

Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физический Факультет
Кафедра оптики и спектроскопии (ОиС)

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП
профессор



О. Н. Чайковская

подпись

« 6 » 06 2019 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

Анализ спектра высокого разрешения молекулы углекислого газа
в спектральной области $5700-5850\text{ см}^{-1}$

по основной образовательной программе подготовки бакалавров
направление подготовки
03.03.02 - Физика

Евдокимова Анастасия Михайловна

Руководитель ВКР, к.ф.-м.н. наук,
доцент

Е.В. Карловец

подпись

« 6 » 06 2019 г.

Автор работы студент группы № 0553

А. М. Евдокимова

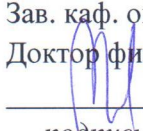
подпись

Томск-2019

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физический Факультет
Кафедра оптики и спектроскопии (ОиС)

УТВЕРДАЮ

Зав. каф. оптики и спектроскопии
Доктор физ.-мат. наук, профессор

 В. Н. Черепанов

подпись

« 15 » 02 2019 г.

ЗАДАНИЕ

По подготовке ВКР бакалавра

Студенту Евдокимовой Анастасии Михайловне группа № 0553
фамилия, имя, отчество

Тема ВКР работы: Анализ спектра высокого разрешения молекулы углекислого газа в спектральной области 5700-5850 см⁻¹

1. Срок сдачи студентом выполненной ВКР
 - а) На кафедре до 06.06.2019
 - б) В ГАК до 12.06.2019
2. Исходные данные в работе
Спектр поглощения углекислого газа, обогащенный ¹⁷O, в спектральной области 5700-5850 см⁻¹. Программы для подгонки, идентификации и визуализации спектров поглощения. Программа для подгонки спектроскопических констант.
3. Краткое содержание работы: Во введении обоснована актуальность темы дипломной работы, сформулированы цели и задачи исследования. Первая глава выпускной квалификационной работы является обзорной, в ней дано краткое описание молекулы углекислого газа и приведены основные понятия и термины, используемые в работе. Во второй главе дается описание принципа работы CRDS спектрометра, экспериментальных условий и метода обработки экспериментальных данных. В третьей главе приведены основные результаты анализа спектра поглощения углекислого газа, обогащенного ¹⁷O, в спектральной области 5700-5850 см⁻¹. В заключении кратко сформулированы основные

выводы дипломной работы, отмечена научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

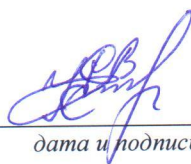
дать перечень основных разделов.

Указать предприятие, по заданию которого выполняется работа : ФФ ТГУ

4. Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):
Презентация к докладу
5. Дата выдачи задания «10» сентября 2018 г.

Руководитель ВКР

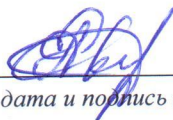
Канд. физ.-мат. наук, доцент



дата и подпись

Е.В. Карловец

Задание принял к исполнению



дата и подпись студента

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа бакалавра Евдокимовой Анастасии Михайловны «Анализ спектра высокого разрешения молекулы углекислого газа в спектральной области 5700-5850 см^{-1} » состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 26 библиографических ссылок. Общий объем дипломной работы составляет 38 страниц печатного текста. Работа содержит 19 рисунков и 4 таблицы.

УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ, ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ, ИЗОТОПИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ, БАНКИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ, CDSD, HITRAN

Цели и задачи выпускной квалификационной работы (ВКР): Улучшение теоретического описания спектра поглощения углекислого газа в области 1.7 мкм с помощью увеличенного набора экспериментальных данных, необходимых для определения параметров эффективного гамильтониана и эффективного дипольного момента (метод эффективных операторов). Полученные результаты позволят улучшить моделирование центров и интенсивностей линий редких изотопических модификаций молекулы CO_2 в спектроскопических банках данных CDSD и HITRAN.

Выполнен анализ спектра углекислого газа, обогащенного ^{17}O , в спектральной области 5700-5850 см^{-1} . Анализ включает в себя подгонку параметров спектральных линий, идентификацию спектра, определение спектроскопических констант. Получена новая экспериментальная информация для шести изотопических модификаций молекулы углекислого газа: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ (627), $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ (637), $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (728), $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ (727), $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (738) и $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$ (737). Проведено сравнение экспериментальных положений линий с данными из спектральных банков данных AMES и HITRAN. Новые экспериментальные данные использованы для улучшения параметров эффективного гамильтониана и эффективного дипольного момента в базе данных CDSD.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	
1.1. Общие сведения о молекуле CO ₂	7
1.2. Коэффициент поглощения и интенсивность спектральной линий.....	8
1.3. Уширение спектральных линий	9
1.4. Метод эффективных операторов.....	12
1.5. Обзор спектроскопических баз данных.....	15
2. ЭКСПЕРИМЕНТ	
2.1. Схема CW-CRDS спектрометра	18
2.2. Условия эксперимента	19
2.3. Программы для подгонки и идентификации спектров	20
3. АНАЛИЗ СПЕКТРА CO₂ В ОБЛАСТИ 5700-5850 CM⁻¹	
3.1. Колебательно-вращательная идентификация спектра	24
3.2. Определение спектроскопических констант.....	29
3.3. Сравнение со спектроскопическими базами данных	34
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	35
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	36

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Исследование спектров поглощения молекул углекислого газа в инфракрасной области (ИК) спектра с помощью современных высокочувствительных методов спектроскопии высокого разрешения дает ценную информацию о параметрах спектральных линий, таких как центры и интенсивности линий, знание которых требуется для многочисленных приложений молекулярной спектроскопии высокого разрешения, например, в таких областях как атмосферная физика, астрофизика, и, в частности, для исследования газового и изотопного состава атмосфер планет.

Углекислый газ (CO_2) играет важную роль в химических и физических процессах в атмосфере Земли, являясь основным парниковым газом, участвующим в процессе глобального потепления [1]. Точные и полные списки спектральных линий молекулы углекислого газа и ее изотопов требуются для миссий дистанционного зондирования (OCO-2 [2], GOSAT [3], AIRS [4]) для мониторинга и контроля содержания CO_2 в атмосфере Земли. Для успешного определения концентраций углекислого газа требуются проверенные списки линий с интенсивностями переходов, заданными с точностью до процента, положениями линий с точностью до 0.0001 см^{-1} или выше [5]. Знание радиационных свойств CO_2 при высоких температурах в инфракрасном диапазоне важно для широкого круга научных и промышленных приложений, включающих, в частности, оптическую диагностику процессов горения, анализ выхлопов самолетных и ракетных двигателей, контроль процессов осаждения в газовой фазе.

В связи с вышесказанным, целью данной выпускной квалификационной работы является получение новой информации для молекулы CO_2 и её изотопических модификаций в инфракрасной области спектра. Будут получены наборы параметров эффективного гамильтониана и эффективного дипольного момента, что позволит улучшить моделирование центров и интенсивностей линий редких изотопических модификаций молекулы CO_2 . Новая информация будет использована для генерации новой версии базы данных углекислого газа CDSD (Carbon Dioxide Spectroscopic Database) [6].

1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведения о молекуле CO₂

Углекислый газ или диоксид углерода — это бесцветный газ (в нормальных условиях), почти без запаха. Химическая формула углекислого газа — CO₂. Точечная группа симметрии — $D_{\infty h}$. Молекула является трехатомной и состоит из одного атома углерода и двух симметрично расположенных атомов кислорода. Равновесная конфигурация молекулы CO₂ представлена на рисунке 1. Длина связи C-O составляет 1.6Å. В линейной молекуле CO₂, каждая из связей C–O полярна. Однако молекула в целом неполярна, так как дипольные моменты связей компенсируют друг друга. Дипольный момент молекулы углекислого газа $\mu = 0$ [7].

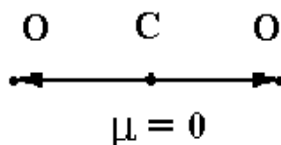


Рис.1 - Равновесная конфигурация молекулы CO₂

Молекула углекислого газа имеет три нормальных колебания с частотами $\omega_1=1345.3\text{см}^{-1}$, $\omega_2=667.3\text{см}^{-1}$ и $\omega_3=2349.3\text{см}^{-1}$: ω_1 - симметричное валентное колебание (Рис 2,а) представляет собой растяжение и сокращение длин связей C-O, но из-за отсутствия дипольного момента оно неактивно в инфракрасном спектре, а наблюдается в спектре комбинационного рассеяния. В данном случае молекула остается линейной, сохраняя симметрию $D_{\infty h}$. Деформационное колебание ω_2 (Рис 2,б), представляет комбинацию двух колебаний, происходящих во взаимно перпендикулярных плоскостях, при этом изменяются углы между связями, что в отличие от симметричного колебания приводит к появлению дипольного момента. Это колебание является активным в инфракрасном спектре. При антисимметричном валентном колебании ω_3 (Рис 2,в) две связи углерода и кислорода колеблются в противофазе. Оно вызывает изменение дипольного момента и проявляется в ИК спектре.

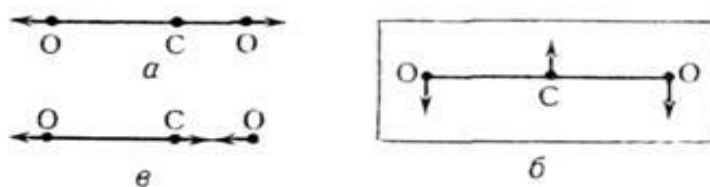


Рис.2 - Типы колебаний молекулы CO₂

Молекула углекислого газа имеет 12 изотопических модификаций, но наиболее распространенной в природе является $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, которая составляет 98.42% от общего природного содержания углекислого газа в атмосфере. В таблице 1 приведены относительные концентрации, молярные массы и статистические веса для 12 изотопических модификаций

молекулы углекислого газа из базы данных HITRAN [5].

Таблица 1 - Изотопические модификации молекулы CO₂

Молекула	Код	Концентрация	Молярная масса	Q(296K)
¹² C ¹⁶ O ₂	626	0.984204	43.98983	286.09
¹³ C ¹⁶ O ₂	636	0.011057	44.993185	576.64
¹⁶ O ¹² C ¹⁸ O	628	0.003947	45.994076	607.81
¹⁶ O ¹² C ¹⁷ O	627	7.339890×10 ⁻⁴	44.994045	3542.61
¹⁶ O ¹³ C ¹⁸ O	638	4.434460×10 ⁻⁵	46.997431	1225.46
¹⁶ O ¹³ C ¹⁷ O	637	8.246230×10 ⁻⁶	45.9974	7141.32
¹² C ¹⁸ O ₂	828	3.957340×10 ⁻⁶	47.998322	323.42
¹⁷ O ¹² C ¹⁸ O	728	1.471800×10 ⁻⁶	46.998291	3766.58
¹² C ¹⁷ O ₂	727	1.368470×10 ⁻⁷	45.998262	10971.57
¹³ C ¹⁸ O ₂	838	4.446000×10 ⁻⁸	49.001675	652.24
¹⁷ O ¹³ C ¹⁸ O	738	1.653540×10 ⁻⁸	48.001646	7595.04

В молекуле углекислого газа уровни (10⁰0) и (02⁰0) связаны резонансом Ферми, который имеет место для колебательных уровней одного типа симметрии. Уровни (10⁰0), (02⁰0) и (00⁰1) связаны резонансом типа Кориолиса. Данный резонанс имеет место для колебательных уровней разной симметрии.

1.2 Коэффициент поглощения и интенсивность спектральной линий

Закон Бугера-Ламберта-Бера определяет ослабление пучка монохроматического света при его распространении через поглощающую среду. Пучок монохроматического света интенсивностью $I_0(\nu)$, пройдя через слой поглощающего вещества толщиной L , выходит ослабленным до интенсивности $I(\nu)$, определяемой выражением:

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-k(\nu)L}, \quad (1)$$

где ν - волновое число (в см⁻¹); $k(\nu)$ - коэффициент поглощения (в см⁻¹).

Коэффициент поглощения для колебательно-вращательной линии, имеющей центр ν_0 , можно представить в виде:

$$k(\nu) = nS(T)F(\nu - \nu_0), \quad (2)$$

где $S(T)$ интенсивность колебательно-вращательной линии, зависящей от температуры T :

$$S(T) = \int k(\nu)d\nu, \quad (3)$$

n - плотность молекул, $F(\nu - \nu_0)$ - контур спектральной линии. В качестве контура обычно используют доплеровский контур (при давлениях $P < 1$), лоренцовский контур ($P \approx 1$ атм.) или фойгтовский контур, который является сверткой доплеровского и лоренцовского контуров.

При спектральном анализе необходимо знать не только длины волн соответствующих линий, но и их интенсивности (Интенсивность света — это количество световой энергии, протекающее в единицу времени через единичную площадку в определенном направлении).

По интенсивности линий определяют относительное количество элемента в пробе. Для того чтобы выбрать наиболее благоприятные условия анализа, важно выяснить, от каких факторов зависит интенсивность спектральных линий.

Интенсивность колебательно-вращательной линии $S(T)$ в единицах $(\text{см}^{-1}/(\text{молекула} \cdot \text{см}^{-2}))$, обусловленной переходом из состояния a в состояние b , описывается формулой:

$$S_{b \leftarrow a}(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} C_{\nu_{b \leftarrow a}} \frac{\exp(-hcE_a / kT)}{Q(T)} [1 - \exp(-h\nu_{b \leftarrow a} / kT)] W_{b \leftarrow a}, \quad (4)$$

где $\nu_{b \leftarrow a}$ — волновое число перехода в см^{-1} ; h — постоянная Планка ($\text{эрг} \cdot \text{с}$); k — постоянная Больцмана ($\text{эрг} \cdot \text{град}^{-1}$); c — скорость света ($\text{см}/\text{с}$); T — абсолютная температура (K); E_a — энергия нижнего состояния (см^{-1}); C — содержание данного изотопа в образце; g_a — статистический вес нижнего уровня; $Q(T)$ — статистическая сумма; $W_{b \leftarrow a}$ — квадрат момента перехода из состояния a в состояние b (D^2).

1.3 Уширение спектральных линий

Ширина спектральных линий — интервал частот ν , характеризующий спектральные линии в спектрах оптических атомов, молекул и других квантовых систем. Каждому излучательному квантовому переходу между дискретными уровнями энергии E_k и E_i соответствует некоторый интервал $\delta\nu$ частот, близких к частоте перехода.

$$\nu = \frac{E_k - E_i}{h} = \frac{E_k - E_i}{2\pi h} \quad (5)$$

Значение $\delta\nu$ определяет ширину спектральных линий, степень немонахроматичности данной спектральной линии. Контур спектральной линии $I(\nu)$ (зависимость интенсивности испускания (поглощения) от частоты) обычно имеет максимум при частоте перехода ν или вблизи неё; за ширину спектральных линий принимают разность частот, которым соответствует уменьшение

интенсивности вдвое (её называют иногда полушириной спектральной линии). Если не учитывать эффект Доплера, ширина спектральных линий $\delta\nu$ определяется суммой ширин уровней энергии E_k и E_i

$$\Delta\nu_{ki} = \frac{\Delta E_k - \Delta E_i}{h} = \frac{\frac{1}{\tau_k} + \frac{1}{\tau_i}}{2\pi} \quad (6)$$

Частоте ν_{ki} соответствует максимальная интенсивность $I(\nu)$ испускания; $\delta\nu_{ki}$ —ширина спектральной линии, равна интервалу между частотами, которые соответствуют интенсивности, вдвое меньшей максимальной. Рассмотренный выше механизм носит название естественное уширение спектральных линий.

Естественная форма линии возникает в идеальных условиях, если атом покоится в лабораторной системе отсчета и не подвергается в процессе излучения внешним воздействиям. Реальные источники излучения представляют собой совокупность большого числа атомов (молекул), взаимодействующих с окружающей средой и друг другом. Это приводит к дополнительному уширению спектральных линий. Существует две группы факторов, влияющих на ширину спектральных линий. Первая – вызывает в излучении каждого атома одинаковое уширение линии. Это – однородное уширение. Вторая группа причин вызывает у разных атомов разную величину уширения линий. Спектральные линии таких источников можно представить как наложение спектральных линий, излучаемых отдельными атомами. Такое уширение называют неоднородным уширением.

Согласно классическим представлениям процесс столкновения приводит к нарушению (обрыву) процесса излучения классического осциллятора. В результате этого наблюдаемое время жизни (в отличие от радиационного) уменьшается. Это приводит к уширению контура излучаемой линии. Уширение спектральных линий, причиной которых является столкновение атомов, называется ударным.

Лоренцовский контур определяется формулой:

$$I = I_0 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2} \quad (7)$$

Этот контур учитывает влияние столкновений и определяет экспериментальный контур для давлений $P > 300-400$ Торр. Этот вид уширения особенно проявляется для газов, находящихся при высоких температурах и больших давлениях. Доплеровское уширение – наиболее существенная причина, которая определяет ширину спектральных линий. Частота излучения, регистрируемого приемником, при нерелятивистском движении источника определяется выражением:

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad (8)$$

Доплеровский контур возникает из-за эффекта Доплера, отражающего распределение молекул по скоростям. Он играет определяющую роль в уширении молекул давлением $P < 1$ торр и имеет вид:

$$F_D(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\lambda_D} \right)^2 \right] \quad (9)$$

Для полуширины доплеровского контура на полувывсоте можно записать:

$$\Delta \nu_D = \left(2 \ln 2 \frac{kT}{mc^2} \right)^{1/2} \nu_0, \quad (10)$$

где ν_0 - частота центра линии; m – масса молекулы; c – скорость света, или

$$\Delta \nu_D = 3,58 \cdot 10^{-7} \nu_0 (T / m)^{1/2} \quad (11)$$

Доплеровский и лоренцевский контуры линий приведены на рис 3.

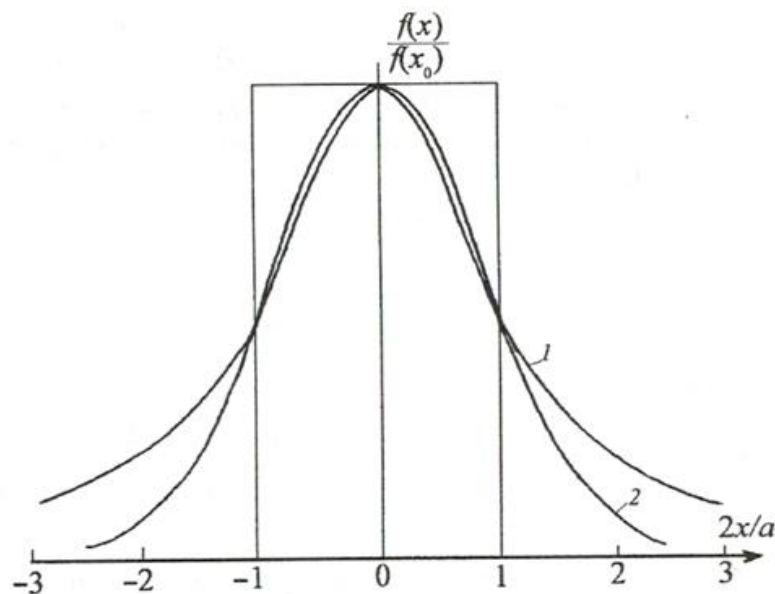


Рис.3 - Доплеровский(2) и лоренцевский(1) контуры спектральных линий

Если доплеровский контур приближается к нулю при движении от центра линии очень быстро, то лоренцевский контур характеризуется большими значениями даже при удалении от центра на несколько полуширин.

Фойгтовский контур представляет собой свертку доплеровского и лоренцевского контуров и достаточно хорошо описывает экспериментальный контур в промежуточной области давлений:

$$F_F(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi} \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt}, \quad (12)$$

$$\text{где } x = \sqrt{\ln 2} \frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}; y = \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_L}{\gamma_D}$$

1.4 Метод эффективных операторов

Глобальное моделирование спектров высокого разрешения молекул является основой для создания банков спектроскопической информации. Фактически моделируются энергетический центр молекулы и моменты перехода между энергетическими состояниями в процессах поглощения и излучения. Для глобального моделирования в настоящее время используются: 1) вариационные методы и 2) метод эффективных операторов.[8]

Вариационные методы базируются на поверхностях потенциальной энергии, определяющих энергетический спектр молекулы, и на поверхностях дипольного момента, определяющих моменты перехода и процессах поглощения и излучения. Эти поверхности моделируются аналитическими функциями на основе экспериментальных спектроскопических данных или на основе *ab initio* расчетов с привлечением экспериментальных данных. Решение стационарного уравнения Шредингера в рамках вариационных методов заключается в диагнолизации матрицы оператора Гамильтона, записанной в каком-то базисе бесконечномерного функционального пространства.

Метод эффективных операторов базируется на территории возмущений, которая, как правило формируется таким образом, чтобы привести матрицу эффективного гамильтониана к блочно диагональному виду в базисе нулевого приближения и тем самым во много раз уменьшить объем вычислений. Метод эффективных операторов – является одним из основных инструментов квантовой механики, играет важную роль в теории строения спектров молекул. Суть описываемого подхода состоит в переходе от знакомых нам квантово-механических операторов к эффективным операторам. Речь идет о создании маленькой квантовой механики в ранее выделенном подпространстве, эквивалентной обычной квантовой механике.

Колебательно-вращательные состояния молекул описываются гамильтонианом Вильсона-Говарда-Уотсона. В методе эффективных операторов данный гамильтониан преобразуется к эффективному гамильтониану.

$$H^{eff} = \exp(iS)H_{vR} \exp(-iS) \quad (13)$$

Сравнительный анализ вариационных методов и метода эффективных операторов представлены ниже. Отметим два важных преимущества метода эффективных операторов в случае моделирования спектров высокого разрешения линейных молекул. 1. метод эффективных операторов позволяет промоделировать спектры с точностью, приближающейся к точности современного эксперимента, 2. в вычислительном плане он не требует вычислительных ресурсов суперкомпьютерного класса. Эти два преимущества и сделали наш выбор в пользу метода эффективных операторов.

Оператор эффективного гамильтониана CO₂

Матрица эффективного гамильтониана молекулы углекислого газа в базисе собственных функций гармонических осцилляторов $|V_1 V_2 l_2 V_3\rangle$ и жесткого симметричного волчка $|JK = l_2\rangle$ является блочно-диагональной вследствие полиадной структуры колебательных состояний, которая возникает из-за наличия приближенных соотношений между гармоническими частотами:

$$\omega_1 \approx 2\omega_2, \quad \omega_3 \approx 3\omega_2 \quad (14)$$

К одной полиаде принадлежат колебательные состояния, которые резонансно взаимодействуют друг с другом, и колебательные квантовые числа которых удовлетворяют следующему соотношению:

$$P = 2V_1 + V_2 + 3V_3, \quad (15)$$

где P - номер полиады, $V_1, V_2, 3V_3$ - колебательные квантовые числа, l_2 - квантовое число проекции колебательного момента на ось молекулы, J - квантовое число полного углового момента.

На рисунке 4 представлена структура матрицы эффективного гамильтониана и указаны серии полос. Каждая серия определяется разностью:

$$\Delta P = P' - P'', \quad (16)$$

где P' и P'' - номера полиады верхнего и нижнего состояний.

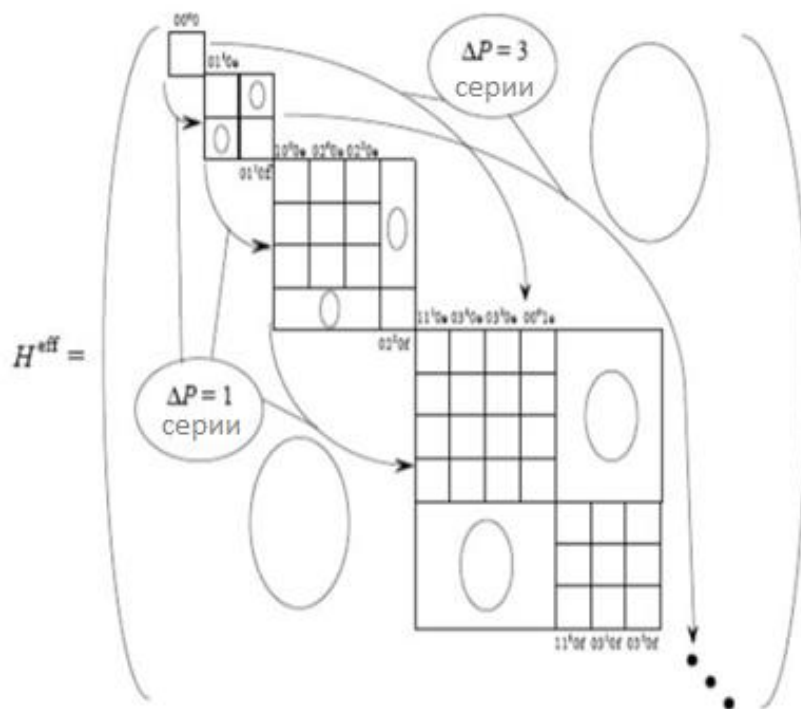


Рис.4 - Матрица эффективного гамильтониана и серии разрешенных переходов

Подблоки e и f соответствуют четности $\varepsilon = \pm 1$, которые определяются знаком комбинаций Ванга.

Оператор эффективного дипольного момента.

Интенсивность перехода из колебательно-вращательного состояния a в состояние b пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента:

$$W_{b \leftarrow a} = \left| \langle \psi_a | \mu_z | \psi_b \rangle \right|^2, \quad (17)$$

где ψ_a и ψ_b - волновые функции соответствующих состояний, $\mu_z = \sum_{a=x,y,z} \lambda_z^a \mu_a$ - оператор дипольного момента (где μ_a - проекции дипольного момента на оси молекулярно-фиксированной системы координат, а λ_z^a - направляющие косинусы.)

Оператор эффективного дипольного момента $\bar{\mu}$ получается из оператора дипольного момента μ_z теми же самыми контактными преобразованиями, которым подвергается колебательно-вращательный гамильтониан молекулы при выводе эффективных гамильтонианов:

$$\tilde{\mu} = \dots e^{iS_2} e^{iS_1} \mu e^{-iS_1} e^{-iS_2} \dots, \quad (18)$$

где S_n - генераторы, которые являются функциями проекций полного углового момента и колебательных операторов. Зная аналитический вид генераторов S_n , можно определить вид оператора эффективного дипольного момента $\bar{\mu}$, а затем, в зависимости от типа колебательного перехода (фундаментального, обертона и составного) свести к вычислению матричных элементов в базисе соответствующих функций гармонического осциллятора.

Глобальный подход к расчету интенсивностей спектральных линий линейных молекул в рамках метода эффективных операторов был разработан Переваловым. В этом подходе параметры эффективного дипольного момента разбиваются на отдельные линии определенной серии переходов. Унитарные преобразования проводятся в рамках операторных формулировок теории возмущений, одной из которых является метод контактных преобразований. В результате этих преобразований эффективных дипольных моментов представляются в виде степенных рядов по элементарным колебательным и вращательным операторам. Поскольку моделирование спектров высокого разрешения является полуэмпирической задачей, то можно не проводить в явном виде вычисления, связанные с применением теории возмущений, а, исходя из симметрии молекулы, выписать допустимые комбинации степеней элементарных операторов и ввести эмпирические параметры при этих комбинациях. Такой полуэмпирический подход и используется в наших работах.

1.5 Обзор спектроскопических баз данных

HITRAN (Англ. High-resolution transmission molecular absorption database): HITRAN поддерживается и развивается в Гарвард-Смитсоновском центре астрофизики, Кембридж, США. Сайт базы данных <https://hitran.org>. Обновление базы HITRAN происходит один раз в четыре года. В 2020 году планируется выход новой версии HITRAN2020. База данных HITRAN является широко признанным международным стандартом для предоставления необходимых фундаментальных спектроскопических параметров для моделирования атмосфер планет. В базу данных включены как теоретические, так и экспериментальные данные. Текущая версия HITRAN2016 [5] содержит информацию для 49 молекул вместе с их наиболее важными изотопическими модификациями. На рисунке 5 представлен интерфейс онлайн инструментария с сайта базы данных HITRAN.

HITRANonline

Home Data Access Documentation Conference

Line-by-Line Selection

2. Select Isotopologues for

Select isotopologues for the calculation. Then click on the "Calculate" button.

Warnings:

¹⁸O¹³C¹⁷O has "A" instead of "B" in the .par file

¹³C¹⁷O₂ has "B" instead of "A" in the .par file

CO₂

3. Select wavenumber / wavenumber range

Line-by-line
Absorption Cross Sections
Collision Induced Absorption
Aerosol Properties
HITEMP
HAPI
Supplemental Abundance

ID	Formula	AFG Code	Abundance	Line count	$\nu_{\min}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$
☒ 1	¹² C ¹⁶ O ₂	626	0.984204	173024	158.302	14075.298
☒ 2	¹³ C ¹⁶ O ₂	636	0.011057	70577	332.650	13734.963
☒ 3	¹⁶ O ¹² C ¹⁸ O	628	0.003947	127850	1.473	12677.181
☒ 4	¹⁶ O ¹² C ¹⁷ O	627	7.339890×10^{-4}	77941	0.757	12726.562
☒ 5	¹⁶ O ¹³ C ¹⁸ O	638	4.434460×10^{-5}	43782	2.945	9212.609
☒ 6	¹⁶ O ¹³ C ¹⁷ O	637	8.246230×10^{-6}	25175	9.086	8061.741
☒ 7	¹² C ¹⁸ O ₂	828	3.957340×10^{-6}	10522	482.813	8162.743
☒ 8	¹⁷ O ¹² C ¹⁸ O	827	1.471800×10^{-6}	15878	491.181	8193.172
☒ 9	¹² C ¹⁷ O ₂	727	1.368470×10^{-7}	6518	535.384	6932.693
☒ 10	¹³ C ¹⁸ O ₂	838	4.446000×10^{-8}	2916	539.626	6686.983
☒ 11	¹⁸ O ¹³ C ¹⁷ O	837	1.653540×10^{-8}	4190	549.473	4914.496
☒ 12	¹³ C ¹⁷ O ₂	737	1.537500×10^{-9}	1501	575.853	3614.084

Рис .5 - Интерфейс базы данных HITRAN (<https://hitran.org>)

CDSD (Англ. Carbon Dioxide Spectroscopic Database): Банк параметров спектральных линий молекулы углекислого газа CDSD был создан в Институте оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН, г. Томск. Этот банк базируется на теоретических моделях эффективных гамильтонианов и операторов эффективного дипольного момента, которые глобально описывают положения и интенсивности колебательно-вращательных линий молекулы CO₂ в основном электронном состоянии. На основе метода эффективных операторов были созданы три версии банка данных CDSD: версия для атмосферных CDSD-296 [9] и высокотемпературных CDSD-1000 и CDSD-4000 [10,11] приложений. В 2019 году вышла новая версия банка данных CDSD [9]. На рисунке 6 представлен спектр основной изотопической модификации молекулы CO₂ из обновленной базы данных CDSD.

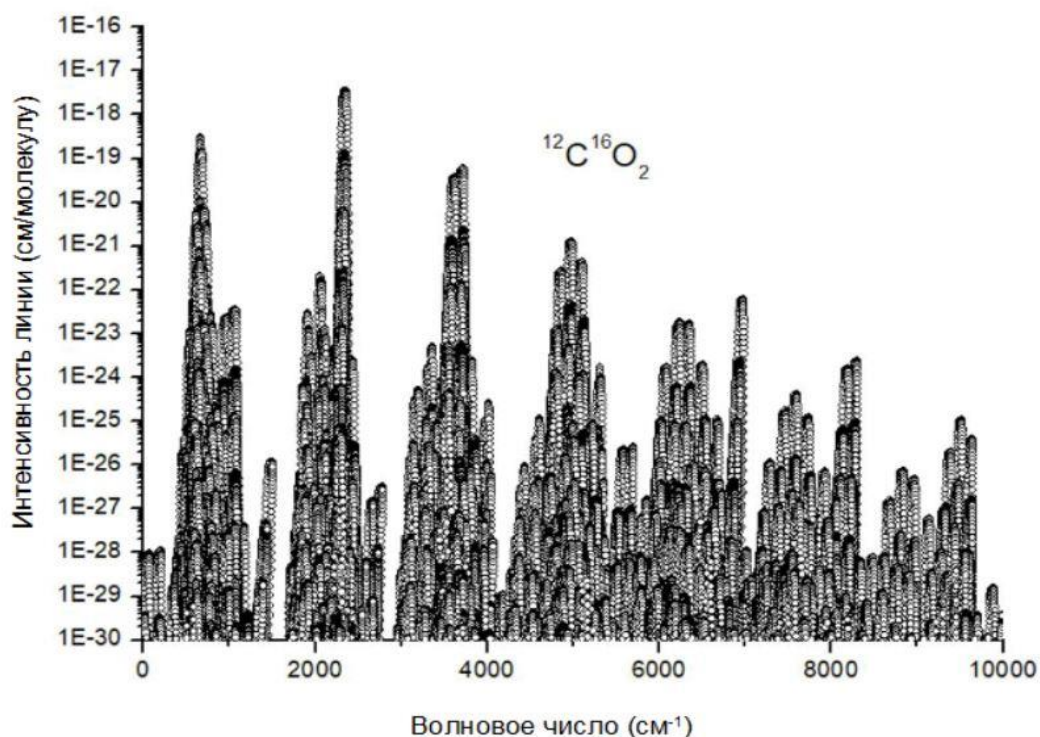


Рис.6 - Спектр молекулы CO₂ из обновленной базы данных CDSD[9]

UCL и AMES: Данные базы данных базируются на вариационных методах расчета. База UCL была развита в Англии в группе Д. Теннисона [12-14], база данных AMES [15] — в Китае <http://huang.seti.org/CO2/co2.html>. В 2017 году произошло последнее обновление данных по молекуле углекислого газа и ее изотопическим модификациям в базах данных UCL и AMES. Расчетные параметры спектральных линий представлены для 12 изотопических модификаций молекулы углекислого газа.

2 ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1 Схема CW-CRDS спектрометра

Метод ЗИР-спектроскопии (Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)) – новая лазерная абсорбционная техника, имеющая высокий потенциал для количественного детектирования молекулярного поглощения, сравнима по чувствительности с внутриврезонаторной и оптико-акустической техникой. Принцип работы ЗИР-спектроскопии основан не на измерении ослабления интенсивности излучения при его прохождении через кювету с поглощающим веществом, а на измерении времени затухания излучения из-за поглощения вещества в оптическом резонаторе. Типичная установка ЗИР-спектрометра состоит из импульсного лазерного источника, оптического резонатора с согласующей оптикой и фотодетектора (Рис.7).

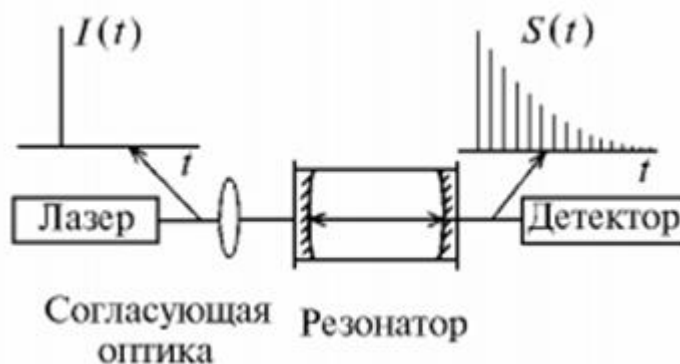


Рис.7— Общая схема CRDS спектрометра

Оптический резонатор формируется двумя зеркалами с высокими коэффициентами отражения. Зеркала служат также окнами газовой кюветы. При доступных коммерческих зеркалах с $R > 0.9999$ измерения времени затухания демонстрируют чувствительность (10^{-10} - 10^{-11} см⁻¹). Принцип работы CRDS спектрометра (Рис.8) основан на измерении времени затухания излучения вследствие поглощения излучения веществом, находящимся в оптическом резонаторе. Импульс света запускается в оптический резонатор, из которого выходит малая часть излучения при каждом проходе импульса через резонатор. Скорость уменьшения интенсивности выходящего излучения определяется потерями в резонаторе и поглощением, исследуемым образцом в резонаторе.

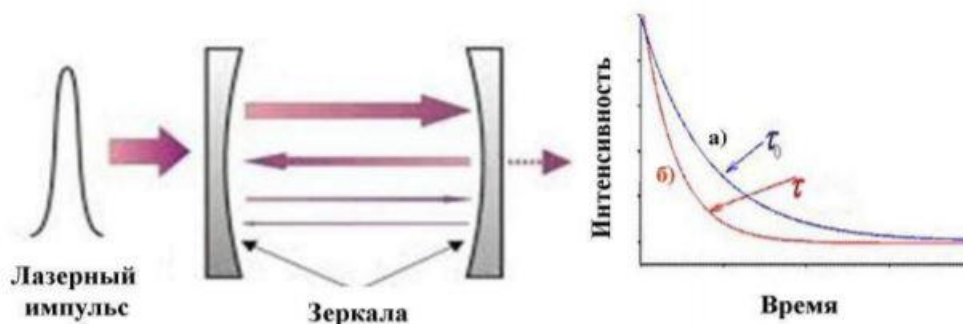


Рис.8— Принцип работы CRDS спектрометра: а) свет, затухающий в кювете без поглотителя;
б) свет, затухающий в кювете с поглотителем

Уменьшение энергии импульса наблюдается измерением интенсивности света как функции от времени:

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right), \quad (19)$$

где t - время, отсчитываемое от генерации импульса.

В отсутствие поглотителя время затухания в пустой кювете дается выражением:

$$\tau_0 = \frac{1}{c} (1 - R), \quad (20)$$

где c - скорость света, l – длина кюветы, R – коэффициент отражения от зеркал.

Время затухания в кювете с поглотителем τ выражается как:

$$\tau = \frac{1}{c(1 - R) + \alpha l}, \quad (21)$$

где α – это коэффициент поглощения, который обратно пропорционален измеренному времени затухания сигнала CRDS:

$$\alpha = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau} \right) \quad (22)$$

2.2 Условия эксперимента

Спектры поглощения углекислого газа были зарегистрированы на высокочувствительном CW-CRDS спектрометре в г. Гренобль, Франция в спектральной области 1.74 мкм с помощью 8 перестраиваемых диодных лазеров DFB (distributed feedback laser). Область перестройки частоты излучения лазера составляла 20 см^{-1} . Перестройка осуществлялась за счет изменения температуры лазера от -5 до 55 C° в процессе протекания импульса тока инжекции.

Коэффициенты отражения зеркал соответствуют времени затухания в кювете без поглотителя от 80 до 710 мкс в зависимости от длины волны. Температура кюветы контролировалась в течение эксперимента с точностью $\pm 0.5\text{K}$ около среднего значения 295.9K . Спектры углекислого газа были записаны при давлении 7.5 Торр. Кювета была заполнена углекислым газом, обогащенным ^{17}O (Sigma-Aldrich). С помощью волномера типа Физо (High Finesse WSU7-IR, разрешение 5 МГц, 20 МГц) были измерены частоты излучения. Калибровка волновых чисел была выполнена с помощью положений линий молекулы CO_2 , взятых из базы данных HITRAN2016 [5]. Погрешность калибровки не превосходит $1 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Описание экспериментальной установки приведено в разделе 2.1. Общий вид экспериментального спектра поглощения молекулы CO_2 в спектральной области $5700\text{--}5850 \text{ см}^{-1}$ представлен на Рис.9.

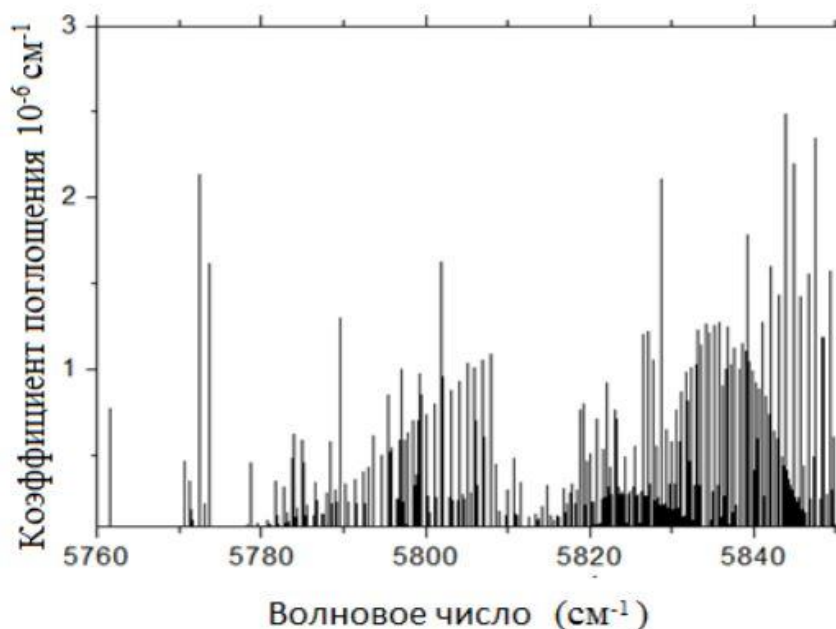


Рис.9 - Спектр поглощения CO_2 в области $5700\text{--}5850 \text{ см}^{-1}$

2.3 Программы для подгонки и идентификации спектров

Подгонка параметров спектральных линий была выполнена с помощью программы, написанной на LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench). Ниже представлен “пошаговый” интерфейс программы обработки спектральных линий с помощью профиля Фойгта. Значения давления, температуры, массы молекулы задаются в окне входных параметров.

1. Определение лоренцевской полуширины:

Программа позволяет определить значение лоренцевской полуширины из экспериментального спектра. Можно добавить теоретическое значение самостоятельно в окно входных параметров. Данный параметр в большинстве случаев варьируется в течение подгонки.

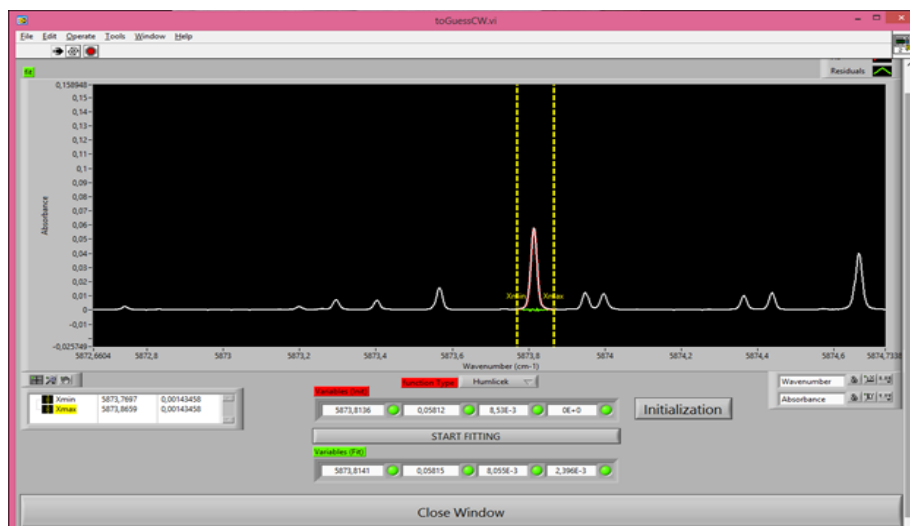


Рис.10 - Определение лоренцевской полуширины

2.Получение пиклиста:

Программа автоматически находит максимумы в спектре (красный цвет). Вручную можно удалять/добавлять спектральные линии.

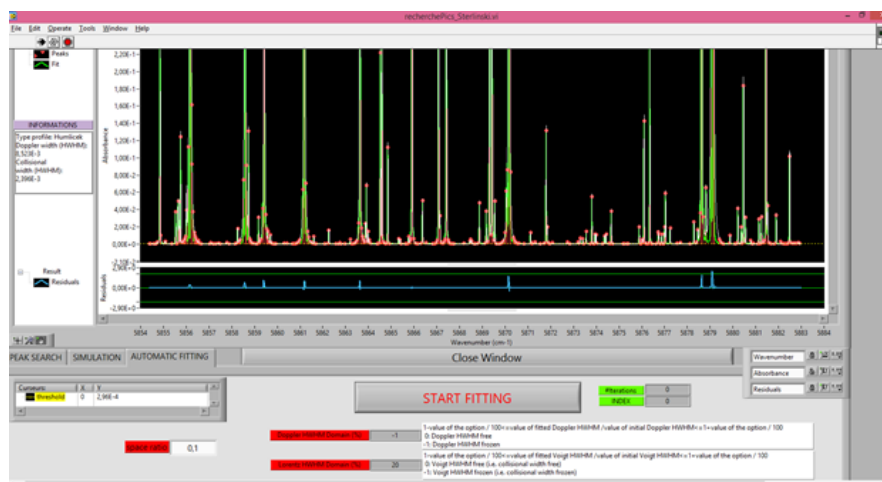


Рис.11 - Получение пиклиста

3. Подгонка параметров спектральных линий:

Определение параметров спектральных линий проводилось путем подгонки симулированного спектра к экспериментальному с использованием контура Фойгта.

В большинстве случаев, доплеровская полуширина фиксировалась к её теоретическому значению. Определяемыми параметрами являлись положения линий и их интенсивности. Точность подгонки контролировалась в окне “residuals” для каждой линии.

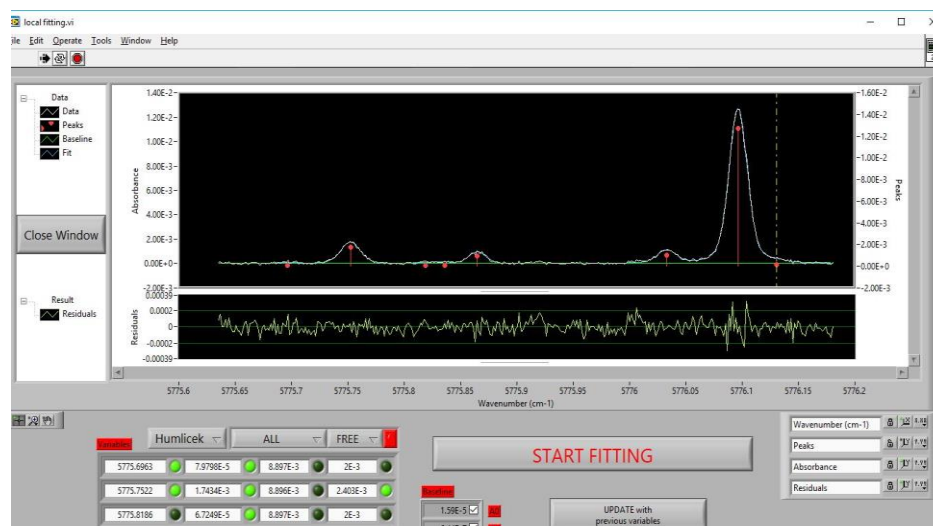


Рис.12 - Интерфейс программы обработки линий CO₂ в области 5775.9 см⁻¹

В программе интенсивность колебательно-вращательной линии S_v (см/молекула) рассчитывалась с помощью интегрального коэффициента поглощения A_v (см⁻²):

$$A(T) = \int \alpha_v d\nu = S_v(T)N, \quad (23)$$

где ν – это волновое число (в см⁻¹), $\alpha(\nu)$ – коэффициент поглощения (в см⁻¹). N – концентрация (в молекула/см³), полученная из измеренных значений давления (P) и температуры (T). $P=NkT$. ($k=1.38065 \cdot 10^{-16}$ эрг/К- постоянная Больцмана)

Идентификация спектров выполнена с помощью программы ASSIGNMENT, которая основана на нахождении соответствий между экспериментальными и предсказанными списками спектральных линий для различных изотопов

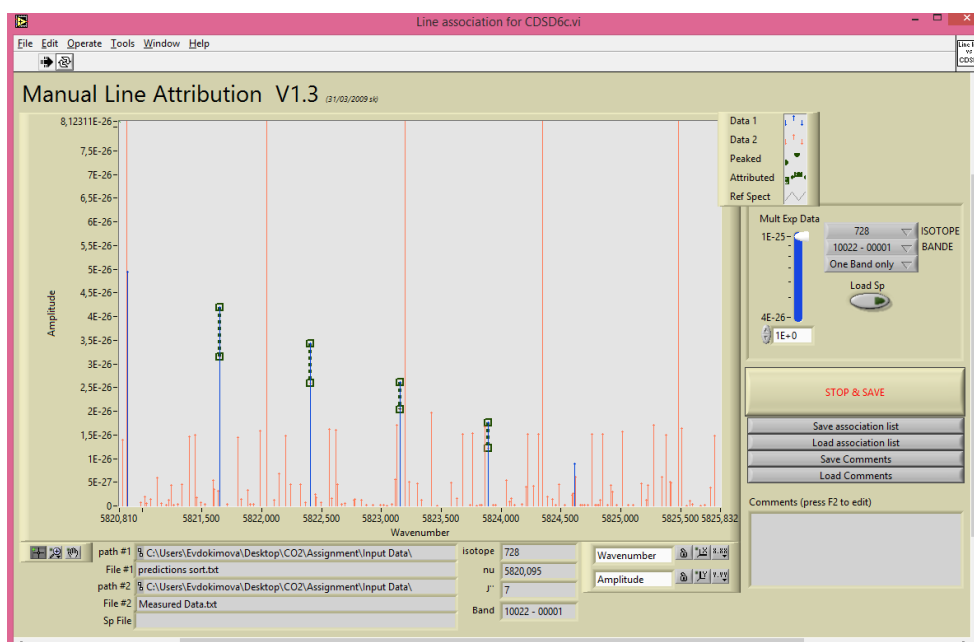


Рис.13 - Процесс идентификации спектральных линий

Проверка и коррекция экспериментальных списков линий проводилась с помощью программы VISUALISATION. Данная программа воспроизводит визуально идентифицированные полосы и невязки, позволяя быстро увидеть недостатки идентификации.

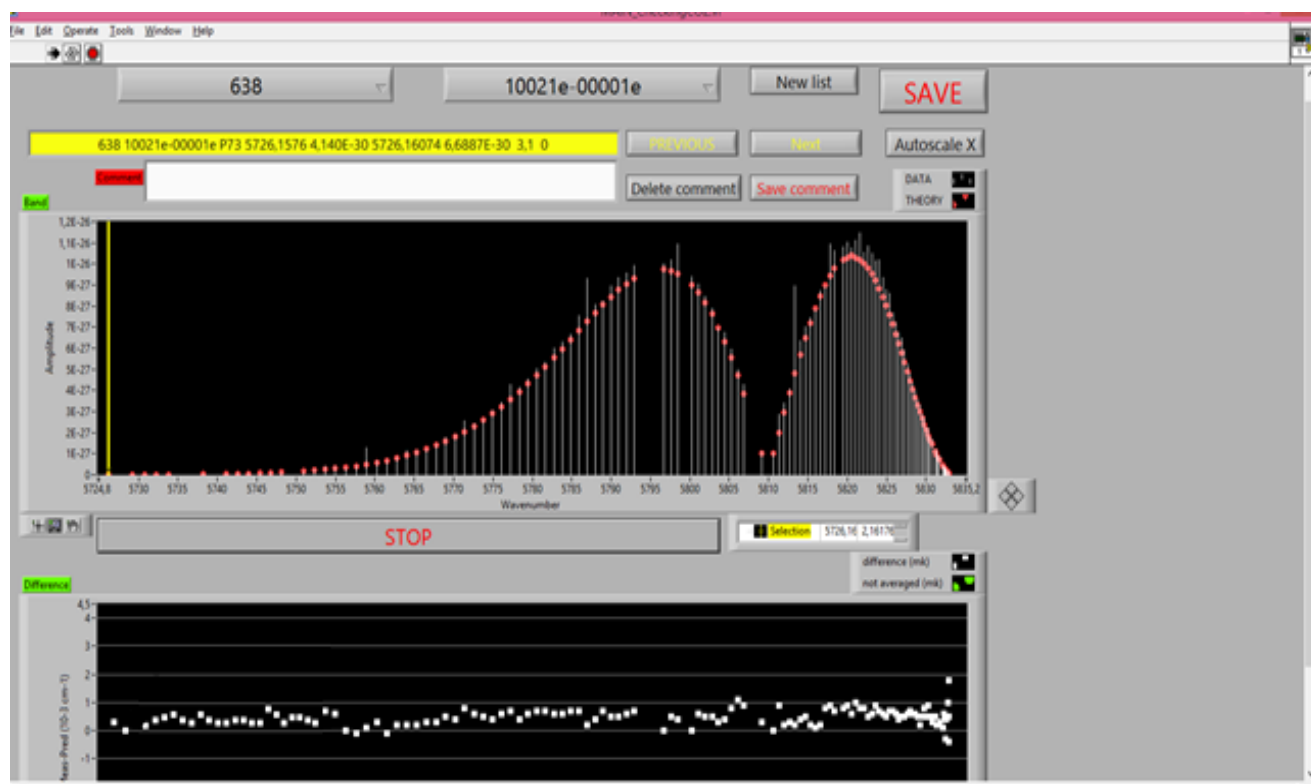


Рис.14 – Процесс проверки идентификации

3 АНАЛИЗ СПЕКТРА CO₂ В ОБЛАСТИ 5700-5850 CM⁻¹

В данной главе приводятся основные результаты анализа спектра поглощения углекислого газа, обогащенного ¹⁷O, который был зарегистрирован в диапазоне 5700-5850 см⁻¹ (1.75-1.71 мкм) на CRDS спектрометре. Настоящая работа является продолжением серии работ по исследованию спектров поглощения молекулы углекислого газа в области 1.74 мкм. Предыдущие исследования в данной области были выполнены в работах [16-18]. Спектры были записаны с естественным содержанием углекислого газа [16], а также с образцами, обогащенными углеродом ¹³C [17] и кислородом ¹⁸O [18].

Цель данной работы получить новую информацию для редких изотопических модификаций углекислого газа, содержащих ¹⁷O, а также расширить и уточнить экспериментальные наборы данных, в частности, за счет увеличения квантового числа *J*. Полученные результаты позволят улучшить моделирование центров и интенсивностей линий в спектроскопических банках данных, таких как CDSD и HITRAN.

Описание экспериментальной части данной работы и метод обработки данных представлен в главе 2. Колебательно-вращательная идентификация спектра поглощения углекислого газа и сравнение с предсказаниями, выполненными в рамках метода эффективных операторов, представлены в разделе 3.1. Полученные спектроскопические константы приведены в разделе 3.2. Сравнение полученных экспериментальных данных с данными из база данных CDSD, AMES и HITRAN представлено в разделе 3.3.

3.1 Колебательно-вращательная идентификация

Более 1100 спектральных линий, принадлежащих 26 полосам, для шести изотопических модификаций молекулы углекислого газа ¹⁶O¹²C¹⁷O (627), ¹⁶O¹³C¹⁷O (637), ¹⁷O¹²C¹⁸O (728), ¹²C¹⁷O₂ (727), ¹⁷O¹³C¹⁸O (738) и ¹³C¹⁷O₂ (737) были идентифицированы в спектральной области 5700-5850 см⁻¹. Колебательно-вращательная идентификация была выполнена на основе предсказаний, полученных с помощью метода эффективных операторов для каждой изотопической модификации молекулы CO₂. Параметры эффективного гамильтониана и эффективного дипольного моменты были взяты из следующих работ: [19,20] для ¹⁶O¹²C¹⁷O и ¹²C¹⁷O₂; [19] для ¹⁶O¹³C¹⁷O, ¹⁷O¹²C¹⁸O и ¹⁷O¹³C¹⁸O; [21,22] для ¹³C¹⁷O₂. Все идентифицированные полосы соответствуют Δ*P*=8 и 9 сериям переходов, где $P = 2V_1 + V_2 + 3V_3$ (*V_i* - колебательные квантовые числа). Подгонка параметров спектральных линий выполнялась с использованием контура Фойгта. В большинстве случаев, доплеровская полуширина фиксировалась к её теоретическому значению. На рисунке 15 демонстрируется качество выполненной подгонки. Идентификация спектра была выполнена с помощью программы ASSIGNMENT, созданной в г.

Гренобль, Франция (см. раздел 2.3).

В настоящей работе основной акцент был сделан на изотопических модификациях CO_2 , содержащих ^{17}O , так как большое количество экспериментальных данных для других изотопов было получено в наших предыдущих работах [17-19]. Относительные концентрации для этих изотопов углекислого газа приведены в Таблице 2. Общее число линий и полос, идентифицированных для шести изотопов CO_2 в области $5695\text{--}5850\text{ cm}^{-1}$, представлены в Таблице 3. Тем не менее, дополнительная идентификация была выполнена для $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (1 полоса), $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (3 полосы) и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (2 полосы) с целью расширения экспериментальных данных (за счет увеличения квантового числа J) и улучшения точности спектроскопических констант.

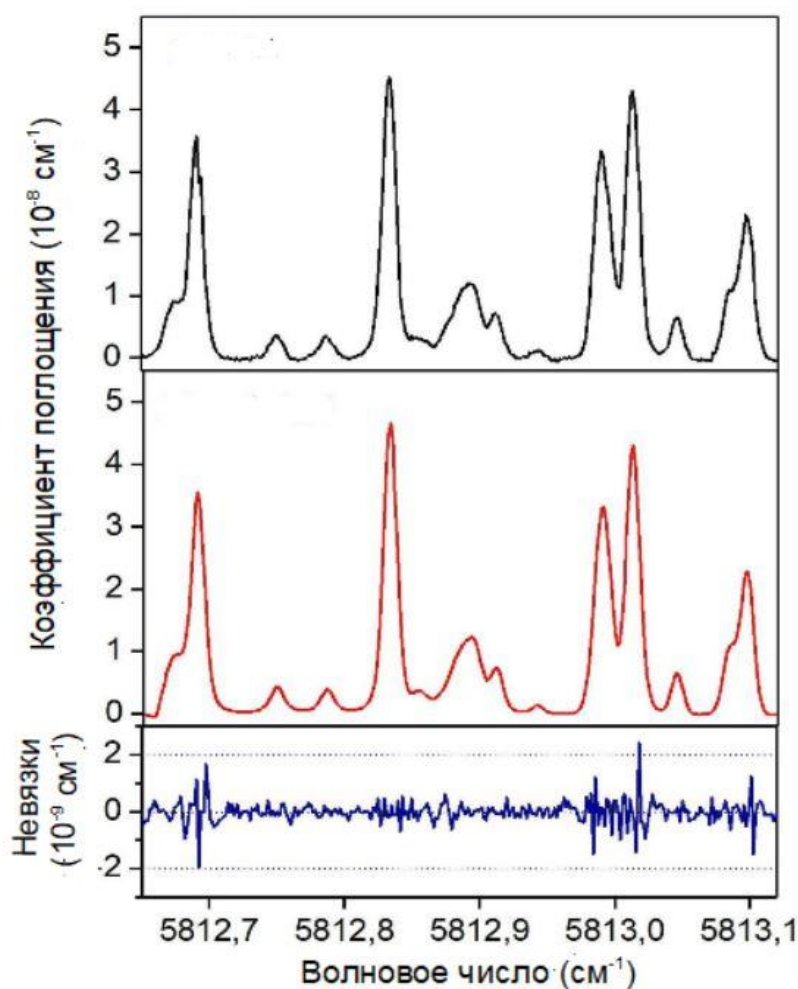


Рис. 15 — Фрагмент экспериментального (верхняя панель) и подогнанного (средняя панель) CRDS спектра углекислого газа, обогащенного ^{17}O , в области 5812 cm^{-1} . Невязки представлены на нижней панели данного рисунка

Таблица 2 — Относительные концентрации для шести изотопических модификаций молекулы CO₂ в образце.

Изотопические модификации	Концентрация (в %)
¹⁶ O ¹² C ¹⁷ O (627)	28.0
¹⁶ O ¹³ C ¹⁷ O (637)	0.28
¹⁷ O ¹² C ¹⁸ O (728)	15.0
¹² C ¹⁷ O ₂ (727)	9.3
¹⁷ O ¹³ C ¹⁸ O (738)	0.15
¹³ C ¹⁷ O ₂ (737)	0.09

Более 470 спектральных линий в спектре углекислого газа были идентифицированы как линии воды с помощью базы данных HITRAN [5]. Были определены относительные концентрации изотопов H₂O: H₂¹⁶O (351 линия): 2.1*10⁻⁴ ; H₂¹⁷O (75 линий): 0.62*10⁻⁴ ; H₂¹⁸O (47 линий): 0.27*10⁻⁴.

Около 6 % линий не были идентифицированы. Большинство этих линий имеют очень слабые интенсивности порядка 10⁻²⁹ -10⁻³⁰ см/молекулу.

Таблица 3 — Общее число линий и полос, идентифицированных для шести изотопических модификаций CO₂ в области 5695-5850 см⁻¹

Изотоп	Число линий	Число полос ^a
¹⁶ O ¹² C ¹⁷ O	265	6(4)
¹⁶ O ¹³ C ¹⁷ O	152	4(1)
¹⁷ O ¹² C ¹⁸ O	563	10(2)
¹² C ¹⁷ O ₂	40	2(2)
¹⁷ O ¹³ C ¹⁸ O	54	2(1)
¹³ C ¹⁷ O ₂	26	2(2)
Общее	1100	26(12)

Примечание

^a Число в скобках показывает сколько новых полос было идентифицировано для соответствующего изотопа CO₂.

В результате анализа спектра поглощения углекислого газа в области $5700\text{--}5850\text{ см}^{-1}$ было идентифицировано 12 новых колебательно-вращательных полос для шести изотопических модификаций молекулы углекислого газа.

На рисунке 16 представлен фрагмент спектра поглощения углекислого газа, обогащенного ^{17}O , в области 5751.4 см^{-1} , который показывает всю сложность идентификации данного спектра. Как видно из этого рисунка, средняя плотность переходов на 1 см^{-1} составляет около 17 линий, которые принадлежат семи изотопическим модификациям молекулы CO_2 .

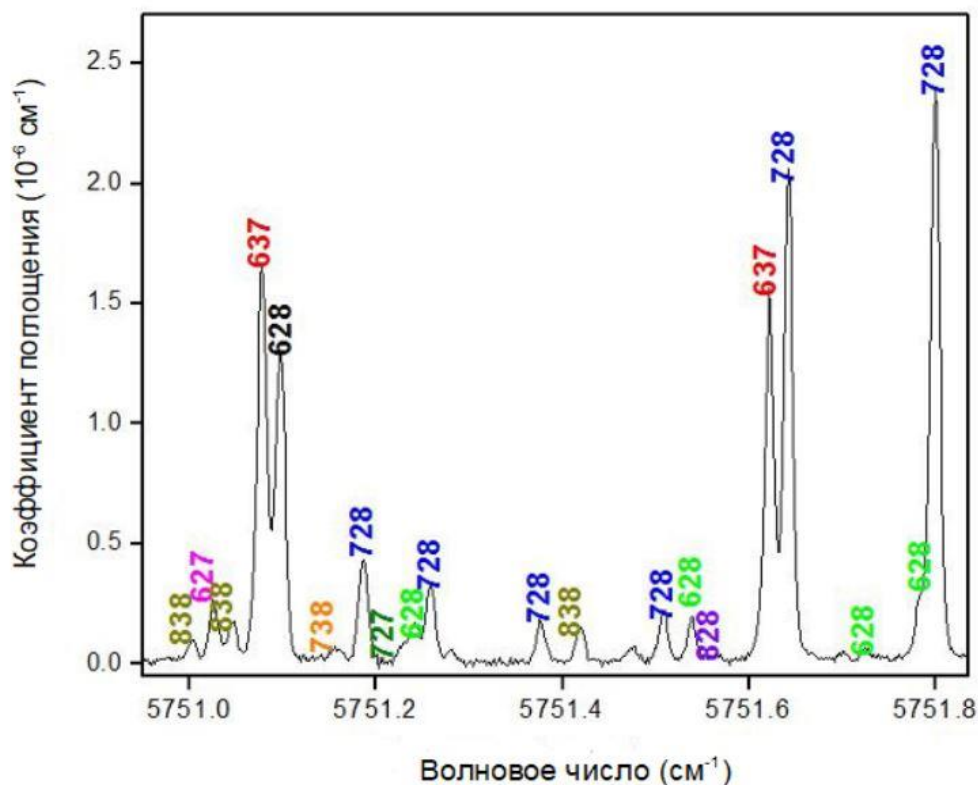


Рис.16 — Спектр поглощения углекислого газа, обогащенный ^{17}O , в области 5751.4 см^{-1} .

На рисунке представлены восемь изотопических модификаций CO_2 : 628 ($^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$), 627 ($^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$), 637 ($^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$), 828 ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$), 728 ($^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$), 727 ($^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$), 838 ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$) и 738 ($^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$)

Обзор наблюдаемых и предсказанных с помощью метода эффективных операторов списков спектральных линий в области $5700\text{--}5850\text{ см}^{-1}$ для изотопов $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$ представлен на рисунке 17.

На рисунке 18 представлено сравнение экспериментальных и предсказанных положений линий для шести изотопических модификаций молекулы углекислого газа. Общее согласие для большинства невязок в пределах $\pm 0.005\text{ см}^{-1}$. Тем не менее, стоит отметить отклонение до 0.01

см⁻¹ для 4 полос: 41104-00001 для $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, 32214-02201 для $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, 41104-00001 и 40015-10001 для $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$. Следовательно, новые наборы экспериментальных данных позволят улучшить параметры эффективного гамильтониана для соответствующих изотопологов углекислого газа.

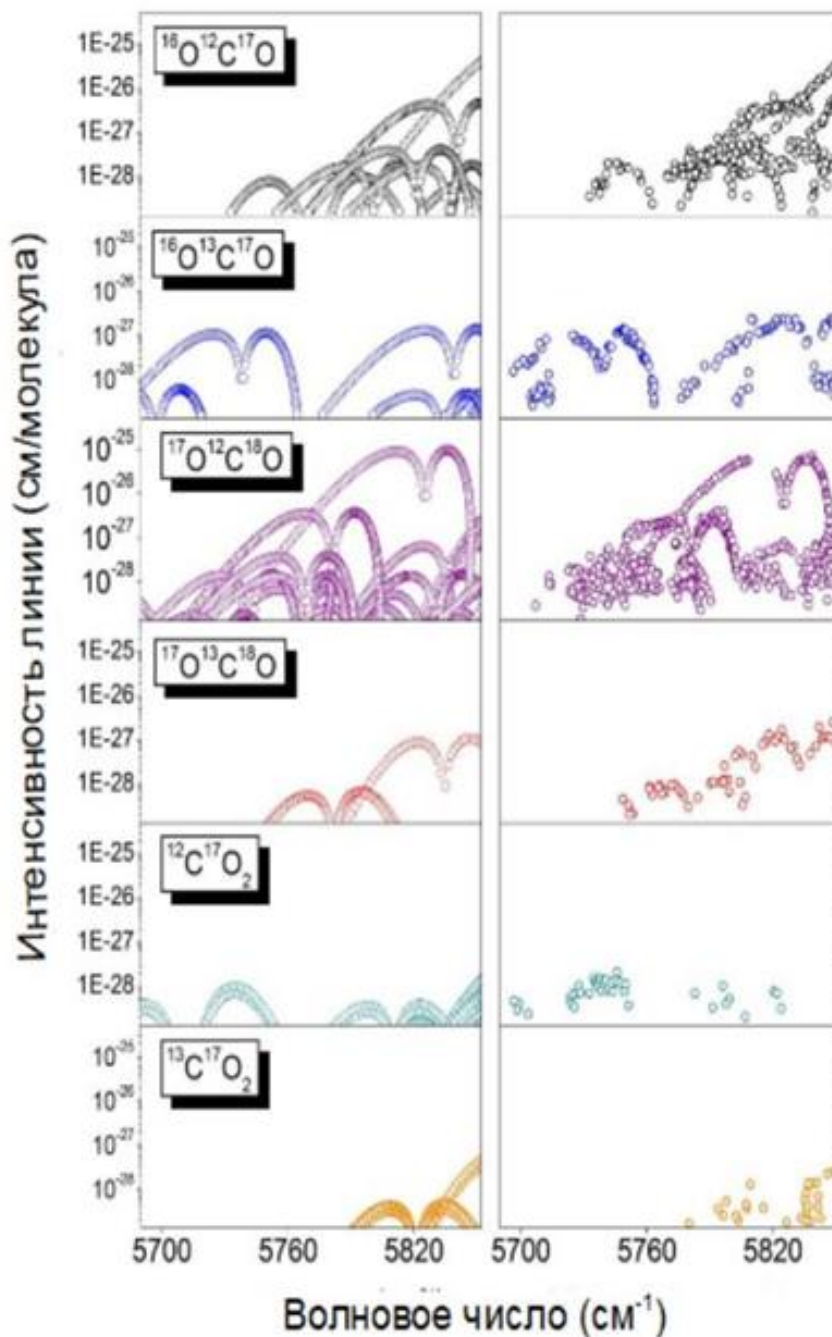


Рис.17 - Обзор наблюдаемых (правая панель) и предсказанных с помощью метода эффективных операторов (левая панель) списков спектральных линий в области 5695-5850 см⁻¹ для шести изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$

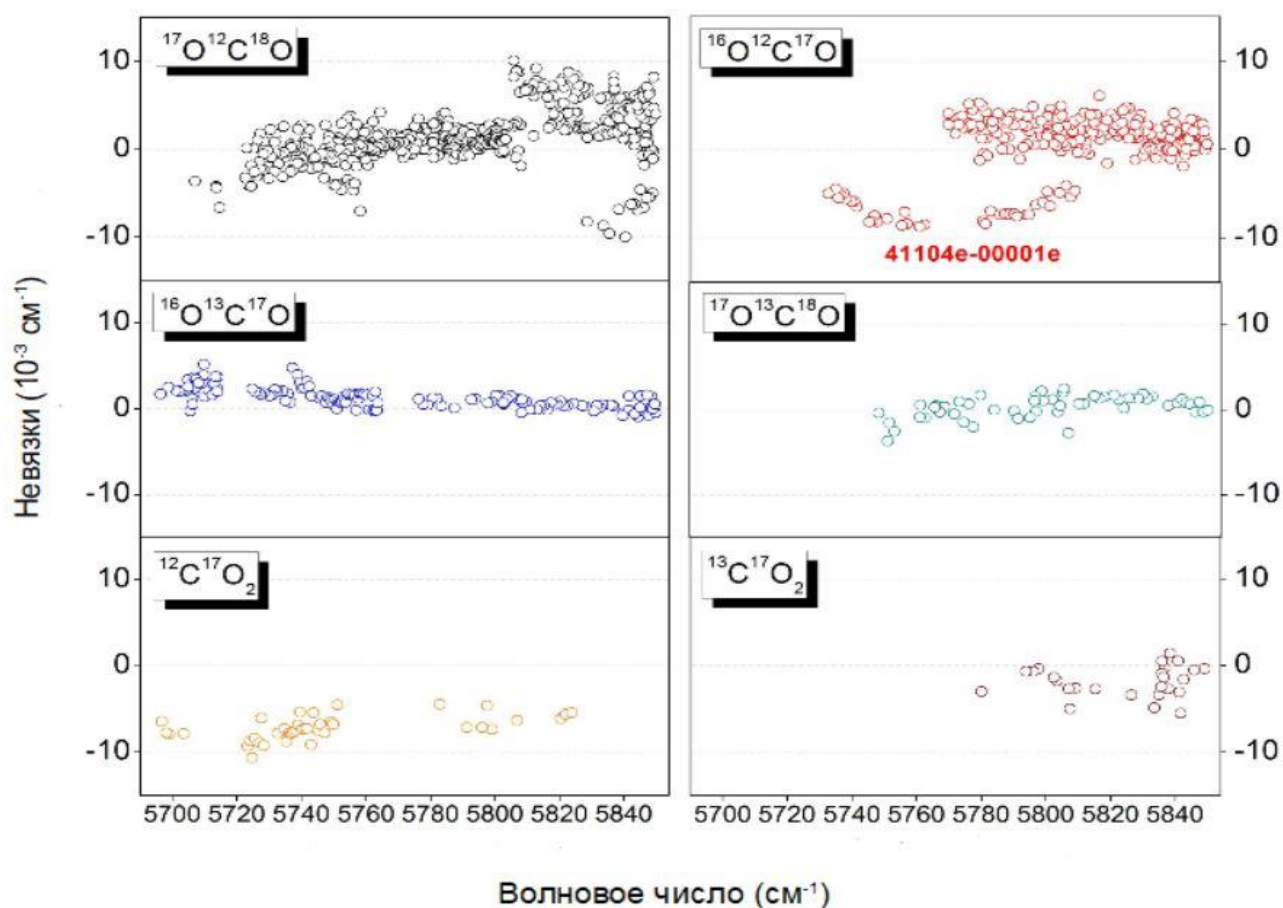


Рис.18 – Невязки между измеренными и рассчитанными положениями линий для изотопов $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$ в области $5700\text{-}5850\text{ см}^{-1}$

3.2 Определение спектроскопических констант

Измеренные спектральные данные в области $5700\text{-}5850\text{ см}^{-1}$ были включены в подгонку спектроскопических констант. Подгонка выполнялась с помощью выражения для колебательно-вращательных уровней энергии:

$$F_v(J) = G_v + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3, \quad (24)$$

где G_v – колебательная энергия, B_v – вращательная константа, D_v и H_v – константы центробежного искажения, J – квантовое число полного углового момента. Спектроскопические константы 26 колебательно-вращательных полос были подогнаны к измеренным положениям линий для 6 изотопических модификаций молекулы углекислого газа: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$. Дополнительная подгонка спектроскопических констант была выполнена для изотопов: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (1 полоса), $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (3 полосы) и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (2 полосы). В случае горячих полос, различные наборы спектроскопических параметров были подогнаны

для e и f уровней. В случае верхних состояний, наблюдающихся через различные полосы и ветви, глобальная подгонка была выполнена для того, чтобы получить уникальные наборы параметров для каждого верхнего состояния. Константы нижнего состояния фиксировались к их литературным значениям: [23] ($^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$); [24] ($^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$); [25] ($^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$). Полученные спектроскопические константы представлены в Таблице 4. Результаты сгруппированы согласно полиадному квантовому числу верхних состояний и упорядочены согласно значению энергии для верхнего колебательного состояния. Типичное значение RMS разностей (*obs.-fit.*) составляет $8 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, которое согласуется с экспериментальной точностью положений линий ($\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$).

Таблица 4 - Спектроскопические константы (в cm^{-1}) для изотопов CO_2 , идентифицированных в спектре CRDS в области 5700-5850 cm^{-1}

Δ P a	Полоса	ΔG_v^b	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	rms^c	$N_{TW}/N_{fit}/N_{all}^d$	J_{max}^e $P/Q/R$	f
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$										
9	41104e-00001e	5773.27623(36)	5773.27623(36)	0.37826779(70)	1.5830(26)		0.75	37/37/37	P52/R48	
8	12222e-02201e 12222e-02201f	5800.90001(42)	7130.74301(42)	0.3744661(15)	1.244(11)		0.82	14/13/14 3/3/3	P33/R37 Q4	
	12222f-02201f 12222f-02201e	5800.90106(44)	7130.74406(44)	0.3744630(13)	1.3188(56)		0.98	22/19/22 1/1/1	P33/R46 Q6	
8	20023e-10002e	5821.53104(32)	7093.81767(32)	0.37357280(80)	1.6688(35)		0.90	45/40/45	P45/R48	
8	20022e-10001e	5836.87138(43)	7212.89885(43)	0.3721231(20)	1.223(14)		0.77	20/18/20	P38/R19	
8	11122e-01101e 11122e-01101f 11122f-01101f 11122f-01101e	5840.57420(16)	6505.30334(16)	0.37327703(35)	1.3786(12)		0.79	44/69/72 6/6/6	P59/R12 Q16	[16]
		5840.57362(15)	6505.30276(15)	0.37411382(34)	1.4591(13)		0.75	46/67/73 4/4/4	P57/R13 Q18	[16]
8	10022e-00001e	5885.32087(10)	5885.32087(10)	0.37292426(15)	1.47643(41)		0.70	23/158/159	P67/R52	[15,16,18]
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$										
8	11122e-01101e 11122f-01101f	5697.1953(11) 5697.1904(21)	6342.9393(11) 6342.9344(21)	0.3736931(57) 0.374676(12)	1.340(59) 1.69(13)		0.74 0.92	14/14/14 11/9/11	R27 R26	
	10022e-00001e	5738.066735(99))	5738.066735(99)	0.37355961(22)	1.46104(93)		0.76	65/175/181	P43/R53	[17,18]
8	11121e-01101e 11121f-01101f	5834.07129(49) 5834.07226(58)	6479.81529(49) 6479.81626(58)	0.3728569(15) 0.3736490(17)	1.1035(77) 1.08451(87)		0.95 0.89	9/17/22 6/15/19	P46/R25 P45/R25	[17]
	10021e-00001e	5838.933866(82))	5838.933866(82)	0.37246068(20)	1.08286(72)		0.52	47/121/125	P57/R17	[16-18]
$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$										
9	12222e-02201e	5741.81328(39)	7061.63204(39)	0.3528606(14)	1.2668(97)		0.94	17/32/33	P40/R29	[18]
9	12222f-02201f	5741.81329(48)	7061.63205(48)	0.3528604(19)	1.246(15)		0.99	14/22/23	P38/R26	[18]
9	40015e-10001e	5768.06206(54)	7123.71628(54)	0.3553612(23)	1.857(17)		0.91	19/19/19	P34/R34	
8	20022e-10001e	5768.23615(32)	7123.89037(32)	0.35100394(97)	1.0087(56)		0.88	36/48/50	P43/R36	[18]
8	20023e-10002e	5768.30091(18)	7012.89504(18)	0.35166360(56)	1.4915(33)		0.76	56/84/88	P43/R40	[18]

9	11122e-01101e 11122e-01101f	5781.14105(11)	6440.84270(11)	0.35174247(20)	1.22745(68)		0.78	89/150/152 4/4/4	P64/R51 Q5	[18]
	11122f-01101f 11122f-01101e	5781.14075(11)	6440.84240(11)	0.35244992(23)	1.28442(89)		0.70	88/151/155 5/5/5	P57/R52 Q9	[18]
9	10022e-00001e	5825.331691(92))	5825.331691(92)	0.35127482(19)	1.28041(96)	0.127(13)	0.60	99/211/213	P75/R74	[18]
9	41115e-11102e 41115f-11102f	5830.76249(41) 5830.76295(41)	7716.20049 ^g 7716.20240 ^g	0.354981(16) 0.356595(12)	1.68(26) 1.72(11)		0.54 0.60	19/19/19 21/21/21	P19/R25 P32/R26	
9	32214e-02201e 32214e-02201f	5837.22572(30)	7157.04448(30)	0.3559936(13)	1.1187(98)		0.91	29/40/45 2/2/2	P41/R19 Q12	[18]
	32214f-02201f 32214f-02201e	5837.22627(27)	7157.04503(27)	0.3559962(11)	1.4027(83)		0.83	29/46/46 2/2/2	P39/R20 Q12	[18]
9	40015e-10002e	5879.12319(37)	7123.71732(37)	0.35535552(62)	1.8291(23)		0.76	13/25/25	P56	[18]
9	31114e-01101e 31114f-01101f	5887.52752(20) 5887.52781(14)	6547.22917(20) 6547.22946(14)	0.35479050(72) 0.35603267(43)	1.4831(55) 1.6188(25)	2.05(11) 0.392(38)	0.65 0.55	8/65/67 13/78/86	P59/R42 P69/R44	[15,18]
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$										
9	41104e-00001e	5714.58857(47)	5714.58857(47)	0.36672856(83)	1.4437(30)		0.84	P24/R51	31/28/31	
9	40015e-10001e	5810.60894(98)	7175.54931(98)	0.3659313(43)	2.010(33)		0.89	P35/R18	9/9/9	
$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$										
9	31114e-01101e 31114f-01101f	5781.93556(90) 5781.93561(53)	6422.49940(90) 6422.49945(53)	0.3553901(30) 0.3568796(17)	1.485(19) 1.6116(92)		0.92 0.93	P39/R25 P44/R36	8/8/8 17/17/17	
	30014e-00001e	5834.30416(19)	5834.30416(19)	0.35570777(61)	1.7164(28)		0.70	P48/R24	27/44/44	[18]
$^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$										
9	31114e-01101e 31114f-01101f	5821.37859(12) 5821.37794(68)	6464.38072(12) 6464.38006(68)	0.3658276(51) 0.3674389(14)	1.627(48) 1.7099(47)		0.82 0.82	P30/R29 P53/R29	8/8/8 12/12/12	
	30014e-00001e	5872.14124(41)	5872.14172(41)	0.3661848(60)	1.861(20)		0.46	P46	6/6/6	
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$										
7	00031e-10002e	5787.74597(78)	6953,14843(78)	0,3757676(19)	0,1493(92)		0,52	R54	21/21	[16]
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$										
8	12222e-02201e 12222e-02201f 12222f-02201f	5773.99846(55) 5773.99846(49)	7099,13877(55) 7099,13877(49)	0,3653192(55) 0,3653246(03)	0,1264(84) 0,1294(83)	0,76 2,05	0,34 0,39	P58/R55 Q13 P59/R49	92/92 6/6 100/104	[18]

	12222f-02201e							Q18	³ / ₄	
8	13322e-03301e	5737.05617(43)	7725,37456(43)	0,3674351(80)	0,1228(13)		0,42	P34/R33	56/56	[18]
	13322f-03301f	5737.05617(39)	7725,37456(39)	0,3674234(77)	0,1264(12)		0,42	P31/R32	38/38	
8	20023e-10001e	5805.49292(97)	7171,13744(97)	0,3694858(64)	0,1348(56)		0,32	P57/R50	111/111	[18]
¹⁶ O ¹³ C ¹⁸ O										
8	10021e-00001e	5449.13971(21)	5449,13764(21)	0,3623717(49)	0,1036(38)		0,34	P73/R62	118/118	[16]
8	20021e-10001e	5749.88736(43)	7125,90147(43)	0,3626495(65)	0,8358(96)		0,84	P44/R35	19/20	[16]

Примечание:

^a Полиада $P = 2V_1 + V_2 + 3V_3$ (где V_i — колебательные квантовые числа);

^b Центр полосы $\Delta G_v = G_v \text{ верхнее} - G_v \text{ нижнее}$;

^c Среднеквадратическое отклонение (в 10^{-3} см^{-1});

^d N_{TW} - число линий, полученных в данной работе, N_{fit} - число линий, включенных в подгонку, N_{all} -общее число линий;

^e Наблюдаемые полосы с максимальным значением квантового числа полного углового момента;

^f Дополнительные линии, включенные в подгонку из работ [15-18].

3.3 Сравнение со спектроскопическими базами данных

Обзор отклонений между измеренными положениями и значениями AMES [15] и HITRAN2016 [5] для $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ представлен на рисунке 19. Этот график демонстрирует хорошее согласие с HITRAN2016 для изотопологов $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$. Отметим, что источником положений линий HITRAN2016 является список линий CDSD [26], основанный на глобальном моделировании положений и интенсивностей линий с использованием метода эффективных операторов. Невязки находятся в пределах $\pm 0.002 \text{ см}^{-1}$.

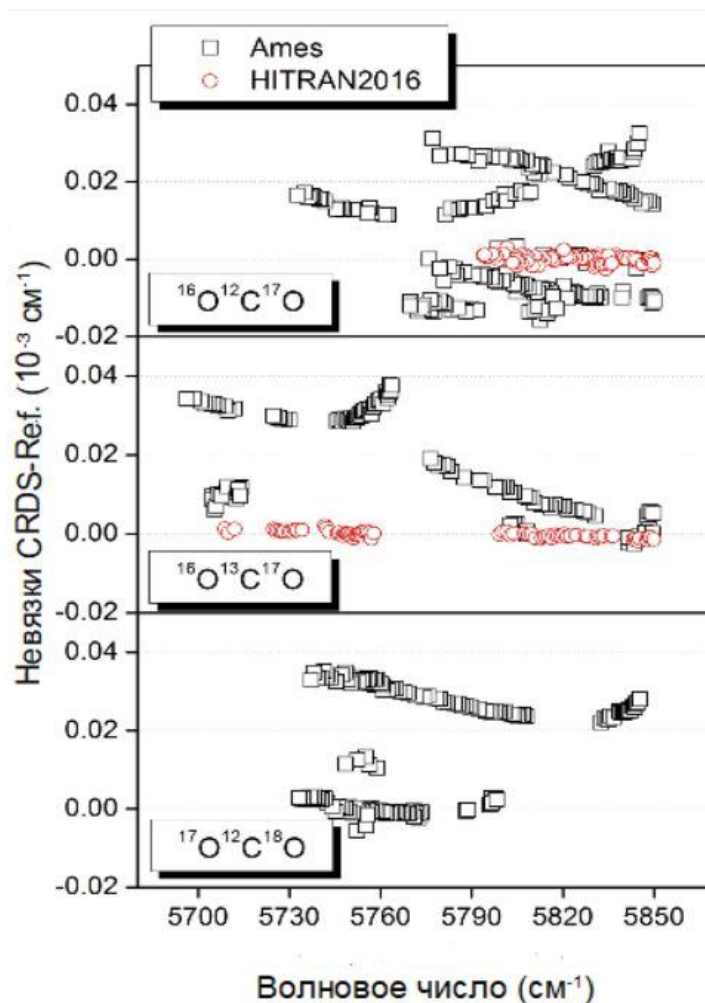


Рис.19 - Невязки между измеренными положениями линий (CRDS) и положениями из баз данных AMES [15] и HITRAN2016 [5] для $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ изотопов. Положения линий AMES отклоняются от экспериментальных значений на 0.04 см^{-1} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был выполнен анализ спектра углекислого газа, обогащенного ^{17}O , в спектральной области $5700\text{--}5850\text{ см}^{-1}$. Этот спектр был зарегистрирован на CRDS спектрометре при комнатной температуре и давлении 7.5 Торр. Анализ включал в себя подгонку параметров спектральных линий, идентификацию спектра, определение спектроскопических констант. В данном разделе приводятся основные выводы и результаты, полученные в настоящей работе:

1. Было идентифицировано 1100 спектральных линий, принадлежащих 26 полосам, для шести изотопических модификаций молекулы углекислого газа $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ (627), $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ (637), $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (728), $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ (727), $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (738) и $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$ (737). Впервые в данной области было идентифицировано 12 новых колебательно-вращательных полос. Большинство из них имеют интенсивности порядка 10^{-27} - 10^{-30} см/молекулу.
2. Получены точные спектроскопические константы для 26 полос, которые принадлежат к сериям переходов $\Delta P=8$ и 9 и включают в себя большое число горячих полос. Полученные константы позволяют восстанавливать экспериментальные центры линий с точностью лучше чем $1 \times 10^{-3}\text{ см}^{-1}$ (типичное значение *RMS* составляет $8 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$).
3. Выполнена дополнительная подгонка спектроскопических констант в следствие увеличения квантового числа J для изотопов: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (1 полоса), $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (3 полосы) и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (2 полосы). Это позволило расширить и уточнить экспериментальные наборы данных для этих изотопов.
4. Большой набор экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, будет использован для уточнения параметров эффективного гамильтониана и эффективного дипольного момента. Это позволит улучшить новую версию банка данных CDSD.
5. Результаты работы будут представлены на международной конференции (26th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France, 26-30 August 2019).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K. B., Tignor M., and Miller, H.L. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) // Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Cambridge University Press, 2007. 996 P.
2. Crisp D., Atlas R., Breon F.-M., Brown L., Burrows J., Ciais P., et al. The Orbiting Carbon Observatory (OCO) mission // Advances in Space Research. 2004. Vol. 34, Issue 4, pp. 700-709.
3. Butz A., Guerlet S., Hasekamp O., Schepers D., Galli A., Aben I., et al. Toward accurate CO₂ and CH₄ observations from GOSAT // Geophysical Research Letters. 2011. Vol. 38, Issue 14, pp. L14812.
4. Ravi Kumar K., Valsala V., Tiwari Y.K., Revadekar J.V., Pillai P., Chakraborty S., et al. Intra-seasonal variability of atmospheric CO₂ concentrations over India during summer monsoons // Atmospheric Environment. 2016. Vol. 142, pp. 229-237.
5. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., et al. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2017. Vol. 203, pp. 3-69.
6. Perevalov V.I., Tashkun S.A. CDSD-296 (Carbon Dioxide Spectroscopic Databank): updated and enlarged version for atmospheric applications// Proc.the 10th HITRAN database conference. June 2008, Cambridge, MA, USA. URL: <ftp://ftp.iao.ru/pub/CDSD-2008/>
7. Электронное учебное пособие.-Режим доступа: http://onx.distant.ru/posobie-1/chemistry/part_5.htm
8. Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Молекулярная спектроскопия: Коллективная монография / Б.Г.Агеев [и др]; под ред. Л.Н. Сеницы, Томск: Издательство Института оптики атмосферы РАН.2004. 723с.
9. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Gamache R.R., Lamouroux J. CDSD-296, high-resolution carbon dioxide spectroscopic databank: An update // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.2019. Vol. 228, pp. 124-131.
10. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.L., Bykov A.D.,Lavrentieva N.N..CDSD1000, high temperature carbon dioxide spectroscopic databank // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2003.Vol.82, No 1-4,pp. 165-196.

11. Tashkun S.A., Perevalov V.I. CDSD-4000: High resolution, high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2011. Vol.112, pp.1403-1410.
12. Zak E., Tennyson J., Polyansky O.L., Lodi L., Zobov N.F., Tashkun S.A., Perevalov V.I. A room temperature CO₂ line list with ab initio computed intensities // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.2016. Vol.177, pp 31–42.
13. Zak E., Tennyson J., Polyansky O.L., Lodi L., Zobov N.F., Tashkun S.A., Perevalov V.I. Room temperature line lists for CO₂ symmetric isotopologues with ab initio computed intensities // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.2017.Vol.189, pp. 267–80.
14. Zak E., Tennyson J., Polyansky O.L., Lodi L., Zobov N.F., Tashkun S.A., Perevalov V.I. Room temperature line lists for CO₂ asymmetric isotopologues with ab initio computed intensities // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.2017. Vol.203, pp. 265–281.
15. Huang X., Schwenke D.W., Freedman R.S., Lee T.J. Ames-2016 line lists for 13 isotopologues of CO₂: Updates, consistency, and remaining issues // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.2007. Vol.203, pp. 224–241.
16. Čermák P., Karlovets E.V., Mondelain D., Kassi S., Perevalov V. I., Campargue A. High sensitivity CRDS of CO₂ in the 1.74 μm transparency window // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.2017.Vol.207, pp.95-103.
17. Čermák P., Karlovets E.V., Mondelain D., Kassi S., Perevalov V. I., Campargue A., Sidorenko A.D. The ¹³CO₂ absorption spectrum by CRDS near 1.74 μm // Journal of Molecular Spectroscopy.2018, Vol.354, pp. 54-59.
18. Čermák P., Karlovets E.V., Mondelain D., Kassi S., Perevalov V. I., Campargue A., Tashkun S.A., Perevalov V.I. Analysis and theoretical modelling of the ¹⁸O enriched carbon dioxide spectrum by CRDS near 1.74 μm // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.2018. Vol.217, pp.73-85.
19. Teffo, J.L., Sulakshina, O.N., Perevalov, V.I.: Effective Hamiltonian for rovibrational energies and line intensities of carbon dioxide // J. Mol. Spectrosc.1992.Vol.156, pp.48–64.
20. Borkov Y.G., Jacquemart D., Lyulin O.M., Tashkun S.A., Perevalov V.I. Infrared spectroscopy of ¹⁷O- and ¹⁸O-enriched carbon dioxide: Line positions and intensities in the 3200–4700 cm⁻¹ region. Global modeling of the line positions of ¹⁶O¹²C¹⁷O and ¹⁷O¹²C¹⁷O // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.2014. Vol.137, pp. 57-76.
21. Tashkun S.A. Proceedings of the XVII symposium on high resolution molecular spectroscopy, Zelenogorsk, St.Petersburg region, Russia. 2012 67P.

22. Perevalov B.V., Campargue A., Gao B., Kassı S., Tashkun S.A., Perevalov V.I., New CW-CRDS measurements and global modeling of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^2$ absolute line intensities in the 1.6 μm region // J Mol Spectrosc.2008.Vol.252, pp.190-197.
23. Teffo J.L., Claveau C.,Valentin A., Infrared fundamental bands of $\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ isotopic variants of carbon dioxide // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.1998.Vol.59, pp.151-164.
24. Claveau C., Teffo J.L., Hurtmans D., Valentin A. Infrared fundamental and 19 17 first hot band of $\text{O}_2\text{C}^{17}\text{O}$ isotopic variants of carbon dioxide // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.1998. Vol.189, pp.153-195.
25. Rothman L.S., Hawkins R.L., Wattson R.B., Gamache R.R. Energy levels, intensities, and linewidths of atmospheric carbon dioxide bands // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.1992.Vol.48, pp.537–566.
26. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Gamache R.R., Lamouroux J. CDSD-296, high resolution carbon dioxide spectroscopic databank: Version for atmospheric applications // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.2015.Vol.152, pp. 45-73.

Поиск заимствований в научных текстах^β[\(/index.php/ru/\)](/index.php/ru/) [\(/index.php/en/\)](/index.php/en/)

Введите текст:

...или загрузите файл:

Файл не выбран...

Выбрать файл...

Укажите год публикации: 2019 ▼

Выберите коллекции

Все

Рефераты

Авторефераты

Иностранные конференции

PubMed

Википедия

Российские конференции

Иностранные журналы

Российские журналы

Энциклопедии

Англоязычная википедия

Анализировать

Проверить по расширенному списку коллекций системы Руконтекст (<http://text.rucont.ru/like>)

Обработан файл:

Диплом.Евдокимова.А.М2019.pdf.

Год публикации: 2019.

Оценка оригинальности документа - 100.0%

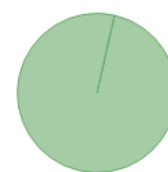
Процент условно корректных заимствований - 0.0%

Процент некорректных заимствований - 0.0%

Просмотр заимствований в документе

Время выполнения: 22 с.

Заимствования отсутствуют

[Общеизвестные фрагменты](#)[Значимые оригинальные фрагменты](#)[Библиографические ссылки](#)[Искать в Интернете](#)

100.00%

[Дополнительно](#)