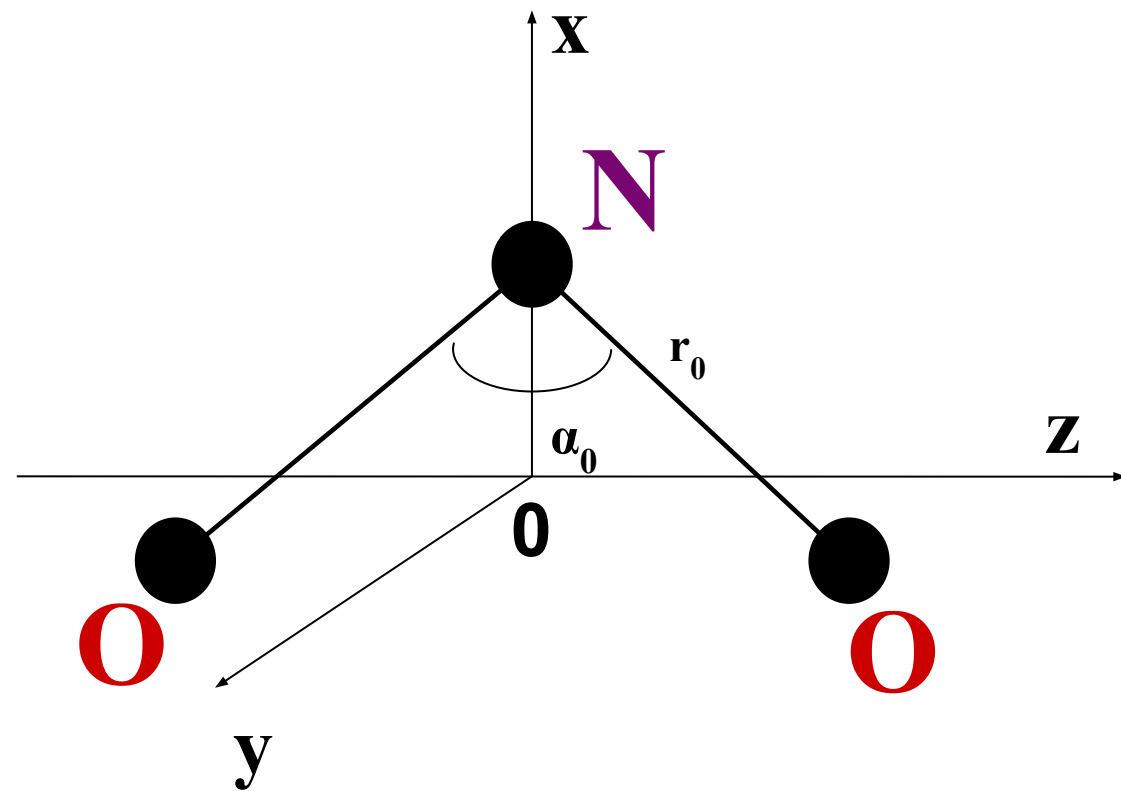


**ИДЕНТИФИКАЦИЯ И
МОДЕЛИРОВАНИЕ CW-CRDS
СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ
МОЛЕКУЛЫ ДВУОКИСИ АЗОТА В
ОБЛАСТИ 6000 – 6400 cm^{-1}**

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

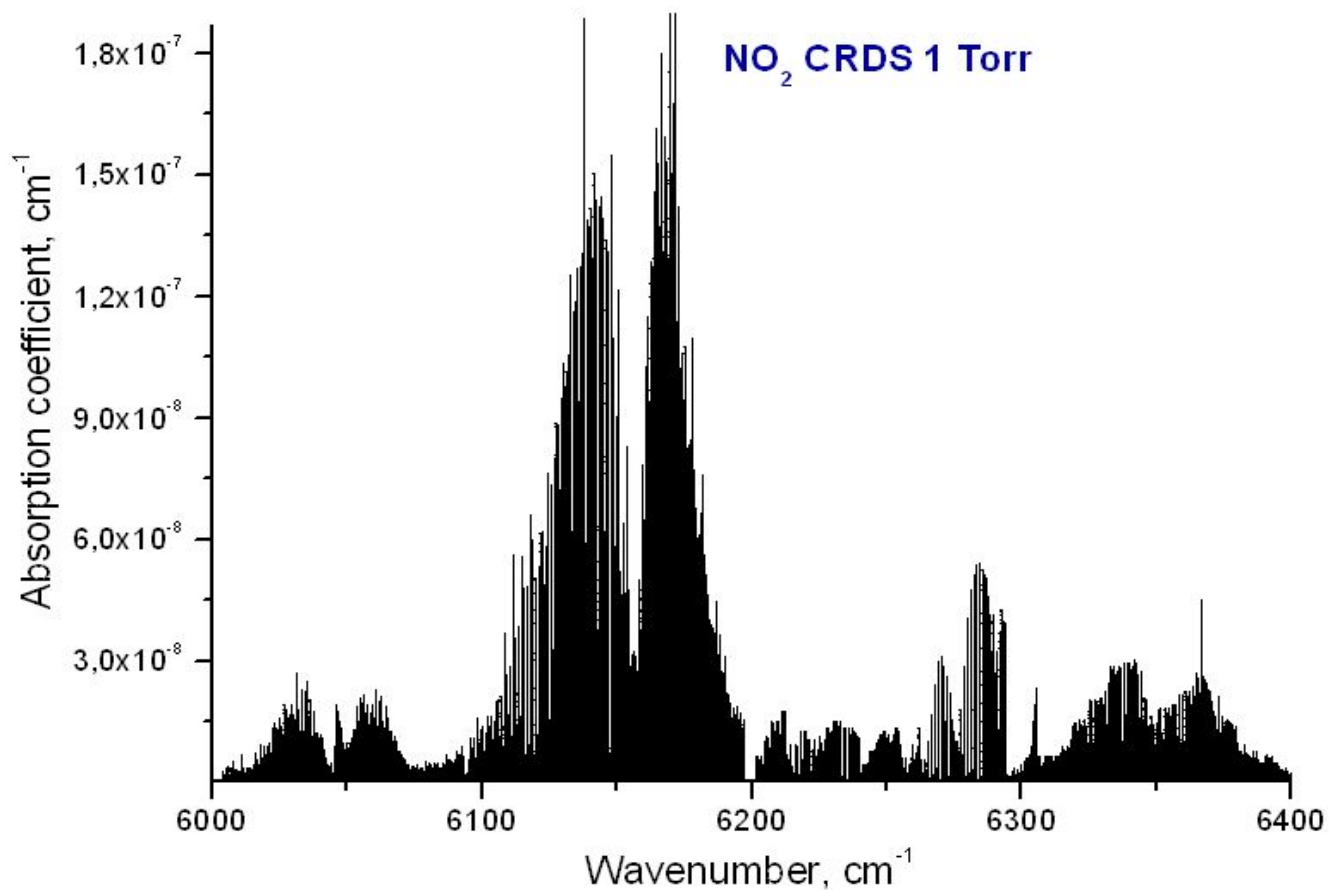
Равновесная конфигурация NO₂



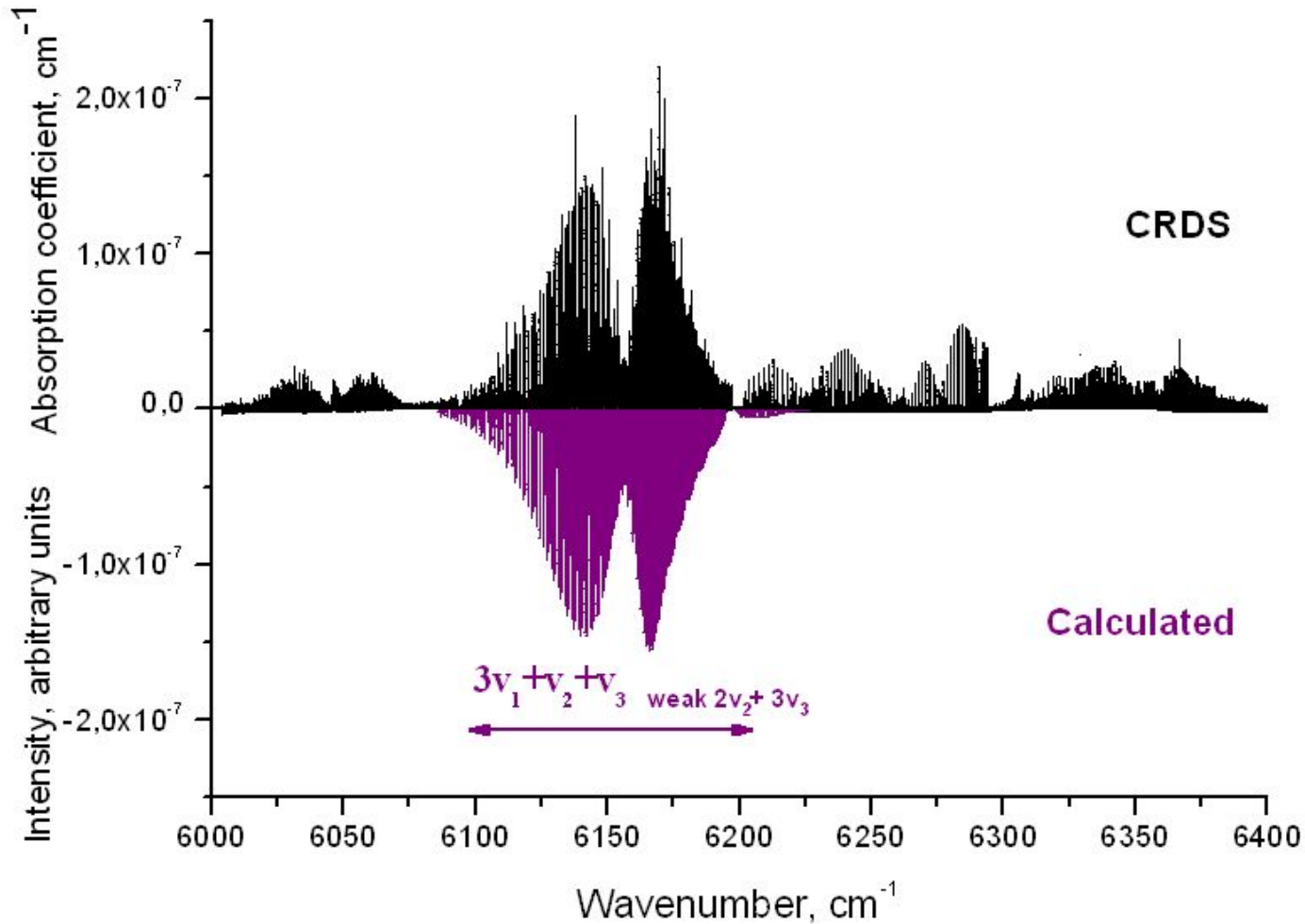
Равновесная длина
связи N-O r_0 - 1.19 Å

Валентный угол (α_0)
равен 134°

Обзорный вид CRDS-спектра двуокиси азота в области 6000-6400 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 NO_2 by CRDS near 6156 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], 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 cm^{-1}	

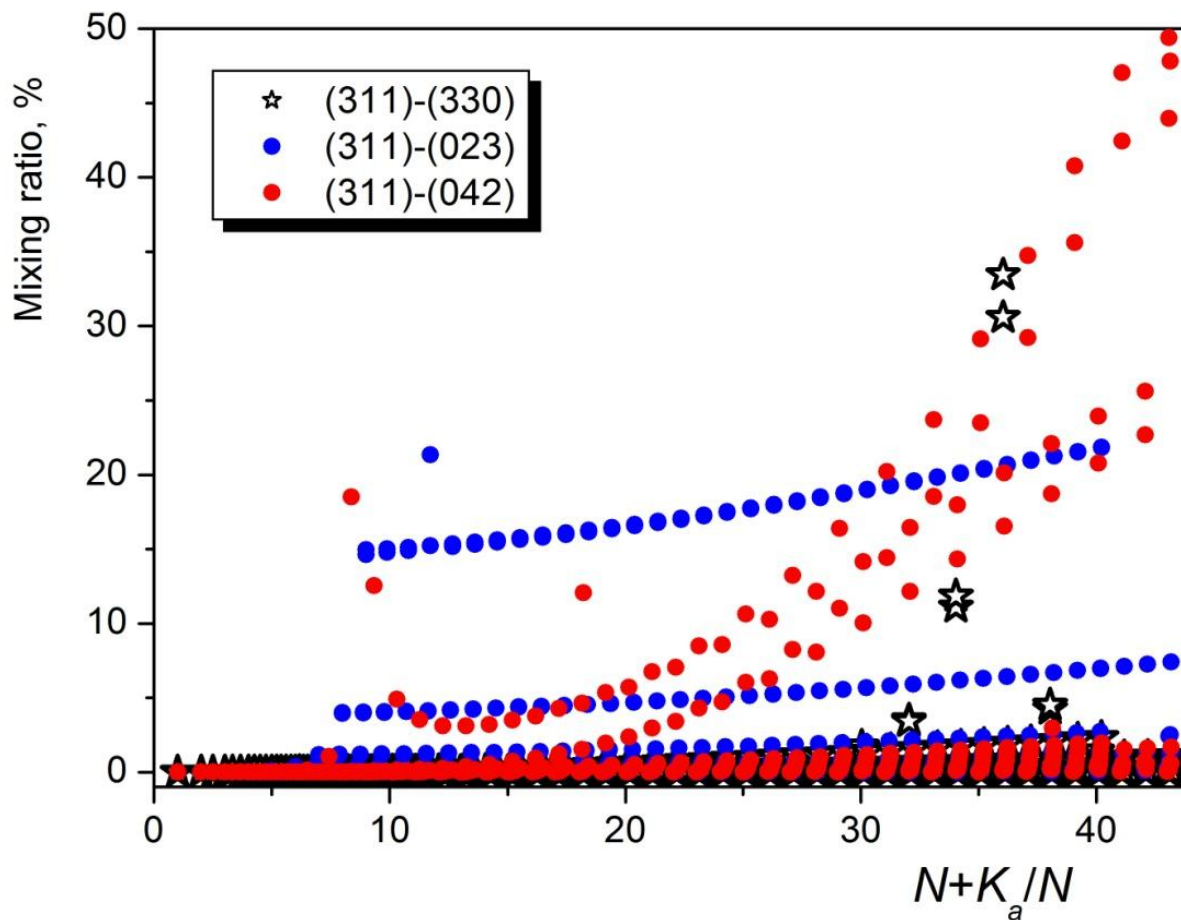


Рис.1.1 Коэффициенты смешивания волновых функций колебательно-вращательных уровней энергии NO_2

Некоторые особенности спектра

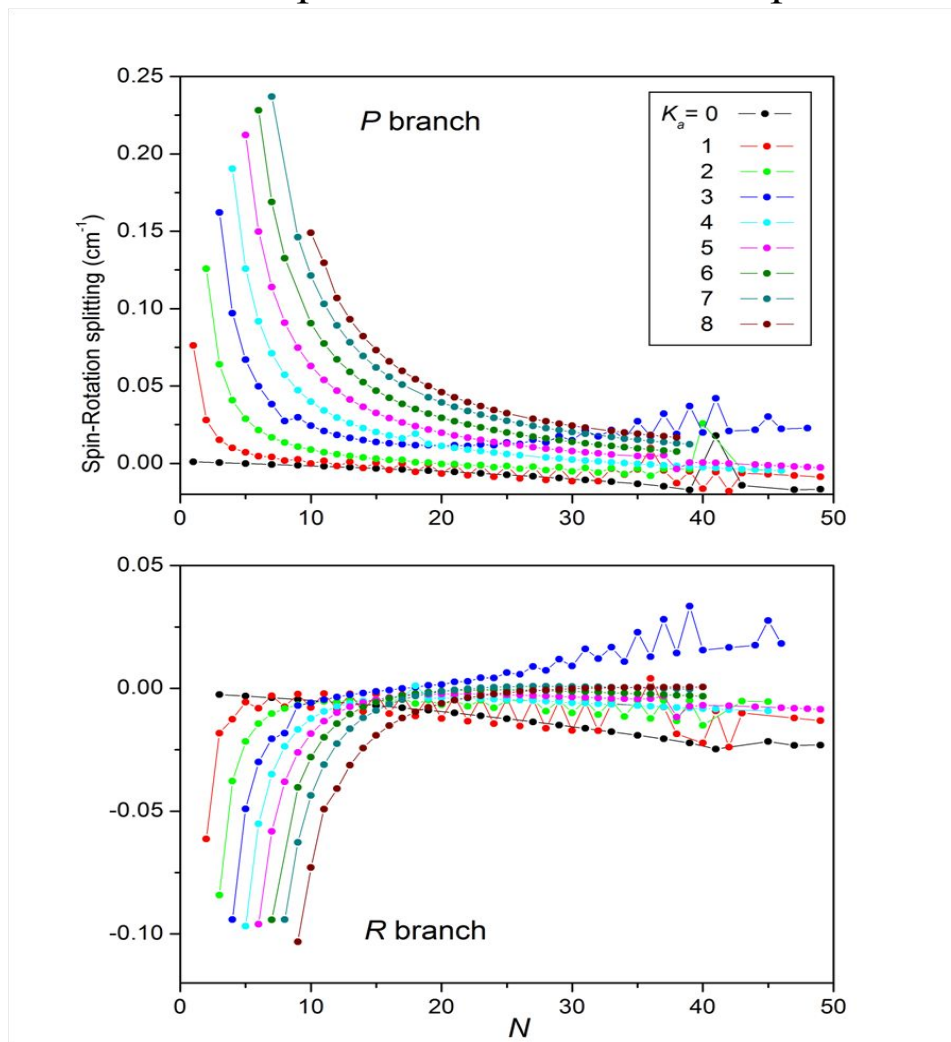


Рис. 1.3 Зависимость спин-вращательного расщепления (расчет) в P - и R -ветвях полосы (311)-(000) от вращательных чисел N и K_a

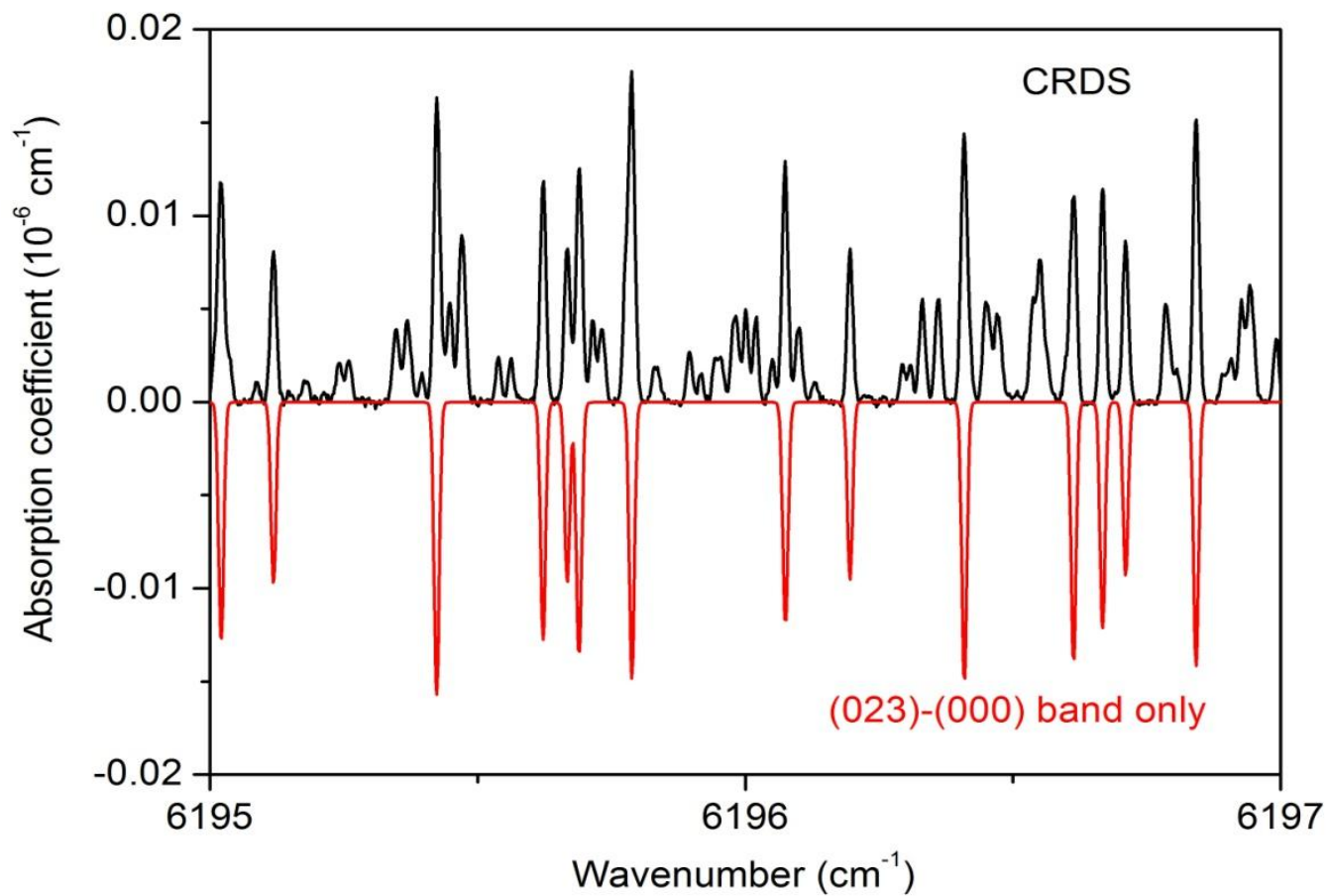


Рис. 1.4 Сравнение экспериментального и симулированного спектра полосы $2\nu_2+3\nu_3$ в спектральной области $6195\text{-}6197 \text{ cm}^{-1}$

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
СКО	4.8%

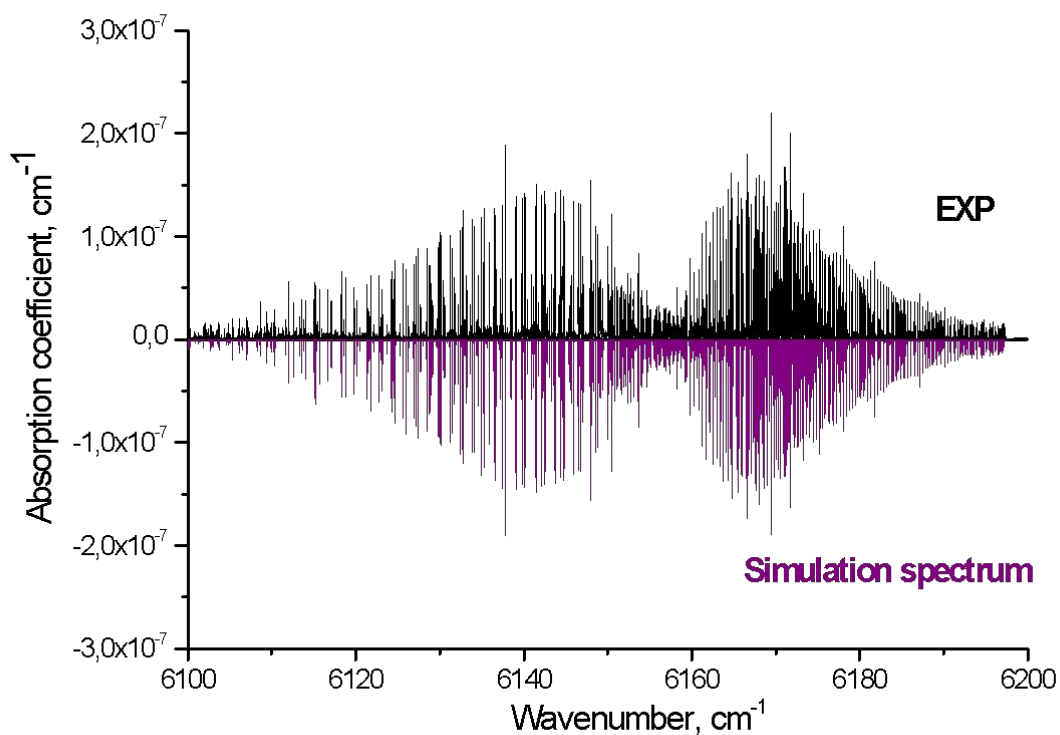
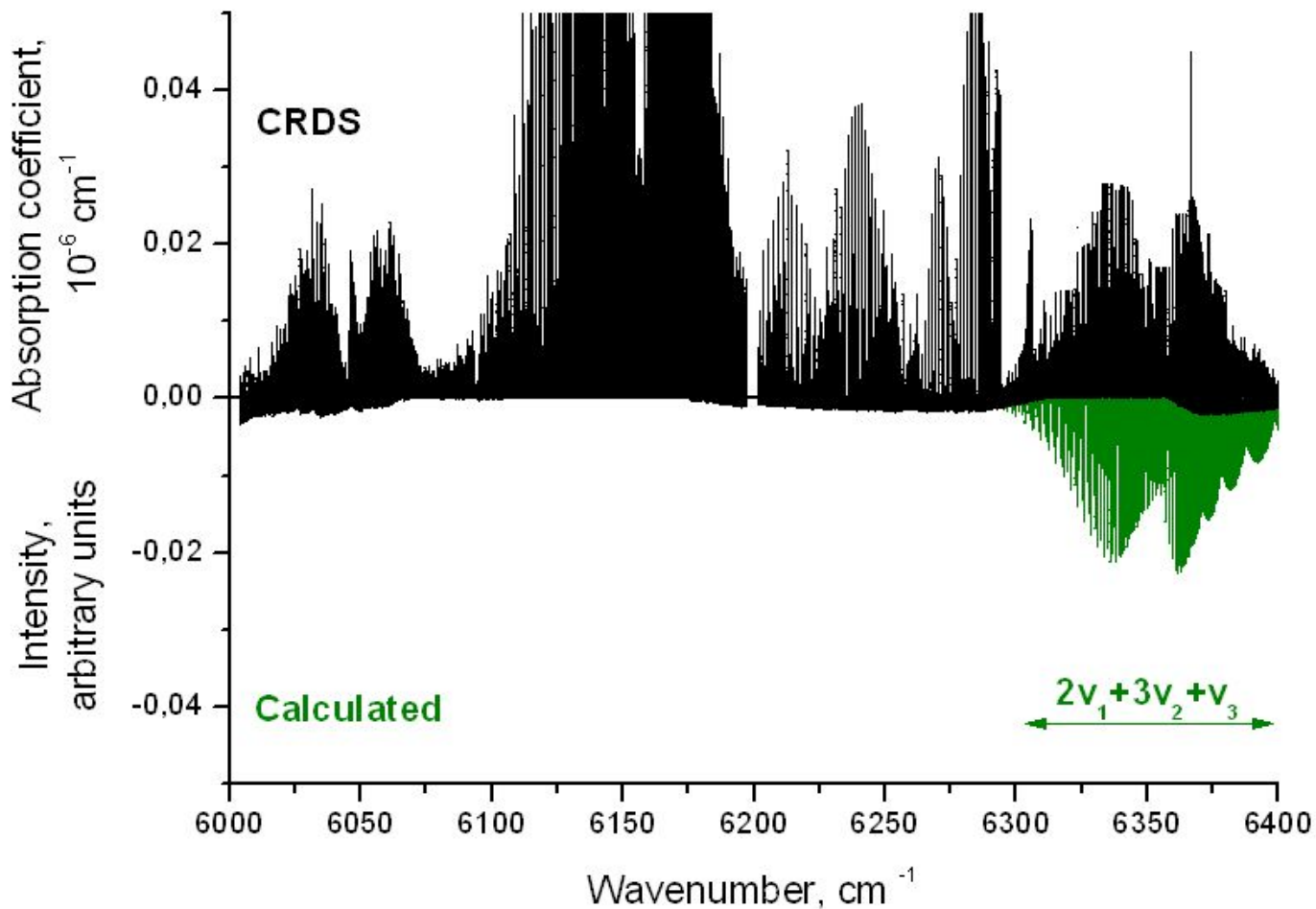


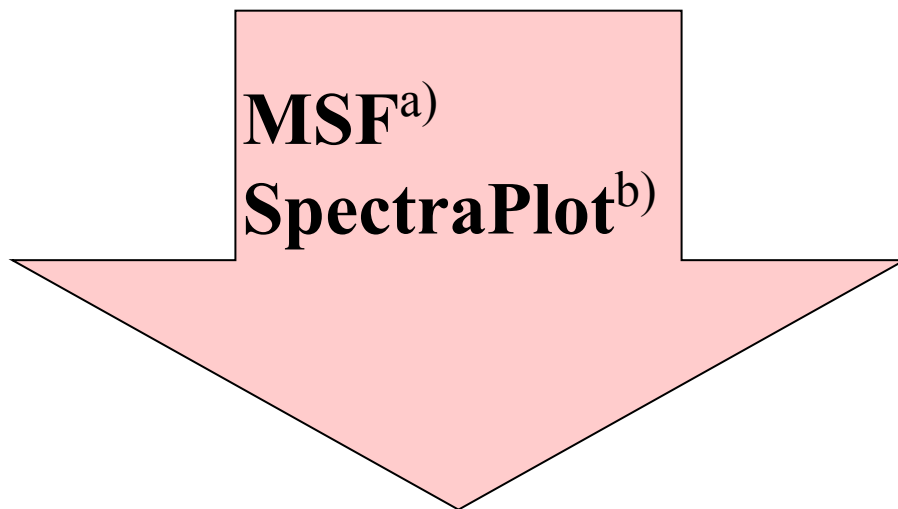
Рис. 1.5 Сравнение экспериментального и симулированного спектра в спектральном диапазоне $6100\text{-}6200 \text{ cm}^{-1}$

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 NO₂ 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.

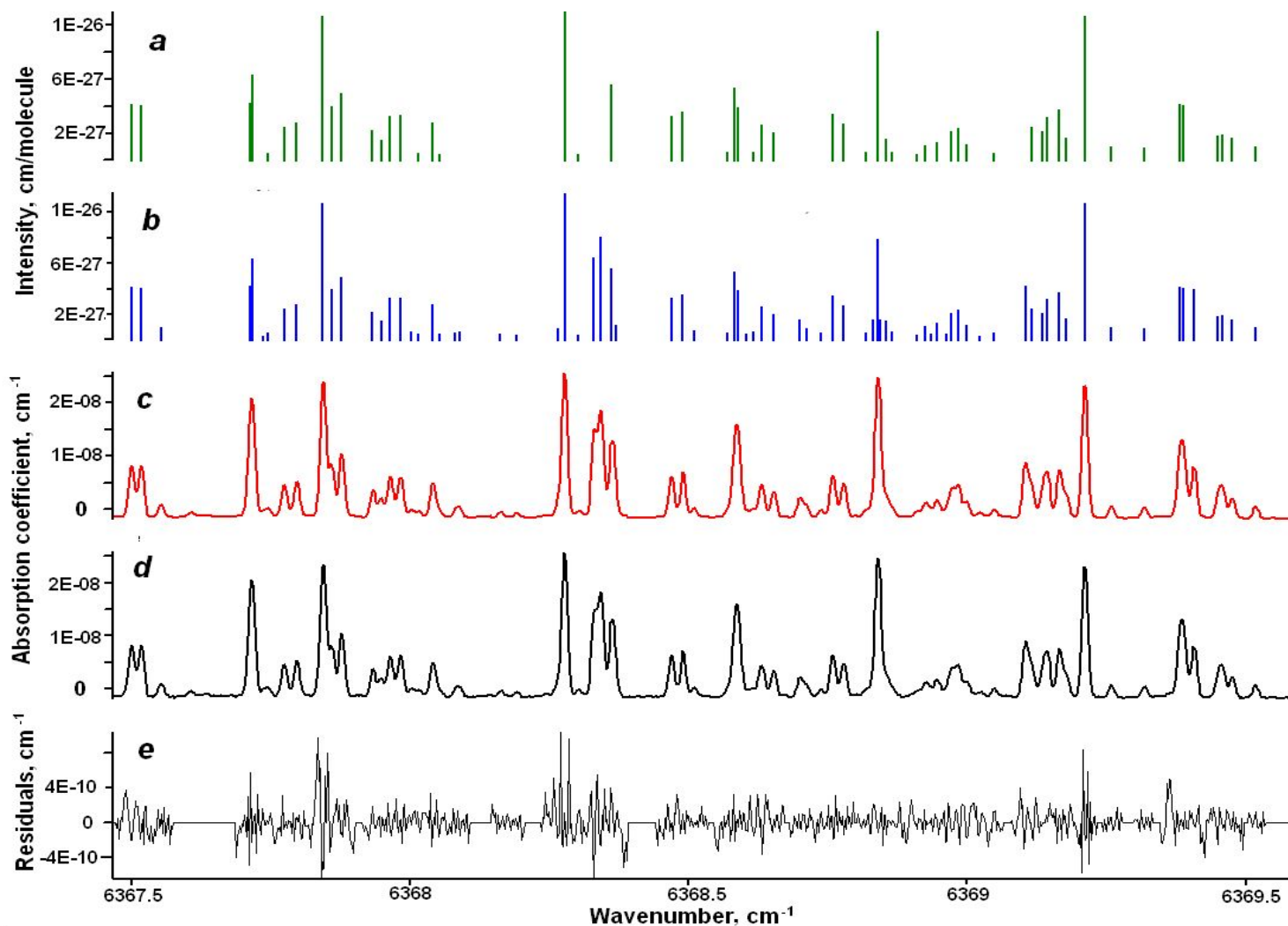


Рис. 2.1. Пример воспроизведения экспериментального спектра с помощью программы MSF. Панель *a* – идентифицированные линии, панель *b* – экспериментальный стик-спектр, панель *c* – CRDS экспериментальный спектр, панель *d* – соответствующий симулированный спектр, панель *e* – невязка.

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], 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 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

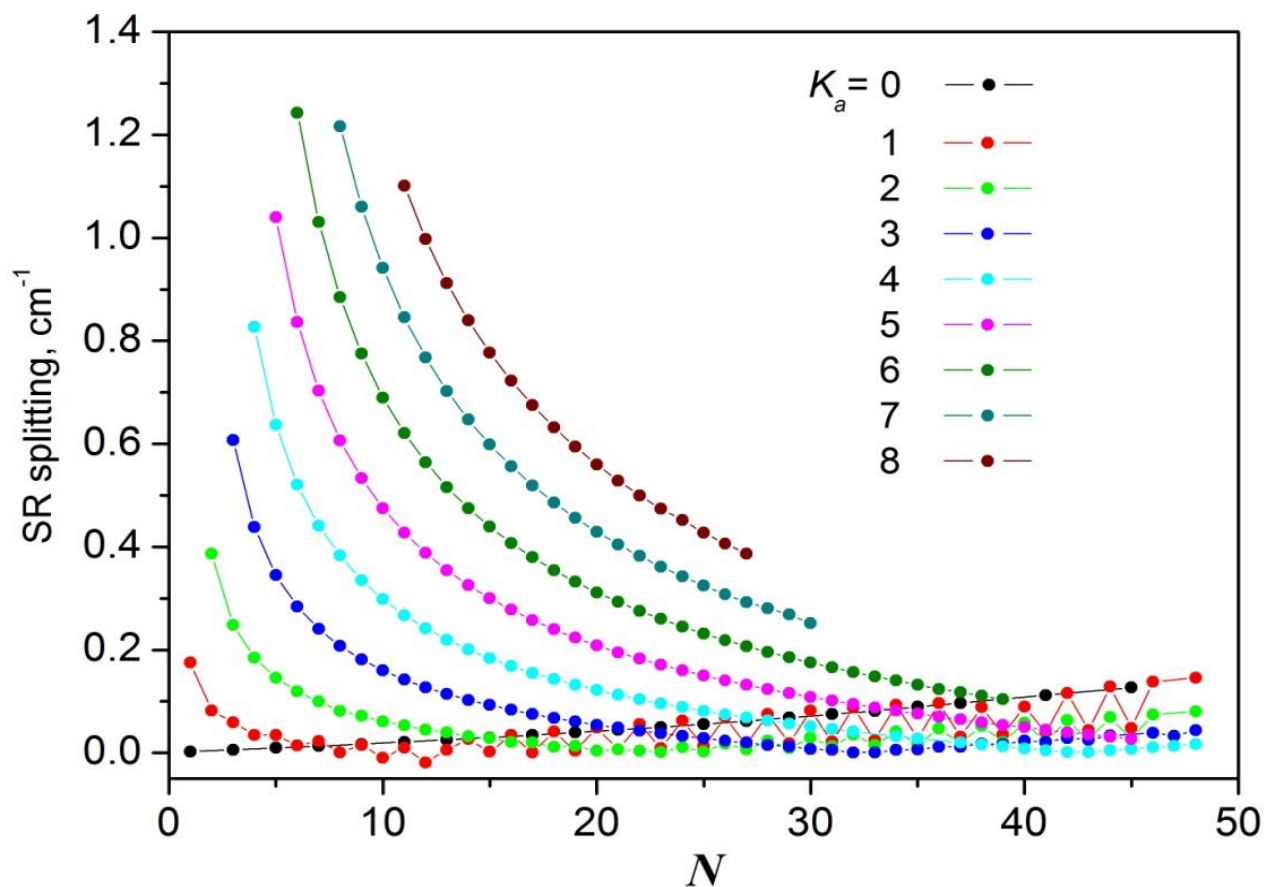


Рис. 2.2. Рассчитанные значения спин-вращательных расщеплений уровней состояния (2,3,1) в зависимости от вращательного квантового числа N

Некоторые особенности спектра

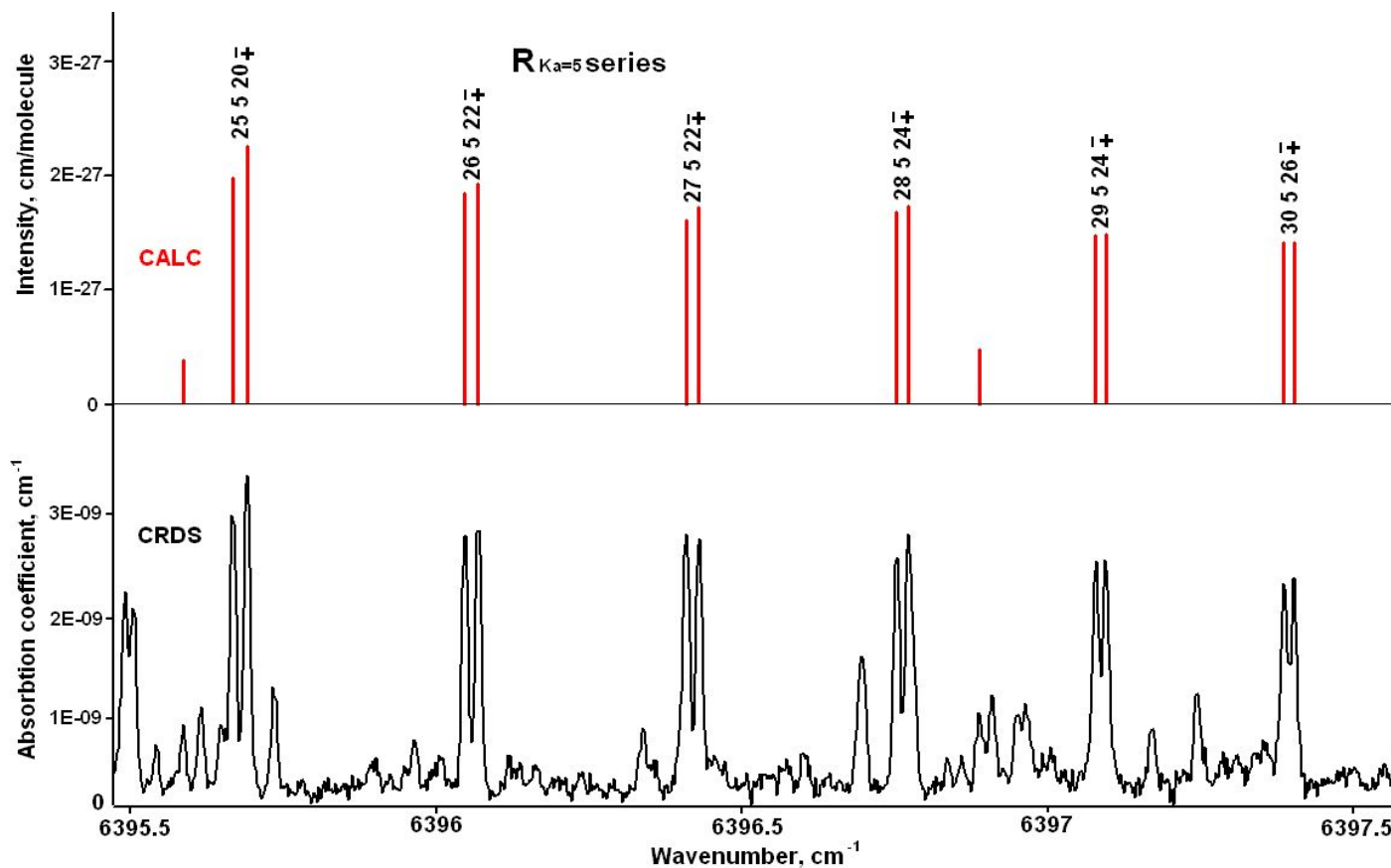


Рис. 2.3 Фрагмент R -ветви в области $6395,5 - 6397,5 \text{ cm}^{-1}$ (спин-вращательные дублеты $K_a=5$ серии КВ переходов полосы $2\nu_1+3\nu_2+\nu_3$)

(231) ↔ (250)

(231) ↔ (212)

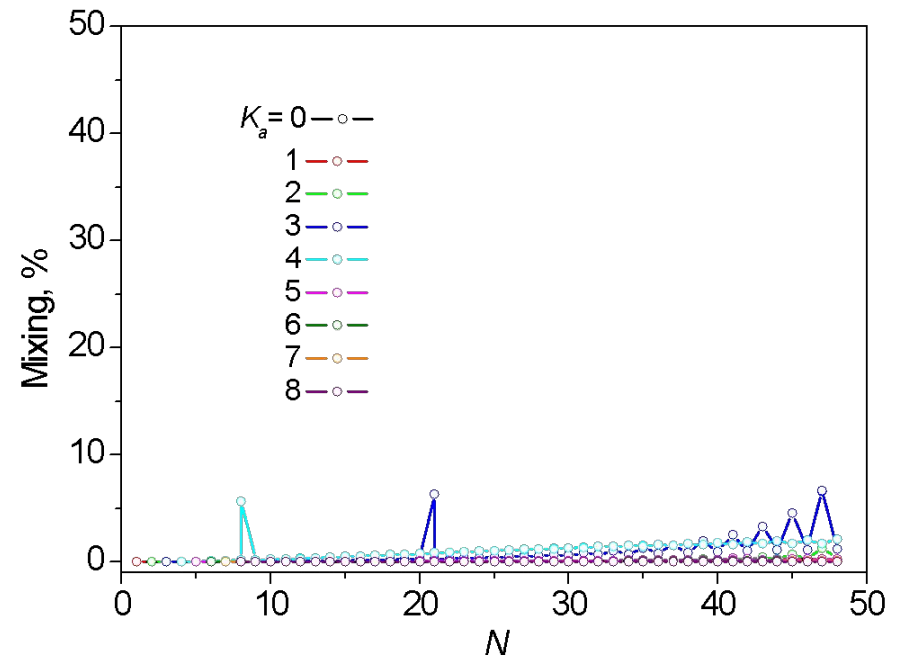
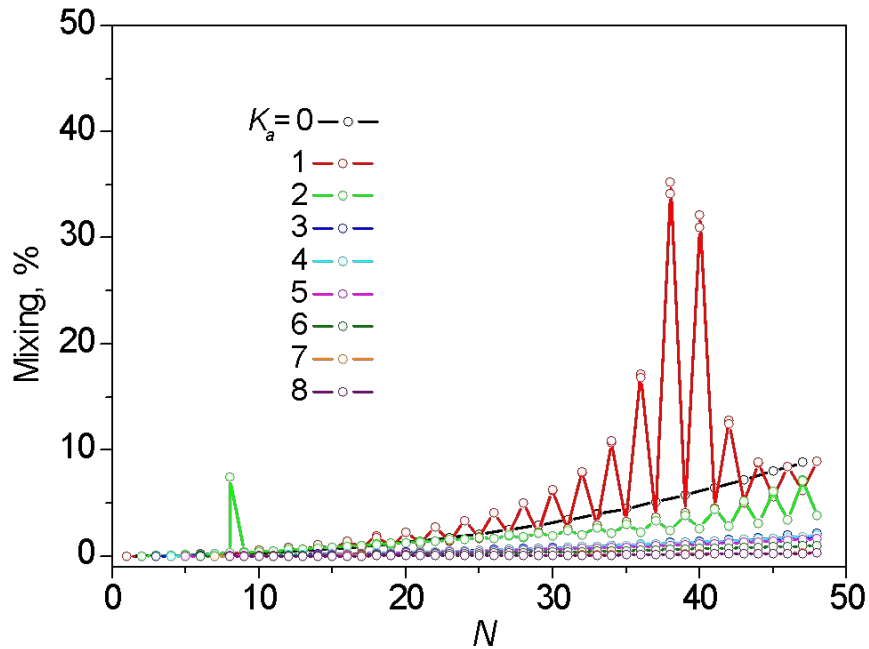


Рис.2.4 Коэффициенты смешивания волновых функций колебательно-вращательных уровней энергии NO_2

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

	(231)
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
СКО	6.8%

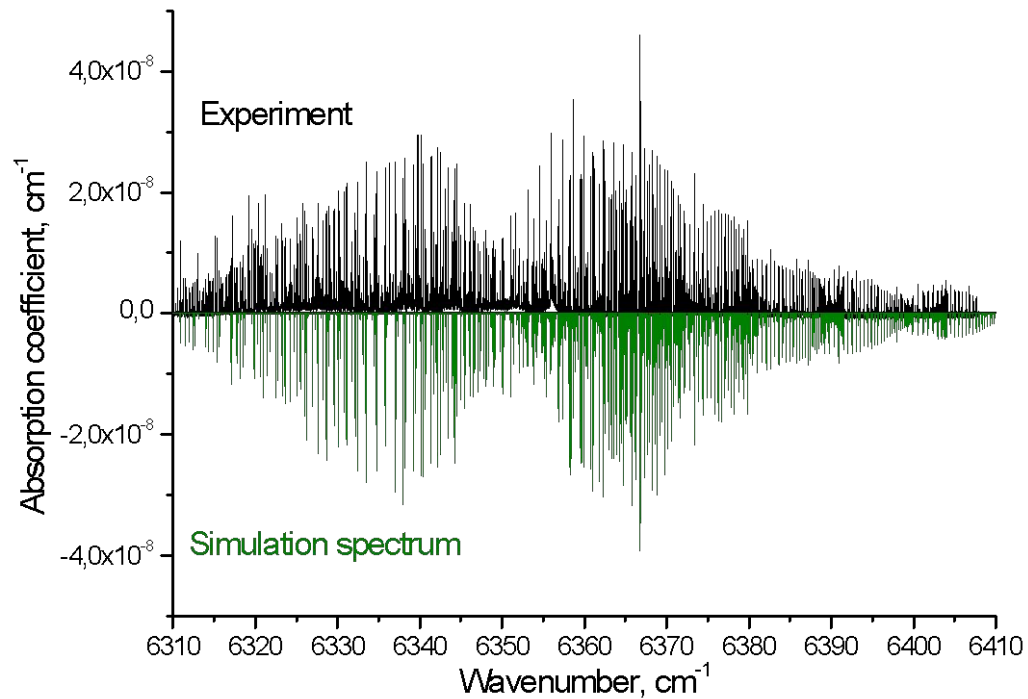
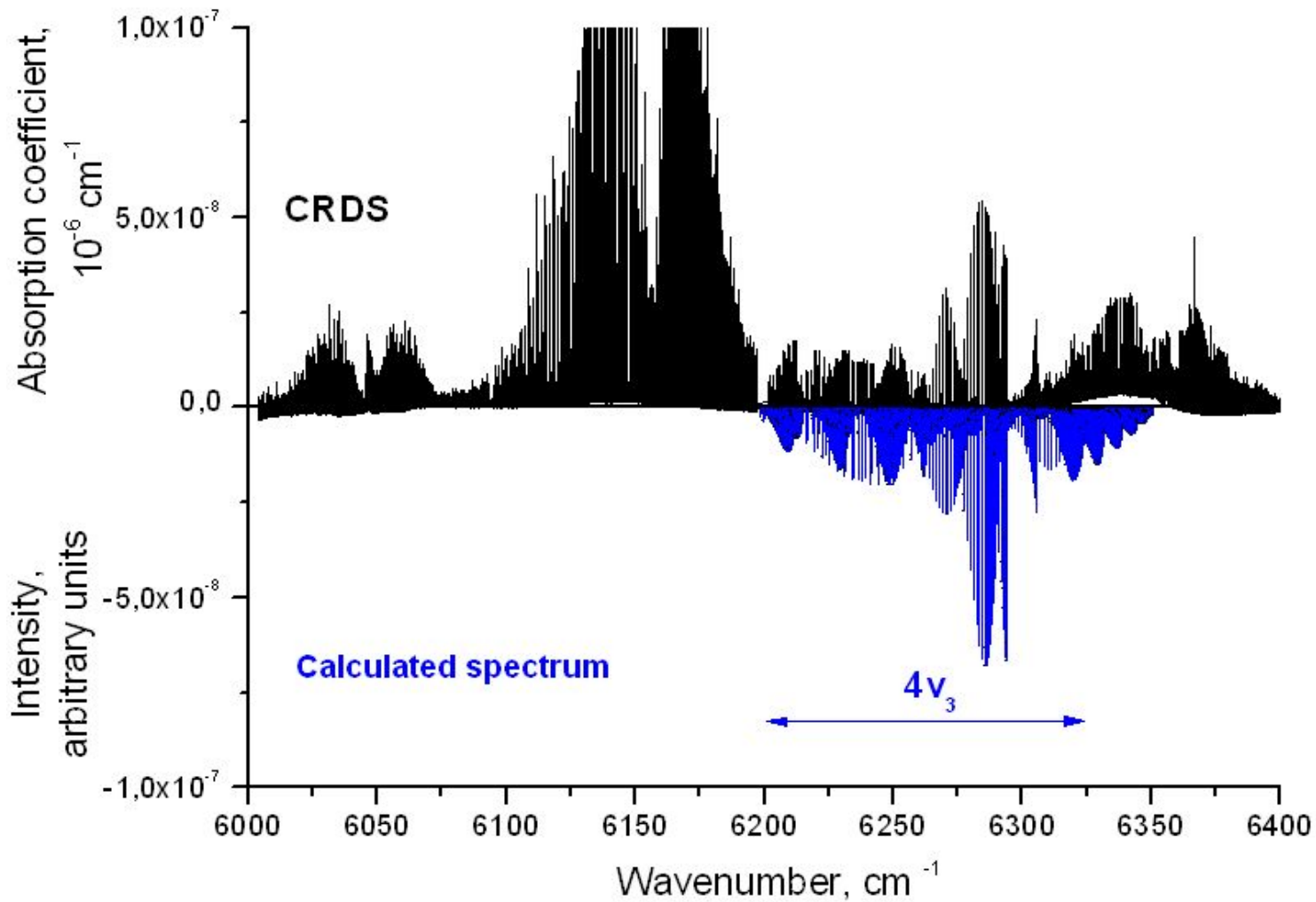


Рис. 2.5 Сравнение экспериментального и симулированного спектра полосы $2\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$

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

B-type band



Процесс идентификации

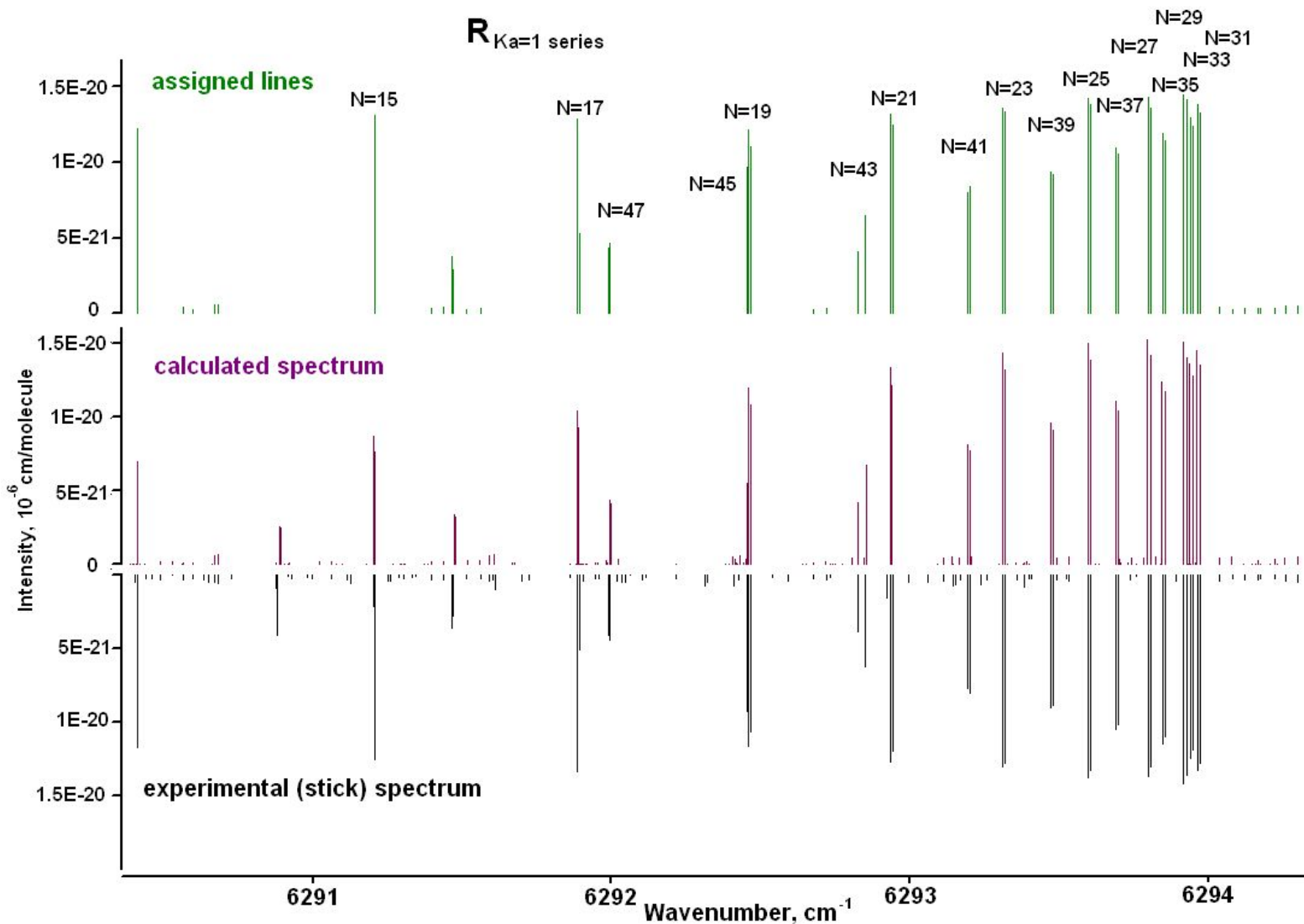


Рис. 3.1. Сравнение экспериментального и рассчитанного спектров полосы $4\nu_3$ в спектральном диапазоне $6291 - 6294 \text{ cm}^{-1}$

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], 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 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.

$(004) \longleftrightarrow (023)$

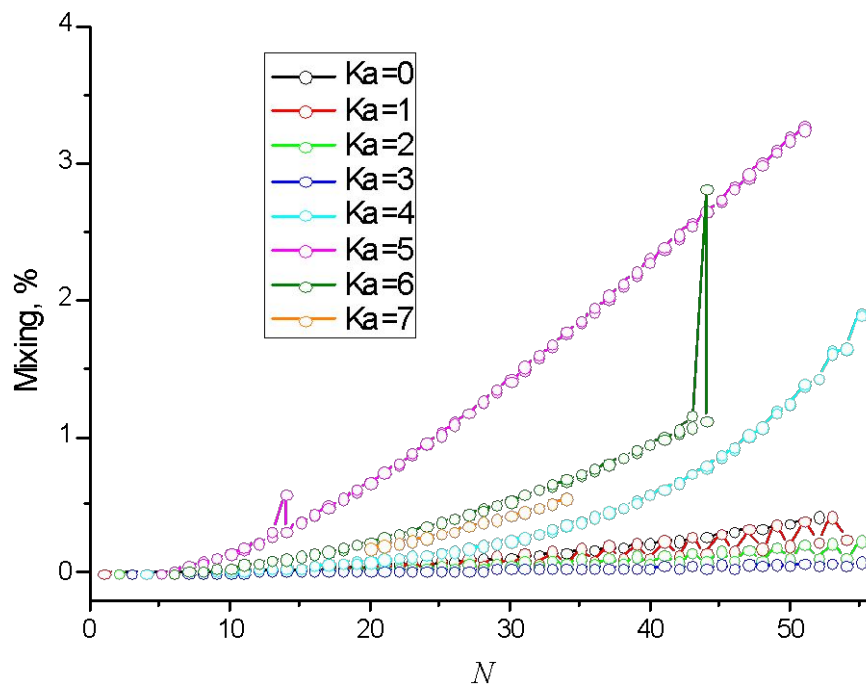


Рис.2.4 Коэффициенты смешивания волновых функций колебательно-вращательных уровней энергии NO_2

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_{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)
CKO	6%

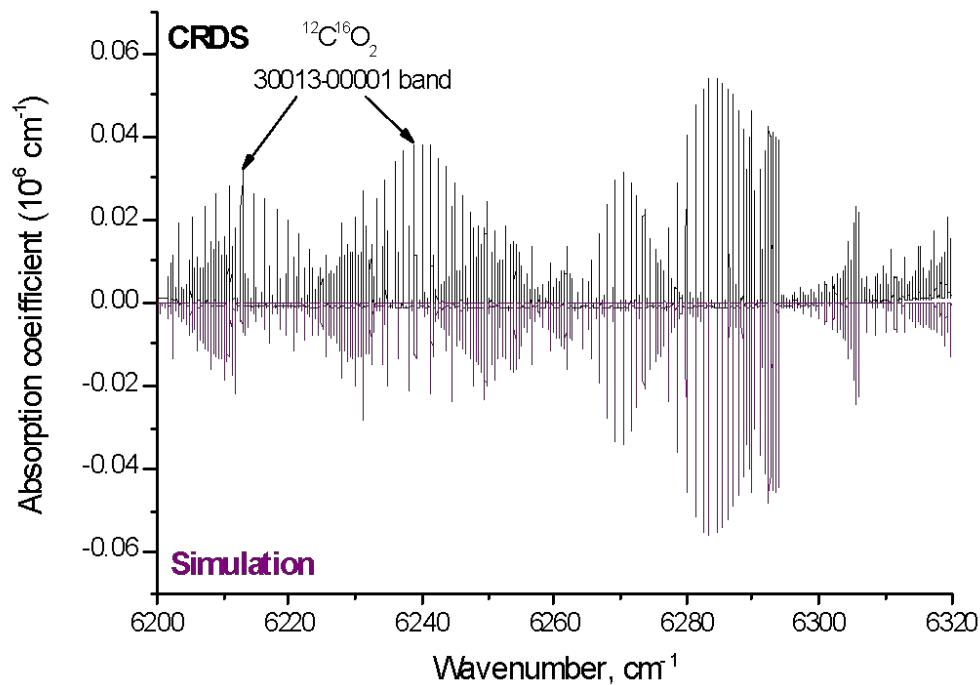


Рис. 2.5 Сравнение экспериментального и симулированного спектра полосы $4\nu_3$



Спасибо за внимание!

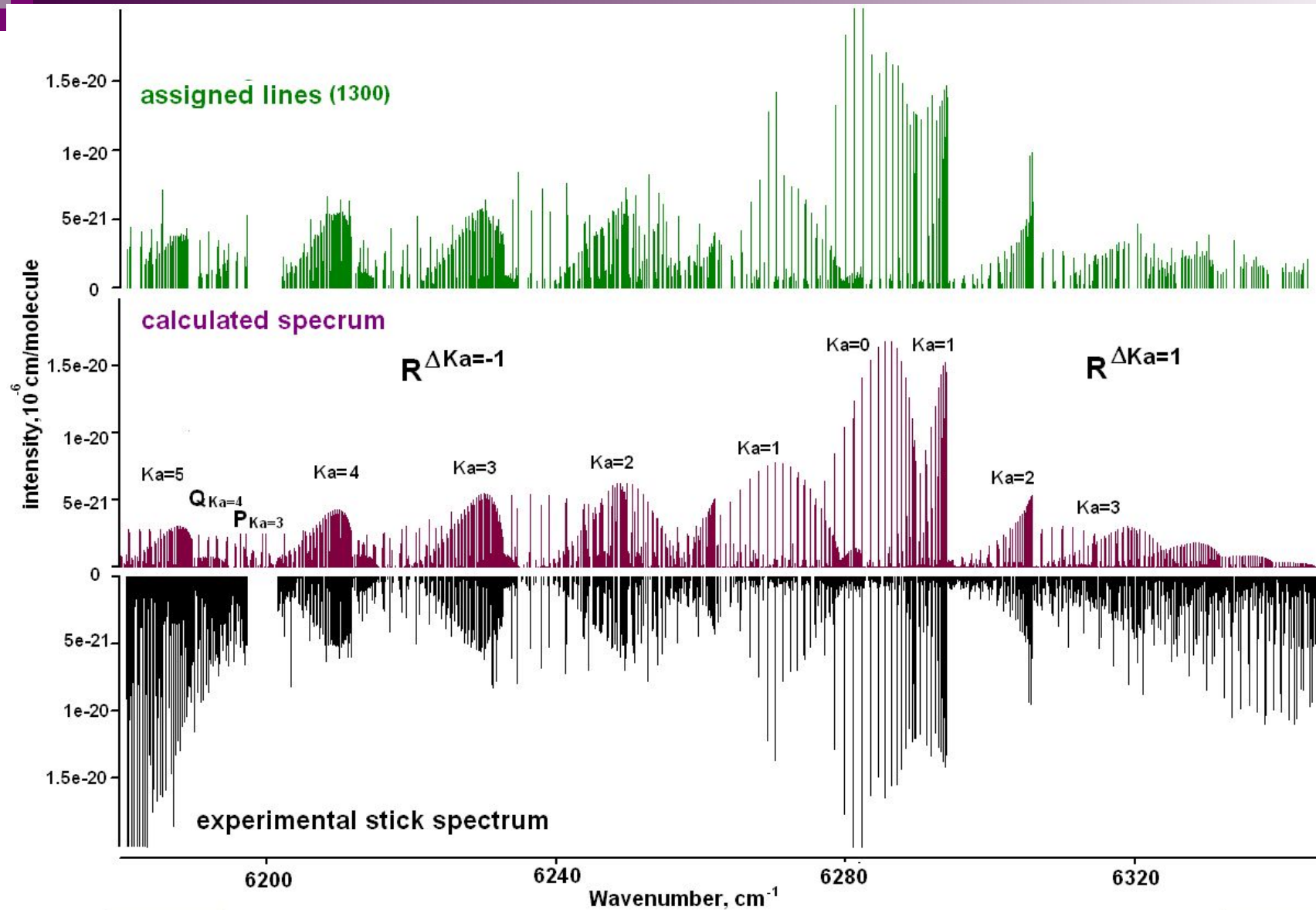
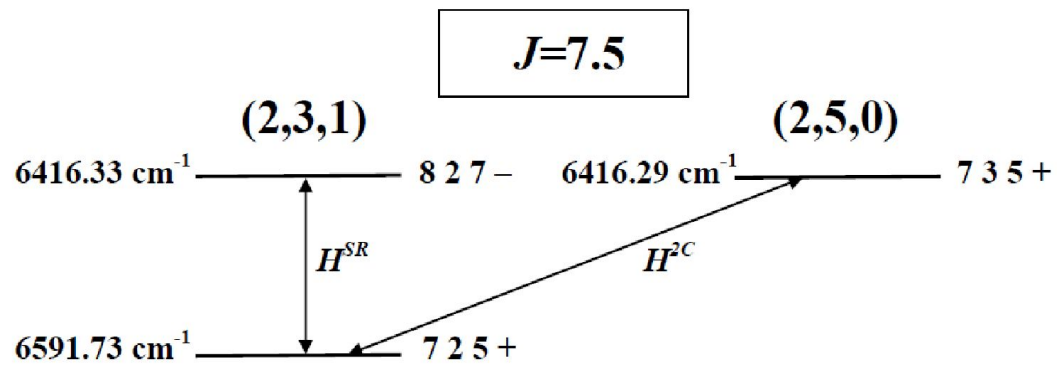


Рис. 3.2. Сравнение экспериментального и рассчитанного спектров полосы $4\nu_3$ в спектральном диапазоне $6200 - 6350 \text{ cm}^{-1}$





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