

Abstract

Carbon monoxide is an important trace gas in the Earth's atmosphere and it is the second most abundant molecule in space. As a relatively simple diatomic molecule, CO is widely used in academic studies, and it serves as a benchmark molecule for testing the most advanced *ab initio* calculations of molecular properties. Advancements in modeling spectra in low-overtone bands of carbon monoxide revealed that further improvement required experimental studies of 6th overtone of CO because calculations involving highly excited molecular states are very sensitive to the small changes in the physical model as well as to the precision of numerical calculations. In this work the results of an experimental study of never before measured 6th overtone band of carbon monoxide near 690 nm are presented. Improvement of the cavity ring-down spectrometer allowed measurement of 14 transitions from (7 – 0) band with intensities below $2 \cdot 10^{-29}$ cm/molecule. Line intensities are determined with relative standard uncertainty below 4% and line positions with an accuracy of $3 \cdot 10^{-4}$ cm⁻¹. Self-induced pressure broadening and shifting coefficients are determined with a relative uncertainty of about 5%. Speed-dependent line-shape effects are observed and analyzed for the first time for such weak transitions.

The high accuracy of measured line intensities motivated new *ab initio* calculations done by collaborators from the University College London, UK, with the aim of developing a model of CO absorption capable to predict line intensities of all bands within the experimental uncertainty. The validation of new calculations with the experimental data allowed to find and overcome issues with initially huge errors and resulted in a model that predicts the measured values of 6th overtone line intensities within the experimental uncertainty of a few percent, which is an important step towards a single model predicting the entire CO spectrum.

19.06.2023

Streszczenie

Tlenek węgla występuje w śladowych ilościach w atmosferze ziemskiej i jest drugą najbardziej rozpowszechnioną cząsteczką w przestrzeni kosmicznej. Jako stosunkowo prosta cząsteczka dwuatomowa, CO jest szeroko stosowany w badaniach akademickich i służy jako cząsteczka wzorcowa do testowania najbardziej zaawansowanych obliczeń *ab initio* własności cząsteczek. Postępy w modelowaniu pasm absorpcyjnych tlenku węgla, tzw. niskich nadtonów ujawniły, że dalsza poprawa wymaga pomiarów szóstego nadtonu CO. Wynika to z faktu, iż obliczenia dla silnie wzbudzonych stanów są bardzo czułe na małe zmiany w modelu fizycznym jak również precyzję obliczeń numerycznych. W pracy przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych nigdy wcześniej nie mierzonego pasma (7 – 0) tlenku węgla w zakresie długości fali około 690 nm. Udoskonalenie spektrometru strat we wnęce (CRDS, ang. *cavity ring-down spectrometer*) umożliwiło pomiar 14 przejść z tego pasma o natężeniach linii poniżej $2 \cdot 10^{-29}$ cm/molekuła. Natężenia linii zostały wyznaczone z względną niepewnością standardową poniżej 4%, a położenia linii z dokładnością $3 \cdot 10^{-4}$ cm⁻¹. Współczynniki zderzeniowego rozszerzenia i przesunięcia linii są wyznaczone z względną niepewnością około 5%. Po raz pierwszy dla tak słabych linii zostały zaobserwowane efekty zależności rozszerzenia i przesunięcia linii od prędkości absorbera i wyznaczone wartości charakteryzujących je parametrów.

Wysoka dokładność zmierzonych natężeń linii była motywacją dla nowych obliczeń *ab initio* wykonanych przez współpracowników z University College London (Wielka Brytania). Walidacja nowych obliczeń przy pomocy danych eksperymentalnych pozwoliła znaleźć i przezwyciężyć problemy powodujące początkowo bardzo duże rozbieżności między teorią i doświadczeniem. Zaowocowała ona modelem, który przewiduje wartości natężeń linii z szóstego nadtonu CO zgodne z wartościami uzyskanymi w pomiarach.

19.06.2023



Jest to istotny krok na drodze do uzyskania jednego modelu, który przewidywałby natężenia linii widmowych CO w paśmie podstawowym oraz wszystkich nadtonach.