

Kwantowe efekty zderzeniowe w widmach cząsteczek atmosferycznych

Badania atmosfery ziemskiej i zmian klimatu stawiają nowe wyzwania w zakresie wiedzy o fundamentalnych oddziaływaniach kwantowych między cząsteczkami a światłem w obecności zderzeń molekularnych. W atmosferycznych warunkach ciśnienia i temperatury gazu na dobrze zdefiniowane częstotliwości optyczne odpowiadające przejściom między stanami kwantowymi cząsteczek silnie wpływają zderzenia molekularne, co prowadzi do poważnych komplikacji w interpretacji widm absorpcyjnych obserwowanych przez instrumenty satelitarne lub naziemne. W szczególności linie poszerzają się i przesuwiają swoje centralne częstotliwości. Ponadto komplikuje się kształt ich widm, a wywołane zderzeniami zmiany stanów energetycznych w przejściach optycznych prowadzą do asymetrii linii i modyfikują rozkład natężeń linii w paśmie molekularnym. Co więcej, interakcje między zderzającymi się cząsteczkami prowadzą do absorpcji światła, nawet w przypadku przejść, które dla izolowanych cząsteczek są zabronione regułami mechaniki kwantowej. W tym przypadku pojawiają się widma absorpcyjne indukowane zderzeniami. Wszystkie te fundamentalne efekty kwantowe muszą być opisane z wystarczającą dokładnością, aby interesujące nas systemy molekularne mogły być badane przez nowoczesne satelitarne i naziemne systemy optyczne do globalnego monitorowania atmosfery ziemskiej, realizowane przez agencje kosmiczne na świecie (NASA, ESA, JAXA). Zdolność do zdalnego wykrywania źródeł i pochłaniaczy głównych gazów cieplarnianych w skali globalnej i lokalnej wymaga promilowych dokładności absolutnych natężeń linii oraz kompletnego modelu widm zderzeniowych. Razem pozwalają one na dokładne odczytywanie stężeń poszczególnych cząsteczek z wielocząsteczkowych widm atmosferycznych. Obecne najnowsze dane referencyjne są często o rząd wielkości mniej dokładne. Badania podstawowe określające ilościowo rolę zderzeń molekularnych w tworzeniu kształtów linii widmowych w różnych warunkach fizycznych mają kluczowe znaczenie dla prawidłowej interpretacji pomiarów ze spektrometrów naziemnych i satelitarnych.

W projekcie skupimy się na laboratoryjnych pomiarach natężeń i kształtów linii spektralnych i ich zależności temperaturowych dla pasm CO₂ i N₂O w pobliżu 1,6 μm, dla których obecnie nie są dostępne wystarczająco dokładne dane. Wyzwaniem jest uzyskanie niepewności natężeń linii na poziomie promilowym oraz określenie zależności od prędkości i temperatury kształtów zderzeniowych linii, a także zderzeniowego mieszania linii. We współpracy z instytutami metrologicznymi wykazaliśmy ostatnio, że połączenie spektroskopii absorpcyjnej i dyspersyjnej może zapewnić wyjątkową dokładność dla słabo absorbujących przejść. Spektroskopia dyspersyjna modów wnęki „*cavity mode dispersion spectroscopy*” (CMDS), opracowana w naszym laboratorium, zapewnia wysoki zakres dynamiczny i niewrażliwość na nieliniowość systemu detekcji oraz bezpośrednio dowiązanie obu osi widma do atomowego wzorca częstotliwości. W tym projekcie dążymy do połączenia wyjątkowej dokładności naszego podejścia opartego na laserze pracy ciągłej z szerokopasmowym charakterem spektrometru opartego na grzebieniu częstotliwości. Opracujemy unikalny spektrometr oparty na naszym najnowszym pomysle spektroskopii strat we wnęce i podwójnym grzebieniem optycznym „*dual-comb cavity ring-down spectroscopy*” (DC-CRDS) z szerokopasmowym grzebieniem optycznym jako źródłem światła i częstotliwością odniesienia. Takie podejście zapewni równoległy pomiar wielu linii widmowych, aby zmniejszyć niepewność związaną z dryftami czasowymi w systemie, np. stężenie gazu lub temperaturę.

W projekcie zbadamy absorpcję indukowaną zderzeniami „*collision-induced absorption*” (CIA) dla cząsteczki O₂. Prowadzi ona do ciągłego szerokopasmowego tła towarzyszącego rezonansom liniom rowibracyjnym. Tutaj skupimy się na widocznym obszarze widmowym pasma B cząsteczki O₂ (0,7 μm), niezbędnym w m.in. zastosowaniach atmosferycznych związanych z wykrywaniem chmur i fluorescencji chlorofilu. Kształt widma CIA jest istotnie niezgodny między dostępnymi danymi eksperymentalnymi i teoretycznymi. Głównym wyzwaniem jest to, że oddzielenie słabego CIA wymaga bardzo dokładnego odjęcia znacznie silniejszych magnetycznych przejść dipolowych, rozpraszania Rayleigha i strat tła wnęki optycznej od całkowitego widma absorpcji. Wstępny eksperyment z wykorzystaniem CRDS wykazał, że do tych badań musimy opracować specjalną wnękę optyczną mechanicznie niewrażliwą na zmiany ciśnienia gazu, aby osiągnąć wysoką czułość absorpcji i stabilność tła widma.

Dokładne dane referencyjne dotyczące natężeń linii i zderzeniowych kształtów linii uzyskane w projekcie będą miały wpływ na badania atmosferyczne, zwłaszcza na nowe misje satelitarne skoncentrowane na badaniu cyrkulacji gazów cieplarnianych. Umożliwią również testowanie obliczeń ab initio widm molekularnych i wspierać zastosowanie rozkładu natężenia linii rotacyjnych w metrologii temperatury gazu.