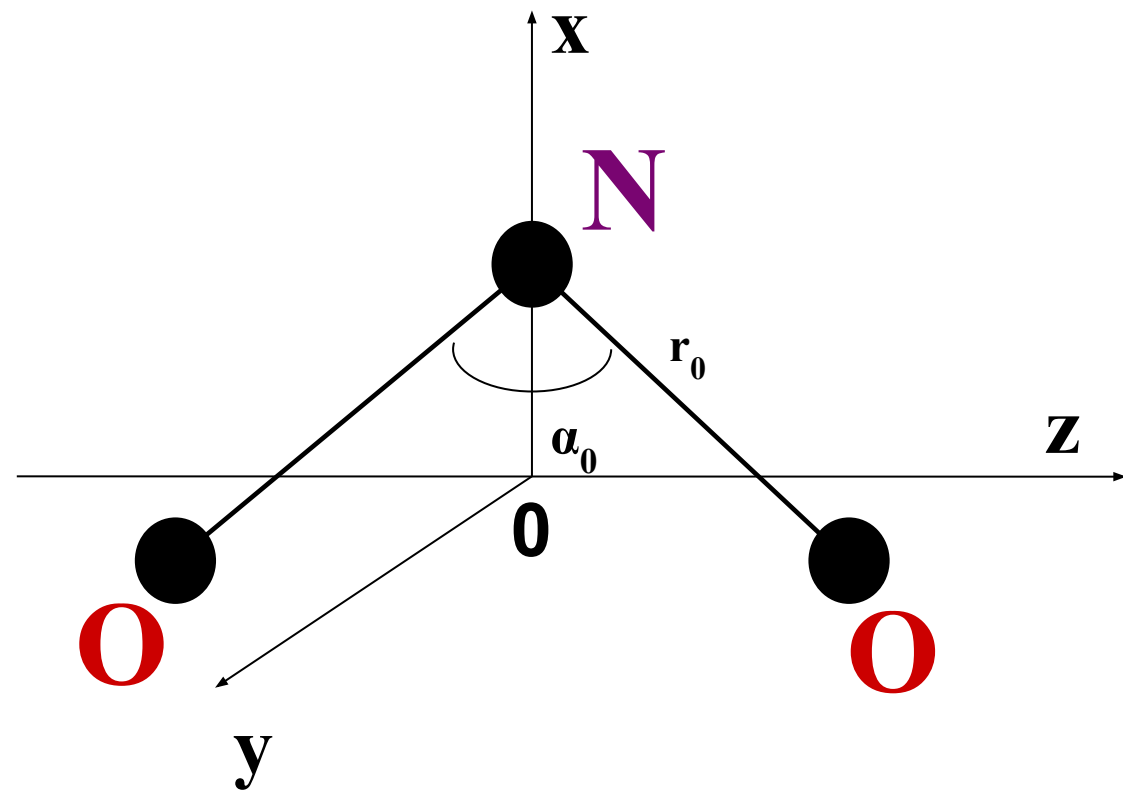


**ИДЕНТИФИКАЦИЯ И  
МОДЕЛИРОВАНИЕ CW-CRDS  
СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ  
МОЛЕКУЛЫ ДВУОКИСИ АЗОТА В  
ОБЛАСТИ 6000 – 6400  $\text{cm}^{-1}$**

А.А. Лукашевская, В.И. Перевалов, О.В. Наumenко,  
Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г.  
Томск, Россия

Didier Mondelain, Samir Kassi, Alain Campargue  
Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, Grenoble, France

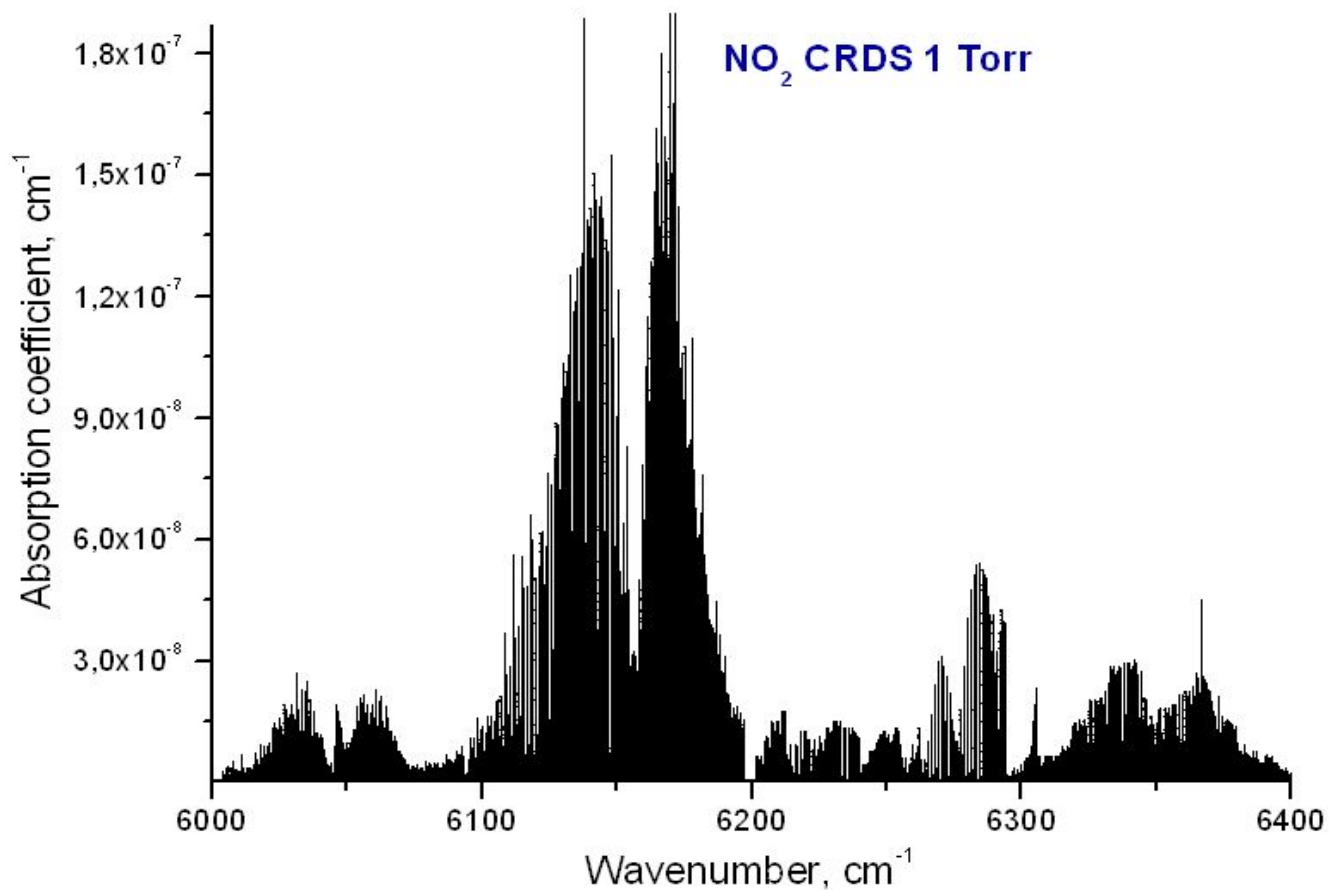
# Равновесная конфигурация $\text{NO}_2$



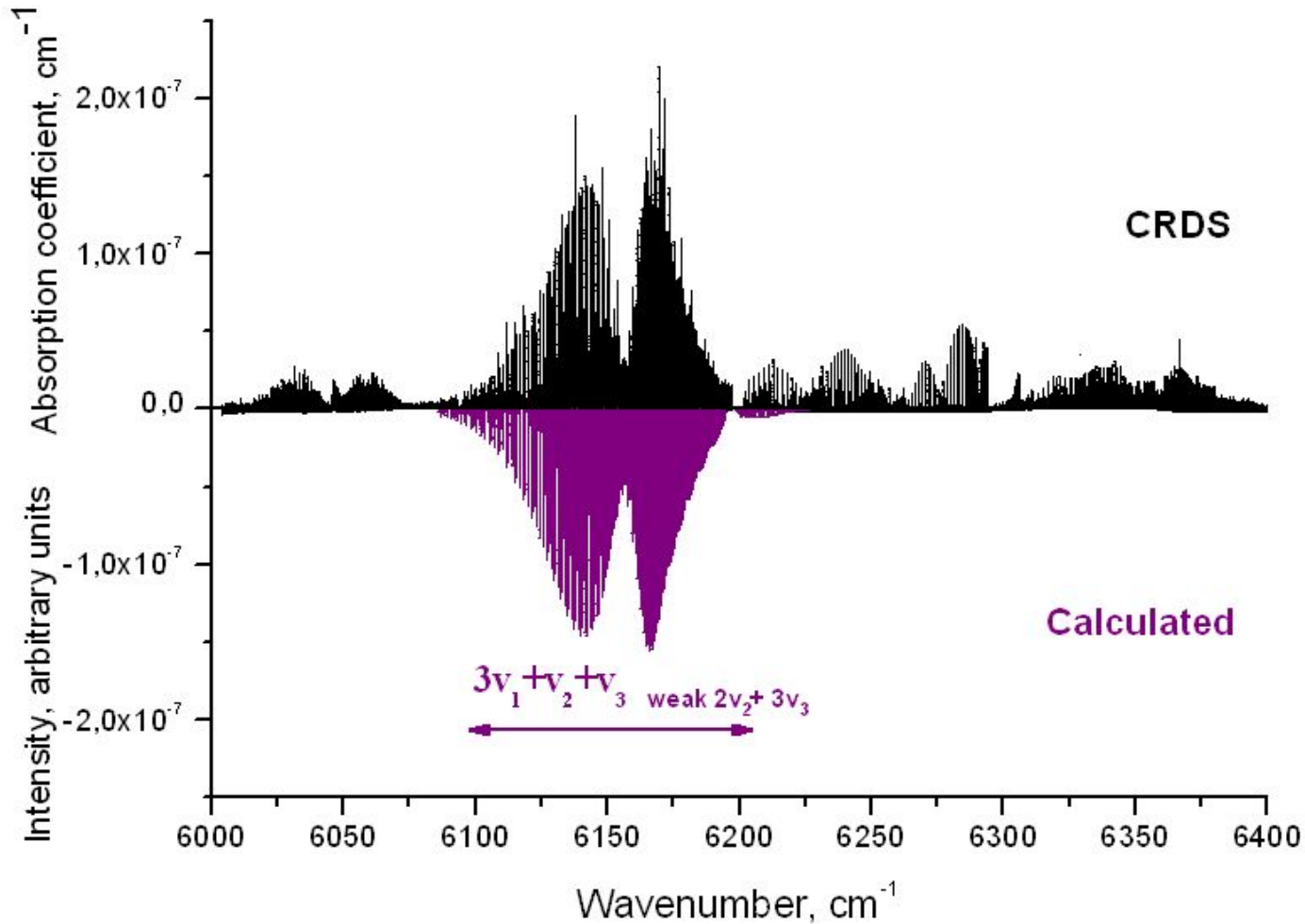
Равновесная длина  
связи N-O  $r_0 - 1.19 \text{ \AA}$

Валентный угол ( $\alpha_0$ )  
равен  $134^\circ$

# Обзорный вид CRDS-спектра двуокиси азота в области 6000-6400 $\text{cm}^{-1}$



# 1 Анализ полосы $3\nu_1+\nu_2+\nu_3$ (О.В. Науменко, D. Mondelain, S. Kassi, A. Campargue ) [1] A-type band



[1] A.A. Lukashevskaya, O.V. Naumenko, S. Kassi, A. Campargue. First detection and analysis of the  $3\nu_1+\nu_2+\nu_3$  band of  $\text{NO}_2$  by CRDS near  $6156 \text{ cm}^{-1}$ //JMS– 2017

# Центры линий

## Модель $H^{eff}$

(311)  $\longleftrightarrow$  (042), (330), (023)

## Схема матрицы $H^{eff}$

	(042)	(330)	(311)	(023)
(042)	$VR+SR$		$C^{(6)}$	$C^{(2)}$
(330)		$VR+SR$	$C^{(2)}$	
(311)	$C^{(6)}$	$C^{(2)}$	$VR+SR$	$Anh$
(023)	$C^{(2)}$		$Anh$	$VR+SR$

состояние	[3], $\text{cm}^{-1}$
(042)	6101.80
(330)	6112.11
(311)	6156.25
(023)	6183.61

(311) и (330) принадлежат полиаде  $P=9$ , (042) и (023) принадлежит полиаде  $P=8$

Начальный набор параметров  $H^{eff}$  был определен на основе [2]  
Центры из [3]

[2]. Lukashevskaya A.A., Lyulin O.M., Perrin A., Perevalov V.I. Global modelling of  $\text{NO}_2$  line positions. Atmospheric and Oceanic Optics 2015;28:216–31.

[3]. Delon A., Jost R. Laser induced dispersed fluorescence spectra of jet cooled  $\text{NO}_2$ : The complete set of vibrational levels up to  $10000 \text{ cm}^{-1}$  and the onset of the  $X^2A_1-A^2B_2$  vibronic interaction // J. Chem. Phys. – 1991. – V.95, № 8. – P. 5686–5700.

# Результат подгонки МНК параметров $H^{eff}$ состояний $\{(042),(330),(311),(023)\}$

	<b>(311)</b>	<b>(023)</b>
кол-во КВ переходов	1552	292
кол-во СВ уровней энергии	~700	~200
Макс $N$	49	30
Макс $K_a$	8	3
СКО:	0.0027 $\text{cm}^{-1}$	

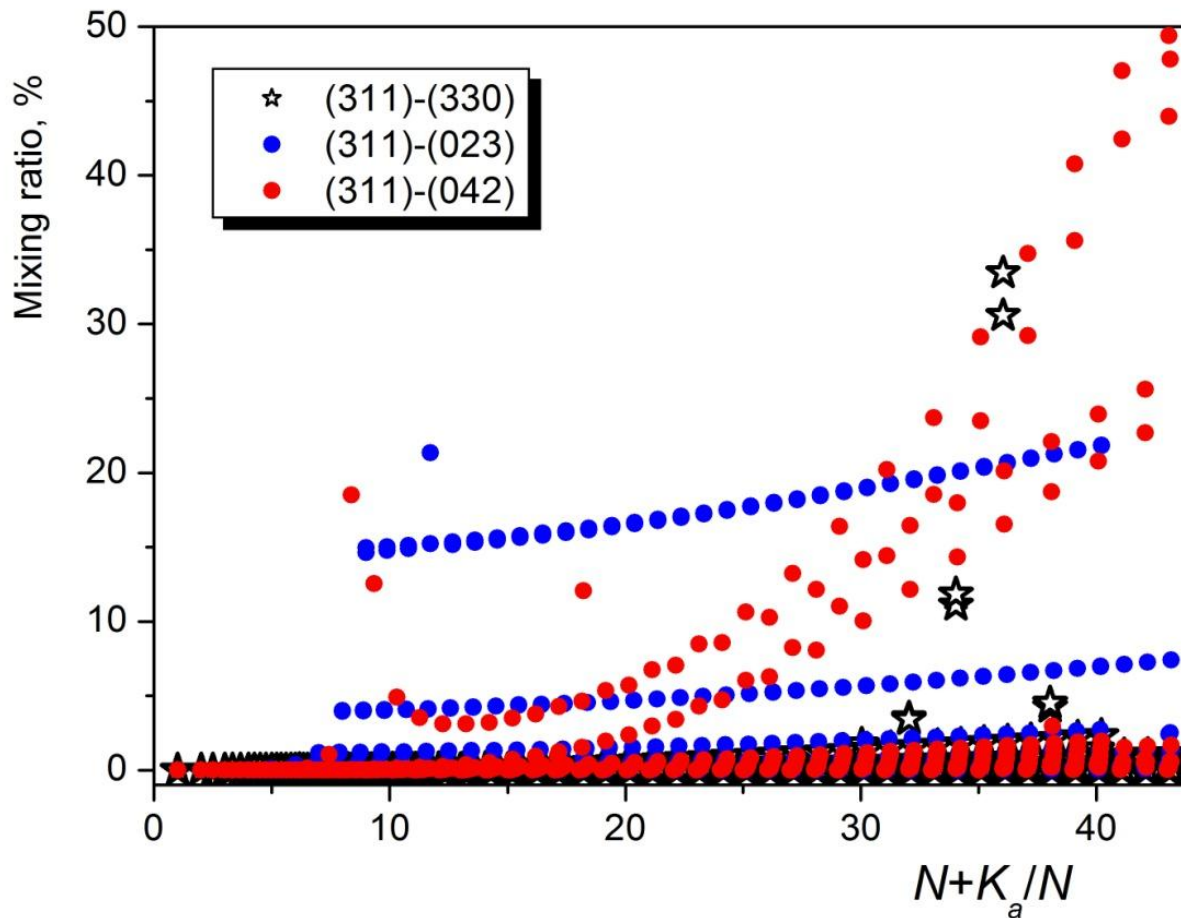


Рис.1.1 Коэффициенты смешивания волновых функций колебательно-вращательных уровней энергии  $\text{NO}_2$

## Некоторые особенности спектра

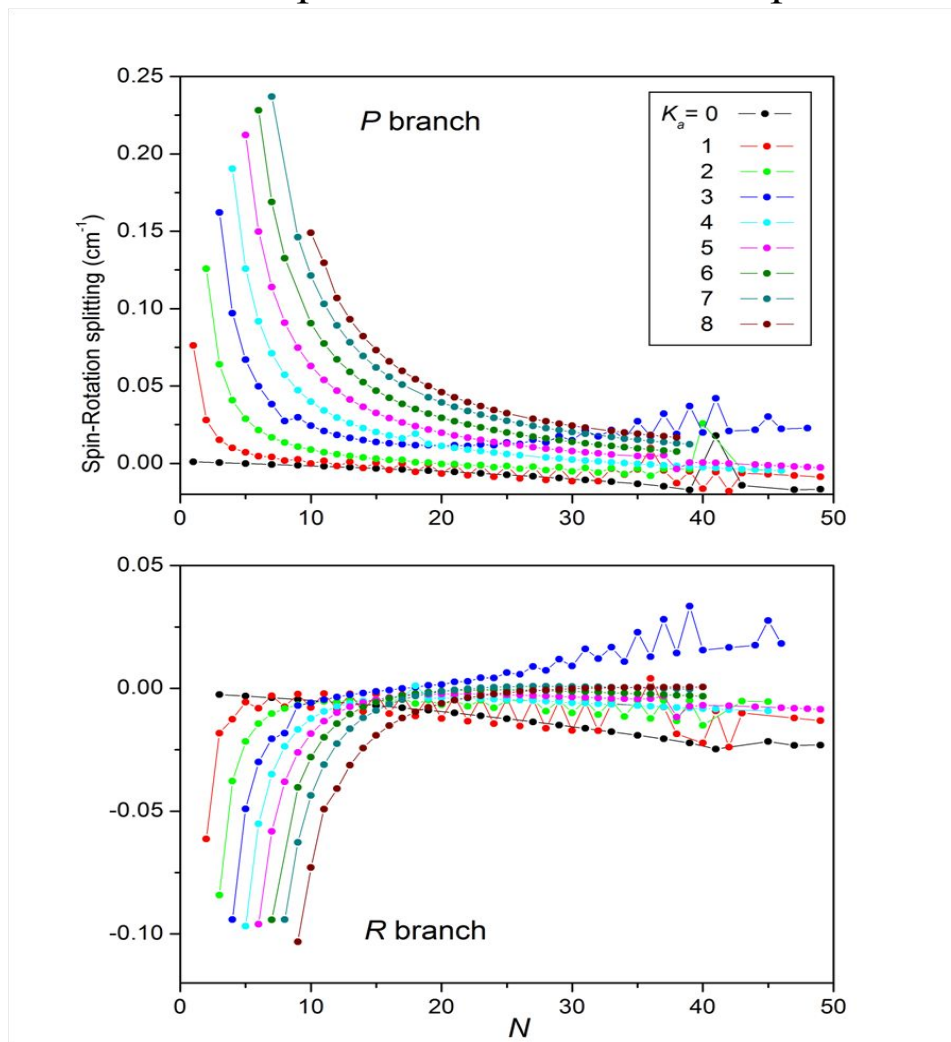


Рис. 1.3 Зависимость спин-вращательного расщепления (расчет) в  $P$ - и  $R$ -ветвях полосы (311)-(000) от вращательных чисел  $N$  и  $K_a$



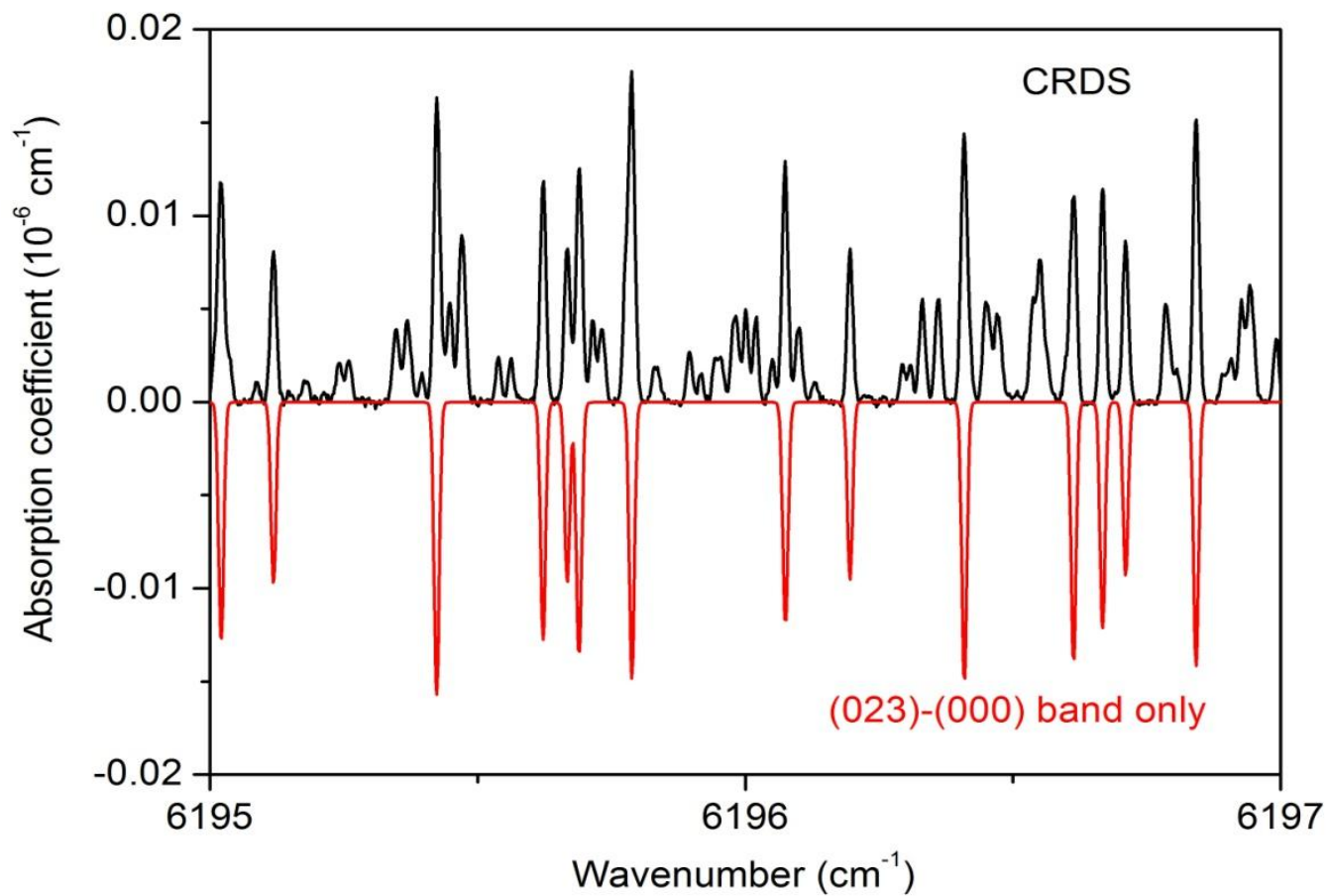


Рис. 1.4 Сравнение экспериментального и симулированного спектра полосы  $2\nu_2+3\nu_3$  в спектральной области  $6195\text{-}6197 \text{ cm}^{-1}$

## Интенсивности линий

параметр	значение, Дебай
$M_{311}^0$	0.1153(51)E-03
$M_{023}^0$	-0.3734(21)E-04
$d_K^{311}$	0.761(22)E-02
<b>СКО</b>	<b>4.8%</b>

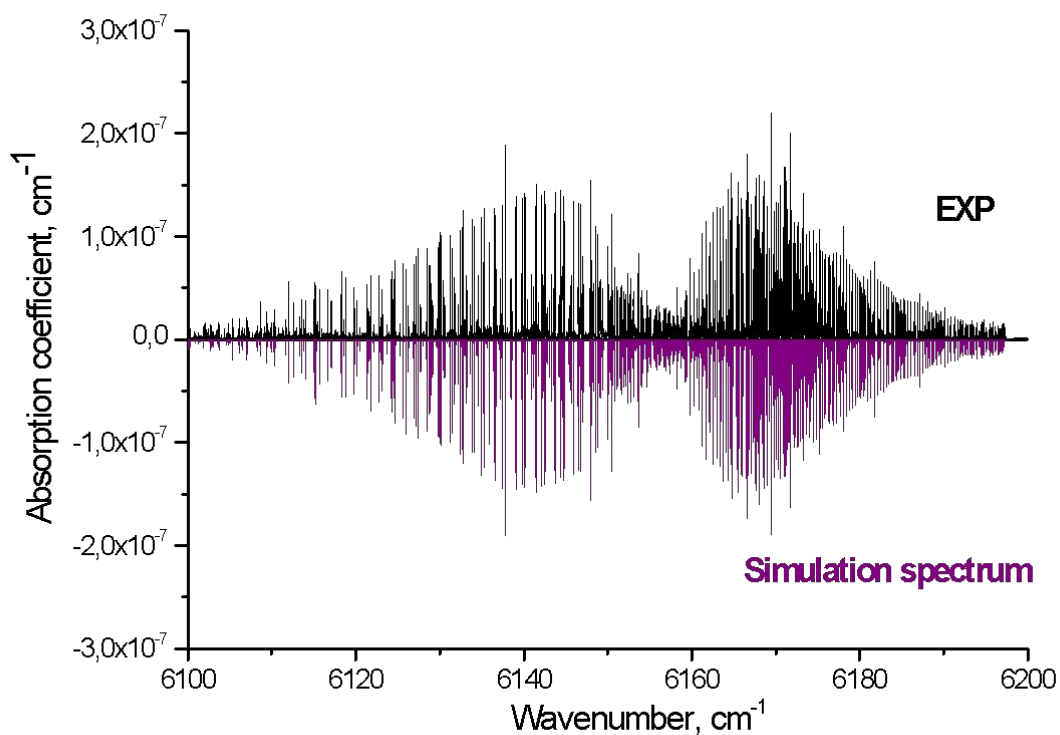
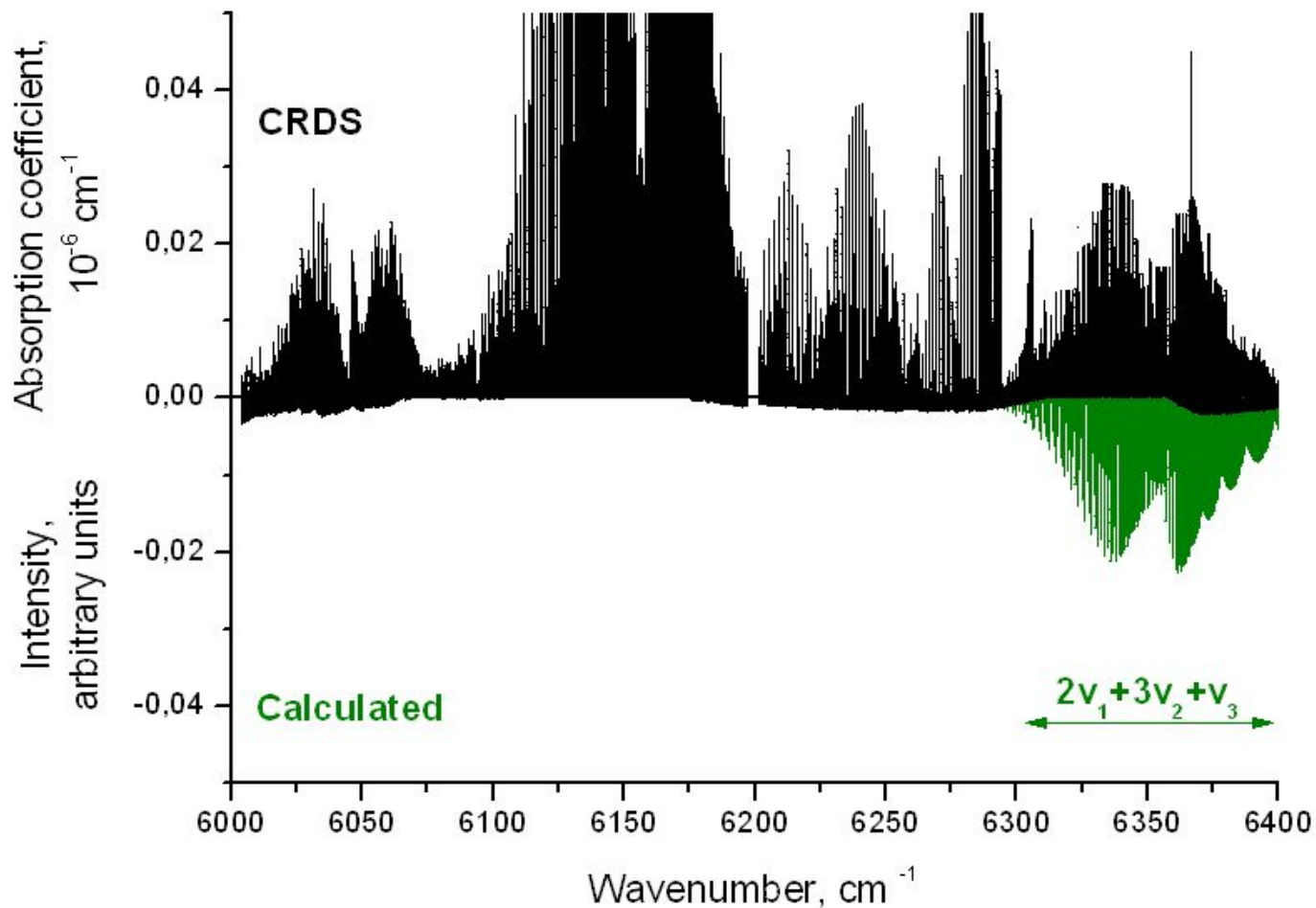


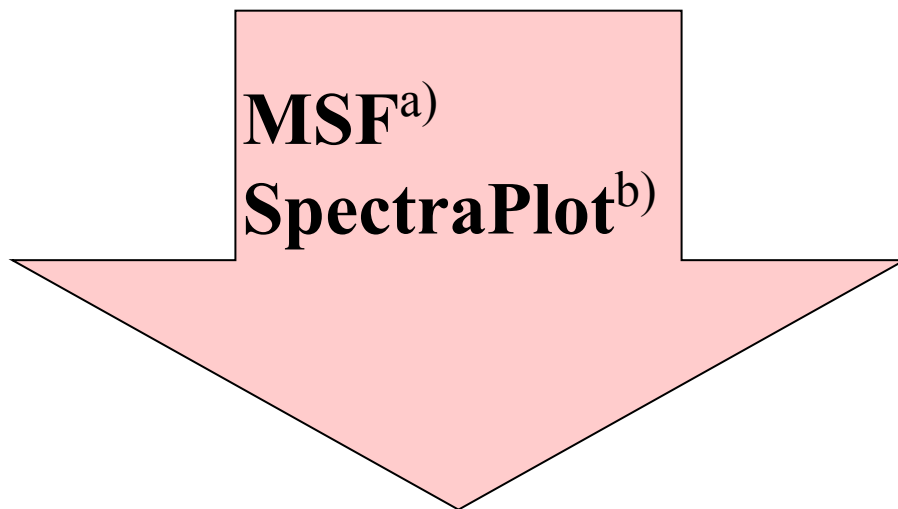
Рис. 1.5 Сравнение экспериментального и симулированного спектра в спектральном диапазоне  $6100\text{-}6200 \text{ cm}^{-1}$

## 2. Анализ полосы $2\nu_1+3\nu_2+\nu_3$ [4] (В.И. Перевалов, S. Kassi, A. Campargue ) A-type band



[4]. A.A. Lukashetskaya, S. Kassi, A. Campargue, V.I. Perevalov. High sensitivity Cavity Ring Down Spectroscopy of the  $2\nu_1+3\nu_2+\nu_3$  band of NO<sub>2</sub> near 1.57 μm /JQSRT– 2017 (in press)

# Восстановление параметров экспериментальных линий



**Центры и интенсивности ~5000 линий**

Неопределенность определения центров линий:  $0.001-0.002 \text{ см}^{-1}$

Неопределенность определения интенсивностей: 10-20%

- a) О.М. Люлин, Программа для получения параметров спектральных линий из набора экспериментальных спектров, записанных при разных условиях (MSF). Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014616598 от 30 июня 2014. Правообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Оптики Атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук (ИОА СО РАН) (RU).
- b) Никитин А.В., Кочанов Р.В. Визуализация и идентификация спектров программой *SpectraPlot*. // Оптика атмосферы и океана. 2011. Т. 24. № 11. С. 936-941.

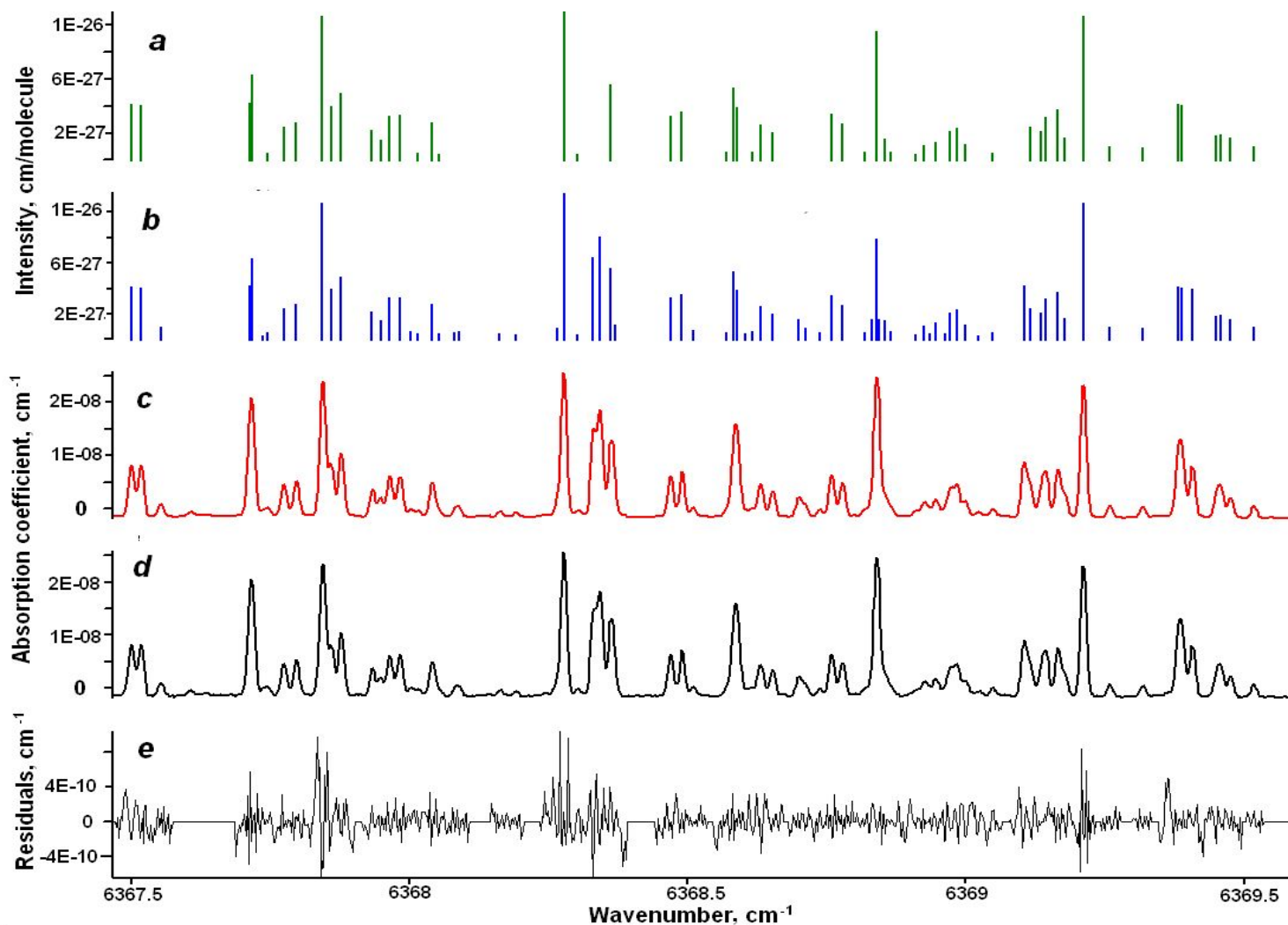


Рис. 2.1. Пример воспроизведения экспериментального спектра с помощью программы MSF. Панель *a* – идентифицированные линии, панель *b* – экспериментальный стик-спектр, панель *c* – CRDS экспериментальный спектр, панель *d* – соответствующий симулированный спектр, панель *e* – невязка.

# Центры линий

## Модель $H^{eff}$

(231)  $\longleftrightarrow$  (250), (212)

## Схема матрицы $H^{eff}$

	(250)	(231)	(212)
(250)	$VR+SR$	$C^{(2)}$	
(231)	$C^{(2)}$	$VR+SR$	$C^{(2)}$
(212)		$C^{(2)}$	$VR+SR$

состояние	[3], $\text{cm}^{-1}$
(250)	6299.70
(231)	6351.40
(212)	6414.16

Начальный набор параметров  $H^{eff}$  был определен на основе [2]

Центры из [3]

[2]. Lukashetskaya A.A., Lyulin O.M., Perrin A., Perevalov V.I. Global modelling of  $\text{NO}_2$  line positions. Atmospheric and Oceanic Optics 2015;28:216–31.

[3]. Delon A., Jost R. Laser induced dispersed fluorescence spectra of jet cooled  $\text{NO}_2$ : The complete set of vibrational levels up to  $10000 \text{ cm}^{-1}$  and the onset of the  $X^2A_1-A^2B_2$  vibronic interaction // J. Chem. Phys. – 1991. – V.95, № 8. – P. 5686–5700.

## Некоторые особенности спектра

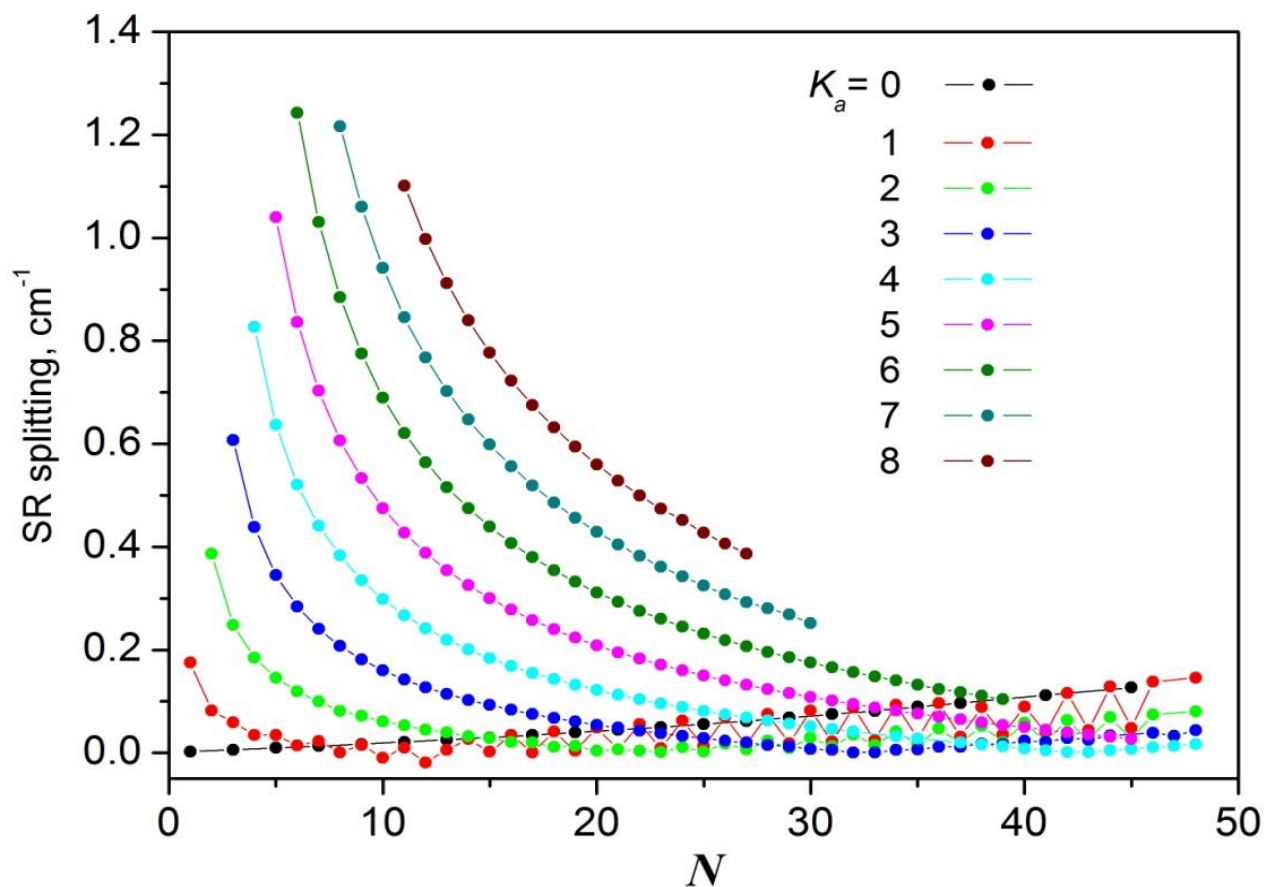


Рис. 2.2. Рассчитанные значения спин-вращательных расщеплений уровней состояния (2,3,1) в зависимости от вращательного квантового числа  $N$

## Некоторые особенности спектра

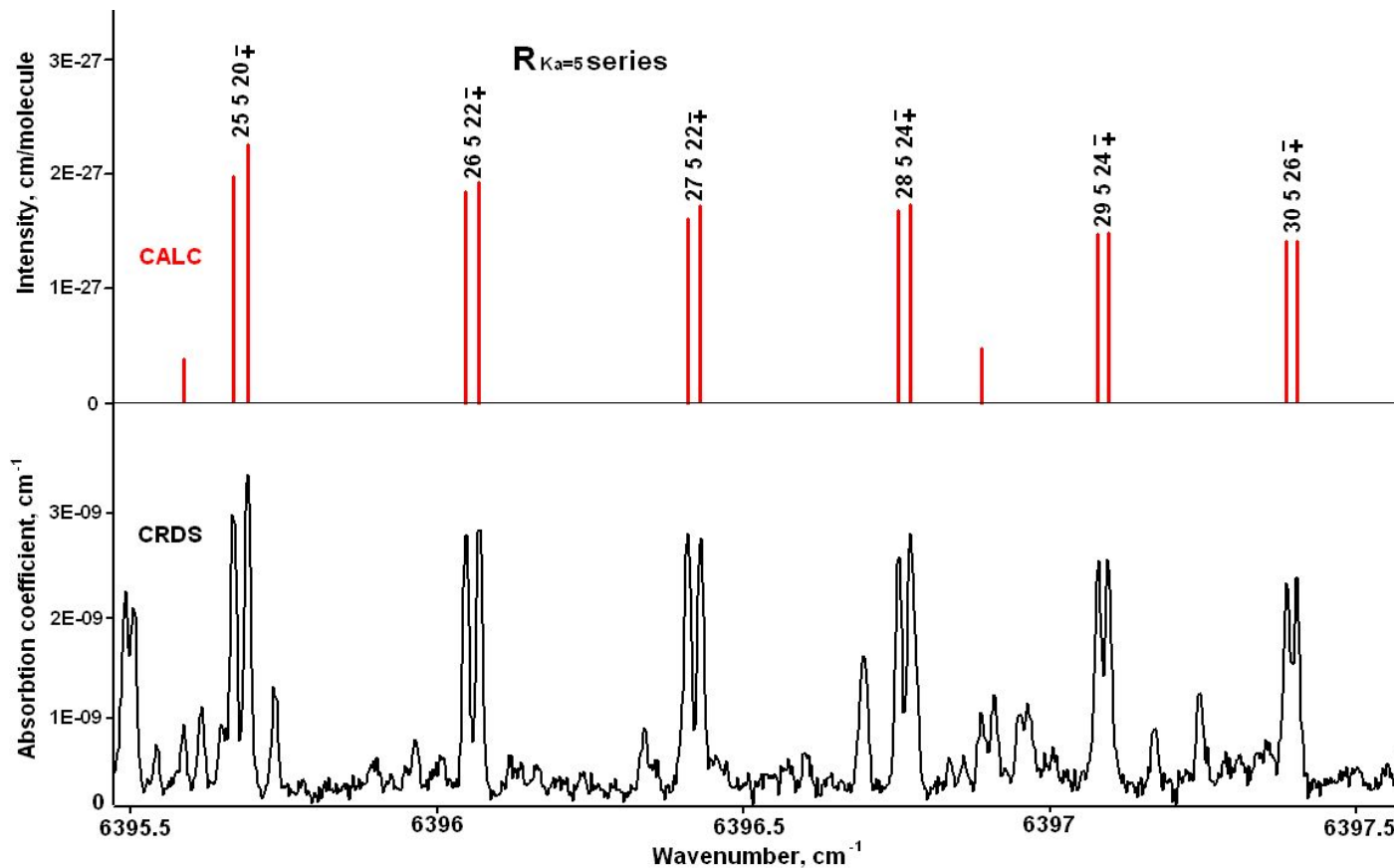


Рис. 2.3 Фрагмент  $R$ -ветви в области  $6395,5 - 6397,5 \text{ cm}^{-1}$  (спин-вращательные дублеты  $K_a=5$  серии КВ переходов полосы  $2\nu_1+3\nu_2+\nu_3$  )



(231) ↔ (250)

(231) ↔ (212)

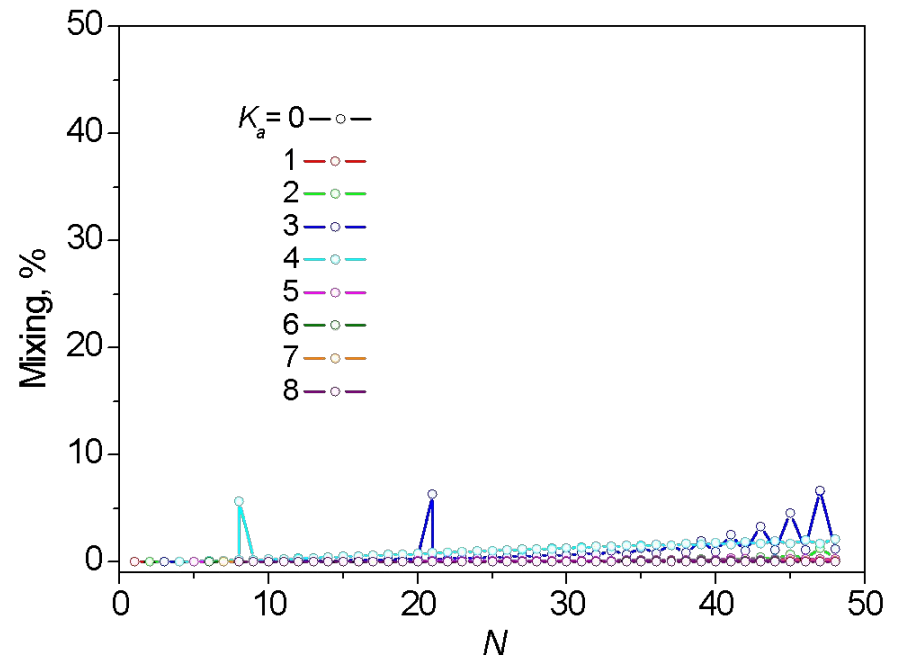
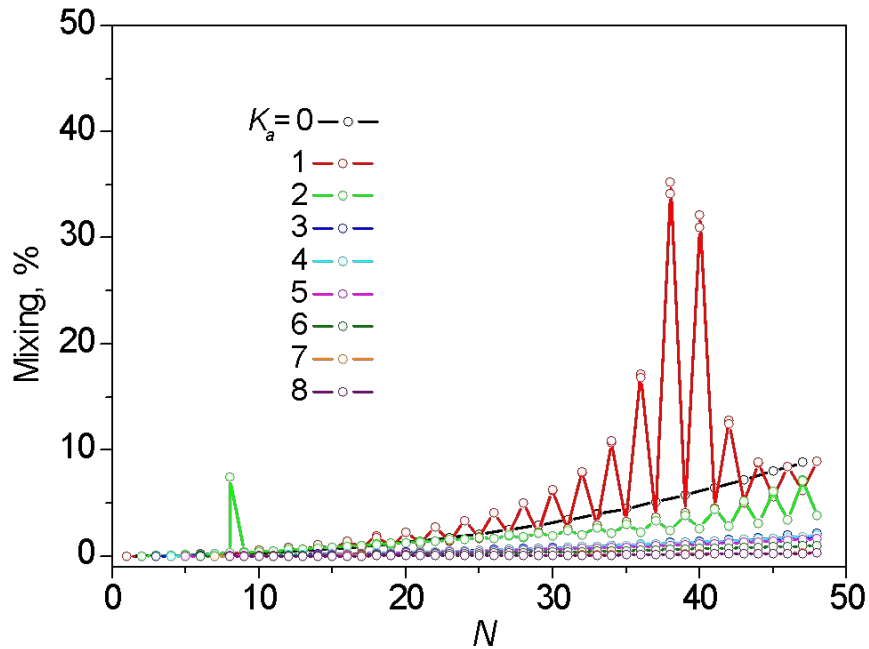


Рис.2.4 Коэффициенты смешивания волновых функций колебательно-вращательных уровней энергии  $\text{NO}_2$

## Результат подгонки МНК параметров $H^{eff}$ состояний $\{(250),(231),(212)\}$

	<b>(231)</b>
кол-во KB переходов	1276
кол-во СВ уровней энергии	~640
Макс $N$	48
Макс $K_a$	8
СКО:	0.00235 см-1

# Интенсивности линий

параметр	значение, Дебай
$M_{231}^0$	0.497 (19)E-04
<b>СКО</b>	<b>6.8%</b>

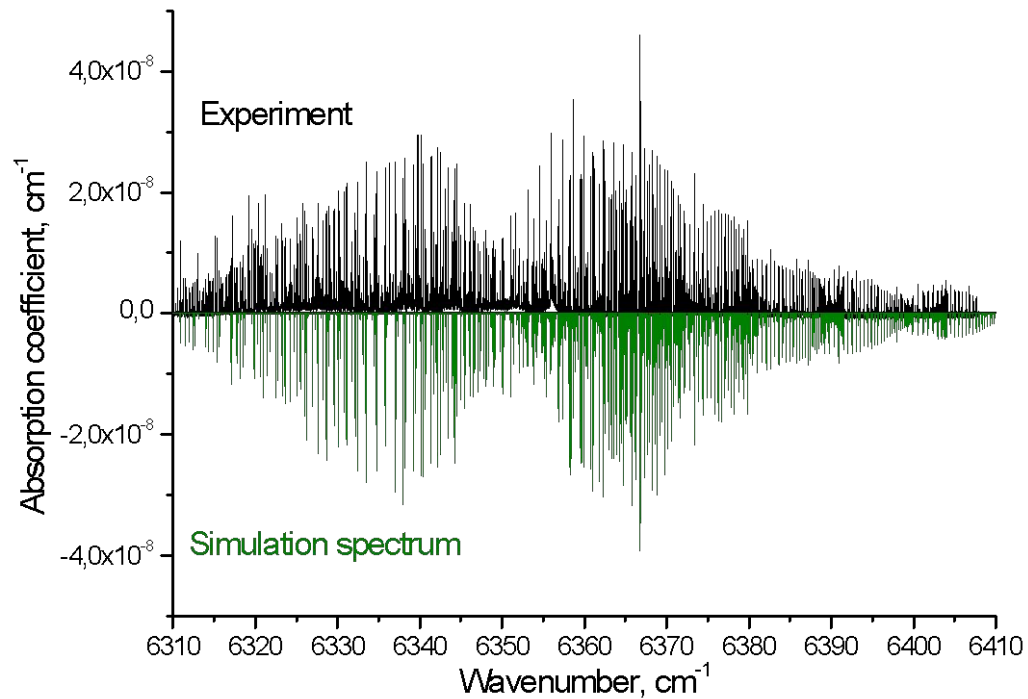
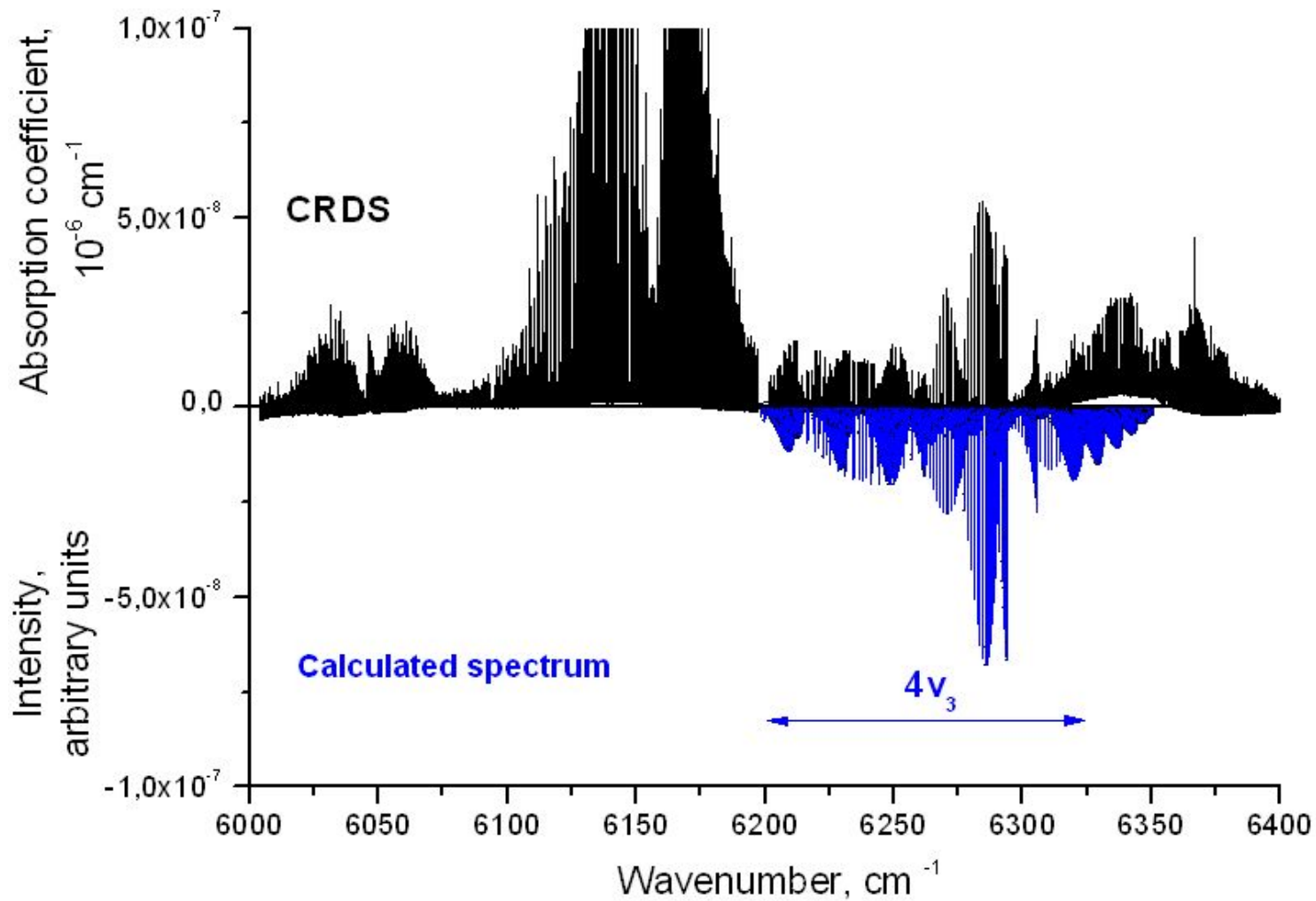


Рис. 2.5 Сравнение экспериментального и симулированного спектра полосы  $2\nu_1+3\nu_2+\nu_3$

### 3 Анализ полосы $4\nu_3$ (В.И. Перевалов, S. Kassi, A. Campargue )

#### *B*-type band



# Процесс идентификации

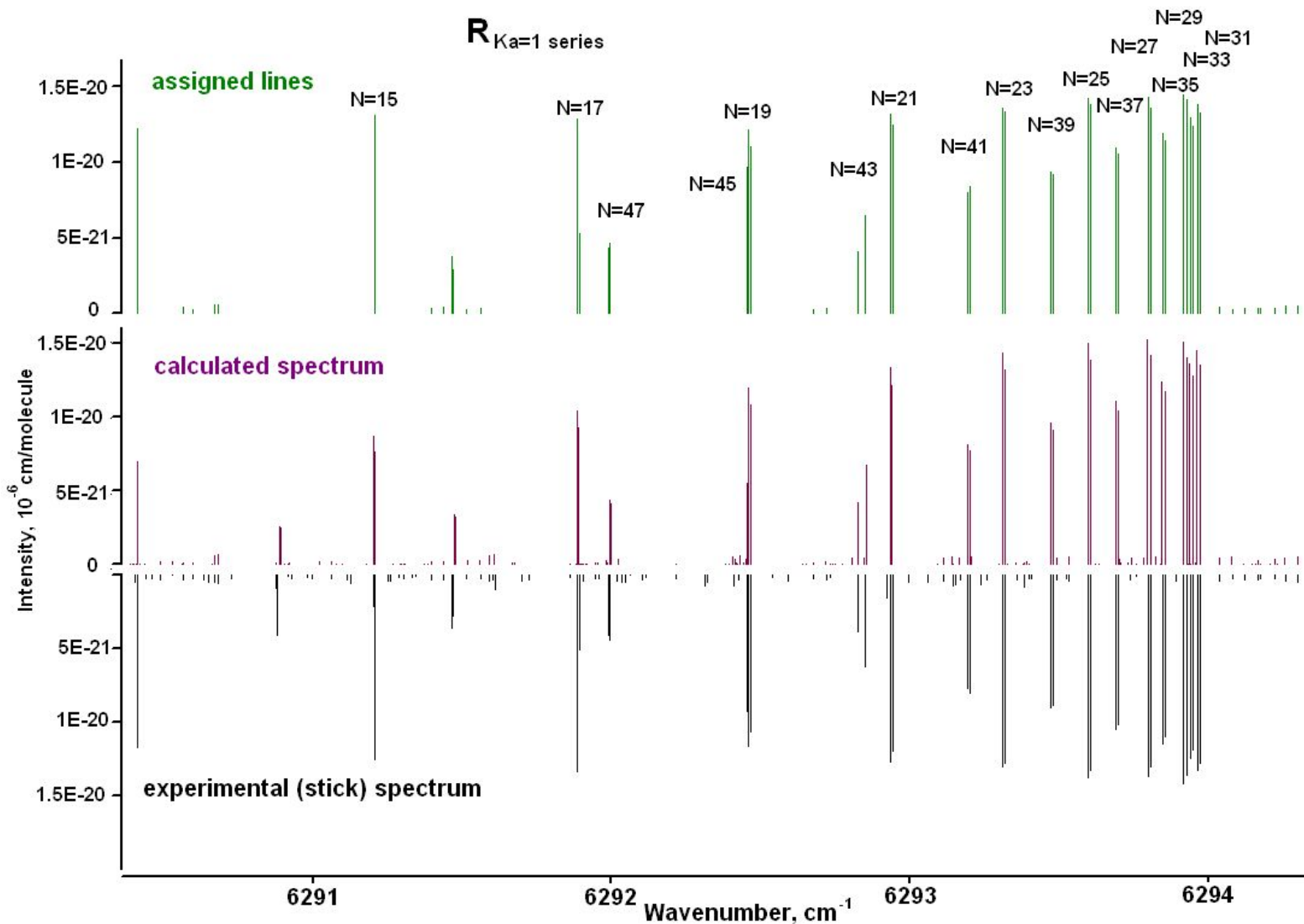


Рис. 3.1. Сравнение экспериментального и рассчитанного спектров полосы  $4\nu_3$  в спектральном диапазоне  $6291 - 6294 \text{ cm}^{-1}$

# Центры линий

## Модель $H^{eff}$

(004)  $\longleftrightarrow$  (023)

## Схема матрицы $H^{eff}$

	(004)	(023)
(004)	$VR+SR$	$C^{(2)}$
(023)	$C^{(2)}$	$VR+SR$

состояние	[3], $\text{cm}^{-1}$
(004)	6275.98
(023)	6183.61

Начальный набор параметров  $H^{eff}$  был определен на основе [2]

Центры из [3]

[2]. Lukashetskaya A.A., Lyulin O.M., Perrin A., Perevalov V.I. Global modelling of  $\text{NO}_2$  line positions. Atmospheric and Oceanic Optics 2015;28:216–31.

[3]. Delon A., Jost R. Laser induced dispersed fluorescence spectra of jet cooled  $\text{NO}_2$ : The complete set of vibrational levels up to  $10000 \text{ cm}^{-1}$  and the onset of the  $X^2A_1-A^2B_2$  vibronic interaction // J. Chem. Phys. – 1991. – V.95, № 8. – P. 5686–5700.

$(004) \longleftrightarrow (023)$

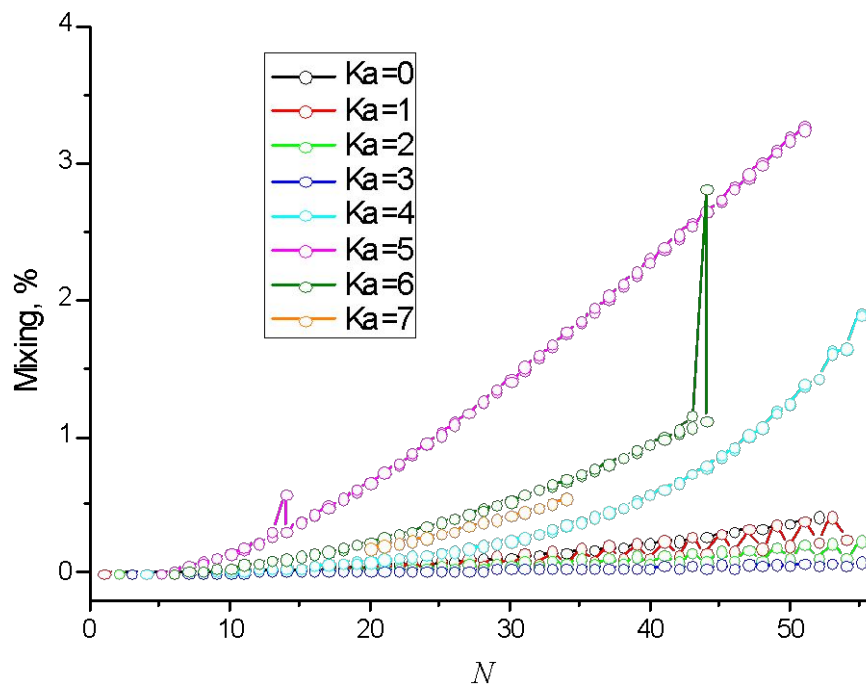


Рис.2.4 Коэффициенты смешивания волновых функций колебательно-вращательных уровней энергии  $\text{NO}_2$

# Текущий результат подгонки МНК параметров $H^{eff}$ состояний $\{(004),(023)\}$

	<b>(004)</b>
кол-во КВ переходов	1731
кол-во СВ уровней энергии	~600
Макс $N$	55
Макс $K_a$	7
СКО:	<b>0.0022 см-1</b>



# Интенсивности линий

Parameter	Value
$M_{004}^1$	$0.1701(87) \times 10^{-4}$ Debye
$b_m^{004}$	0.14465(25)
$b_k^{004}$	0.07021(13)
$d_{mk}^{004}$	0.008214(83)
<b>CKO</b>	<b>6%</b>

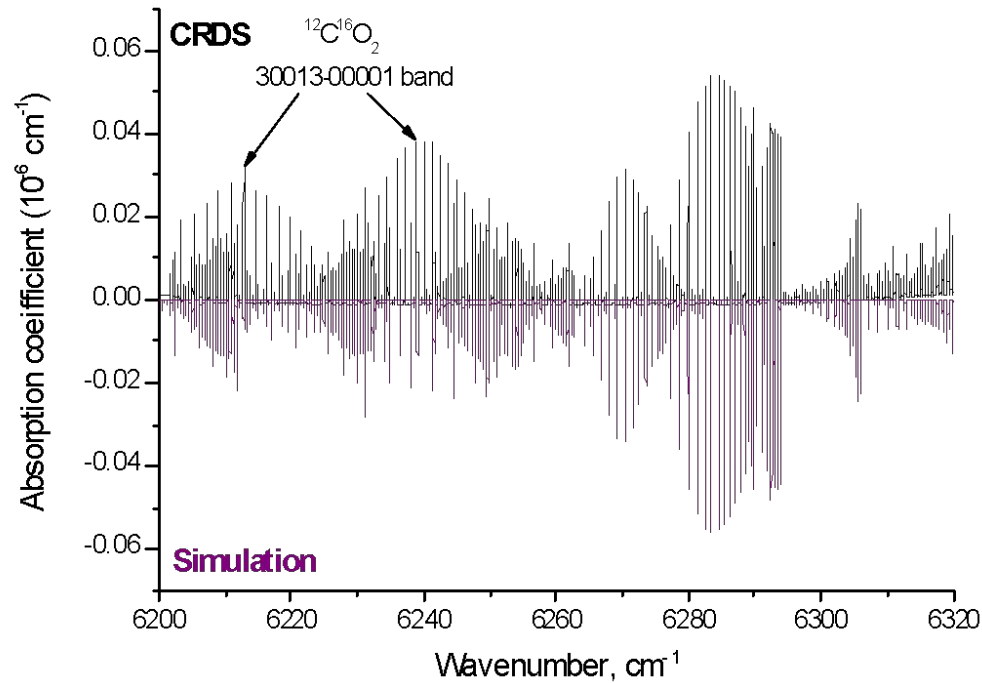


Рис. 2.5 Сравнение экспериментального и симулированного спектра полосы  $4\nu_3$



**Спасибо за внимание!**

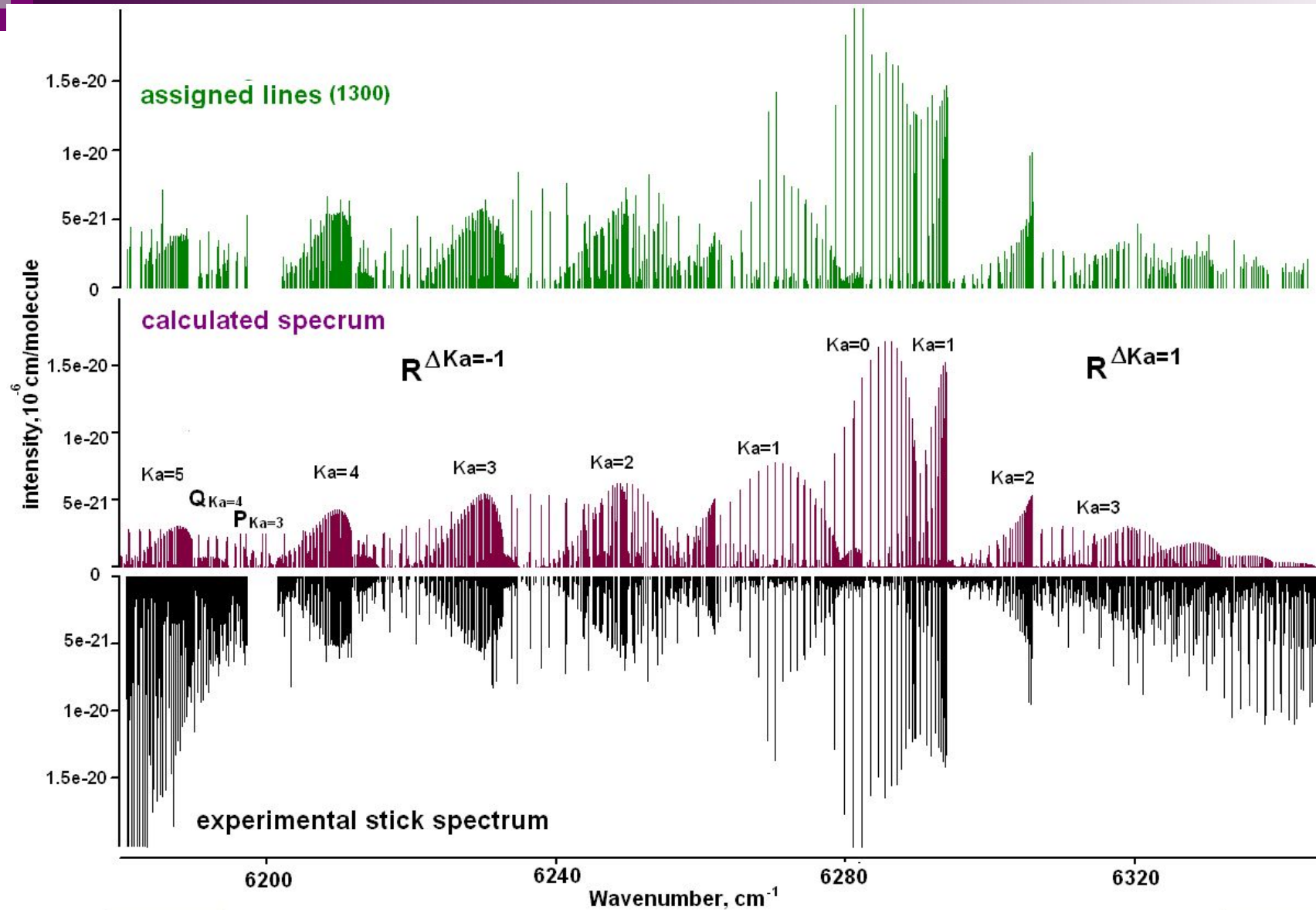
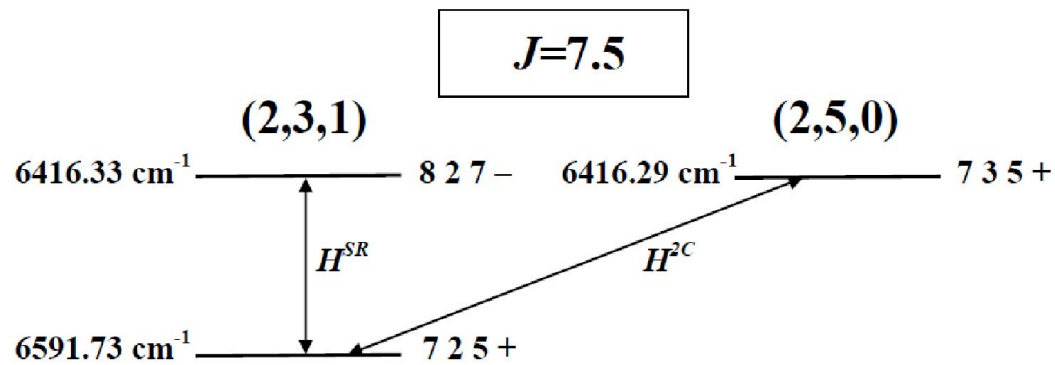


Рис. 3.2. Сравнение экспериментального и рассчитанного спектров полосы  $4\nu_3$  в спектральном диапазоне  $6200 - 6350 \text{ cm}^{-1}$





Scheme of the perturbation of the {8 2 7 -} rotational level of the (2,3,1) vibrational state by the level {7 3 5 +} of the (2,5,0) dark vibrational state