

УДК 539.194

Измерения и расчеты коэффициентов уширения и сдвига линий N_2O давлением воздуха в полосе $(00^02) \leftarrow (000^0)$

Л.Н. Синица, В.И. Сердюков, Т.А. Невзорова,
А.С. Дударенок[✉], Н.Н. Лаврентьева*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 07.03.2024;
после доработки 04.04.2024;
принята к печати 20.05.2024

Точные измерения концентрации закиси азота, мощного парникового газа, в атмосфере Земли важны для моделирования радиационного баланса нашей планеты. Представлены измеренные коэффициенты уширения и сдвига линий N_2O давлением воздуха при комнатной температуре для 82 колебательно-вращательных переходов в полосе $(00^02) \leftarrow (000^0)$, вращательное квантовое число m меняется от 3 до 54. Измерения проведены на Фурье-спектрометре IFS-125M со спектральным разрешением $0,0056 \text{ см}^{-1}$. Вычисленные коэффициенты уширения и сдвига линий получены полуклассическим методом, модифицированным включением в расчетную схему корректирующего фактора. Определенные нами параметры сравнивались с представленными в литературе и в современных базах спектроскопических данных. Выявлена колебательная зависимость полуширин линий для валентного колебания ν_3 .

Ключевые слова: параметры контура линии, уширение линии, полуширина линии, сдвиг линии, закись азота; line profile parameter, line broadening, halfwidth, line shift, nitrous oxide.

Введение

Контроль содержания парниковых газов, в том числе закиси азота (N_2O), в атмосферном воздухе является важной задачей из-за их влияния на климат Земли [1, 2]. Благодаря оптической активности в инфракрасном диапазоне длин волн, большому времени жизни (~ 120 лет), сравнительно высокому уровню концентрации и его постоянному росту N_2O был признан одним из наиболее мощных парниковых газов [2, 3]. Основные природные источники поступления закиси азота в атмосферу — почва, водная поверхность (океаны, моря, болота) и лесные пожары. К антропогенным источникам (почти 30% от всех выбросов N_2O [4]) относятся сжигание топлива (углеводородного, биотоплива), транспорт (автомобильный, авиационный, морской), продукты жизнедеятельности домашних животных и сжигание твердых бытовых отходов.

К настоящему моменту коэффициенты уширения линий закиси азота давлением воздуха достаточно широко представлены в литературе (см. [5–9] и ссылки в них), тогда как коэффициенты сдвига

приведены только в двух работах [5, 6]. В [5] даны результаты измерений на Фурье-спектрометре, представлены параметры для ~ 500 колебательно-вращательных переходов с вращательным квантовым числом J до 73 в 11 полосах поглощения. В статье [6] получены сдвиги 73 линий, зарегистрированные на Фурье-спектрометре в полосе ν_3 . В базе HITRAN [10] представлены коэффициенты уширения и сдвига линий закиси азота, определенные на основе экспериментальных данных [5].

Цель работы — получение новых экспериментальных и вычисленных коэффициентов уширения линий N_2O давлением воздуха в полосе $(00^02) \leftarrow (000^0)$. Кратко описаны измерения и методики вычислений, представлены результаты, некоторые выводы и перспективы дальнейшей работы.

Эксперимент

Спектр поглощения закиси азота в диапазоне $4200\text{--}6500 \text{ см}^{-1}$ зарегистрирован на Фурье-спектрометре Bruker IFS-125M со спектральным разрешением $0,0056 \text{ см}^{-1}$ и многоходовой кюветой 60 см. Общая длина пути составила 2400 см. Спектрометр был оснащен источником света с галогенной лампой, германиевым фотодетектором и светоделителем из CaF_2 . Давление образца измерялось датчиком АИР-20/М2-Н с точностью $0,03 \text{ гПа}$. К усредненной интерферограмме применялся метод фазовой коррекции Мерца с разрешением по фазе 1 см^{-1} .

* Леонид Никифорович Синица (sln@iao.ru); Виктор Иванович Сердюков (serd49@mail.ru); Татьяна Алексеевна Невзорова (taalen@iao.ru); Анна Сергеевна Дударенок (dudaryon@iao.ru); Нина Николаевна Лаврентьева (lenn@iao.ru).

Аподизация не использовалась. Термостабилизация помещения позволяла вести длительную запись. Отношение сигнал/шум в зарегистрированных спектрах для сильных линий составляло ~ 3000 . Это обеспечило хорошую точность определения параметров контура для линий с интенсивностью до 10^{-26} см/молек. при 296 К. Использовался образец NO (80% $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ и 20% $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$) фирмы IZOTOP. В результате изотопного обмена в такой смеси образуются шесть изотопологов монооксида азота и восемь изотопологов закиси азота. Спектр поглощения смеси закиси азота зарегистрирован при температуре 296 К и давлении газа 17 мбар. Давление воздуха варьировалось от 0 до 500 мбар (образец 1 — 0 мбар; образец 2 — 100 мбар; образец 3 — 300 мбар; образец 4 — 500 мбар).

Доплеровская полуширина на полувысоте (HWHM) составляла $0,0039$ см $^{-1}$ при комнатной температуре, которая несколько меньше разрешения спектрометра. Для измерений выбирались изолированные линии, в пределах трех полуширин линии γ от ее центра не было близлежащих линий. Этот выбор дополнительно контролировался по плавности распределения относительной интенсивности линий в полосе.

Параметры линий (центры линий, интенсивности) определялись с помощью пакета программ Wxspe, который может автоматически искать пики с помощью алгоритмов распознавания образов [11]. Этот программный комплекс также позволяет подгонять параметры контура линии к измеренному набору данных с помощью процедуры регуляриза-

ции Тихонова. Программа включает в себя несколько встроенных типов контуров, включая контуры Фойгта (V), Раутиана–Собельмана (R–S) и Speed-Dependent Voigt (SDV) контур. Помимо подбора параметров измеренного профиля линии программа может определять параметры инструментальной функции.

Спектры откалиброваны по положениям 84 линий N_2^{16}O в области $4000\text{--}6000$ см $^{-1}$ с интенсивностью более $3 \cdot 10^{-25}$ см/молек. при 296 К. Положения линий взяты из работы [10]. Отклонение центров калиброванных линий от данных HITRAN [10] не превышало $0,0005$ см $^{-1}$, что характеризует точность измерений Фурье-спектрометра.

Первоначально контуры пяти сильных линий NO, зарегистрированных при заданном давлении, подгоняли к профилям V, SDV и R–S, а в процессе подгонки получали параметры реальной аппаратной функции. Экспериментальные профили линии с центром 4430 см $^{-1}$ показаны на рис. 1. При подгонке разница между интенсивностями сильных линий, определенных по этим контурам, не превышает 2%, тогда как разница между коэффициентами уширения, определенными по этим контурам, и не больше 3%. Стандартное отклонение в случае использования контура SDV было в четыре раза меньше, чем при использовании контуров V и R–S. Поэтому в дальнейшем зарегистрированные линии обрабатывались с помощью контура SDV. Полуширина и положение линии с центром $4431,76$ см $^{-1}$, обработанной с использованием контура SDV, приведены на рис. 2.

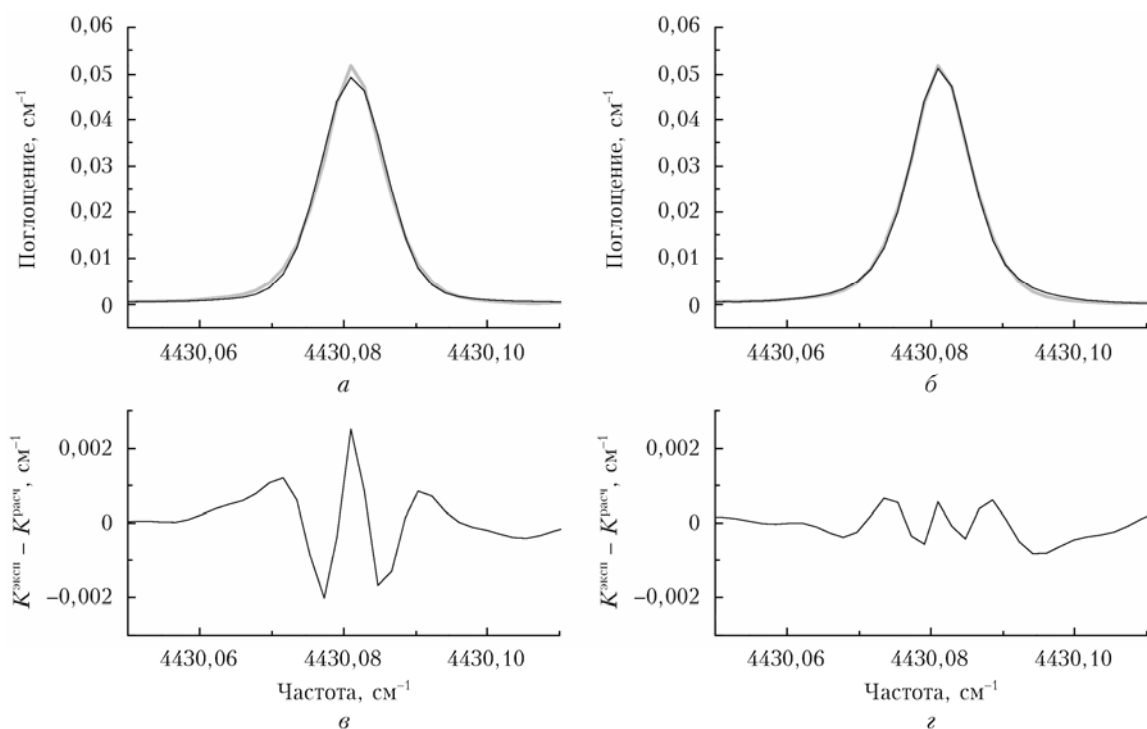


Рис. 1. Экспериментальные контуры линии 4430 см $^{-1}$ при давлении воздуха 0 и 83 мбар, обработанные с использованием контуров V (a) и SDV (б); отклонения экспериментального контура от рассчитанного (в, г)

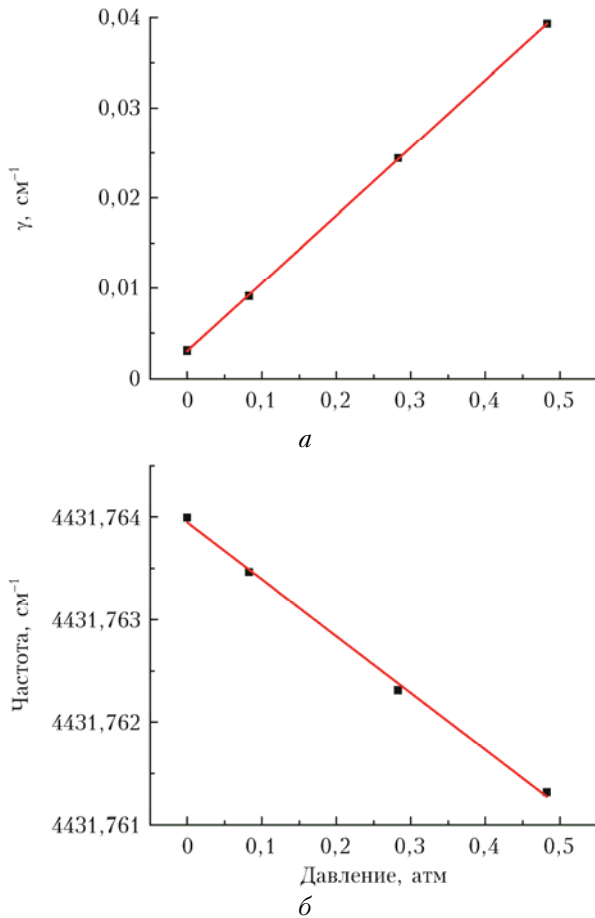


Рис. 2. Полуширина (а) и положение (б) линии с центром 4431,76 см⁻¹, обработанной с использованием контура SDV

Погрешность измерения коэффициентов уширения линий N₂O составила 7%, коэффициентов сдвига линий – 10%.

Методика расчетов

Молекула N₂O является полярной линейной с дипольным моментом 0,161 Д [12] и квадрупольным моментом –3,3 Д · Å [13]. Молекулы буферного газа N₂ и O₂ имеют квадрупольные моменты, равные –1,49 [14] и –0,4 Д · Å [15]. Следовательно, основные вклады в уширение линий будут давать диполь-квадрупольные и квадруполь-квадрупольные взаимодействия.

Полуширины и сдвиги линий закиси азота давлением воздуха вычислялись полуэмпирическим методом [16], основанным на полуклассической теории уширения [17, 18]. В рамках этого подхода полуширина γ_{if} и сдвиг δ_{if} линии, соответствующей переходу $i \rightarrow f$, могут быть записаны в виде

$$\gamma_{if} = A(i, f) + \sum_i D^2(ii'l)P_l(\omega_{ii'}) + \sum_{f'} D^2(ff'l)P_l(\omega_{ff'}), \quad (1)$$

$$\delta_{if} = B(i, f) + \sum_i D^2(ii'l)P_l(\omega_{ii'}) + \sum_{f'} D^2(ff'l)P_l(\omega_{ff'}), \quad (2)$$

членами более высоких порядков пренебрегают. Здесь

$$A(i, f) = \frac{n}{c} \sum_p \rho(p) \int_0^\infty v F(v) b_0^2(v, p, i, f) dv; \quad (3)$$

$$B(i, f) = -\frac{n}{c} \frac{3\pi}{8\hbar v} \alpha_2 \left[(\mu_f^2 - \mu_i^2) + \frac{3II_2(\alpha_f - \alpha_i)}{2(I + I_2)} \right] \times \sum_p \rho(p) \int_0^\infty v F(v) b_0^{-3}(v, p, i, f) dv; \quad (4)$$

i, f – квантовые числа начального и конечного состояний поглощающей молекулы; $D^2(ii'l)$ и $D^2(ff'l)$ – силы дипольных ($l = 1$), квадрупольных ($l = 2$) переходов; $P_l(\omega_{ii'})$ и $P_l(\omega_{ff'})$ – функции эффективности для каналов рассеяния $i \rightarrow i'$ и $f \rightarrow f'$; n – число молекул буферного газа в единице объема; c – скорость света; $\rho(p)$ – заселенность уровня p возмущающей молекулы; v – относительная скорость сталкивающихся молекул; $F(v)$ – функция распределения Максвелла; $b_0(v, p, i, f)$ – параметр прерывания из теории Андерсона [17, 18]; μ_i, μ_f и α_i, α_f – дипольные моменты и средние дипольные поляризуемости поглощающей молекулы в начальном и конечном состояниях; I и I_2 – потенциалы ионизации поглощающей и возмущающей молекул.

Силы переходов $D^2(ii'l)$ и $D^2(ff'l)$ для каналов рассеяния $i \rightarrow i', f \rightarrow f'$ зависят только от молекулярных постоянных поглощающей молекулы и включают только внутримолекулярные эффекты. Коэффициенты разложения $P_l(\omega)$, называемые «эффективностями» каналов рассеяния, отвечают за влияние взаимодействия с возмущающей молекулой (включая потенциал, траектории, колебательно-вращательные уровни, волновые функции) [16]:

$$P_l(\omega) = \frac{n}{c} \sum_p \rho(p) \sum_{l', p'} A_{ll'} D^2(pp'l') F_{ll'} \times \left(\frac{2\pi c b_0(p, i, f)}{v} (\omega + \omega_{pp'}) \right), \quad (5)$$

где pp' – квантовые числа; l' – тип мультиполей молекулы термостата.

В полуэмпирическом методе [16] функция эффективности взаимодействий $P_l(\omega)$ представлена в виде произведения

$$P_l(\omega) = P_l^{\text{ATK}}(\omega) C_l(\omega), \quad (6)$$

где $P_l^{\text{ATK}}(\omega)$ – функция эффективности в теории Андерсона–Тсао–Карнатта; $C_l(\omega)$ – поправочный фактор. Форма корректирующего фактора подбирается из анализа вращательной зависимости

полуширин и сдвигов линий для определенной молекулярной системы. Для случая N_2O-N_2 поправочный фактор имеет вид

$$C_l(J) = \frac{c_1}{1 + c_2 \sqrt{J}}, \quad (7)$$

где c_1, c_2 — подгоночные параметры, определяемые из сравнения результатов вычислений с экспериментальными данными.

В настоящей работе в расчетах учитывались электростатические (диполь-квадрупольные, квадруполь-квадрупольные), индукционные и дисперсионные взаимодействия. Необходимые параметры молекул N_2O , N_2 и O_2 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры молекул: дипольный момент μ , квадрупольный момент θ , средняя дипольная поляризуемость α , потенциал ионизации I

Молекула	μ , Д	θ , Д·Å	α , Å ³	I , эВ
N_2O	0,161 [12]	-3,30 [13]	2,998 [19]	12,58 [20]
N_2	—	-1,49 [14]	1,710 [19]	15,54 [20]
O	—	-0,40 [15]	1,569 [21]	12,07 [20]

Получены следующие подгоночные параметры: $c_1 = 3,1$, $c_2 = 0,075$ для вычислений полуширин линий и $c_1 = 5,9$ и $c_1 = 6,4$, $c_2 = 0,37$ для вычислений сдвигов линий R - и P -ветви соответственно. Величина средней дипольной поляризуемости SO_2 в возбужденном состоянии ($\alpha_f = 3,070$ Å³) определена из сравнения экспериментальных и расчетных сдвигов нескольких линий.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные коэффициенты уширения и сдвига линий закиси азота давлением воздуха определены при комнатной температуре для 82 колебательно-вращательных переходов P - и R -ветвей в полосе $(00^0_2) \leftarrow (00^0_0)$. Вращательные квантовые числа $|m|$ ($m = -J''$ для P -ветви, $m = J'' + 1$ для R -ветви) изменяются в интервале от 3 до 54. Вычисления выполнены для большего количества переходов — для $|m|$ до 72, максимальное значение вращательного квантового числа m соответствует максимальному в базе данных HITRAN для этой полосы поглощения. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты уширения и сдвига линий N_2O давлением N_2 в полосе $2\nu_3$ при температуре 296 К, см⁻¹·атм⁻¹

$ m $	R -ветвь				P -ветвь			
	$\gamma_{\text{экс}}$	$\gamma_{\text{расч}}$	$\delta_{\text{экс}}$	$\delta_{\text{расч}}$	$\gamma_{\text{экс}}$	$\gamma_{\text{расч}}$	$\delta_{\text{экс}}$	$\delta_{\text{расч}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
3	0,0883	0,0906	-0,00316	-0,00340	0,0896	0,0904	-0,00340	-0,00355
4	0,0857	0,0896	-0,00253	-0,00333	0,0910	0,0896		-0,00366
5	0,0887	0,0885	-0,00352	-0,00327	0,0865	0,0885	-0,00340	-0,00370
6	0,0862	0,0873	-0,00365	-0,00323	0,0843	0,0874	-0,00324	-0,00369
7	0,0823	0,0861	-0,00294	-0,00323	0,0867	0,0862	-0,00312	-0,00366
8		0,0849	-0,00356	-0,00325		0,0849	-0,00370	-0,00362
9	0,0822	0,0836	-0,00401	-0,00328		0,0837	-0,00322	-0,00360
10	0,0811	0,0824	-0,00393	-0,00331	0,0828	0,0824	-0,00431	-0,00360
11	0,0804	0,0811	-0,00352	-0,00337	0,0810	0,0812	-0,00373	-0,00361
12	0,0800	0,0799	-0,00333	-0,00343	0,0790	0,0800	-0,00449	-0,00362
13	0,0783	0,0788	-0,00382	-0,00349	0,0778	0,0788	-0,00462	-0,00365
14	0,0786	0,0777	-0,00384	-0,00356	0,0857	0,0777	-0,00332	-0,00370
15	0,0770	0,0767	-0,00402	-0,00364	0,0784	0,0767		-0,00374
16		0,0758	-0,00398	-0,00373		0,0758	-0,00344	-0,00378
17	0,0768	0,0749	-0,00394	-0,00384	0,0767	0,0750	-0,00495	-0,00380
18	0,0753	0,0742	-0,00408	-0,00394	0,0752	0,0742	-0,00422	-0,00383
19	0,0751	0,0736	-0,00448	-0,00400	0,0750	0,0736	-0,00454	-0,00389
20	0,0750	0,0730	-0,00454	-0,00407	0,0753	0,0730	-0,00480	-0,00396
21	0,0742	0,0724	-0,00445	-0,00413	0,0735	0,0725	-0,00464	-0,00403
22	0,0736	0,0719	-0,00452	-0,00420	0,0731	0,0720	-0,00425	-0,00410
23		0,0714	-0,00431	-0,00426	0,0732	0,0715	-0,00370	-0,00417
24	0,0725	0,0710	-0,00460	-0,00431	0,0725	0,0710	-0,00367	-0,00425
25	0,0717	0,0706	-0,00434	-0,00437	0,0716	0,0706	-0,00420	-0,00432
26	0,0718	0,0702	-0,00469	-0,00446	0,0724	0,0702	-0,00340	-0,00434
27	0,0718	0,0699	-0,00445	-0,00456	0,0711	0,0699	-0,00347	-0,00436
28	0,0708	0,0697	-0,0049	-0,00461	0,0704	0,0697	-0,00525	-0,00441
29		0,0695	-0,00407	-0,00465	0,0715	0,0696	-0,00455	-0,00448
30	0,0699	0,0694	-0,00505	-0,00469	0,0695	0,0694	-0,00480	-0,00455
31	0,0708	0,0692	-0,00474	-0,00472		0,0692		-0,00461
32	0,0698	0,0689	-0,00522	-0,00476	0,0694	0,0689		-0,00468
33	0,0692	0,0687	-0,00526	-0,00480	0,0703	0,0687		-0,00474
34	0,0676	0,0684	-0,00531	-0,00484	0,0696	0,0684	-0,00469	-0,00480

1	2	3	4	5	6	7	8	9
35	0,0681	0,0682	-0,00518	-0,00488	0,0734	0,0682	-0,00414	-0,00484
36	0,0691	0,0680	-0,00439	-0,00496	0,0725	0,0680	-0,00533	-0,00484
37	0,0683	0,0678	-0,00482	-0,00501	0,0664	0,0678	-0,00409	-0,00484
38	0,0678	0,0677	-0,0054	-0,00503	0,0654	0,0677		-0,00489
39		0,0676	-0,00416	-0,00503	0,0684	0,0676	-0,00514	-0,00493
40	0,0669	0,0675	-0,00504	-0,00504	0,0706	0,0675	-0,00449	-0,00497
41	0,0684	0,0673	-0,00489	-0,00505		0,0673		-0,00501
42	0,0674	0,0670	-0,00534	-0,00506	0,0719	0,0670		-0,00505
43		0,0668	-0,00503	-0,00508		0,0668		-0,00508
44	0,0655	0,0665	-0,00525	-0,00510	0,0642	0,0665	-0,00548	-0,00511
45	0,0652	0,0662	-0,00558	-0,00514	0,0634	0,0662		-0,00511
46	0,0643	0,0660	-0,00536	-0,00519	0,0618	0,0660		-0,00510
47		0,0658		-0,00521	0,0644	0,0658	-0,00490	-0,00511
48	0,0626	0,0655	-0,00529	-0,00522		0,0655	-0,00466	-0,00514
49		0,0653		-0,00522		0,0653		-0,00518
50		0,0651		-0,00523	0,0643	0,0651		-0,00521
51		0,0648		-0,00525	0,0613	0,0648	-0,00455	-0,00524
52		0,0644		-0,00527	0,0649	0,0644	-0,00446	-0,00527
53		0,0641		-0,00530		0,0641		-0,00530
54		0,0637		-0,00532	0,0621	0,0637		-0,00532
55		0,0634		-0,00537		0,0634		-0,00532
56		0,0631		-0,00540		0,0631		-0,00532
57		0,0629		-0,00542		0,0629		-0,00534
58		0,0626		-0,00542		0,0626		-0,00537
59		0,0623		-0,00543		0,0623		-0,00540
60		0,0620		-0,00544		0,0620		-0,00542
61		0,0617		-0,00545		0,0617		-0,00545
62		0,0613		-0,00547		0,0613		-0,00547
63		0,0610		-0,00550		0,0610		-0,00549
64		0,0606		-0,00553		0,0606		-0,00550
65		0,0602		-0,00558		0,0602		-0,00551
66		0,0599		-0,00560		0,0599		-0,00552
67		0,0596		-0,00563		0,0596		-0,00555
68		0,0593		-0,00565		0,0593		-0,00559
69		0,0589		-0,00567		0,0589		-0,00561
70		0,0586		-0,00570		0,0586		-0,00565
71		0,0582		-0,00574		0,0582		-0,00568
72		0,0578		-0,00577		0,0578		-0,00571

Измеренные коэффициенты уширения линий находятся в интервале от $0,0613$ до $0,0910 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, вычисленные — от $0,0578$ до $0,0906 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (рис. 3). Полученные в работе данные для R - и P -ветвей близки при одинаковых значениях $|m|$: разность между экспериментальными величинами составляет в среднем 2,4%, между рассчитанными — не превышает 0,2%.

Результаты измерений и вычислений находятся в хорошем согласии: среднеквадратичное отклонение равно $0,0014 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ для R -ветви и $0,0024 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ для P -ветви. Наши данные хорошо совпадают (до $|m| \sim 40$) с данными HITRAN [10], полученными по аппроксимации Паде [22] с использованием результатов измерений в полосах $(42^0_0) \leftarrow (00^0_0)$ и $(50^0_0) \leftarrow (00^0_0)$ [9]. При больших значениях $|m|$ вращательная зависимость определенных в настоящей работе полуширин линий усиливается (рис. 3). Полученные нами экспериментальные и теоретические коэффициенты уширения линий в полосе поглощения $2\nu_3$ можно сравнить с данными из работ [5–8] в полосах ν_3 , $2\nu_3$, $3\nu_3$ на рис. 3, а; результаты измерений P -ветви разных

в разных полосах представлены на рис. 3, б. Разница между данными в полосе $2\nu_3$ (нашими экспериментальными) и результатами из [5] в среднем составляет 2%.

В работе [9] на основании сравнений всех имеющихся в литературе данных по коэффициентам уширения линий закиси азота давлением воздуха в различных полосах поглощения, в том числе и образованных переходами с основного колебательного на высоквозбужденные состояния — $(00^0_0) \rightarrow (42^0_0)$, $(00^0_0) \rightarrow (50^0_0)$, была отмечена существенная колебательная зависимость. Из рис. 3, представляющего результаты измерений и вычислений в полосах ν_3 , $2\nu_3$, $3\nu_3$, можно сделать вывод о зависимости полуширин линий от колебательного квантового числа верхнего состояния ν_3 . Видно, что при увеличении числа колебательных квантов ν_3 полуширины линий существенно уменьшаются, разница между данными из разных полос составляет более 5%.

Измеренные и вычисленные по полуэмпирическому методу коэффициенты сдвига линий закиси азота давлением воздуха в полосе $2\nu_3$

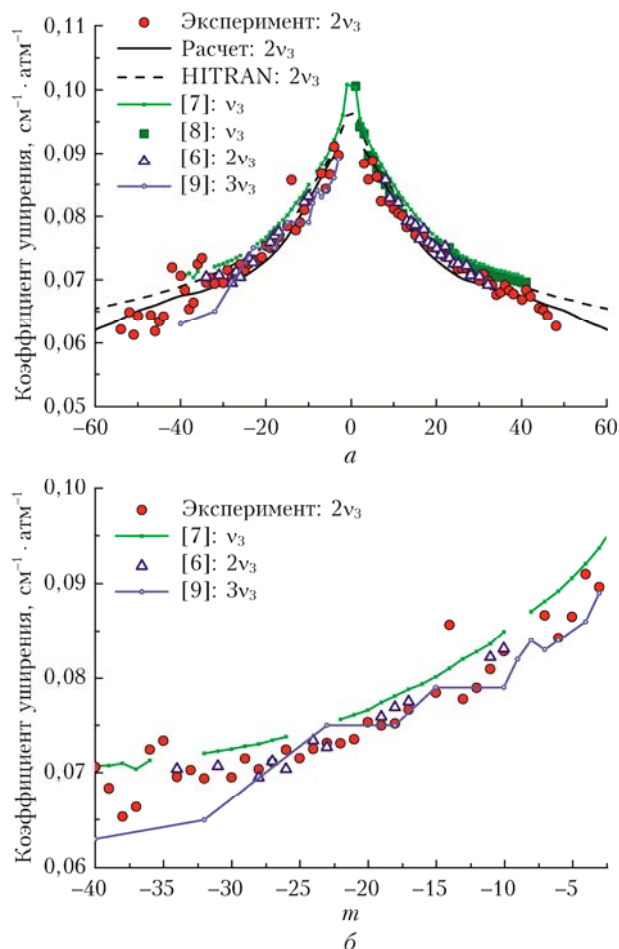


Рис. 3. Измеренные и вычисленные по полуэмпирическому методу коэффициенты уширения линий N_2O давлением воздуха, а также данные из базы HITRAN [10] и работ [5–8] (a); измеренные нами коэффициенты уширения линий, а также данные из работ [5, 6, 8] для P -ветви (б) (см. цв. рис. 3–4 на сайте <http://iao.ru/gu/content/vol.37-2024/iss.07>)

малы и находятся в интервалах от $-0,0056$ до $-0,0025 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ и $-0,0058$ до $-0,0032 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ соответственно (рис. 4). Результаты расчетов имеют четкие зависимости от квантового числа m . Вращательные зависимости для R - и P -ветвей в рассматриваемой полосе подобны, кроме трендов расчетных данных при $|m| < 20$.

На рис. 4 представлены полученные нами и литературные [5, 10] данные в полосе $2\nu_3$. Среднеквадратичное отклонение измеренных нами и расчетных сдвигов линий равно $0,0004 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ для R -ветви и $0,0006 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ для P -ветви. Кроме того, видно хорошее согласие наших данных и величин из [5].

Параметры из HITRAN [10] имеют тот же порядок значений, что и в нашей работе, однако существенно различаются при высоких значениях вращательных квантовых чисел. Данные, помещенные в HITRAN в этой области спектра, были вычислены по эмпирическим формулам [23], полученным для сдвигов линий линейной молекулы CO_2 .

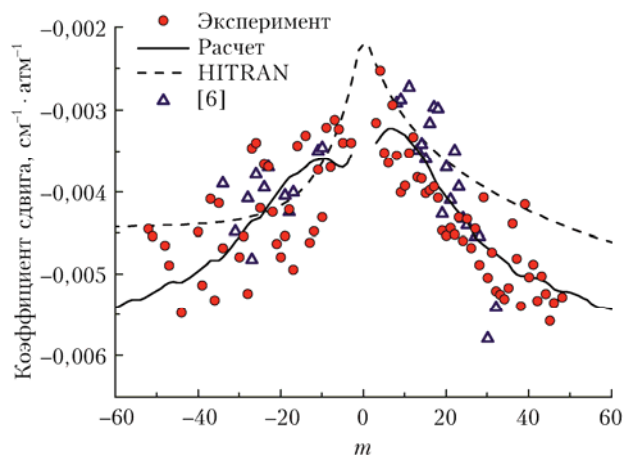


Рис. 4. Измеренные и вычисленные по полуэмпирическому методу коэффициенты сдвига линий N_2O давлением воздуха, а также данные в полосе $2\nu_3$ из базы HITRAN [10] и работы [5]

Согласно этому методу для определения коэффициентов сдвига линий в разных полосах поглощения необходимы экспериментальные данные для двух колебательных полос. В работе [22] описано применение методики к параметрам линий закиси азота, однако не указано, какие экспериментальные данные были использованы для получения подгоночных коэффициентов в аппроксимационных выражениях.

Заключение

Проведены измерения и расчеты параметров контура линий закиси азота при уширении воздухом в спектральном интервале $4322\text{--}4442 \text{ см}^{-1}$. Экспериментальные данные получены для наиболее интенсивных линий (10^{-21} – $10^{-23} \text{ см}^{-1}/\text{молек.}$) на Фурье-спектрометре Bruker IFS-125M со спектральным разрешением $0,0056 \text{ см}^{-1}$. Отношение сигнал/шум в зарегистрированных спектрах для сильных линий составило около 3000, что обеспечило хорошую точность определения параметров контура линий. Данные из спектров определены подгонкой к контуру Speed-Dependent Voigt с использованием автоматизированного поиска линий в спектре, основанного на алгоритме распознавания образов.

Для вычисления коэффициентов уширения и сдвига линий N_2O давлением N_2 и O_2 применен полуэмпирический метод. Расчеты проведены для линий полосы $2\nu_3$; диапазон вращательных квантовых чисел ($|m| = 3\text{--}54$) соответствует диапазону в банке спектроскопической информации HITRAN для данной полосы. При использовании полуэмпирического метода форма и параметры корректирующего фактора определены из рассмотрения вращательной зависимости измеренных коэффициентов уширения и сдвига линий закиси азота. Обнаружена колебательная зависимость полуширин линий с колебательными квантовыми числами верхнего состояния $\nu_3 = 1, 2, 3$.

Проведенные многочисленные сравнения показали, что измеренные и рассчитанные нами параметры линий N_2O –воздух хорошо согласуются с представленными в литературе и современных базах спектроскопических данных.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 23-23-00184).

Список литературы

1. Аришинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Козлов А.В., Фофанов А.В. Потоки парниковых газов на границе «почва–атмосфера» в фоновом районе города Томска // Оптика атмосф. и океана. 2022. Т. 35, № 12. С. 1021–1031. DOI: 10.15372/AOO20221209;
2. Arshinov M.Yu., Belan B.D., Davydov D.C., Kozlov A.V., Fofonov A.V. Soil–atmosphere greenhouse gas fluxes in a background area in the Tomsk Region (Western Siberia) // Atmos. Ocean. Opt. 2023. V. 36, N 2. P. 152–161.
3. Вирт Д.А. Парижское соглашение: новый компонент климатического режима ООН (The Paris Agreement as a New Component of the UN Climate Regime) // Вестник международных организаций. 2017. Т. 12, № 4. С. 185–214.
4. Кондратьев К.Я., Исидоров В.А. Окислы азота как химически и оптически активные малые газовые компоненты тропосферы // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14, № 8. С. 643–652.
5. Белан Б.Д. Тропосферный озон. 6. Компоненты озоновых циклов // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22, № 4. С. 358–379.
6. Toth R.A. N_2 - and air-broadened linewidths and frequency-shifts of N_2O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2000. V. 66. P. 285–304. DOI: 10.1016/S0022-4073(99)00167-3.
7. Loos J., Birk M., Wagner G. Pressure broadening, -shift, speed dependence and line mixing in the ν_3 ro-vibrational band of N_2O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2015. V. 151. P. 300–309. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.10.008.
8. Nemtchinov V., Sun C., Varanasi P. Measurements of line intensities and line widths in the 3-fundamental band of nitrous oxide at atmospheric temperatures // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2004. V. 84. P. 267–284. DOI: 10.1016/S0022-4073(02)00355-2.
9. Nakayama T., Fukuda H., Sugita A., Hashimoto S., Kawasaki M., Aloisio S., Morino I., Inoue G. Buffer-gas pressure broadening for the $(00^03) \leftarrow (00^00)$ band of N_2O measured with continuous-wave cavity ring-down spectroscopy // Chem. Phys. 2007. V. 334. P. 196–203. DOI: 10.1016/j.chemphys.2007.03.001.
10. Adkins E.M., Long D.A., Fleisher A.J., Hodges J.T. Near-infrared cavity ring-down spectroscopy measurements of nitrous oxide in the $(42^00) \leftarrow (00^00)$ and $(50^00) \leftarrow (00^00)$ bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2021. V. 262. P. 107527. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107527.
11. Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., Hashemi R., Karlovets E.V., Skinner F.M., Conway E.K., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Wcislo P., Finenko A.A., Nelson K., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Coustenis A., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Mlawer E.J., Nikitin A.V., Perevalov V.I., Rotger M., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Adkins E.M., Baker A., Barbe A., Canu E., Császár A.G., Dudaryonok A., Egorov O., Fleisher A.J., Fleurbaey H., Foltynowicz A., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Horneman V.-M., Huang X., Karman T., Karns J., Kass S., Kleiner I., Kofman V., Kwabia-Tchana F., Lavrentieva N.N., Lee T.J., Long D.A., Lukashevskaya A.A., Lyulin O.M., Makhnev V.Yu., Matt W., Massie S.T., Melosso M., Mikhailenko S.N., Mondelain D., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Perrin A., Polyansky O.L., Raddaoui E., Raston P.L., Reed Z.D., Rey M., Richard C., Tybías R., Sadiek I., Schwenke D.W., Starikova E., Sung K., Tamassia F., Tashkun S.A., Auwera J.V., Vasilenko I.A., Viganin A.A., Villanueva G.L., Vispoel B., Wagner G., Yachmenev A., Yurchenko S.N. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 277, N 1. 107949. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949.
12. Kruglova T.V., Shcherbakov A.P. Automated line search in molecular spectra based on nonparametric statistical methods: Regularization in estimating parameters of spectral lines // Opt. Spectrosc. 2011. V. 111. P. 353–356. DOI: 10.1134/S0030400X1109013X.
13. Mogi K., Komine T., Hirao K. A theoretical study on the dipole moment of N_2O and the weakly bound complexes formed by N_2O // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 8999. DOI: 10.1063/1.461231.
14. Chetty N., Couling V.W. Measurement of the electric quadrupole moment of N_2O // J. Chem. Phys. 2011. V. 134, N 144307. DOI: 10.1063/1.3578609.
15. Halkier A., Coriani S., Jørgensen P. The molecular electric quadrupole moment of N_2 // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 294. P. 292–296. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00878-1.
16. Buckingham A.D., Disch R.L., Dunmur D.A. Quadrupole moments of some simple molecules // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 3104–3107. DOI: 10.1021/ja01014a023.
17. Bykov A.D., Lavrentieva N.N., Simitsa L.N. Semi-empiric approach of the calculation of H_2O and CO_2 line broadening and shifting // Mol. Phys. 2004. V. 102, N 14–15. P. 1653–1658. DOI: 10.1080/00268970410001725765.
18. Anderson P.W. Pressure broadening in the microwave and infrared regions // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 647–661. DOI: 10.1103/PhysRev.76.647.
19. Tsao C.J., Curnutte B. Line-width of pressure-broadened spectral lines // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1961. V. 2. P. 41–91. DOI: 10.1016/0022-4073(62)90013-4.
20. Olney T.N., Cann N.M., Cooper G., Brion C.E. Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sumrules // Chem. Phys. 1997. V. 223. P. 59–98. DOI: 10.1016/S0301-0104(97)00145-6.
21. Завилопуло А.Н., Чупев Ф.Ф., Шпенник О.Б. Ионизация молекул азота, кислорода, воды и двуокиси углерода электронным ударом вблизи порога // Журн. техн. физ. 2005. Т. 75, № 4. С. 19–24.
22. May E.F., Moldover M.R., Schmidt J.W. Electric and magnetic susceptibilities of gaseous oxygen: Present data and modern theory compared // Phys. Rev. A. 2008. V. 78, N 032522. P. 1–15. DOI: 10.1103/PhysRevA.78.032522.
23. Hashemi R., Gordon I.E., Adkins E.M., Hodges J.T., Long D.A., Birk M., Loos J., Boone C.D., Fleisher A.J., Predoi-Cross A., Rothman L.S. Improvement of the spectroscopic parameters of the air- and self-

broadened N₂O and CO lines for the HITRAN2020 database applications // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2021. P. 107735. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107735.

23. *Hartmann J.M.* A simple empirical model for the collisional spectral shift of air-broadened CO₂ lines // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2009. V. 110, N 18. P. 2019–2026. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2009.05.016.

L.N. Sinitsa, V.I. Serdyukov, T.A. Nevzorova, A.S. Dudaryonok, N.N. Lavrentieva. **Measurements and calculations of the coefficients of N₂O line broadening and shift by air pressure in the (00⁰2) ← (00⁰0) band.**

Accurate measurements of the concentration of nitrous oxide, a potent greenhouse gas, in the Earth's atmosphere are important for modeling the radiation balance of our planet. The work presents the measured broadening and shift coefficients of N₂O lines by air pressure at room temperature for 82 rovibrational transitions in the (00⁰2) ← (00⁰0) band; the rotational quantum number m varies from 3 to 54. The measurements were carried out on an IFS-125M Fourier transform spectrometer with a spectral resolution of 0.0056 cm⁻¹. The calculated line-broadening and shift coefficients were obtained using a semi-classical method modified by introducing a correction factor in the calculation scheme. Our parameters are compared with those presented in the literature and in modern spectroscopic databases. A vibrational dependence of the line half-widths for the ν₃ stretching vibration was revealed.