

Accuracy in TDLS. TDLS as gas mixtures primary standard

A.Nadezhdinskii

DLS

LAB

*A. M. Prokhorov General Physics Institute of RAS
38 Vavilov str., 119991 Moscow, Russia.
E-mail: Nad@nsc.gpi.ru*

Introduction

Accuracy is one of recent challenges for Tunable Diode Laser Spectroscopy (TDLS). Several TDLS applications require measurement accuracy at level 0.1 – 0.01 %. This accuracy is necessary for: UF_6 enrichment, isotope ratio ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H, ...), green house gases concentration (global climate changing), gas mixture standards development, screening medical diagnostics, etc.

In present paper fundamental limits due to physical laws in use approximations as well, as DL radiation properties will be considered with respect to high accurate measurements.

Физика – наука о моделях. Необходимо знать область применимости рассматриваемых моделей и их точность. В задаче высокоточных измерений в ДЛС используется значительное число различных физических моделей. Часть этих моделей и область их применимости будет рассмотрена в настоящей лекции.

Absorption law

TDLS is based on exponential dependence of radiation transmitted through homogeneous media under investigation as function of its optical length L – absorption law.

$$W_L(n) = W_0(n) \exp[-K(n)L]$$

Здесь $K(\nu)$ – спектр коэффициента поглощения. У нас этот закон известен как закон Бугера. В западной литературе используется следующая формула:

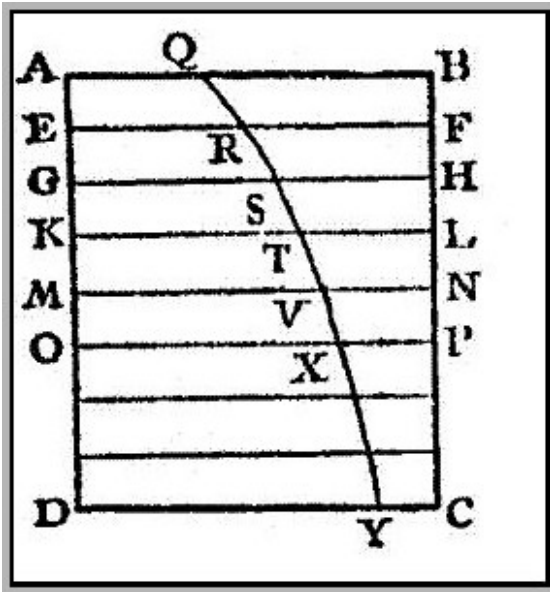
$$W_L(n) = W_0(n) \exp[-Sf(n)CP_0L]$$

Здесь S – интегральная интенсивность исследуемой линии, $f(\nu)$ – нормированный на 1 ее контур, P_0 – давление исследуемой газовой смеси, а C – концентрация в ней детектируемой молекулы. Эта формула называется законом Бэра, Ламберта-Бэра и т.д.

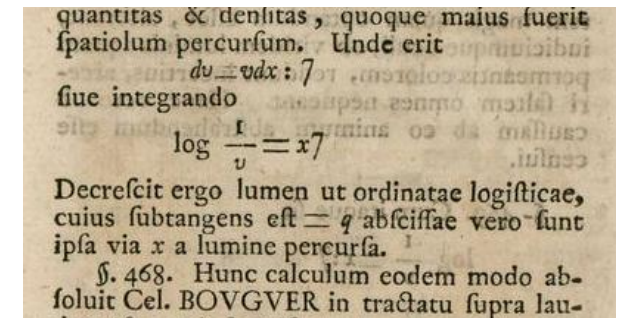
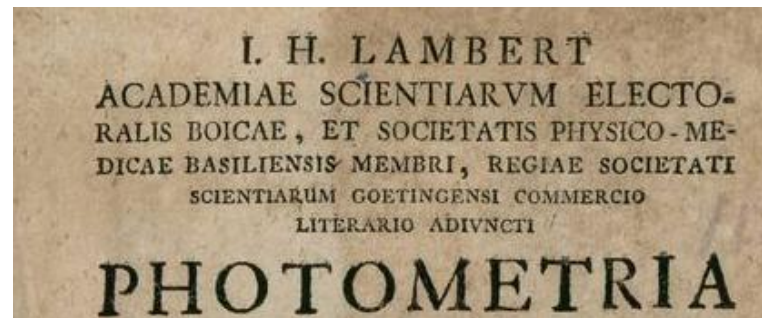
Ниже мы покажем, что эта формула в ДЛС неверна.

Historical background

TDLS is based on exponential dependence of radiation transmitted through media under investigation as function of its optical length – absorption law.



It was discovered by Pierre Bouguer in “Essai d'Optique sur la Gradation de la Lumiere” (Claude Jombert, Paris, 1729). He considered absorbing media as slices having similar absorbance and found exponential (logarithmic) dependence.

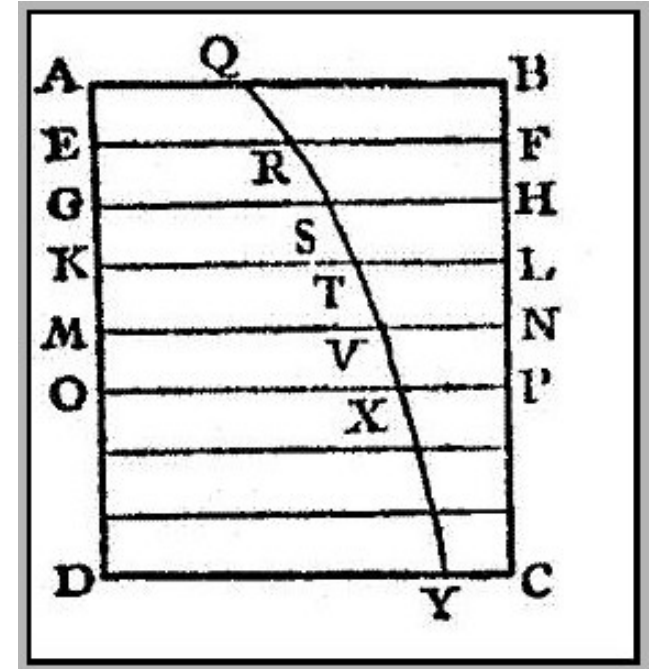


I. Lambert “Photometry” (1760). 583 pages considering different aspects of photometry (**look at it, I was excited**). Between them one page where he used differential equation (available at this time) for Bouguer law. Now inhomogeneous absorbing media can be considered.

A. Beer (1852) extended the exponential absorption law for solutions. It is the linear relationship between absorbance and concentration of an absorber.

P. Bouguer

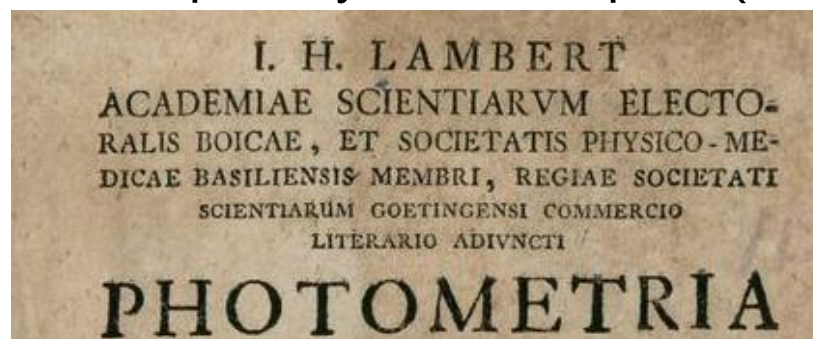
Пьер Бугер (французский астроном и математик), проанализировал прохождение солнечного излучения через атмосферу. [Pierre Bouguer in “Essai d'Optique sur la Gradation de la Lumiere” (Claude Jombert, Paris, 1729)]. В этой работе было много чего, что цитировал затем Ламберт. Нас интересует закон поглощения.



В это время дифференциальное исчисление отсутствовало. Поэтому Бугер использовал традиционный в то время подход: разбил однородную среду на одинаковые тонкие слои. Бугер доказал, что ослабление излучения при прохождении однородной среды будет описываться геометрической прогрессией r^n , где r – ослабление излучения каждым слоем, а n – число слоев. Другими словами, Бугер ввел понятие коэффициента поглощения и доказал экспоненциальный закон поглощения.

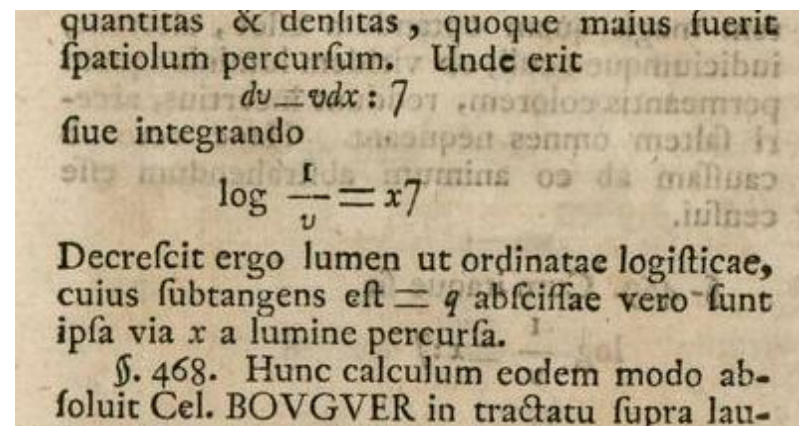
I. Lambert

Иоганн Ламберт (1728-1777) – немецкий ученый, доказал иррациональность числа π . В 1760 опубликовал работу “Фотометрия” (583 стр.).



Эта выдающаяся работа (рекомендую посмотреть ее) является основополагающей в области фотометрии. В честь ее автора внесистемная единица яркости получила название Ламберт.

Интересующему нас вопросу, закону поглощения, в “Фотометрии” Ламберта отведена одна страница. В это время появилось дифференциальное исчисление и Ламберт сказал, что рассуждения Бугера соответствуют линейному дифференциальному уравнению, что позволяет анализировать поглощение неоднородных систем.



A.Beer

A.Beer (German chemist, 1852) extended the exponential absorption law for solutions. Beer law consider the linear relationship between absorbance and concentration of an absorber. It is true for transparent solutions.

Beer law **is not true for TDLS.**

Example 1 – low pressure. Cell was filled with 10^{-6} Torr gas under investigation.

Absorbance of spectral line was recorded. 10^{-3} Torr of buffer gas was added. For both cases line has Doppler shape. Concentration was changed by 1000 and no change in absorbance. Beer law is not true.

Example 2 – high pressure. Line has Lorentzian shape.

$$K(\nu) = \frac{1}{p} \frac{S(g_0 + gC)CP_0^2}{[\nu - \nu_0]^2 + [(g_0 + gC)P_0]^2}$$

Absorption coefficient K for small C is proportional to concentration C only in line center. For water line in atmosphere Beer law is not valid even in line center.

Beer law is not valid in TDLS. What is correct equation?

Absorption law for gases

Absorption law for gases (small absorption) can be obtained from both Maxwell equations or energy consumption law for electromagnetic field (for gases the field interacts with individual molecule – N in nominator):

$$\frac{\partial W_x(n)}{\partial x} = \frac{-s(n)N(x)W_x(n)}{\sqrt{1+4pcN(x)}}$$

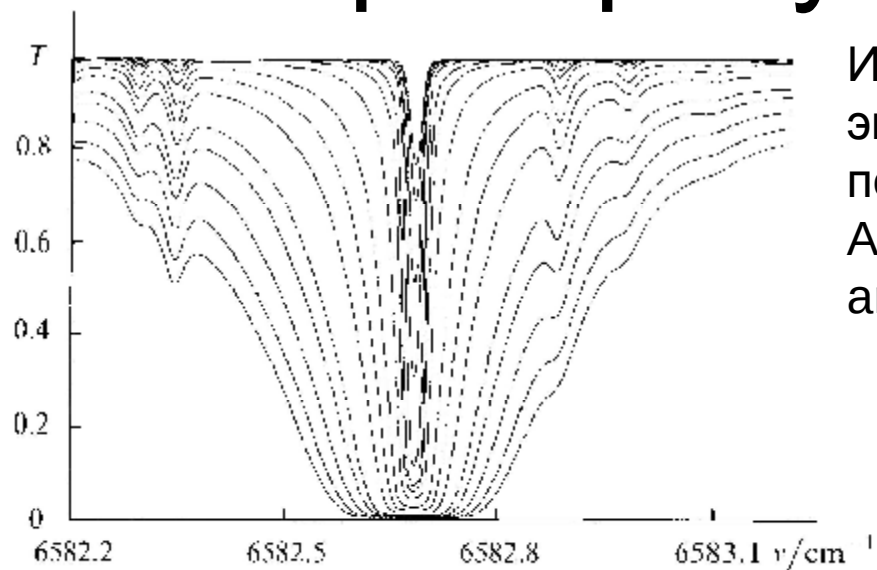
True absorption law

χ and σ are molecular polarizability and absorption cross-section, respectively; N – molecules number density. Square root in this equation describes influence of rest gas polarization on DL radiation absorption by particular molecule (refractive index). For N = const exponential absorption law can be obtained:

$$W_L(n) = W_0(n) \exp \left[- \frac{s(n)NL}{\sqrt{1+4pcN}} \right]$$

Absorbance in TDLS is determined by molecule number density - N, absorption cross-section - s, and optical length - L. Usually influence of rest gas (denominator) is ignored. For high accuracy it has to be taken into account and leads to non-linear absorbance pressure dependence. Correction for methane is 0.05 % for 1 Bar.

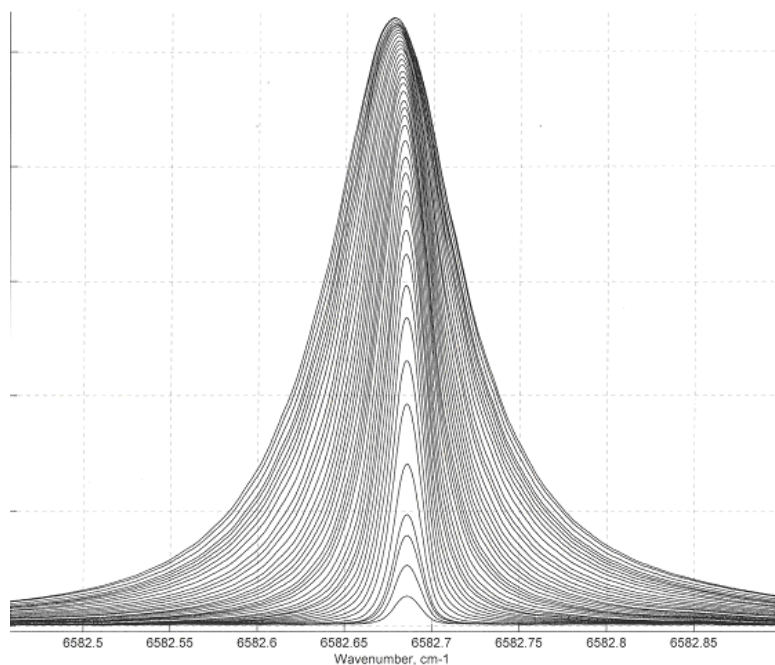
Спектры пропускания и поглощения



Используя полученные уравнения, можно из экспериментальных данных определить спектры поглощения и пропускания.

Acetylene transmission spectra – $T(\nu)$ in 200 cm cell and pressures between 0.02 and 92 Torr.

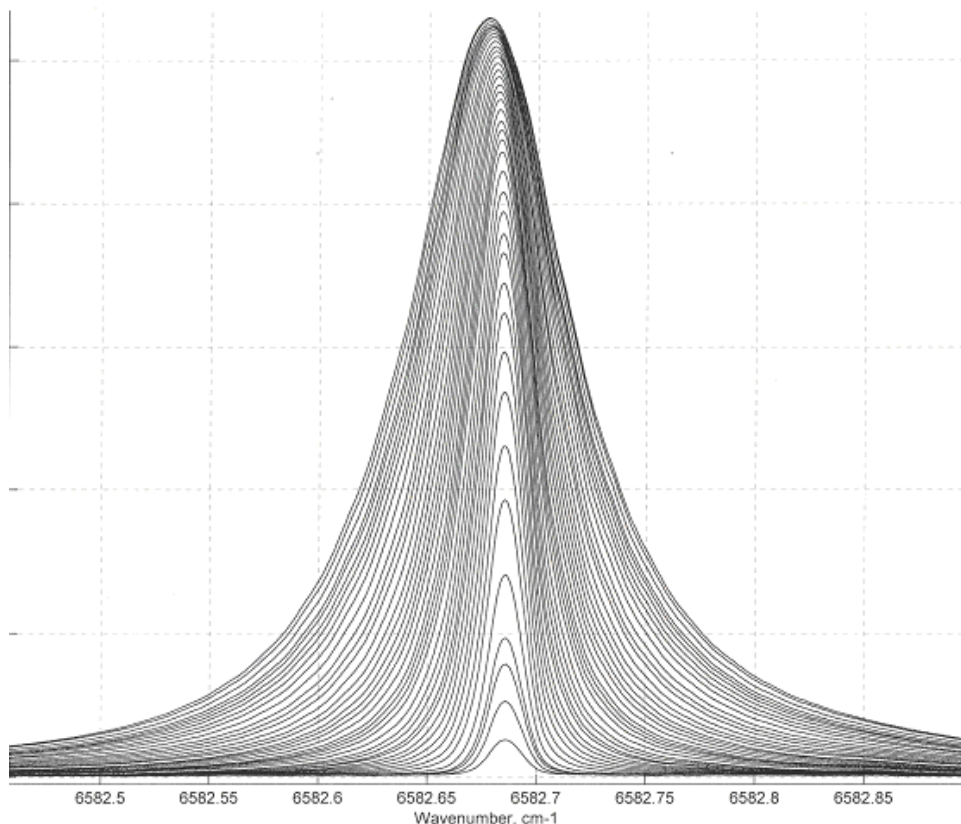
$$T_L(n) = \frac{W_L(n)}{W_0(n)} = \exp\left[-\frac{s(n)NL}{\sqrt{1+4pcN}}\right]$$



Absorption spectra - $K(\nu)$ of acetylene $\nu_1+\nu_3$ R(11) line for different gas pressures in sample cell ($L=12$ cm).

$$K(n) = -\frac{1}{L} \ln\left[\frac{W_L(n)}{W_0(n)}\right] = \frac{s(n)NL}{\sqrt{1+4pcN}}$$

Точность приближений



Видно, что качество получаемой экспериментальной информации достаточно высоко, что обещает высокую точность спектроскопических параметров.

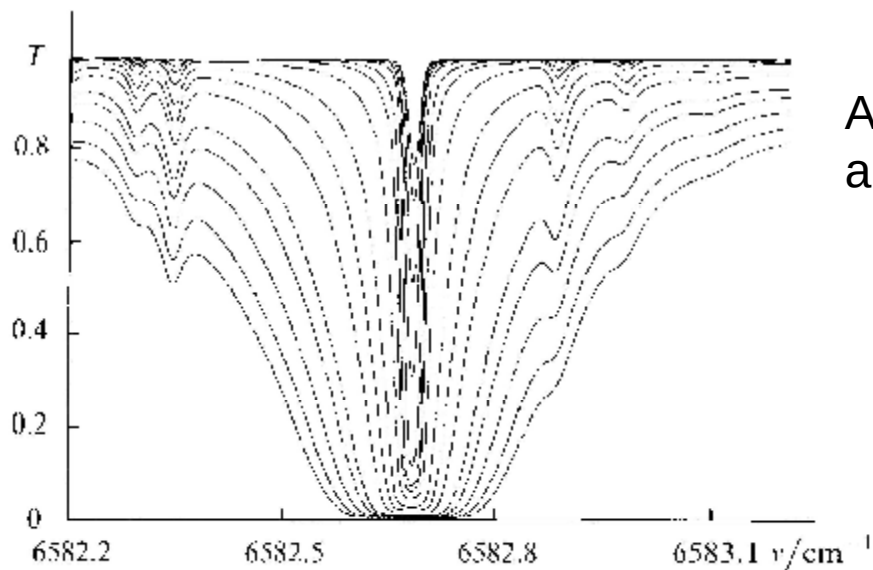
Для оценки абсолютной точности нужно вспомнить приближения, которые использовались при выводе закона поглощения.

Использованные приближения:

- монохроматическое излучение (об этом ниже);

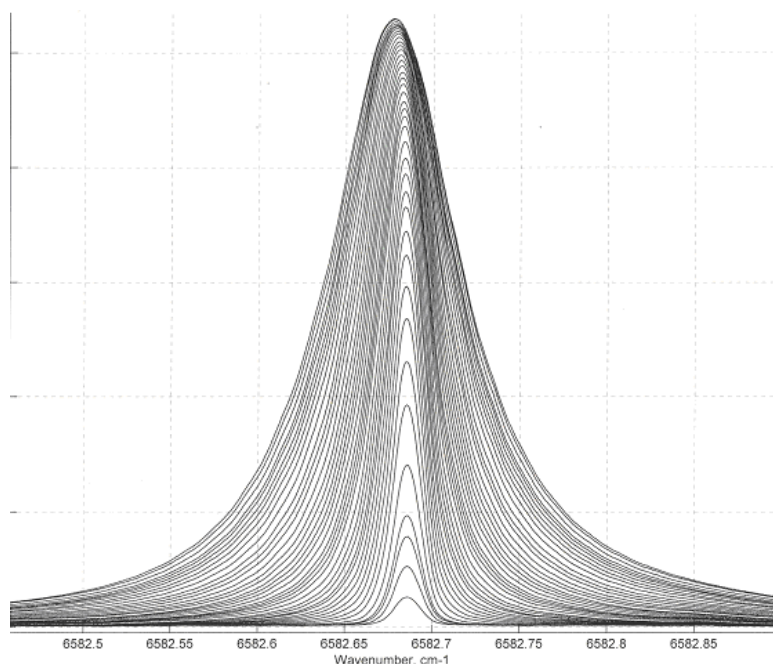
- малое поглощение: закон поглощения верен с точностью до $1/L$ – отношения длины волны излучения к длине кюветы.

Влияние ДЛ



Acetylene transmission spectra – $T(\nu)$ in 200 cm cell and pressures between 0.02 and 92 Torr.

$$T_L(n) = \frac{W_L(n)}{W_0(n)} = \exp\left[-\frac{s(n)NL}{\sqrt{1+4pcN}}\right]$$



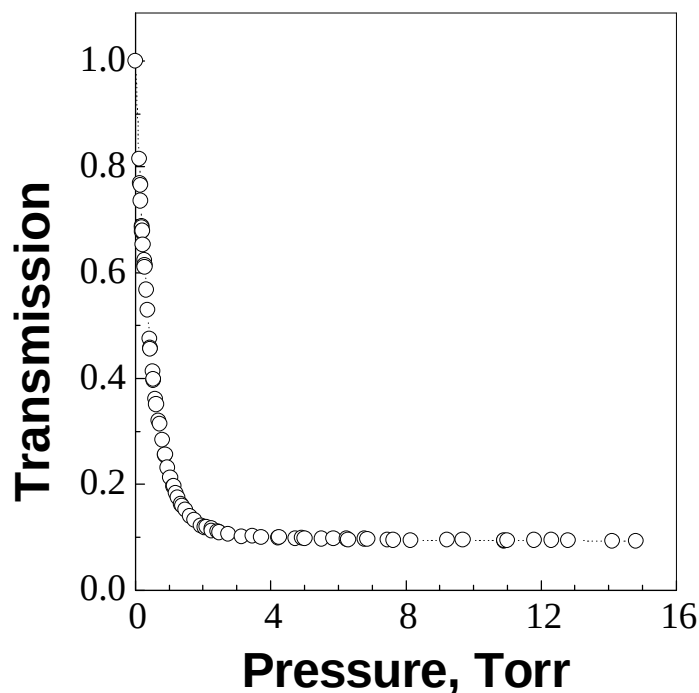
Absorption spectra - $K(\nu)$ of acetylene $\nu_1 + \nu_3$ R(11) line for different gas pressures in sample cell ($L=12$ cm).

$$K(n) = -\frac{1}{L} \ln\left[\frac{W_L(n)}{W_0(n)}\right] = \frac{s(n)NL}{\sqrt{1+4pcN}}$$

Обсудим свойства ДЛ и их влияние на регистрируемые спектры.

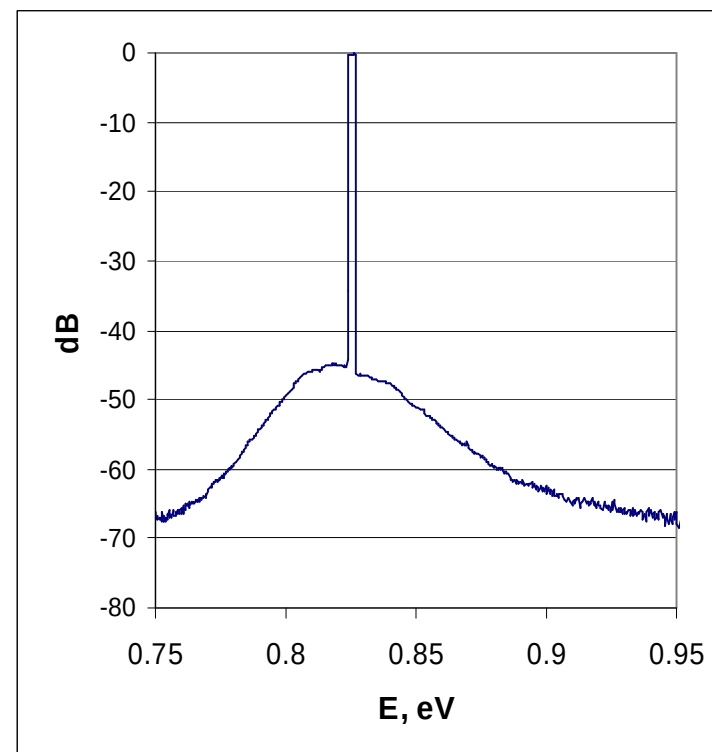
Spontaneous emission

DL radiation is not monochromatic. Together with coherent component it contains broad spontaneous emission one.



Pressure dependence of transmission in center of C_2H_2 line near 6582 cm^{-1} .

Some light will be recorded even for saturated spectral line – “optical zero” (in present case 10%). Спонтанное излучения у нас не зависит от ν .



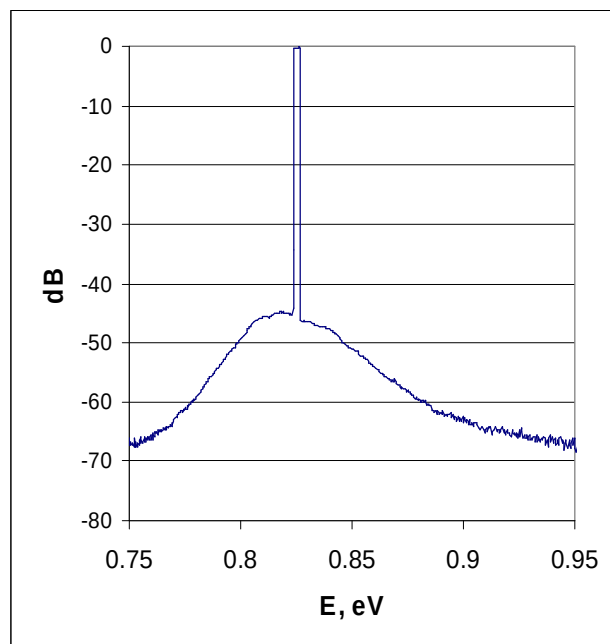
$$W_L(n) = \Delta W + W_0(n) \exp[-s(n)NL]$$

Рекомендация: насытить поглощение в центре линии, измерить величину “optical zero” и вычесть ее из регистрируемого сигнала $W(\nu)$.

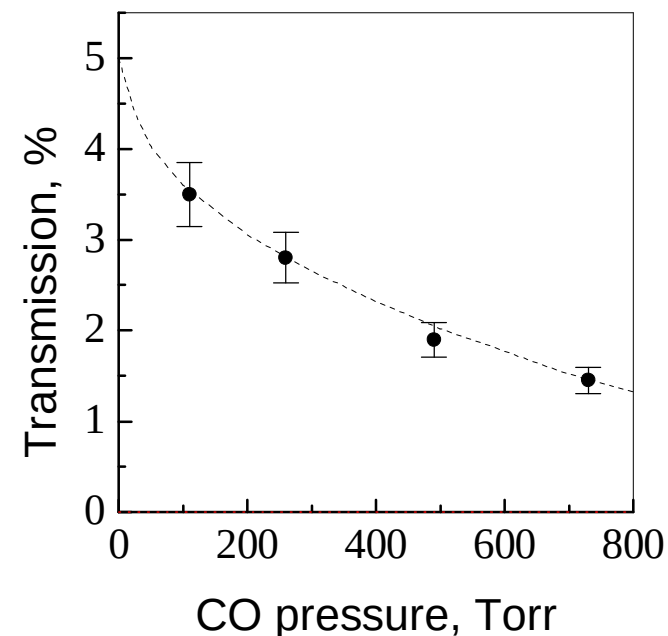
Spontaneous emission

“Optical zero” в центре линии CO в среднем ИК диапазоне, как функция давления CO.

Предложенная рекомендация не работает, поскольку наблюдается зависимость “optical zero” от давления.



Причина: газ поглощает не только когерентное, но и спонтанное излучение, приводя к уменьшению его доли, достигающей ФД, при росте давления (сплошная кривая расчет по HITRAN).

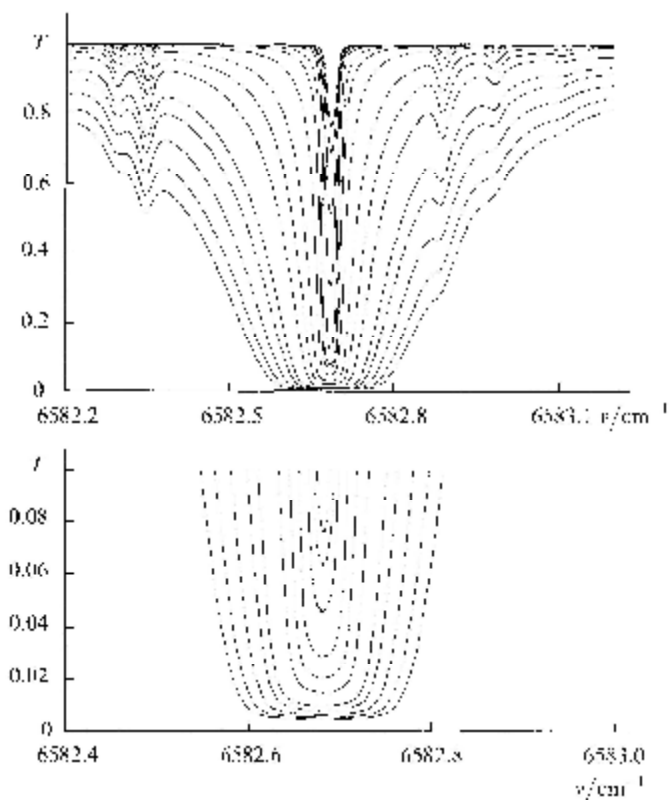


$$W_L(n) = \Delta W(P) + W_0(n) \exp[-s(n)NL]$$

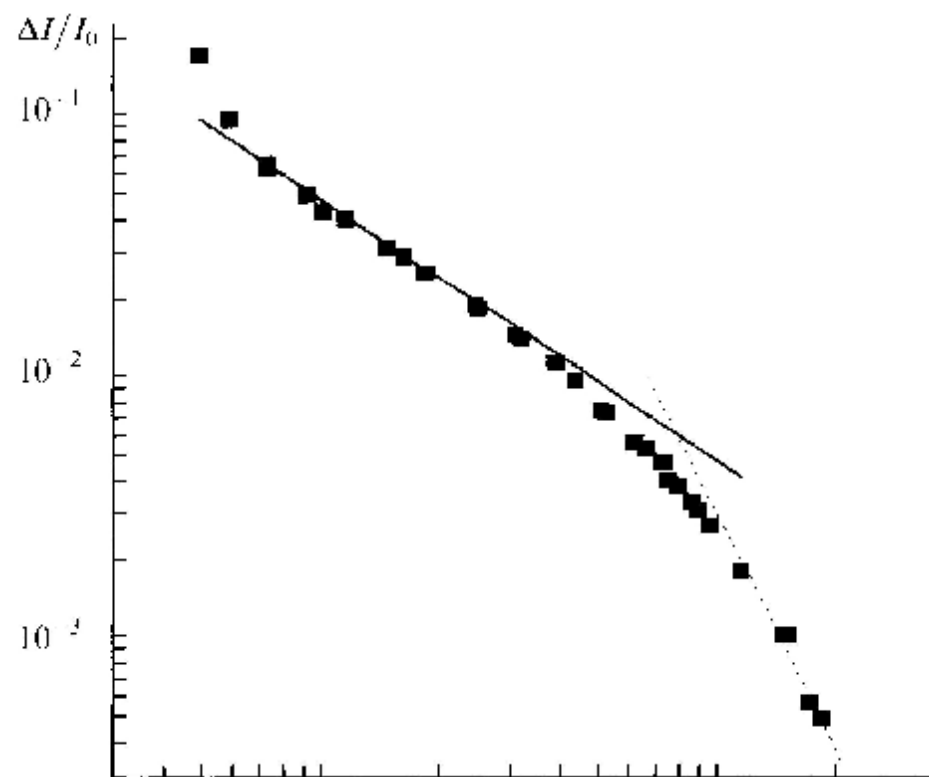
Рекомендация: использование узкополосного спектрального фильтра, что позволит значительно уменьшить долю спонтанного излучения, регистрируемого ФД,

“Optical zero”

Spontaneous emission was removed by monochromator.



Acetylene transmission spectra in 200 cm cell and pressures between 0.02 and 92 Torr. Presence of “optical zero” and its pressure dependence can be observed.



“Optical zero” pressure dependence demonstrates correlation with DL emission spectrum parameters.

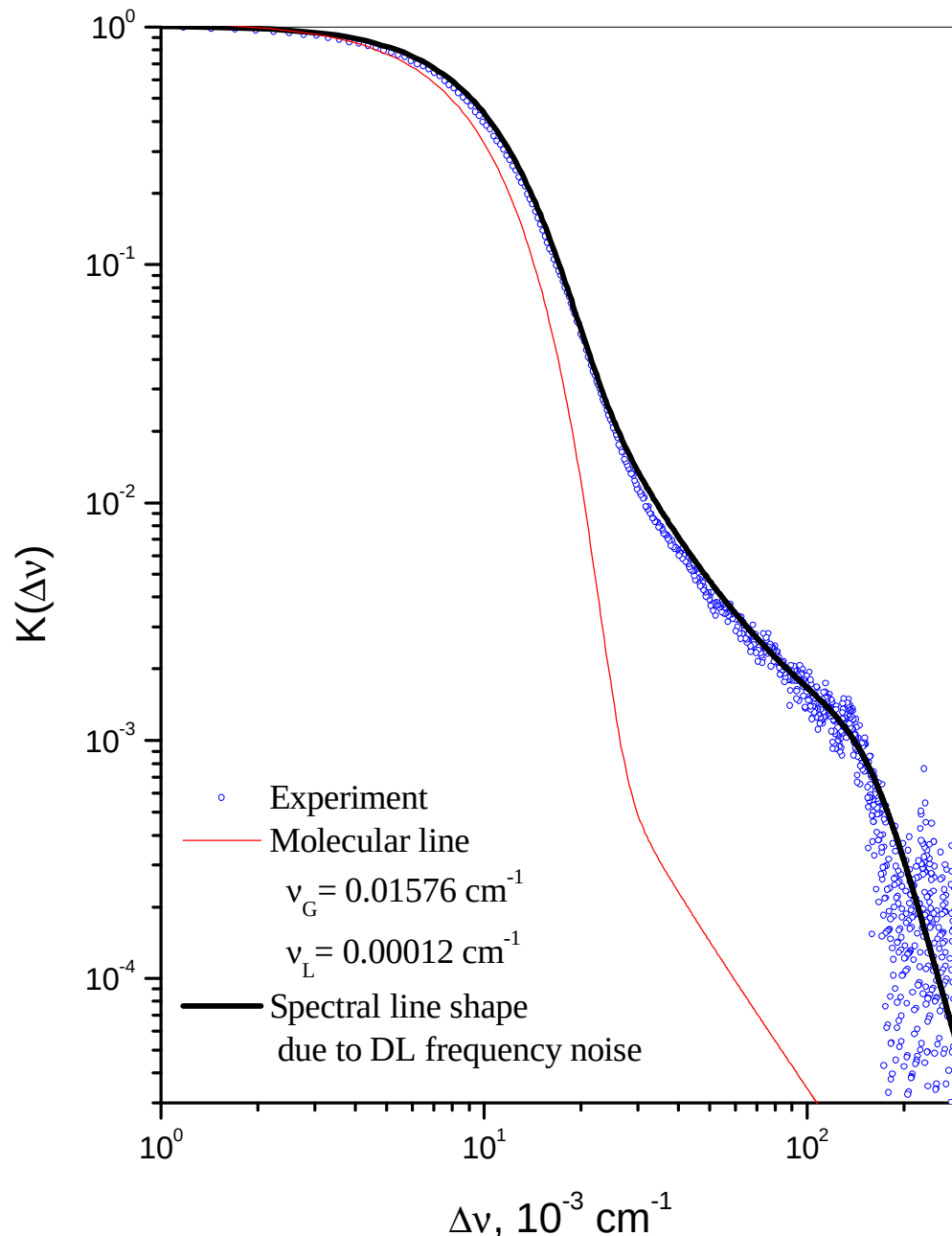
Рекомендация не сработала наблюдаются и “optical zero” и его зависимость от давления. Причина: спектр излучения ДЛ.

Spectral line shape in TDLS

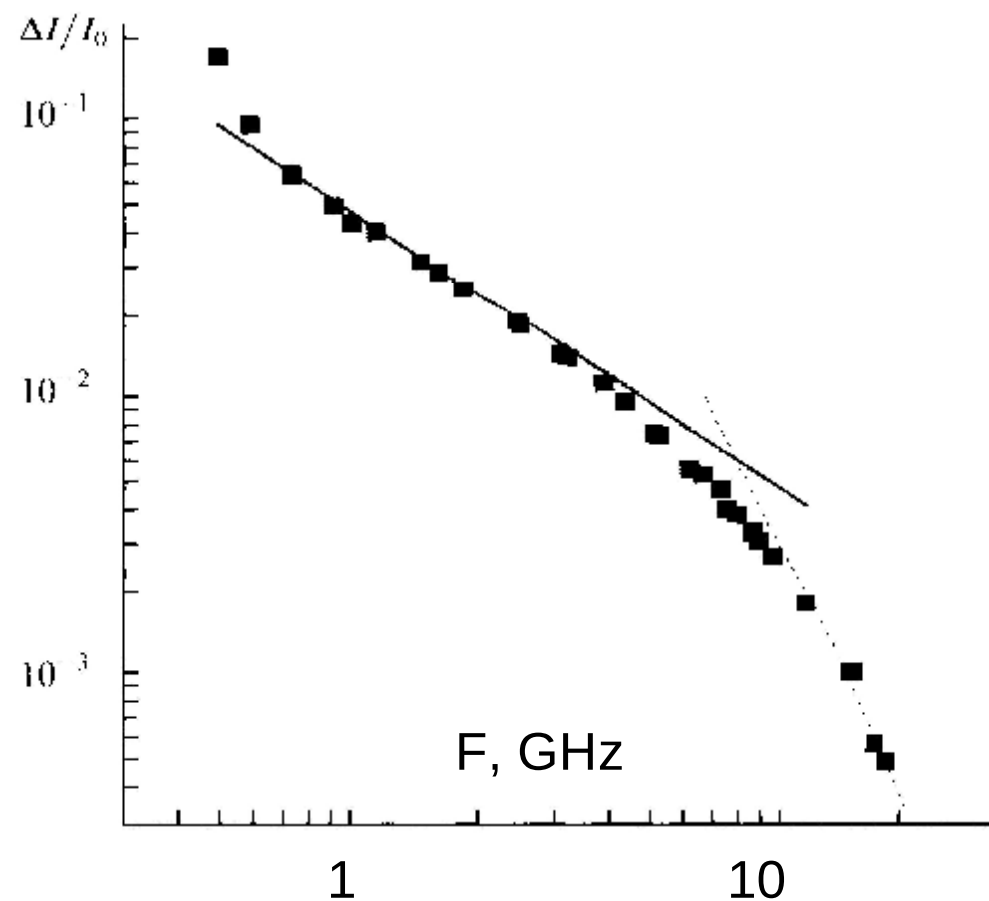
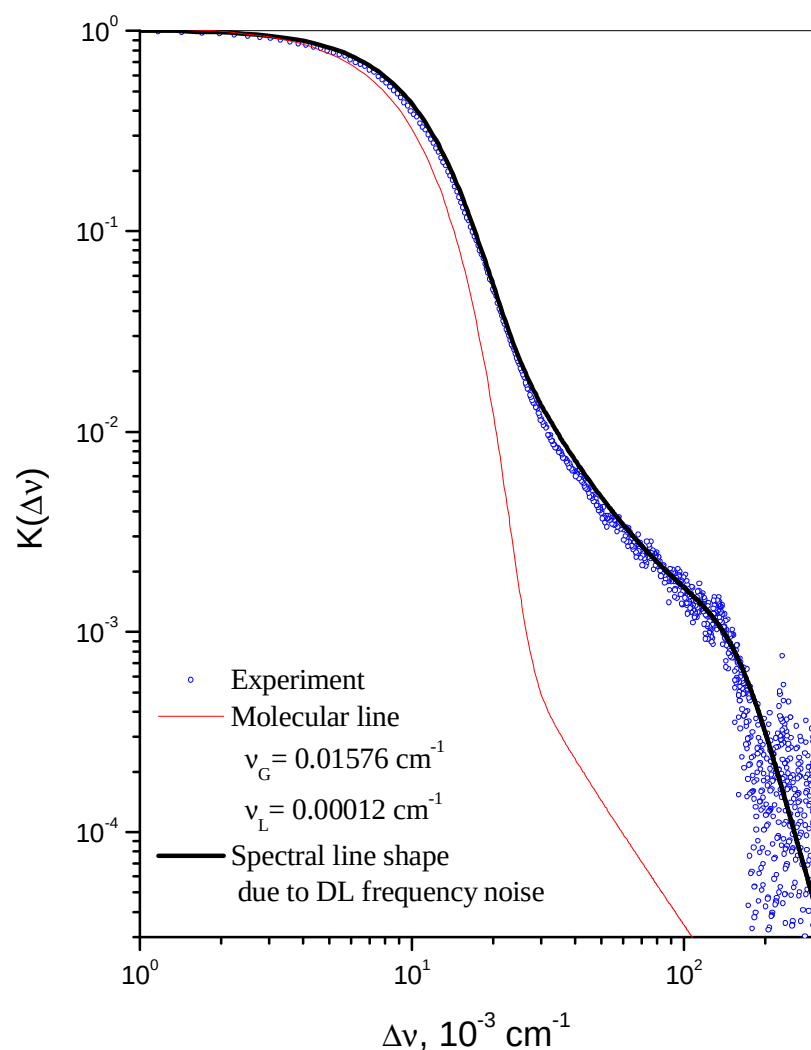
C_2H_2 spectral line shape due to known parameters of experiment and molecule under investigation (red line) and as it was recorded by TDLS (blue circles).

Спектр ДЛ (об этом речь будет в следующих лекциях) имеет Лоренцеву форму (ширина 30 МГц) до частот релаксационных колебаний (4 ГГц) после чего падает как $\Delta\nu^{-4}$.

Черная кривая - результат свертки контура спектральной линии молекулы со спектром ДЛ. Для данного ДЛ приведенные выше параметры были независимо измерены экспериментально.



“Optical zero”



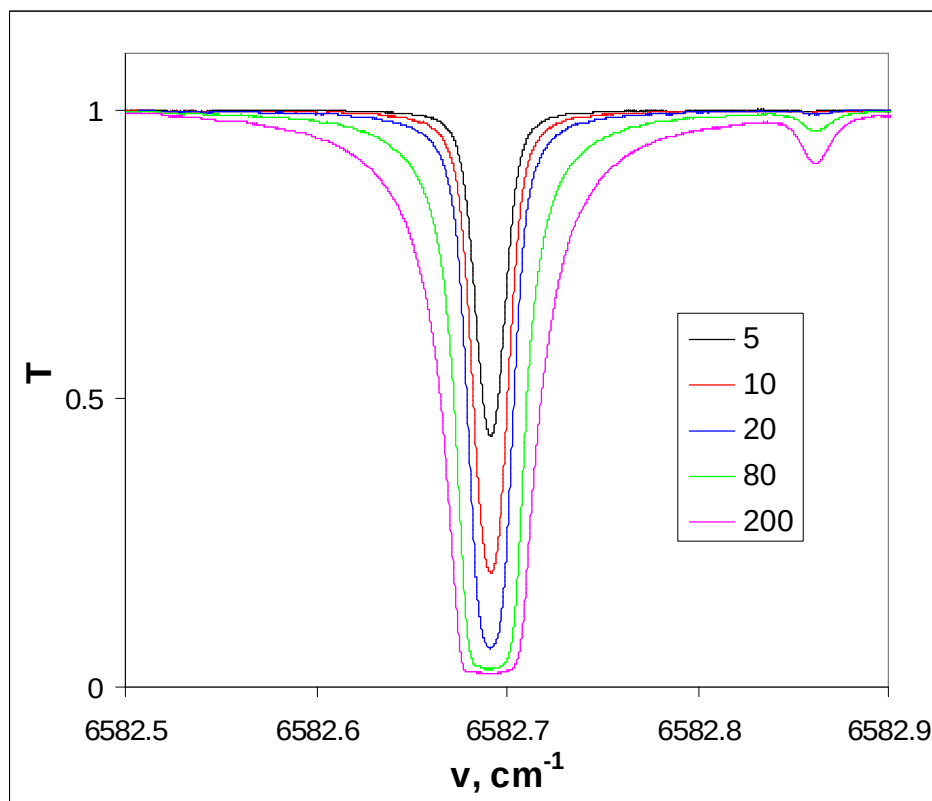
“Optical zero” dependence as function of saturated spectral line width.

Наблюдаются корреляции зависимости “optical zero” (сплошные квадраты) и параметрами спектра излучения ДЛ (прямые).

DL emission spectrum

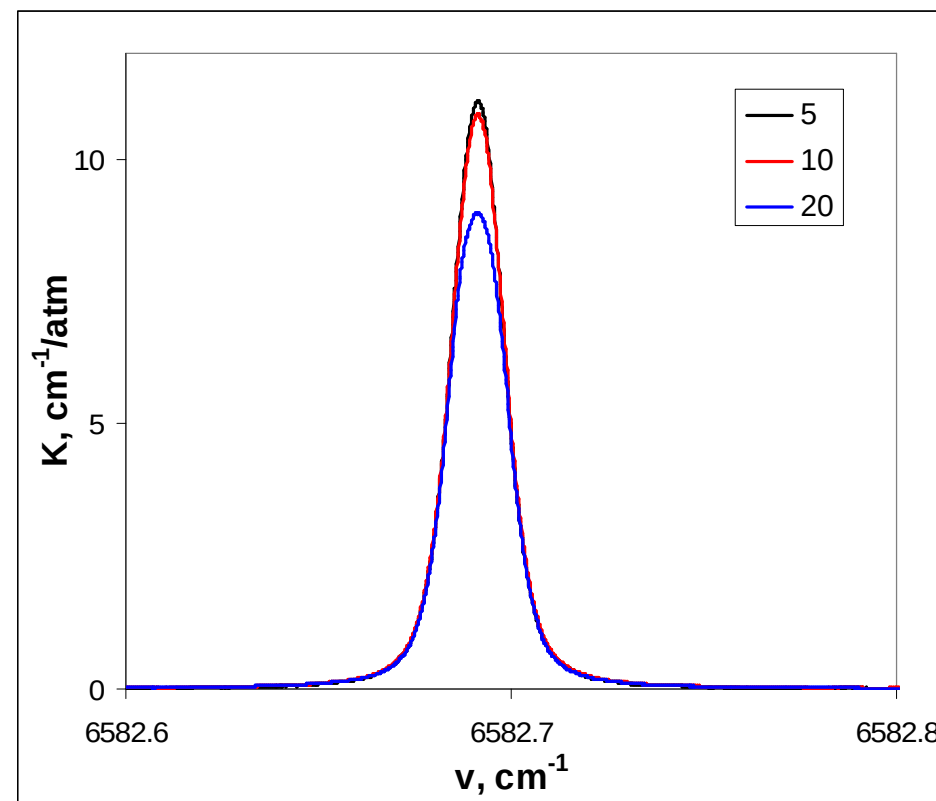
Spontaneous emission was removed by monochromator

Что все это значит для высокоточных измерений в ДЛС? Same sample of pure C_2H_2 was investigated using 5 connected cells with different $L = 5, 10, 20, 80, 200$ cm.



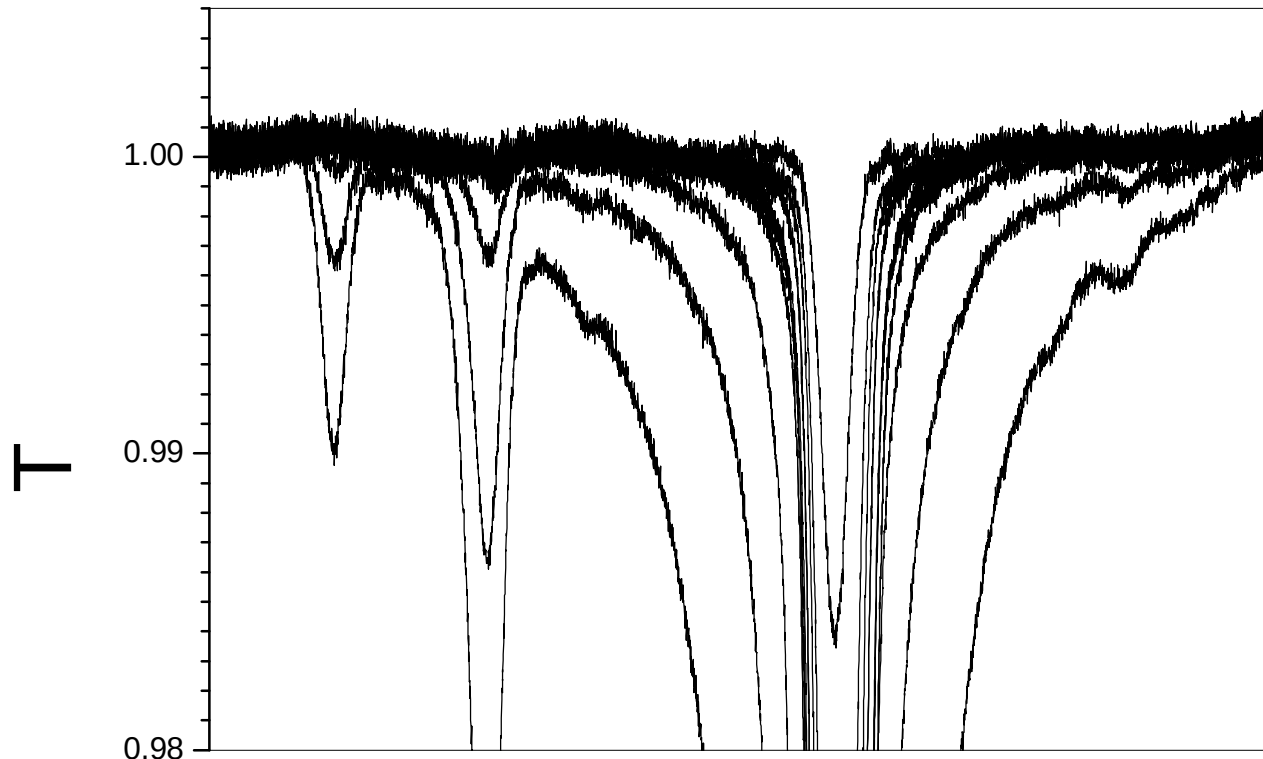
Acetylene transmission spectra in cells with different L for $P = 11.4$ Torr.

To remove DL emission spectrum influence line absorbance has to be as small as possible.



Absorption coefficient obtained for the same sample using different cell length.

Baseline



Transmittance spectra for different pressures of molecule under investigation.

Baseline presence at 10^{-3} level can be observed leading to error of spectral line parameters determination.

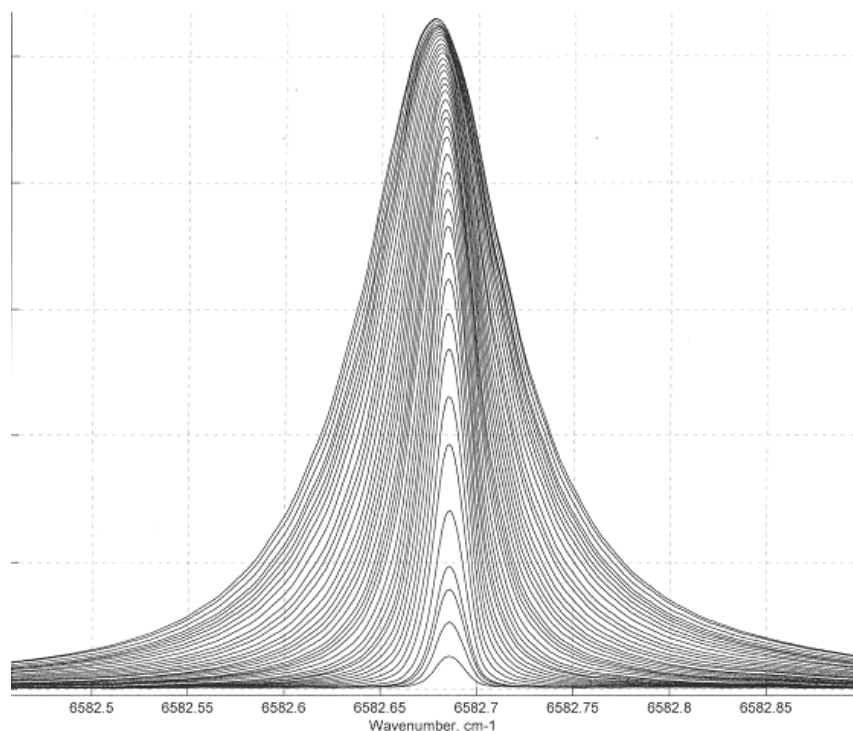
To reduce baseline influence large line absorbance has to be used in contradiction with previous requirement.

Линейность ФД+ПУ

ФД+ПУ должны быть линейны с точностью 10^{-4} .

Провести необходимый тест.

Сечение поглощения



Absorption spectra $K(\nu)$ of acetylene $\nu_1 + \nu_3$ R(11) line at different gas pressures in cell ($L=12$ cm).

Наблюдаемыми параметрами являются: площадь под кривой, уширение, сдвиг и форма линии.

Используя экспериментально измеренный спектр коэффициента поглощения можно определить спектр сечения поглощения.

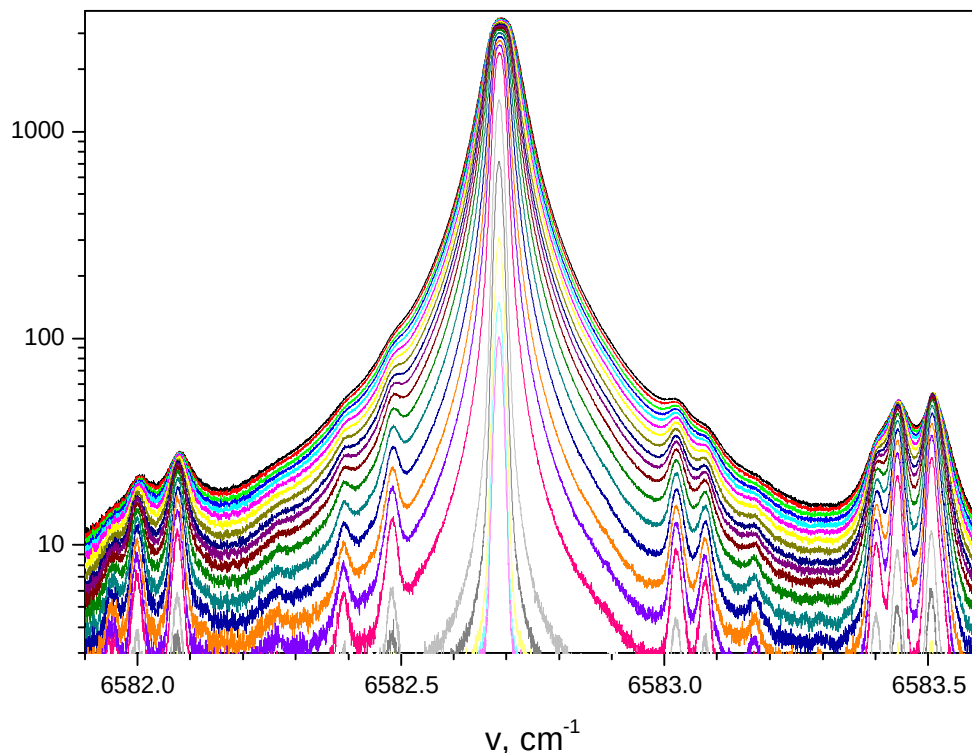
Сечение поглощения:

$$s(n) = Sf(\nu)$$

Здесь S – интегральная интенсивность линии (площадь кривой), которая приводится в HITRAN; $f(\nu)$ - нормированный на 1 контур линии.

Теперь, для определения спектроскопических констант, наступает момент подгонки экспериментальных спектров модельными контурами. В настоящее время используются следующие модели контура спектральной линии: Доплера, Лоренца, Фойгта, а также модели мягких и жестких столкновений.

Spectral line shape



Absorbance spectrum fragment of molecule under investigation for different pressures.

Vicinity of R(11) $\nu_1 + \nu_3$ line of C_2H_2 .

Recorded absorbance spectra are fitting using different line shape models to determine gas-mixture under investigation parameters.

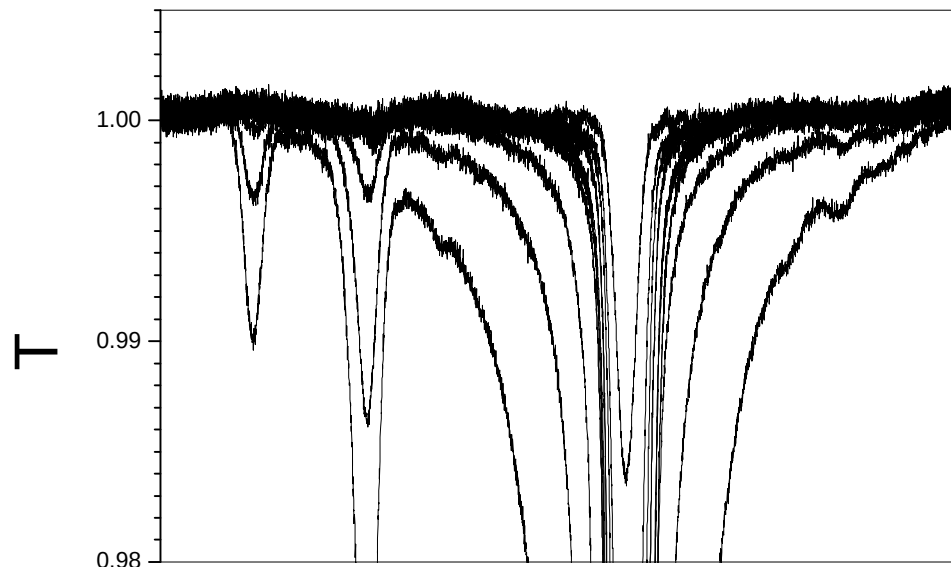
There are several challenges for accuracy of these measurements:

- 1. Weak lines of hot bands, isotopomers, and atmosphere molecules presence.**
- 2. Line shape model using in fitting.**
- 3. Spectral lines mixing effect.**

Спектроскопические параметры

Целью процедуры подгонки контура спектральной линии модельным контуром является определение спектроскопических параметров исследуемой линии. As line shape model we are using Voigt profile with 4 parameters: line center – ν_0 , line intensity – S , Gaussian and Lorentzian widths – ν_G and ν_L , respectively.

Искажения регистрируемого спектра, о чем речь шла выше, приводят к погрешности определения параметров спектральной линии. Если механизм искажения известен, то обусловленная им поправка может быть рассчитана и компенсирована. Ниже приведен пример расчета для Базовой линии $\Delta I/I$.

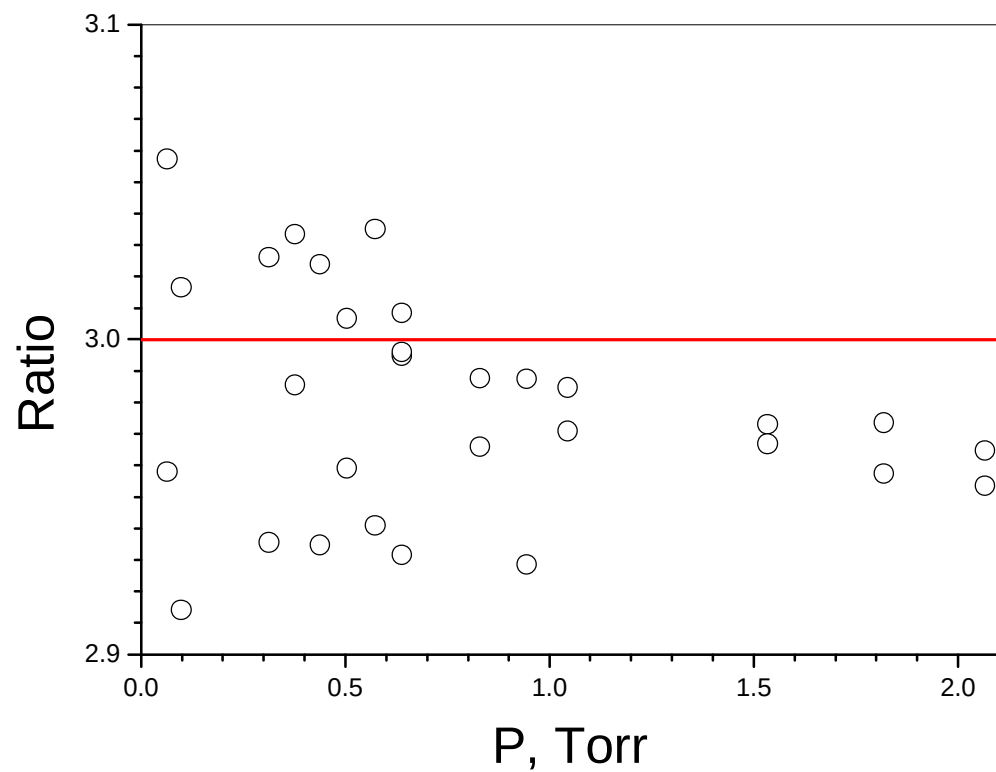


$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{3p - 8}{\sqrt{2(p - 3)}} \frac{\Delta I}{I}$$

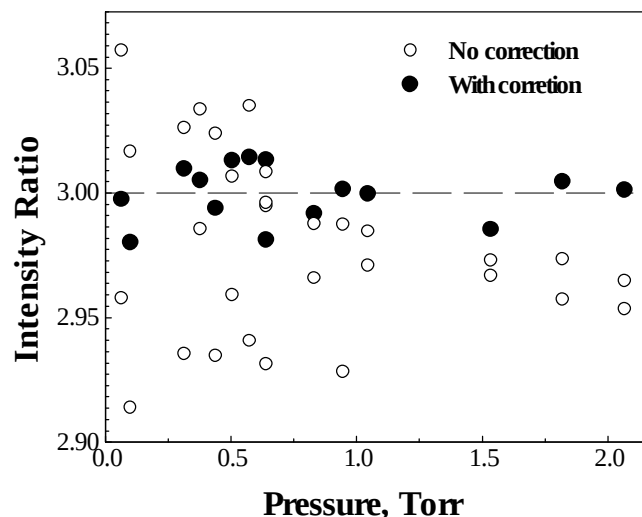
$$\Delta n_L = \frac{\sqrt{p}}{\sqrt{\ln 2(p - 3)}} n_D \frac{\Delta I}{I}$$

$$\Delta n_G = n_D \frac{\sqrt{2(p - 4)}}{(p - 3)} \frac{\Delta I}{I}$$

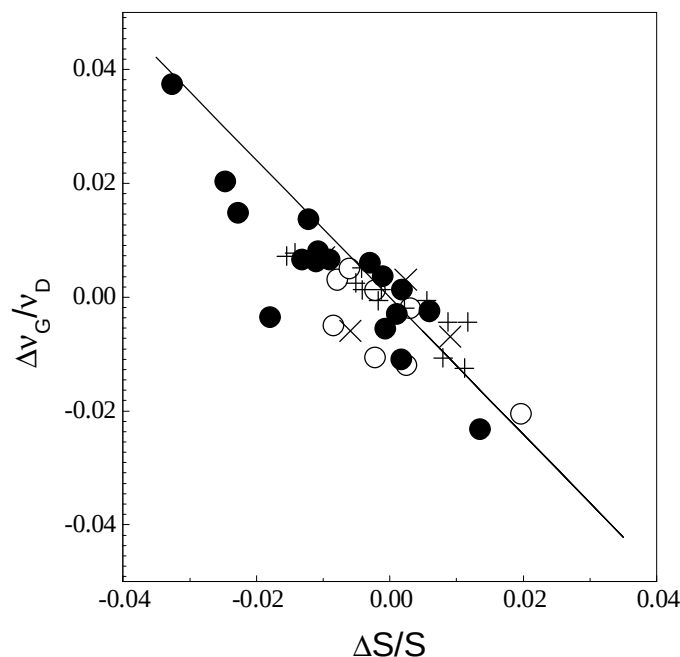
Test experiment



Коррекция



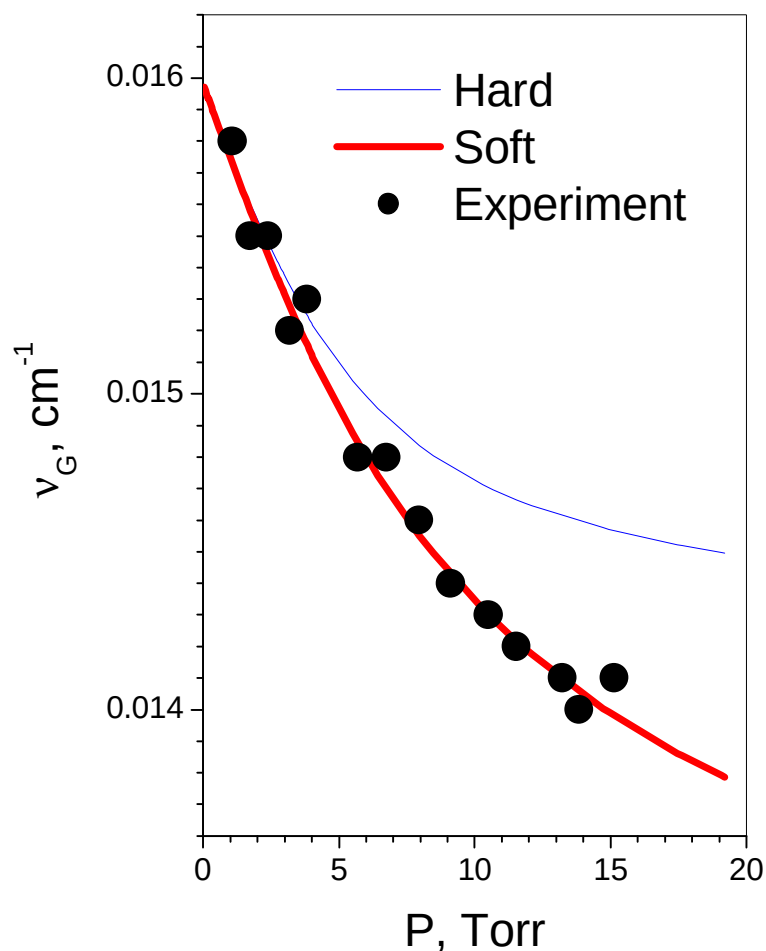
Пример коррекции. Измерялось отношение интенсивностей орто-пара линий водяного пара (согласно спиновой статистике 3:1, HITRAN – 2.9997) при низком давлении (контур Доплера). Основная погрешность обусловлена базовой линией, приводит к погрешности (открытие кружки).



$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta n_G}{n_D} \frac{3p-8}{2} \frac{\sqrt{(p-3)}}{\sqrt{(p-4)}}$$

$$3:1 = \begin{cases} 2.9788 \pm 0.0093 - \text{до коррекции} \\ 2.9995 \pm 0.0029 - \text{после коррекции} \end{cases}$$

Spectral line models



As line shape model we are using Voigt profile with 4 parameters: line center – ν_0 , line intensity – S , Gaussian and Lorentzian widths – ν_G and ν_L , respectively.

Dike narrowing of 5_{42} - 4_{41} water vapor line near 5475 cm^{-1} . Solid curves – results of fitting for two opposite line shape models: soft and hard collisions (Residual below 10^{-4}). Solid circles – experiment. In present case soft collision model is correct as result of dipole-dipole interaction between water molecules participating in collision.

More common is something between soft and hard models. It leads to non-linear pressure dependence of parameters obtained by fitting.

Молекулярный газ

Absorption law for gases (small absorption) can be obtained from both Maxwell equations or energy consumption law for electromagnetic field (for gases the field interacts with individual molecule):

$$\frac{\partial W_x(n)}{\partial x} = \frac{-s(n)N(x)W_x(n)}{\sqrt{1+4pcN(x)}}$$

χ and σ are molecular polarizability and absorption cross-section, respectively; N – molecules number density. Square root in this equation describes influence of rest gas polarization on DL radiation absorption by particular molecule (refractive index). For $N = \text{const}$ exponential absorption law can be obtained:

$$W_L(n) = W_0(n) \exp \left[- \frac{s(n)NL}{\sqrt{1+4pcN}} \right]$$

Настал момент обсудить роль N .

Идеальный газ

$P = kNT$ Уравнение состояния идеального газа, в котором только две переменные являются независимыми. Здесь мы сталкиваемся с условиями проведения эксперимента. В равновесии одной из этих переменных является температура.

Измерения в открытой атмосфере происходят при постоянном давлении P . Для однородной атмосферы величина P определяется суммарным весом атмосферного воздуха, который есть const. Поэтому изменение температуры - T приведет к обратно-пропорциональному изменению N . Т.е. суточные и годовые колебания температуры отразятся на результатах измерения содержания атмосферных примесей с помощью ДЛС.

Измерения в кювете соответствуют постоянной величине плотности молекул – N . Поэтому изменения температуры в этом случае будут сопровождаться пропорциональным изменением давления.

ДЛС измеряет плотность детектируемых молекул. Для определения их концентрации в исследуемой газовой смеси нужно знать полную плотность молекул, что требует одновременного измерения давления и температуры.

Процессы в газе

I – constant temperature; II – closed cell heating (constant molecules number density - N); then the cell was connected to large gas volume (constant temperature - T, jump is measure of temperature exponent $n = 1$); and III – sample cell cooling (constant pressure - P).

Температурные зависимости описываются температурной экспонентой - n

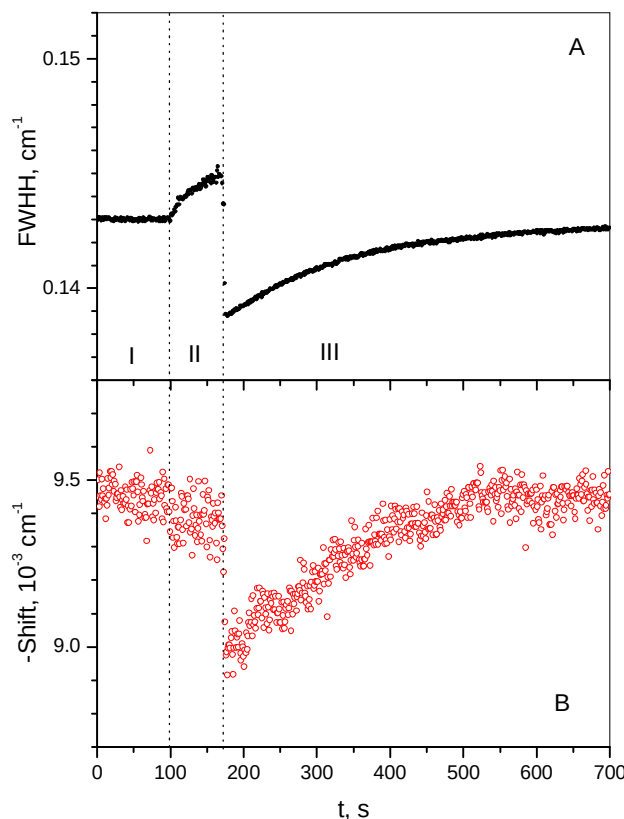
$$F(T) = F(T_0) \left[\frac{T_0}{T} \right]^n$$

Temperature exponent for pressure broadening $n = -0.703(7)$ is typical for induction - dispersion interaction

Theoretical estimation $n = 0.7$

Temperature exponent for pressure shift is close to -1, typical value for resonance dipole-dipole interaction.

Theoretical estimation $n = 1.0$



Acetylene R(11) spectral line width (A) and shift (B); P = 948 mBar, L = 4 cm.

Неоднородность температуры

$P = kNT$ Уравнение состояния идеального газа, в котором только две переменные являются независимыми. **Здесь мы сталкиваемся с условиями проведения эксперимента. В равновесии одной из этих переменных является температура.**

Измерения в открытой атмосфере происходят при постоянном давлении P . Неоднородность температуры - T приведет к обратно-пропорциональному изменению N .

Измерения содержания атмосферных примесей с помощью ДЛС на солнечной и теневой стороне могут в летнее время (разность температур $\sim 15K$) отличаться значительно ($\sim 5\%$).

Измерения в кювете при наличие неоднородности температуры: давление постоянно. Поэтому локальная плотность молекул – N обратно-пропорциональна локальной температуре, что приведет к перераспределению молекул.

Наличие неоднородности температуры в установке может привести к значительной погрешности эксперимента.

Gas sample and TDLS

Requirements for gas sample:

Purity – better 10^{-4} , dry vacuum;

Gas pressure accuracy better 0.01 %;

Gas temperature accuracy better 0.03 K;

Known isotope ratio. For examples, samples from different sources have different $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios:

Inorganic	-0 ‰
Atmosphere	-7 ‰
Biogenic	-60(5) ‰
Fossil	-40(8) ‰
Biomass burning	-24(3) ‰

DL radiation interaction with molecules will change molecular levels population. Requirement for DL intensity: less 1 mW/cm².

Non-ideal molecule

In TDLS molecules number density – N is measured. To determine its gas pressure – P is measured. At this point non-ideal molecular gas behavior has to be taken into account.

$$\frac{P}{kNT} = 1 + BN + CN^2 + \dots$$

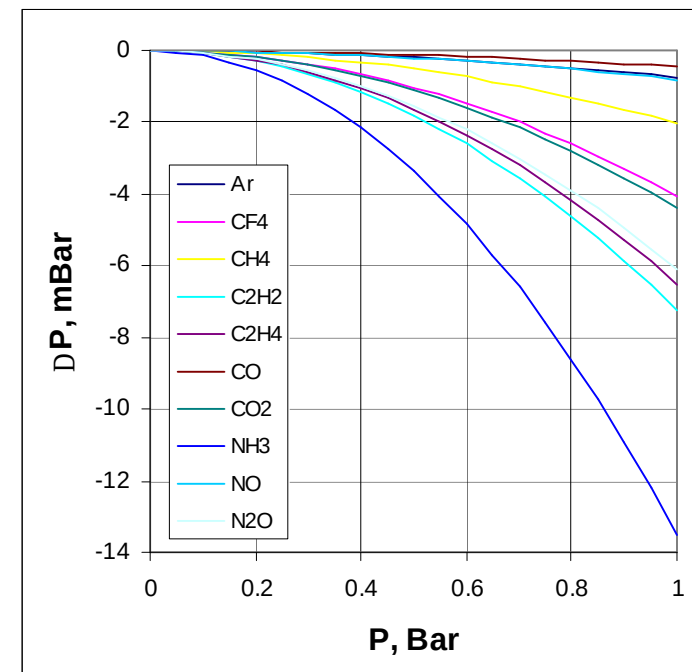
Non-ideal molecular gas behavior:

1 – ideal gas (no interaction between molecules);

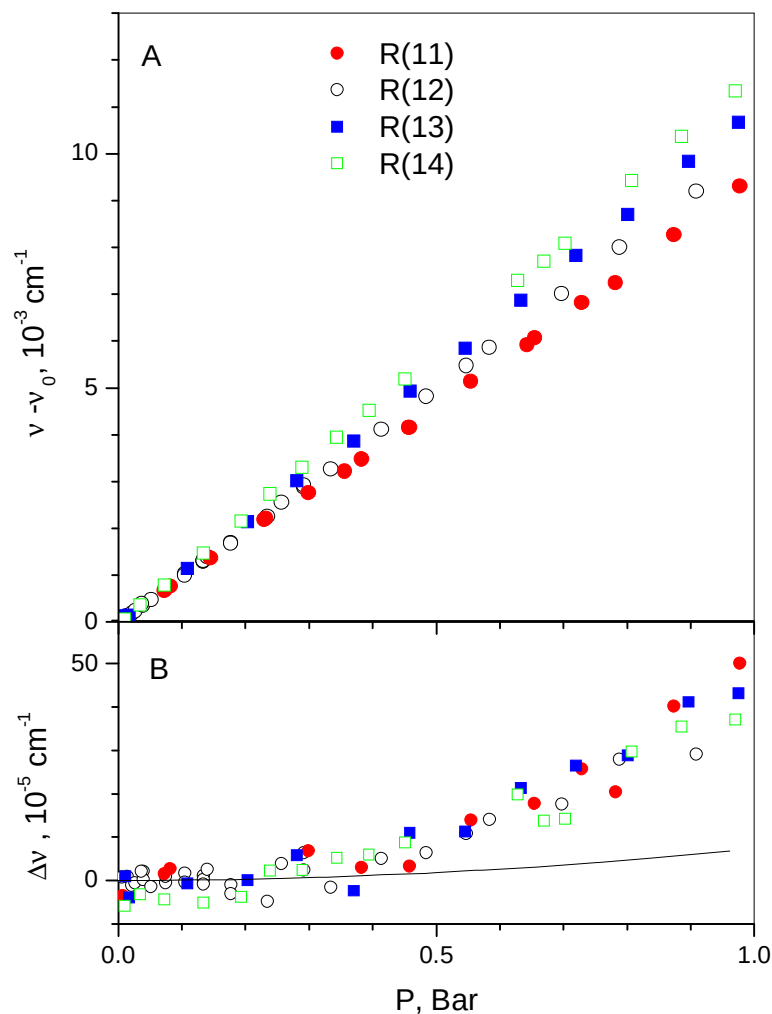
B – second virial coefficient due to two molecules interaction;

C – third virial coefficient due to three molecules interaction; ...

Pressure correction due to non-ideal gas behavior for several molecules at room temperature. Pressure correction for 1 Bar is of the order 0.1 - 1 % for different molecules.



Three molecules interaction



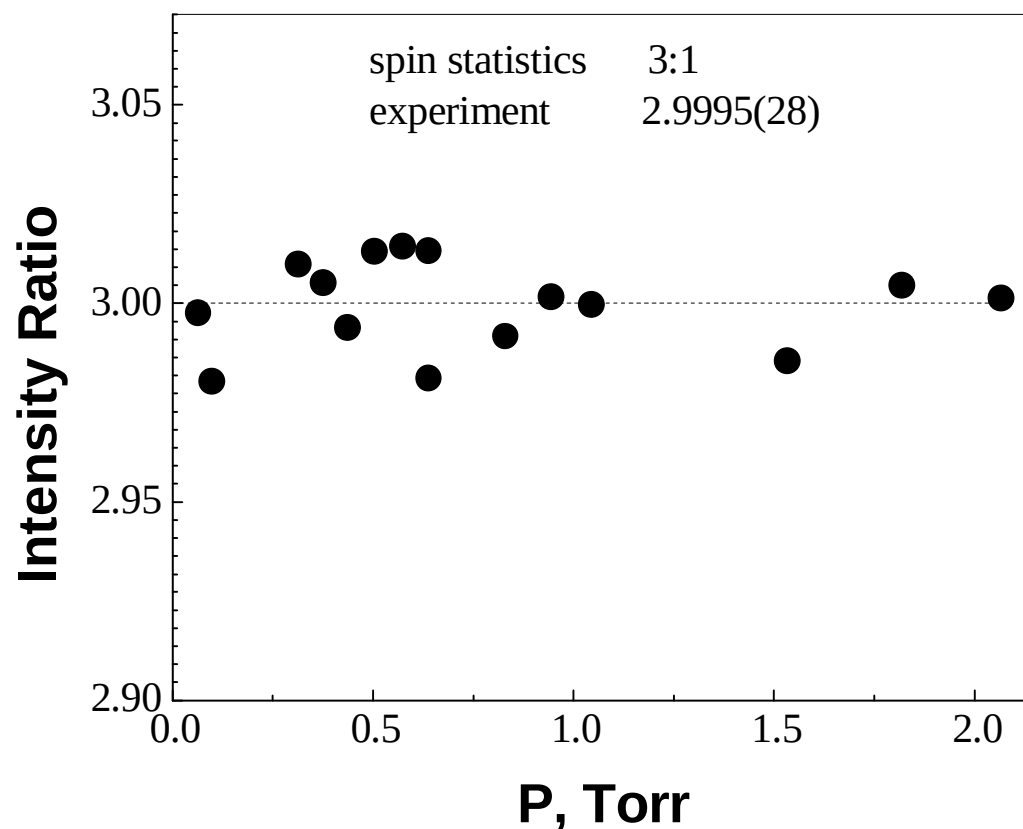
C_2H_2 lines self shift pressure dependence (A) and its non-linear behavior (B). Solid line corresponds to non-ideal molecular gas behavior due to second virial coefficient.

Line intensity non-linear pressure dependence is due to second virial coefficient due to two molecules interaction.

Line broadening and shift are determined by two molecules collisions.

Origin of their non-linear behavior with pressure is due to three molecules collision.

Line intensity with accuracy 10^{-4}



Intensity ratio of water vapor doublet with closely spaced orto-para lines as function of water pressure - P.

Such lines can be considered as standard for molecular lines intensity measurements. Due to spin statistics their ratio in equilibrium has to be 3:1.

When all error mechanisms mentioned above were identified, investigated, and suppressed required accuracy can be achieved.

Presented picture demonstrates possibility of 10^{-4} accuracy achievement for spectral line intensity measurements.

Conclusion

Several error mechanisms of accurate measurements in TDLS were considered:

- Bouguer law correction due to rest gas influence on DL radiation interaction with molecule under investigation.
- Weak lines of hot bands, isotopomers, and trace atmosphere molecules.
- Line shape model using in fitting.
- Spectral lines mixing effect.
- Presence of spontaneous emission.
- DL emission spectrum.
- Baseline.
- Molecular gas non-ideal behavior.

When all error mechanisms mentioned above were identified, investigated, and suppressed, required accuracy can be achieved.

Possibility to achieve 10^{-4} accuracy for spectral line intensity measurements in TDLS was demonstrated.

Based on achieved accuracy and analysis performed, TDLS can be considered as high accurate primary standard for gas mixtures.