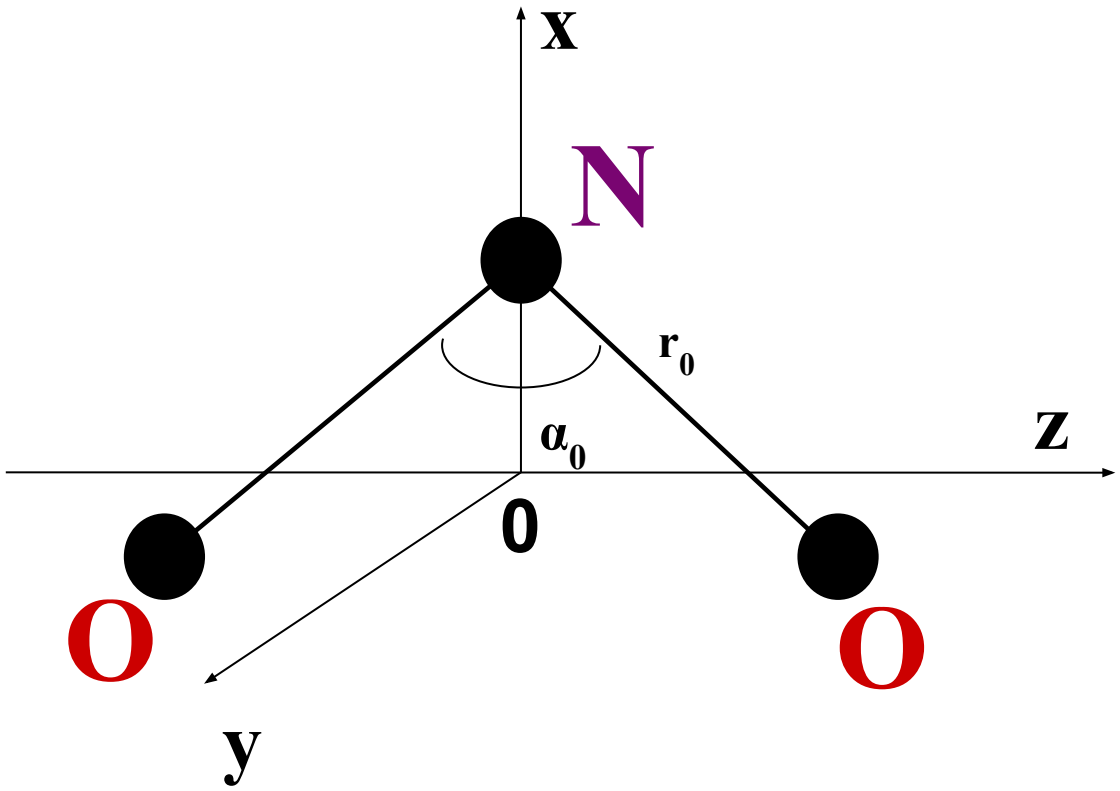
V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics

GRENOBLE UNIVERSITÉS

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

А.А. Лукашевская, В.И. Перевалов, О.В. Науменко,
Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Россия
Didier Mondelain, Samir Kassi, Alain Campargue
Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, Grenoble, France

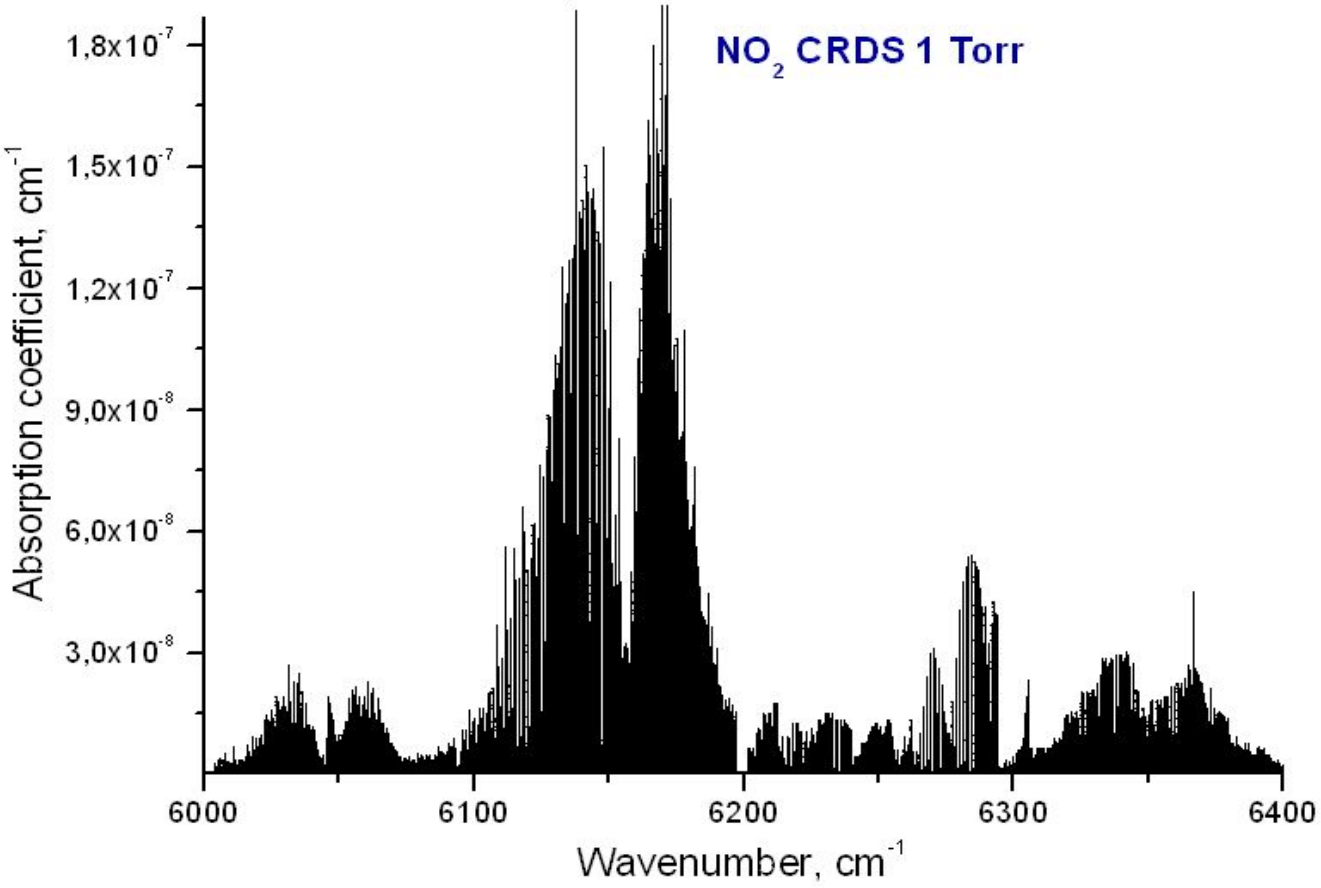
Равновесная конфигурация NO_2



Равновесная длина связи N-O r_0 - 1.19 Å

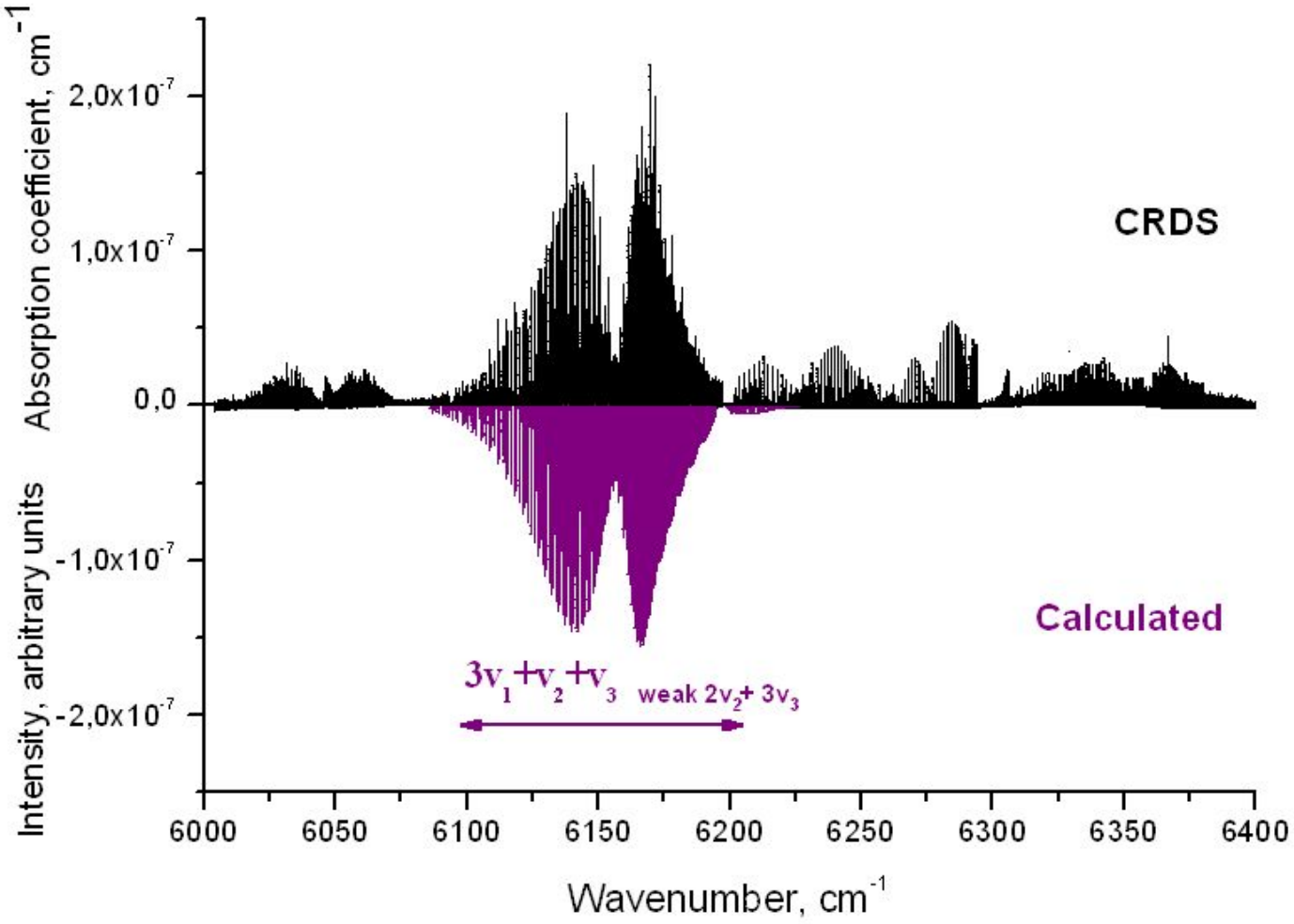
Валентный угол (α_0) равен 134°

Обзорный вид CRDS-спектра двуокиси азота в области 6000-6400 см$^{-1}$



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 NO_2 by CRDS near 6156 cm^{-1}//JMS– 2017

Центры линий

Модель H^{eff}

(311) ⟷ **(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], 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 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 NO_2: The complete set of vibrational levels up to 10000 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)}

	(311)	(023)
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 см$^{-1}$	

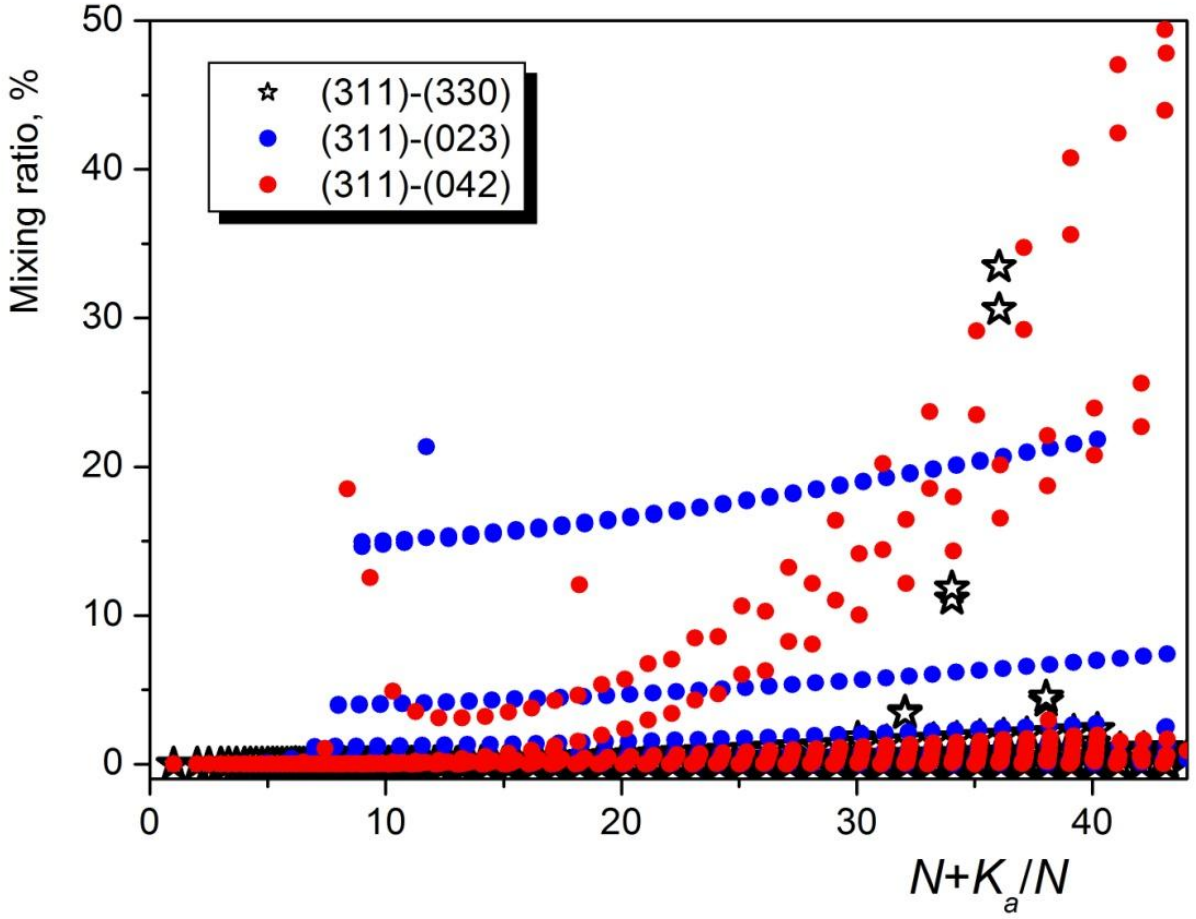


Рис.1.1 Коэффициенты смешивания волновых функций колебательно-вращательных уровней энергии NO_2

Некоторые особенности спектра

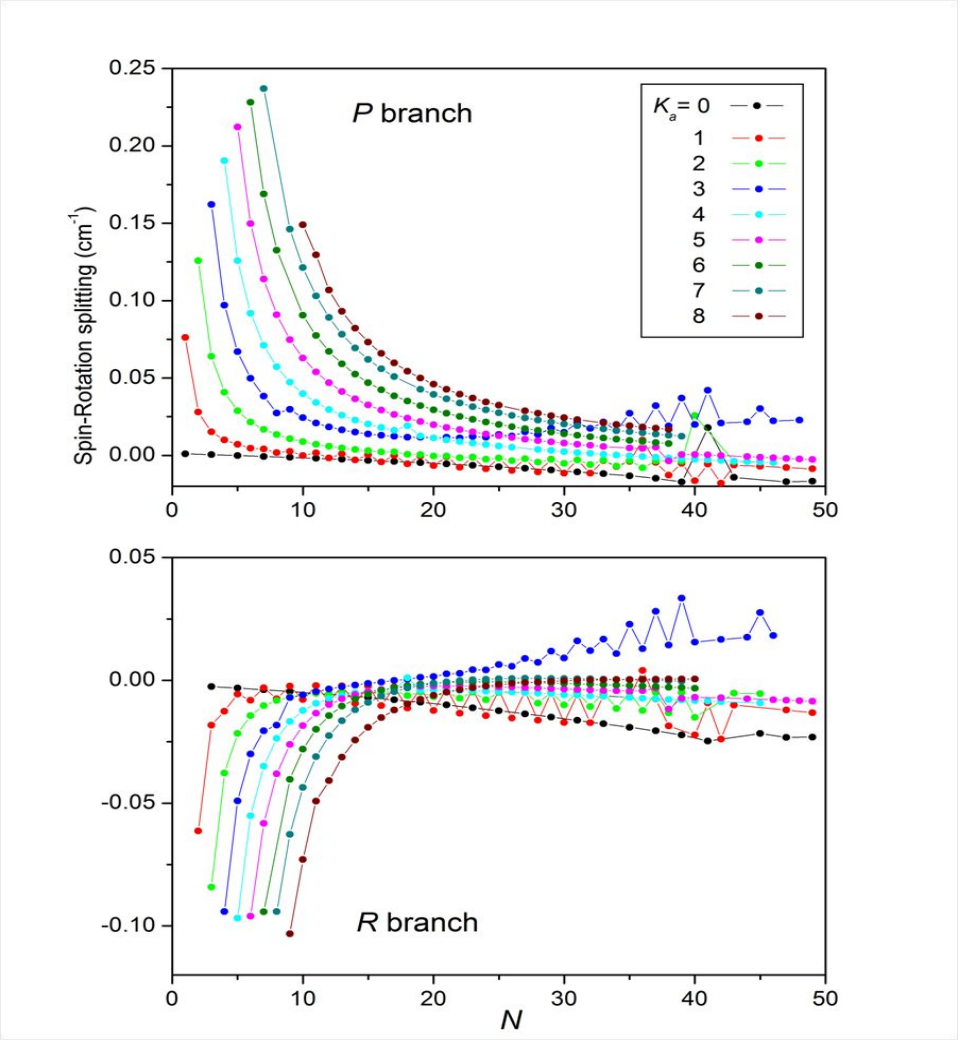


Рис. 1.3 Зависимость спин-вращательного расщепления (расчет) в *P*- и *R*-ветвях полосы (311)-(000) от вращательных чисел N и K_a

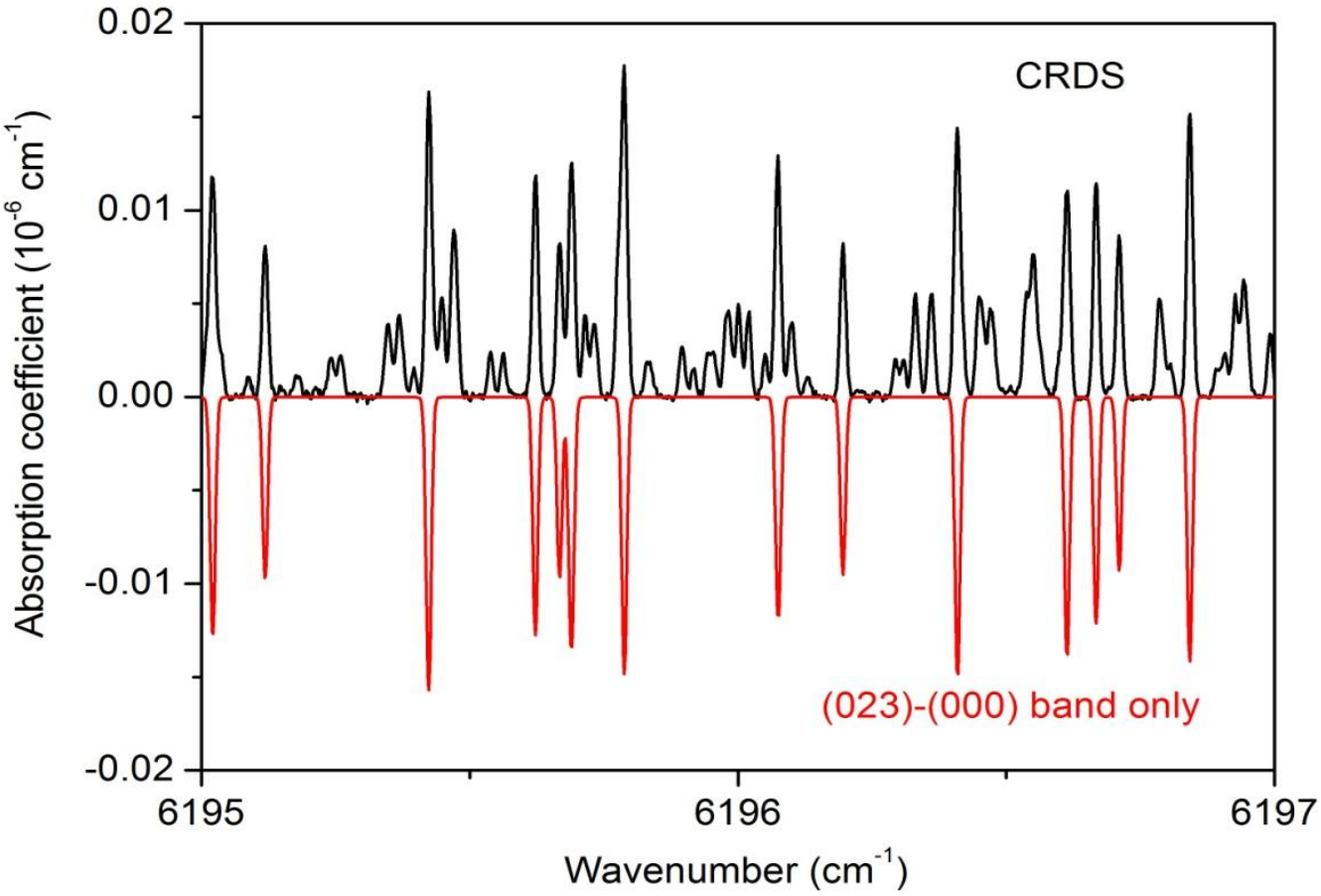


Рис. 1.4 Сравнение экспериментального и симулированного спектра полосы $2\nu_2+3\nu_3$ в спектральной области 6195-6197 $см^{-1}$

Интенсивности линий

параметр	значение, Дебай
M^0_{311}	0.1153(51)E-03
M^0_{023}	-0.3734(21)E-04
d_K^{311}	0.761(22)E-02
СКО	**4.8%**

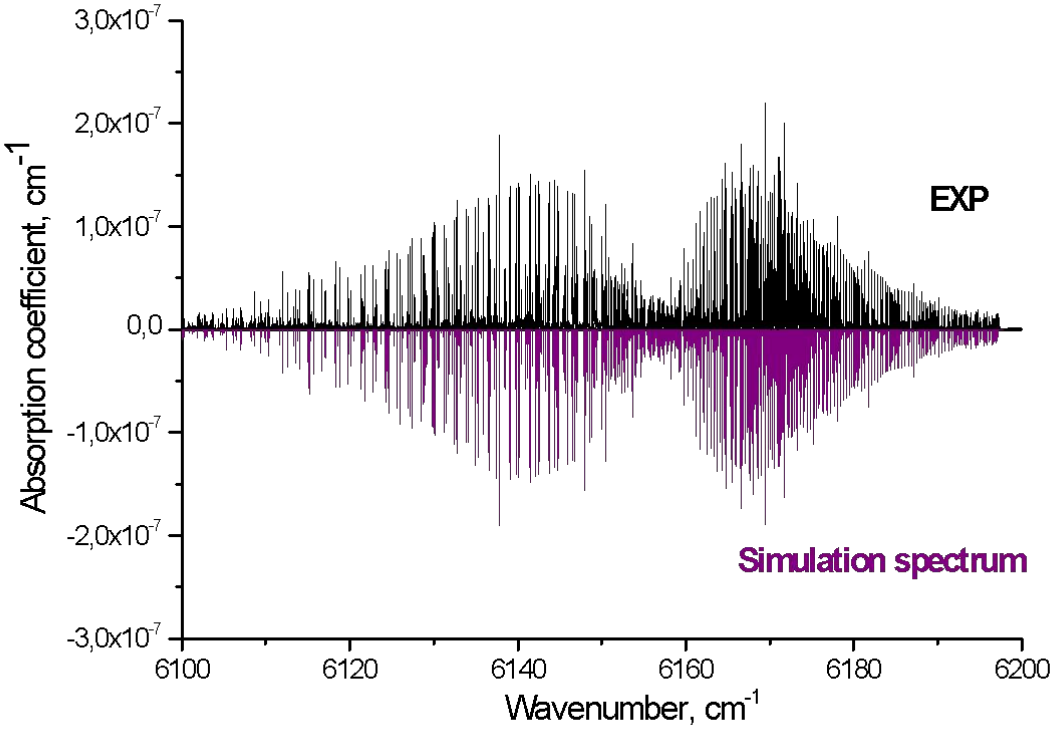
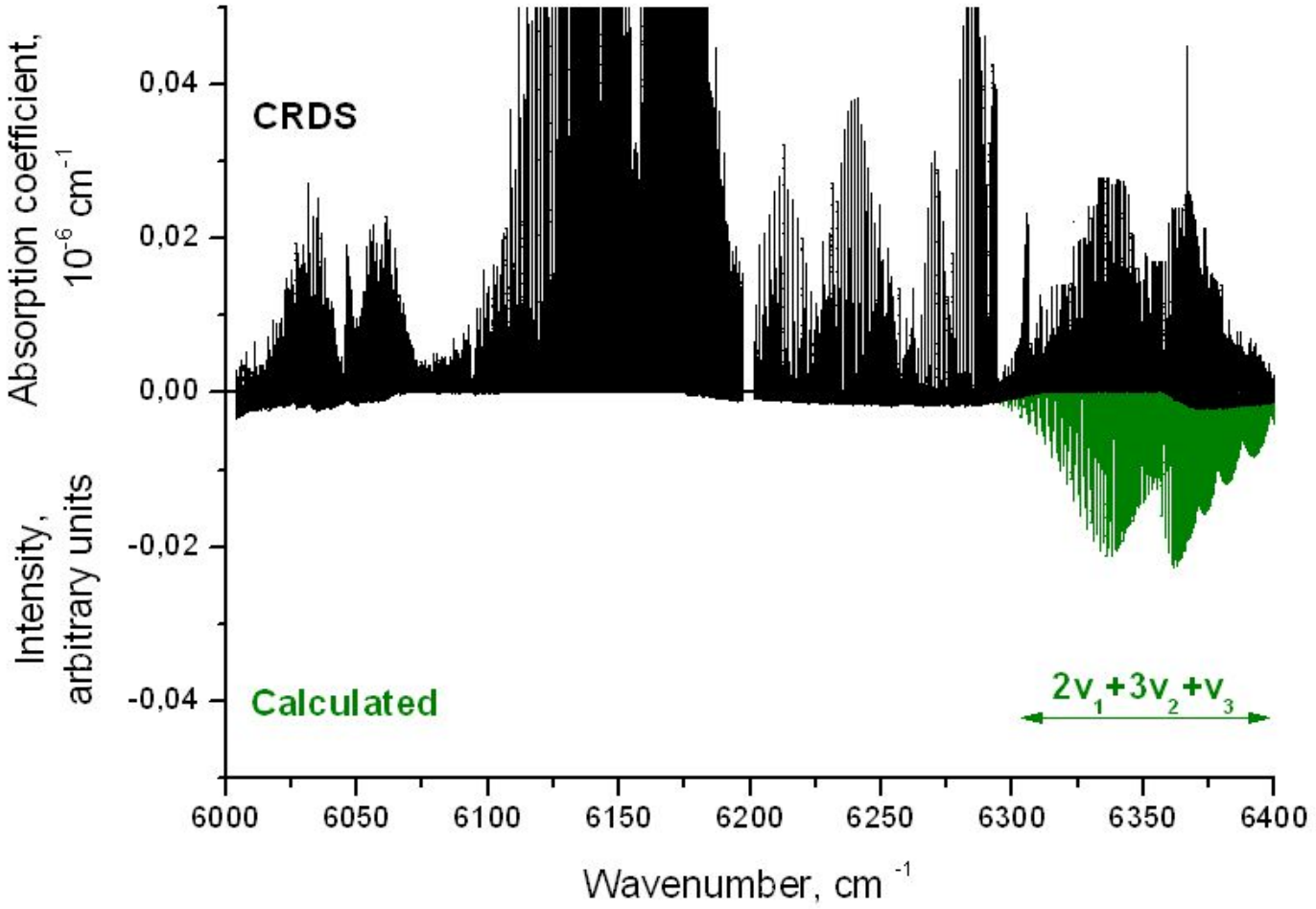


Рис. 1.5 Сравнение экспериментального и симулированного спектра в спектральном диапазоне 6100-6200 $см^{-1}$

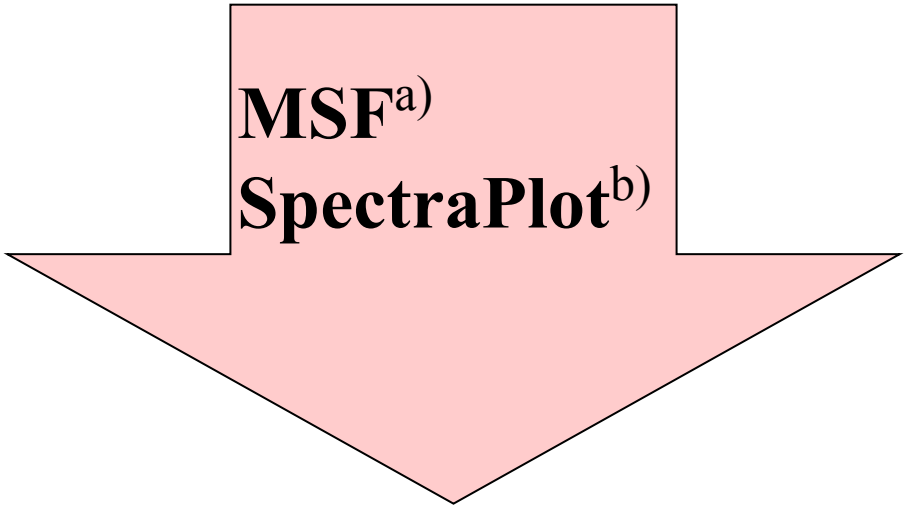
2. Анализ полосы $2\nu_1+3\nu_2+\nu_3$ [4] (В.И. Перевалов, S. Kassi, A. Campargue)

***A*-type band**



[4]. A.A. Lukashevskaya, 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_2 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 $см^{-1}$
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.

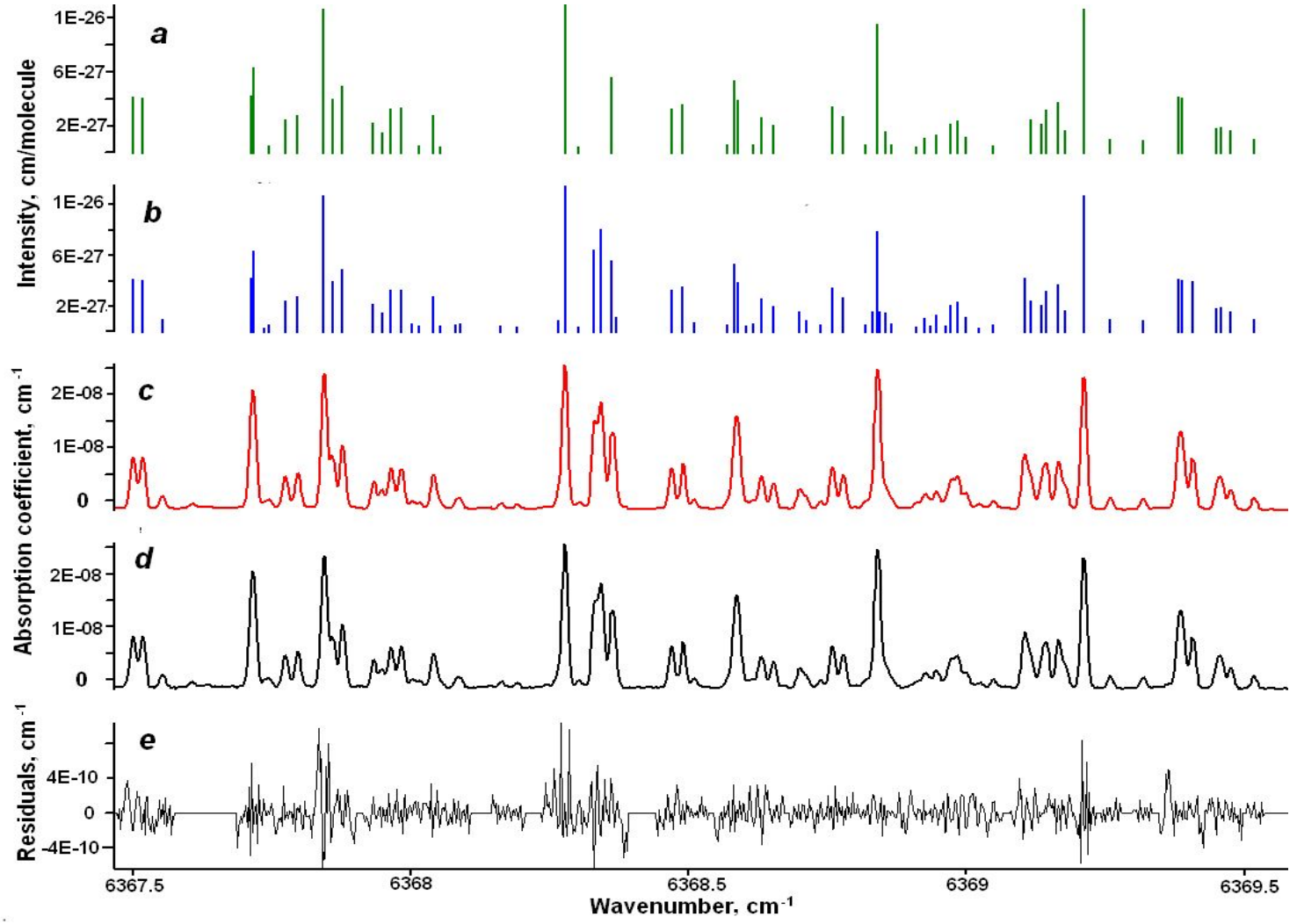


Рис. 2.1. Пример воспроизведения экспериментального спектра с помощью программы MSF. Панель *a* – идентифицированные линии , панель *b*- экспериментальный стик-спектр, панель *c* – CRDS экспериментальный спектр, панель *d* – соответствующий симулированный спектр , панель *e* – невязка.

Центры линий

Модель H^{eff}

(231) ⟷ (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], 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]. Lukashevskaya A.A, Lyulin O.M., Perrin A, Perevalov V.I. Global modelling of 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 NO_2: The complete set of vibrational levels up to 10000 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

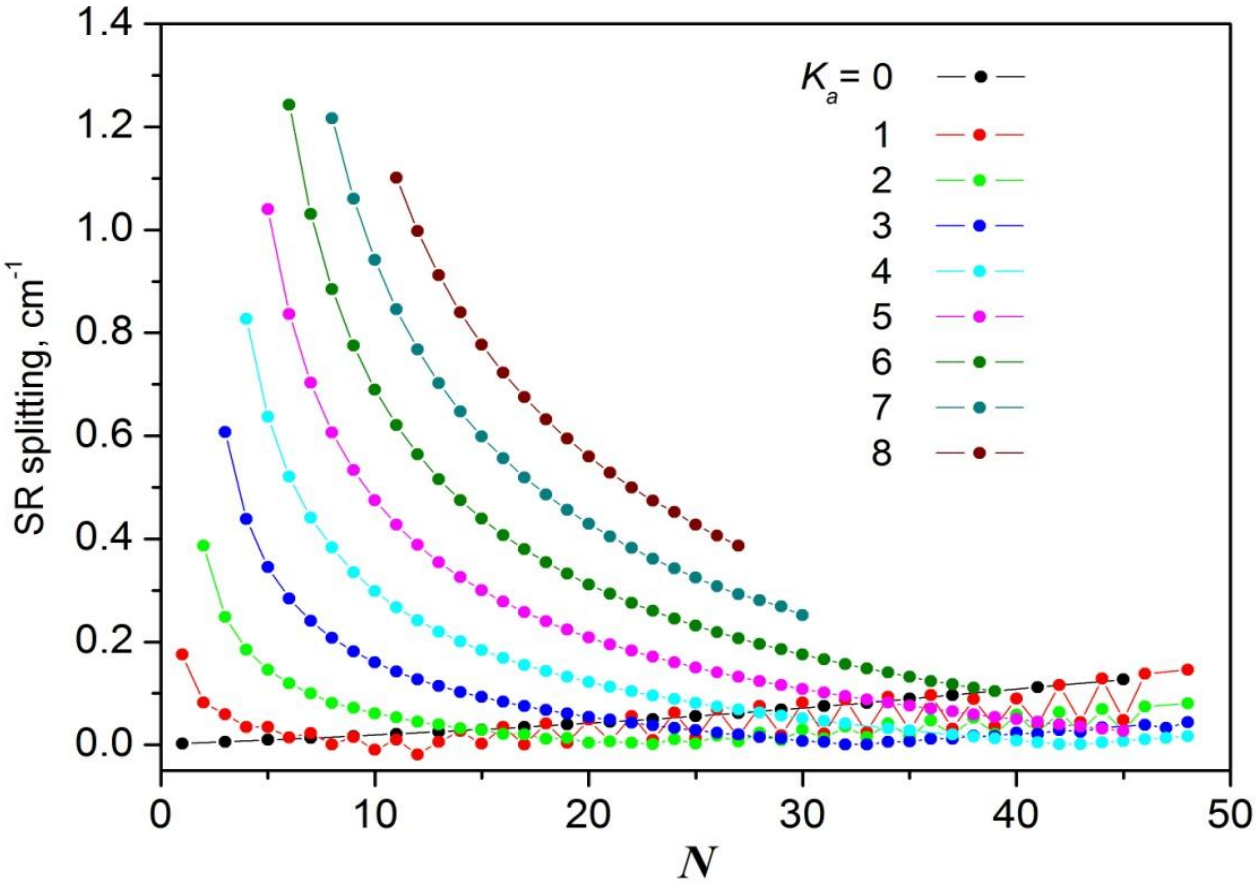


Рис. 2.2. Рассчитанные значения спин-вращательных расщеплений уровней состояния (2,3,1) в зависимости от вращательного квантового числа N

Некоторые особенности спектра

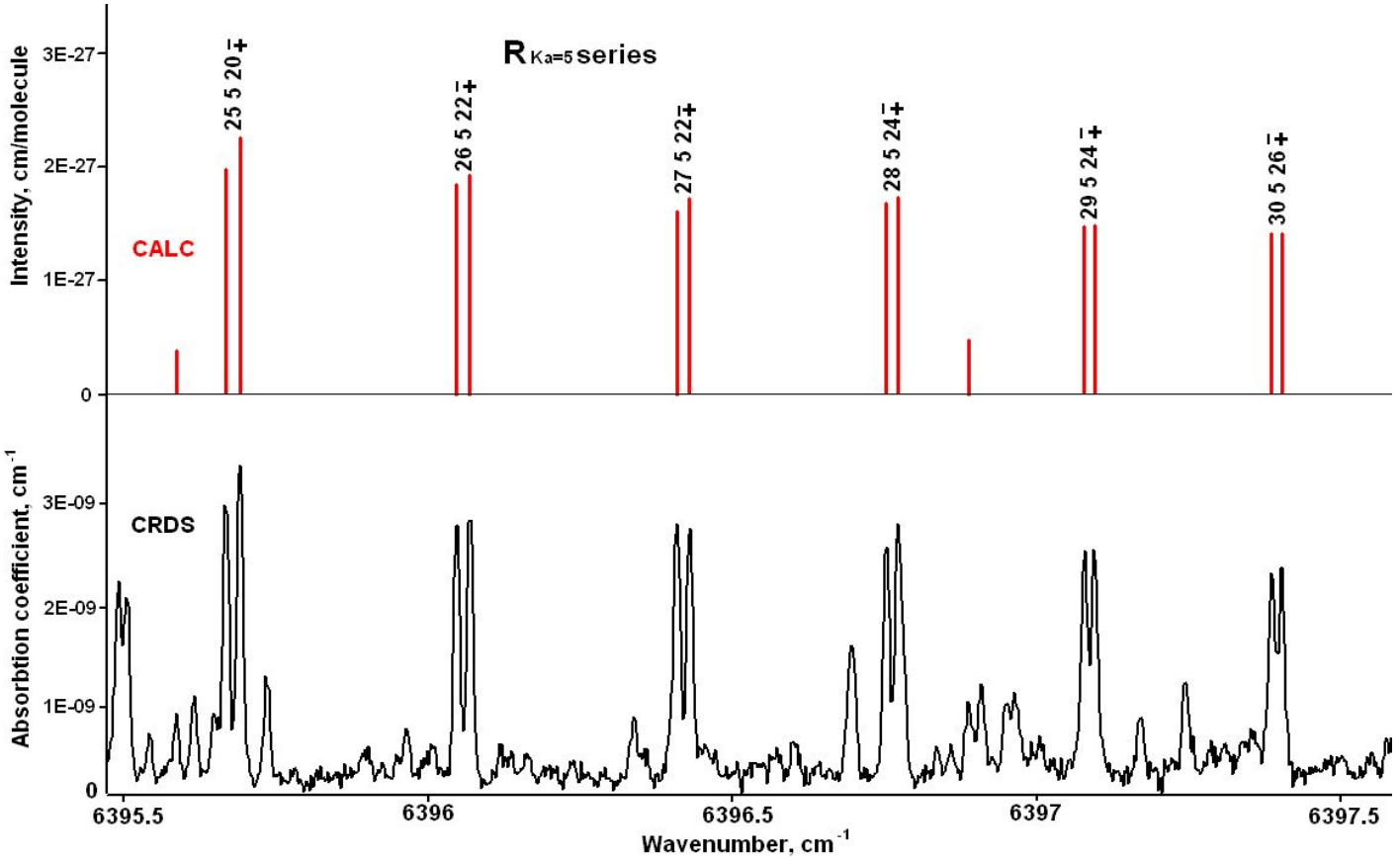
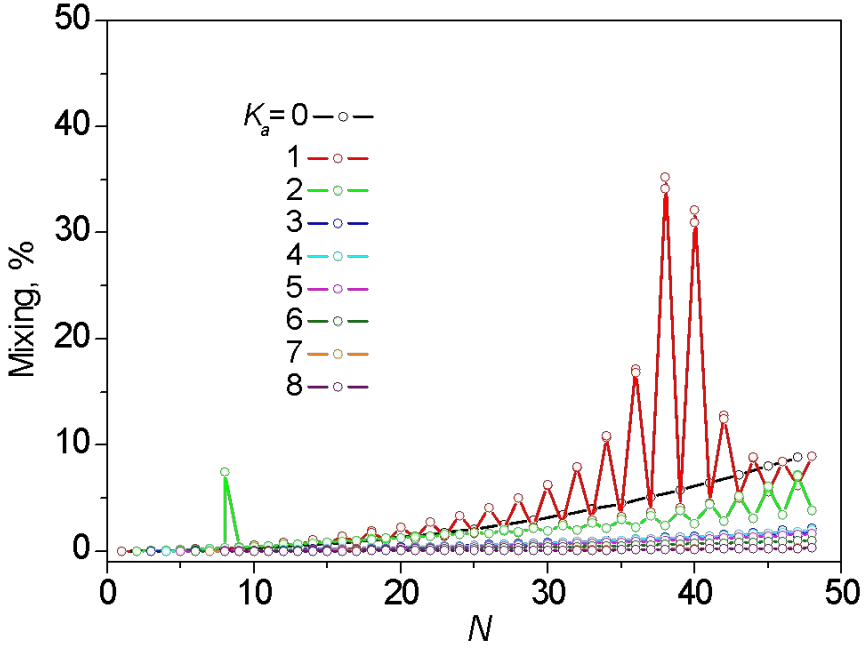


Рис. 2.3 Фрагмент *R*-ветви в области 6395,5 – 6397,5 см$^{-1}$ (спин-вращательные дублеты K_a=5 серии КВ переходов полосы $2\nu_1+3\nu_2+\nu_3$)

(231) ⟷ (250)



(231) ⟷ (212)

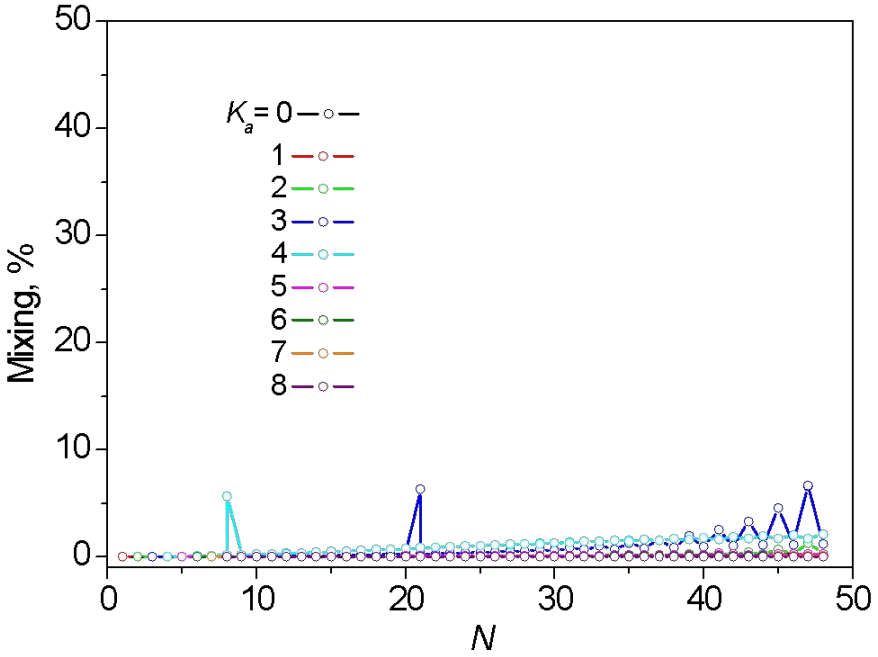


Рис.2.4 Коэффициенты смешивания волновых функций колебательно-вращательных уровней энергии NO_2

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

	(231)
кол-во КВ 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^0_{231}	0.497 (19)E-04
СКО	**6.8%**

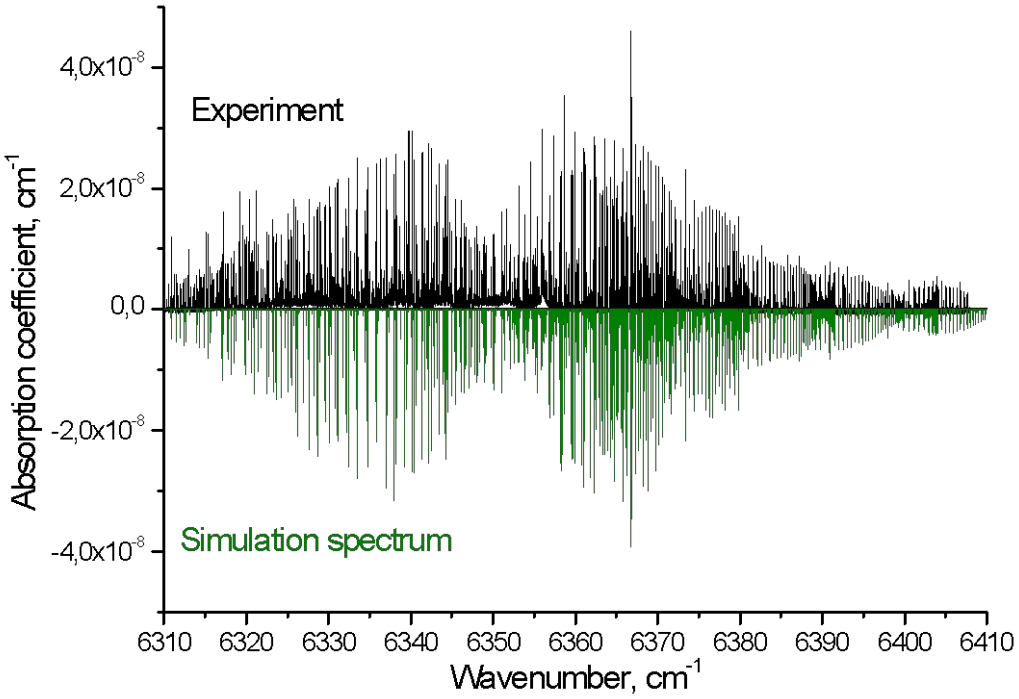
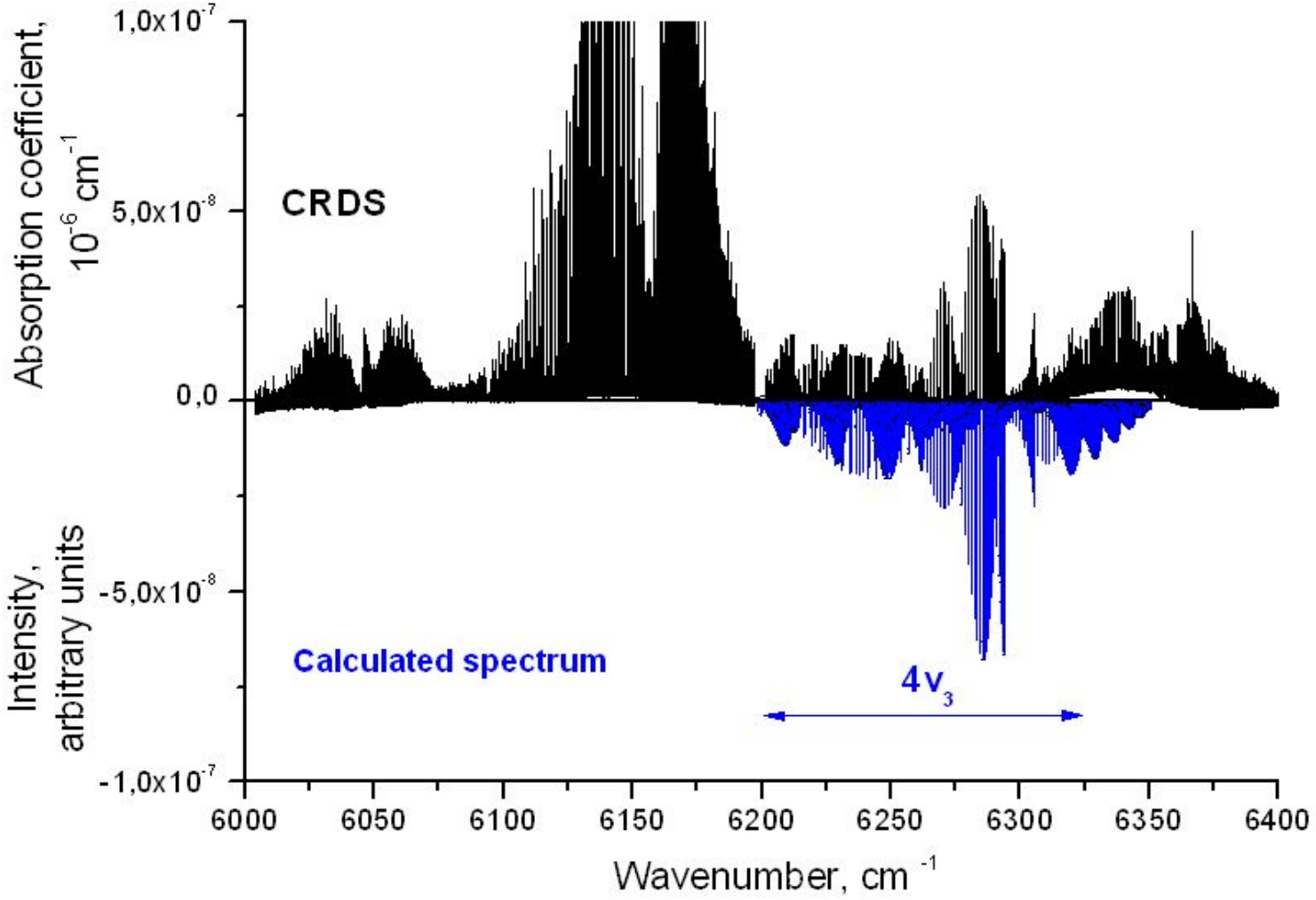


Рис. 2.5 Сравнение экспериментального и симулированного спектра полосы $2\nu_1+3\nu_2+\nu_3$

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

***B*-type band**



Процесс идентификации

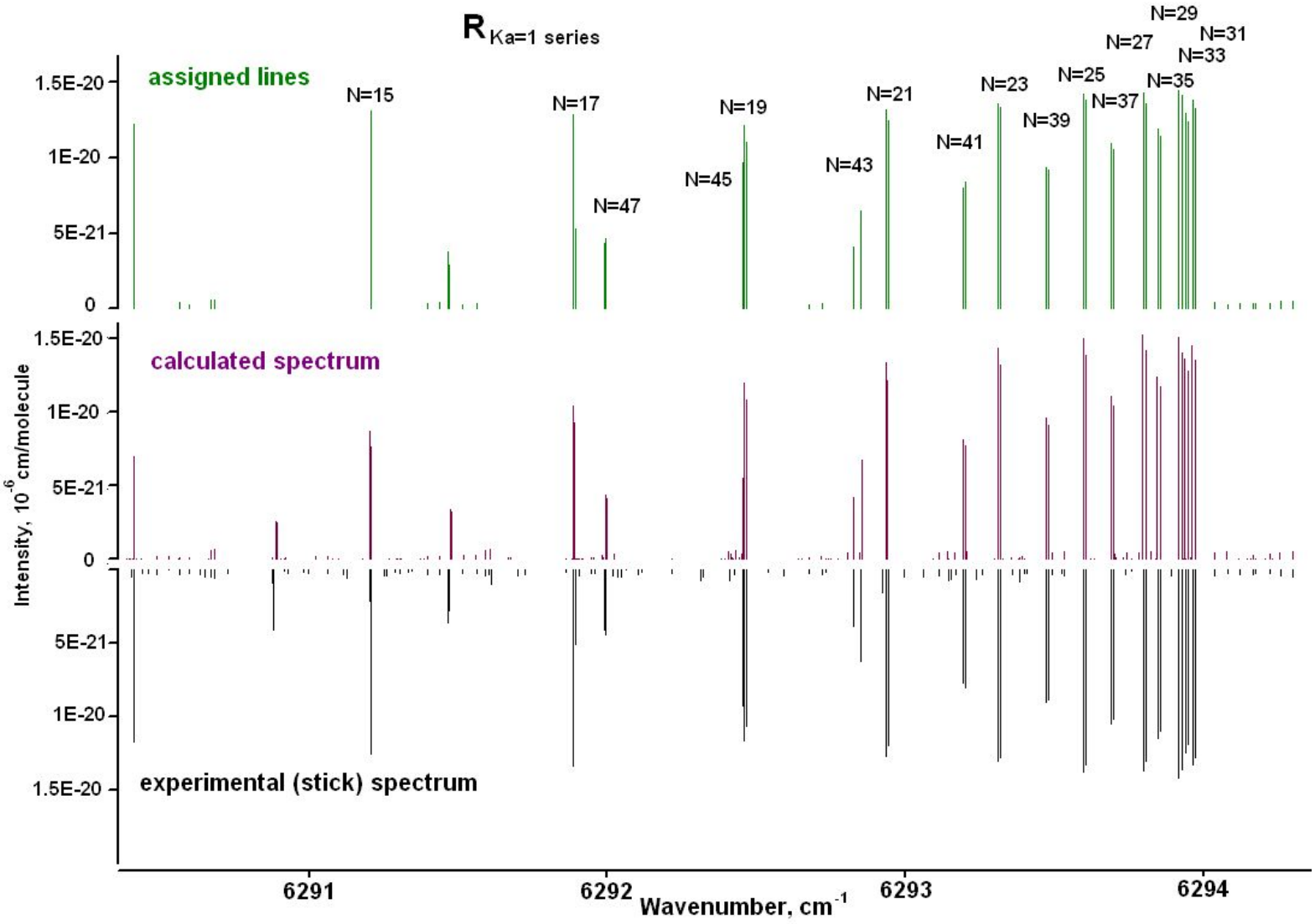


Рис. 3.1. Сравнение экспериментального и рассчитанного спектров полосы $4\nu_3$ в спектральном диапазоне 6291 - 6294 см$^{-1}$

Центры линий

Модель H^{eff}

(004) ⟷ (023)

Схема матрицы H^{eff}

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

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

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 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 NO_2: The complete set of vibrational levels up to 10000 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) ⟷ (023)

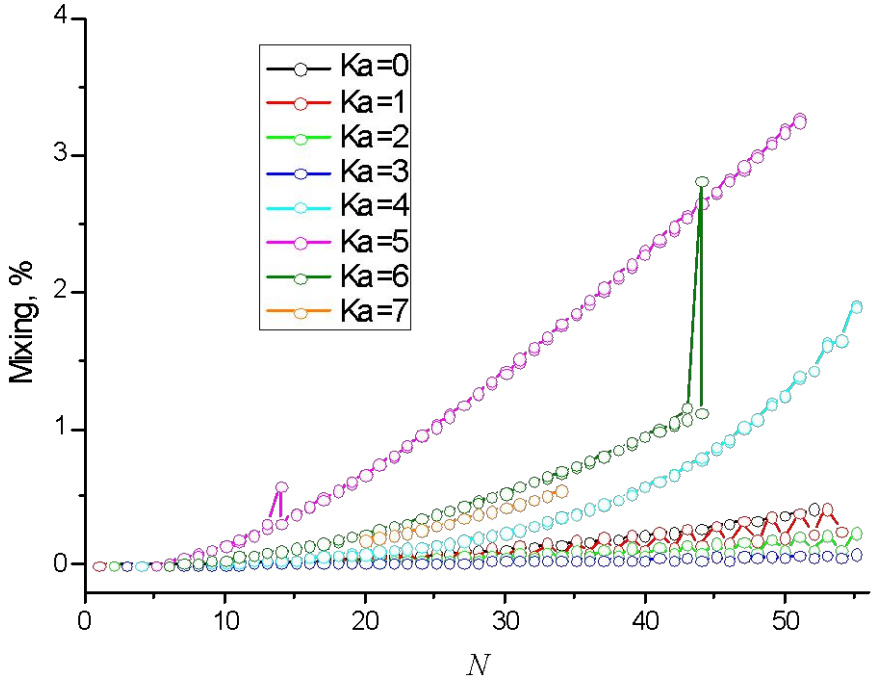


Рис.2.4 Коэффициенты смешивания волновых функций колебательно-вращательных уровней энергии NO_2

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

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

Интенсивности линий

Parameter	Value
M^{1}_{004}	0.1701 (87)×10^{-4} Debye
b_m^{004}	0.14465(25)
b_k^{004}	0.07021(13)
d_{mk}^{004}	0.008214(83)
СКО	**6%**

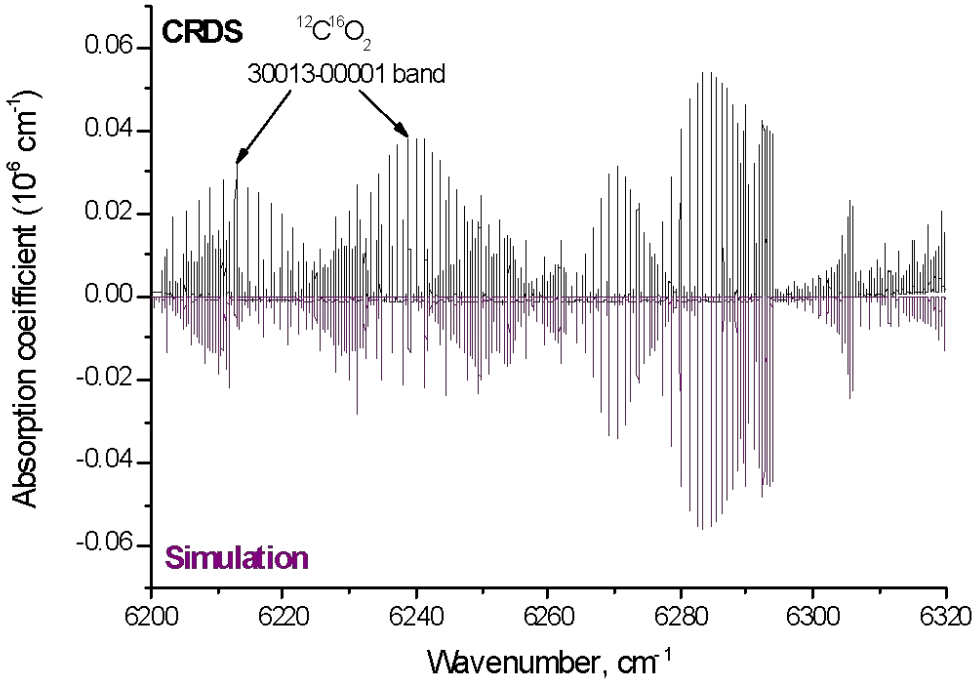


Рис. 2.5 Сравнение экспериментального и симулированного спектра полосы $4\nu_3$

Спасибо за внимание!

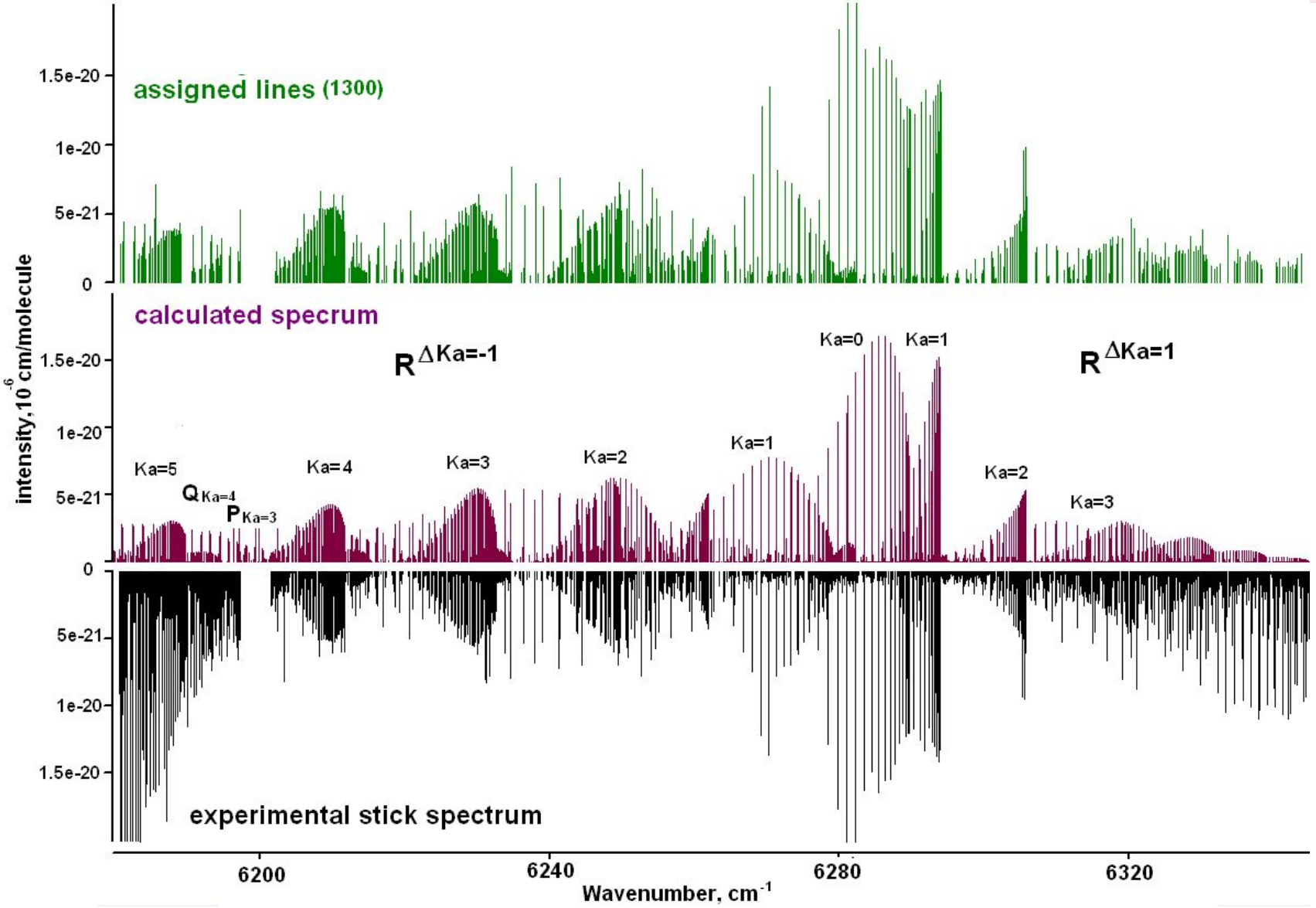
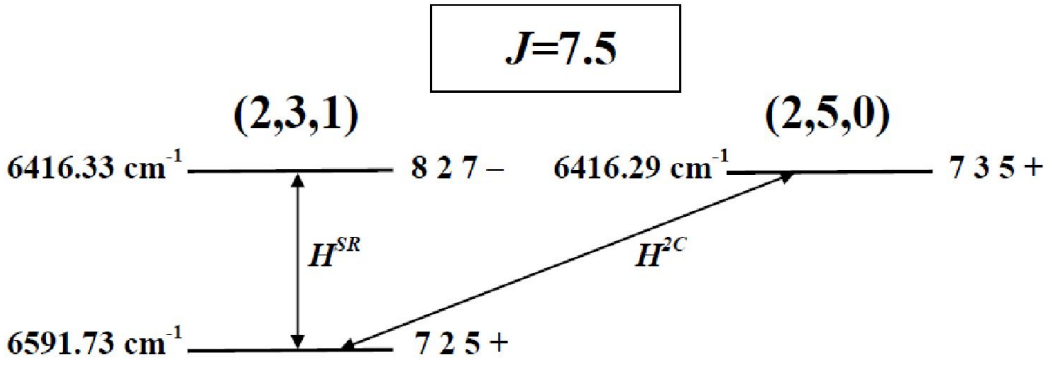


Рис. 3.2. Сравнение экспериментального и рассчитанного спектров полосы $4v_3$ в спектральном диапазоне 6200 - 6350 $см^{-1}$



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