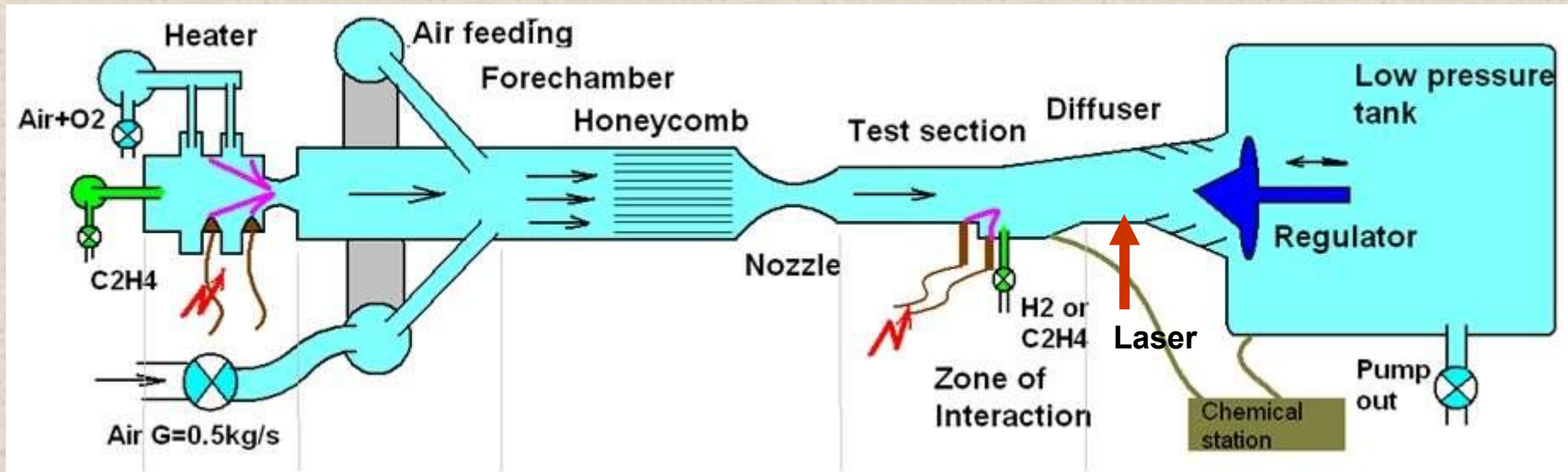


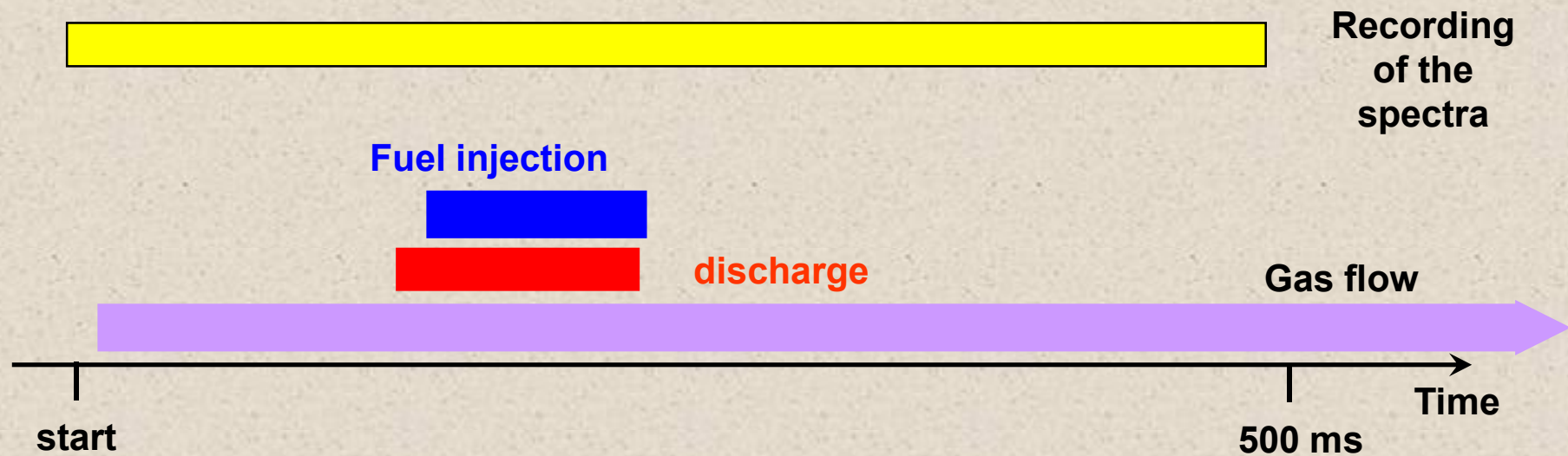
ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕДУРЫ ФИТИНГА НЕСТАЦИОНАРНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОВОЙ СМЕСИ МЕТОДОМ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ДИОДНЫМИ ЛАЗЕРАМИ.

М. А. Большов, Ю. А. Курицын, В. В. Лигер, В. Р. Мироненко

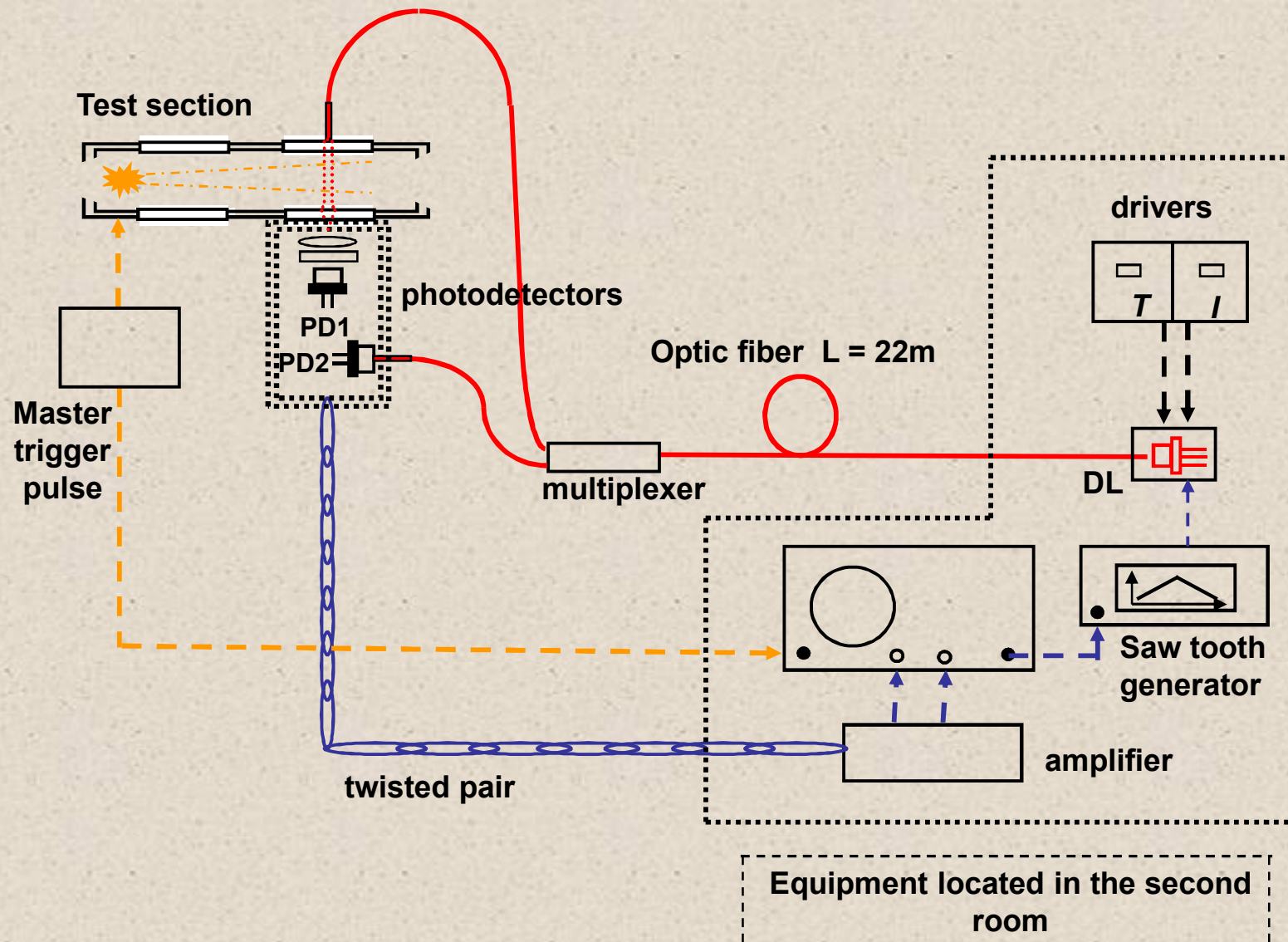
Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк Московской области, Россия



Time scale of a run



Experimental set up



Общие соотношения для абсорбционного метода

$$I_\nu = I_{\nu,0} \exp [-S(T)g(\nu - \nu_0) N L] \approx I_{\nu,0} - I_{\nu,0} S(T)g(\nu - \nu_0)NL$$

$S(T)$ - сила (интегральная интенсивность) линии,

$g(\nu - \nu_0)$ - форма линии поглощения,

N – концентрация поглощающих частиц

L – толщина оптического слоя

$$S(T) = S(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \exp \left[-\frac{hcE''}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \left[\frac{1 - \exp(hc\nu / kT)}{1 - \exp(hc\nu / kT_0)} \right]$$

$Q(T)$ - статистическая сумма,

E'' - энергия нижнего уровня

Определение температуры по отношению интегральных интенсивностей двух линий

$$R = \left(\frac{S_1}{S_2} \right)_T = \left(\frac{S_1}{S_2} \right)_{T_0} \exp \left[- \frac{hc\Delta E}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

ΔE -энергетический зазор между нижними уровнями

Выбор аналитических линий H₂O

Критерии:

доступные коммерческие лазеры;

значительные вариации интенсивности с температурой;

разумная интенсивность (≥ 10 мВт);

несколько подходящих линий в диапазоне быстрой перестройки
ДЛ ~ 1 см⁻¹;

минимальное наложение линий

T = 296 K

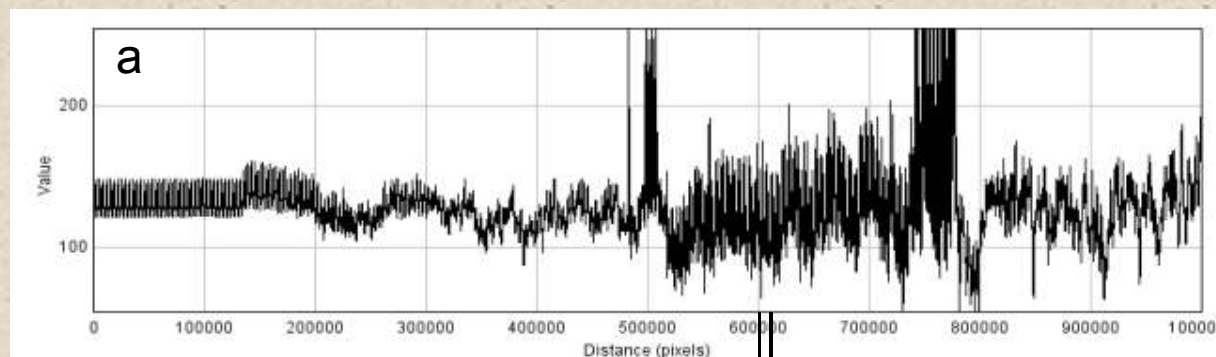
ν	S(cm/mol)	γ (air)	γ (H ₂ O)	E _{low}	No.
7189.34444	6.213E-22	0.1001	0.49	142.2785	1
7189.54142	1.069E-22	0.0549	0.33	1255.1667	2
7189.71473	2.037E-24	0.0767	0.34	2004.8157	3

T = 1000 K

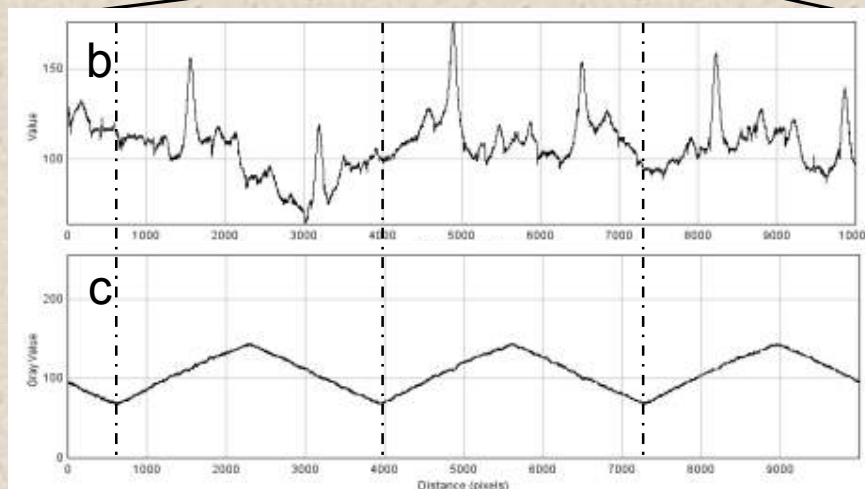
7189.34444	1.449E-22	0.0392	0.1919	142.2785	1
7189.54142	1.124E-21	0.0288	0.1731	1255.1667	2
7189.71473	2.785E-22	0.0315	0.1398	2004.8157	3

Пример записи одного цикла

0 50 120 200 250 мс



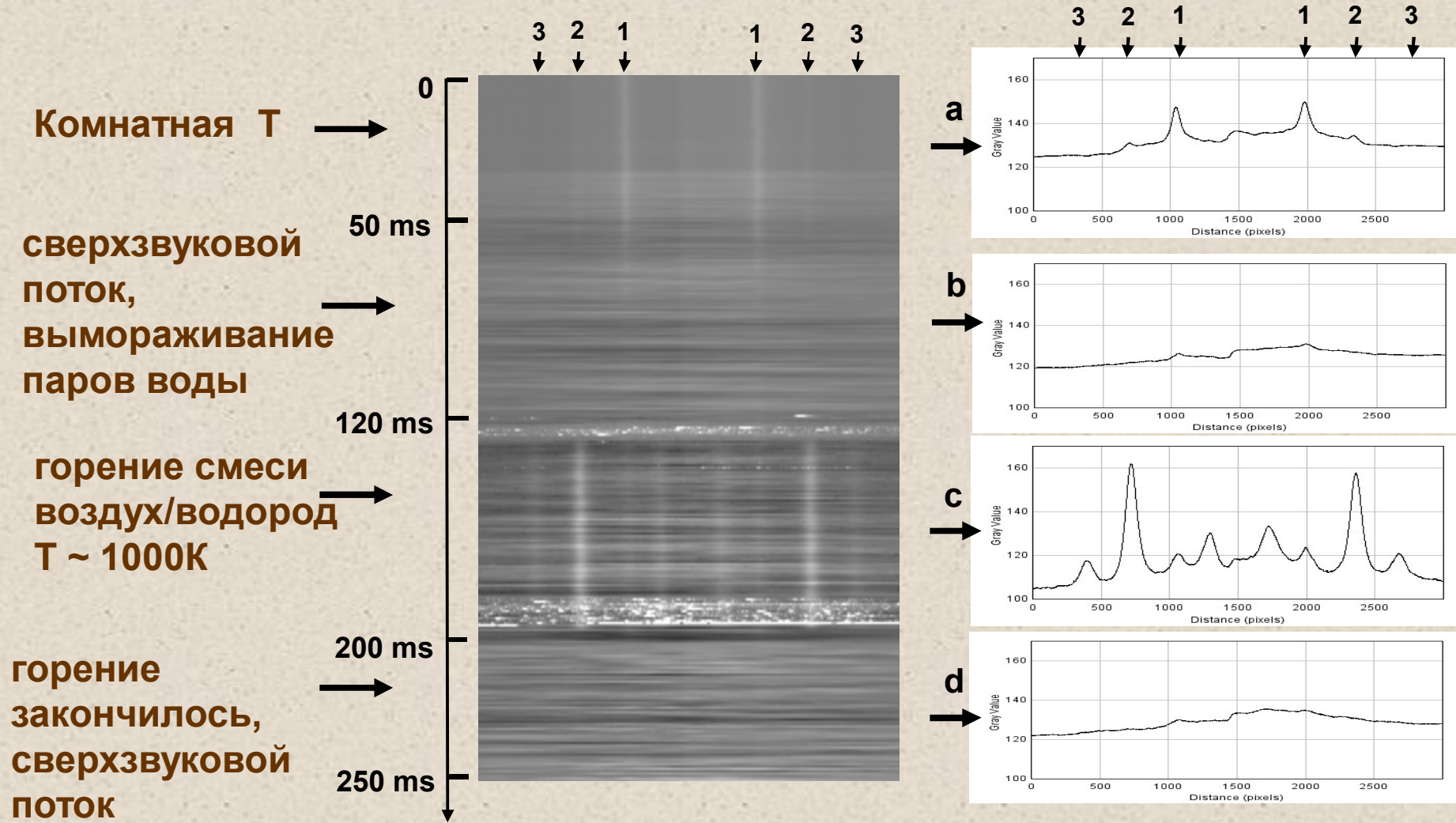
← Запись первых 250 мс процесса



← Запись спектров в трех последовательных сканах

← Изменение интенсивности при сканировании длины волны ДЛ

2D-образ динамических спектров и интегральные контуры линий



(1) – 7189.344 cm^{-1} , (2) – 7189.541 cm^{-1} , (3) – 7189.715 cm^{-1} .

Dynamic of the probing zone temperature

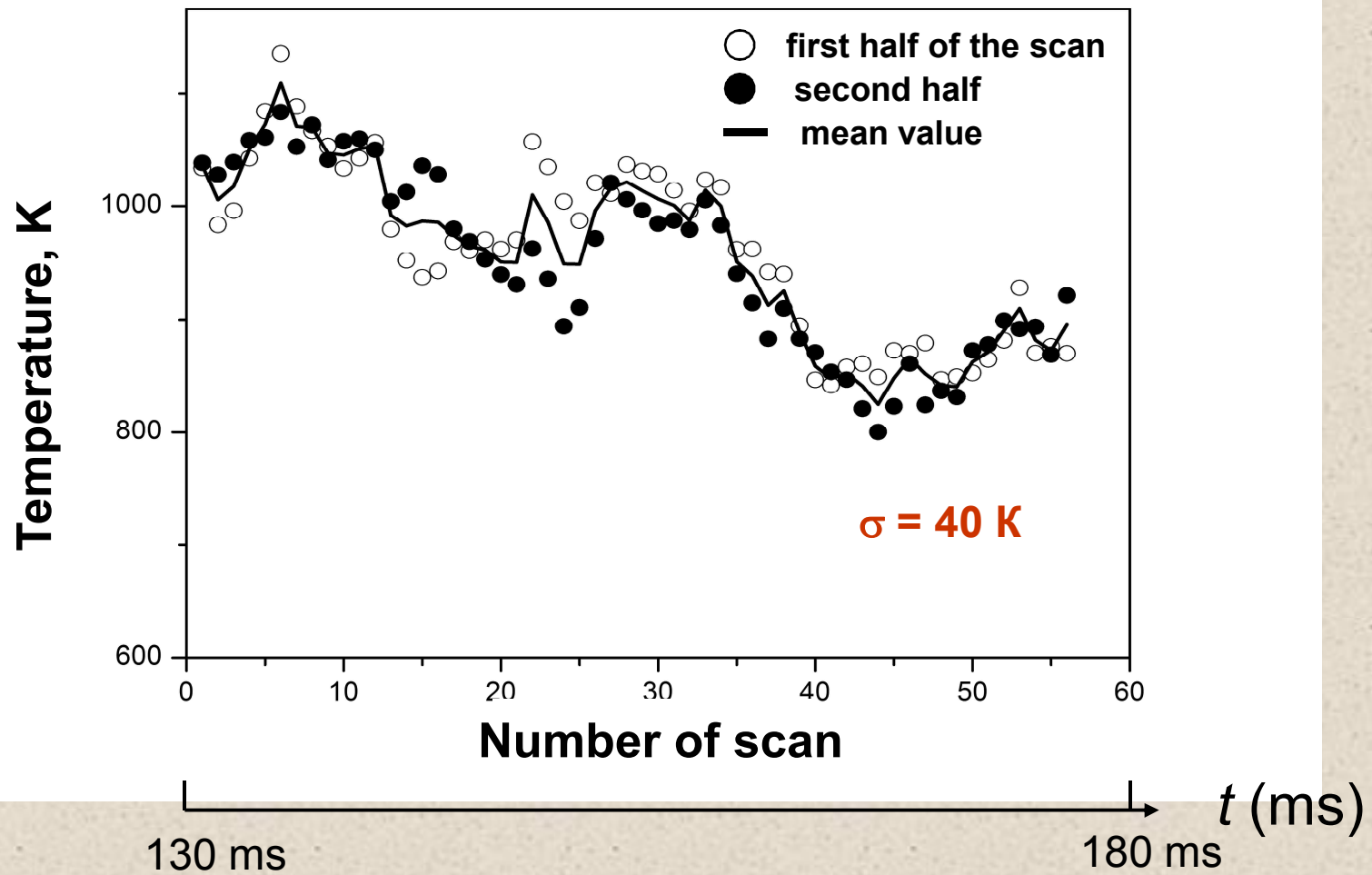
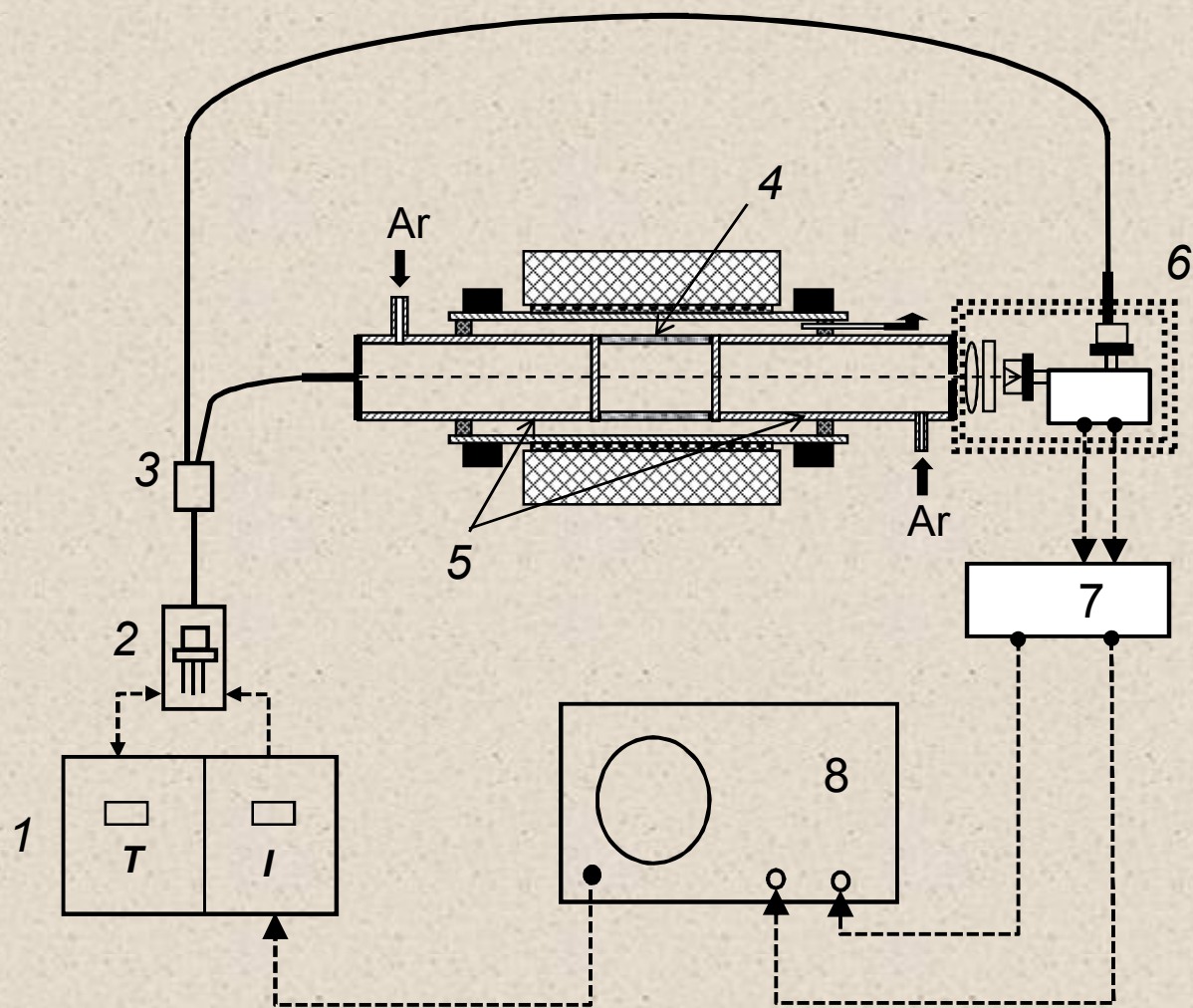
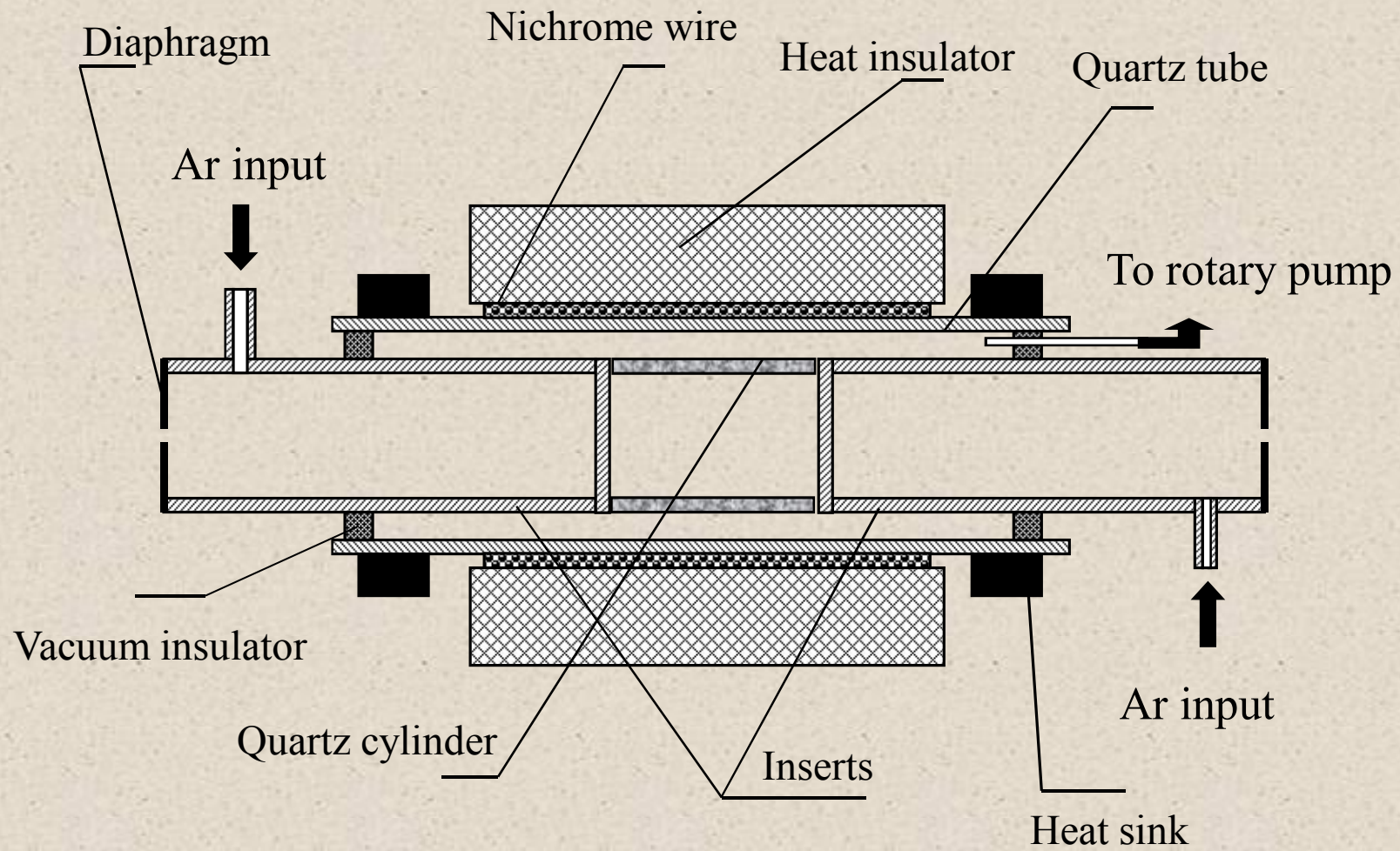


Схема лабораторной установки





1. Аппроксимация с помощью суперпозиции модельных контуров.

Два модельных контура и базовая линия подгоняются под экспериментальный спектр.

В качестве подгоночных параметров используют положения центров линий и их ширины. Базовая линия представляется в виде суммы ортогональных полиномов, коэффициенты которых также являются подгоночными параметрами. Температура определяется путем сравнения отношения полученных в результате подгонки интегральных интенсивностей с теоретическими значениями.

Преимущества этого метода – простая процедура подгонки, наличие стандартных программ.

Для сильных линий такой алгоритм дает правильное значение температуры, однако в случае регистрации линий с малым S/N возрастает ошибка оценки интегральной интенсивности линии, а, следовательно, и температуры.

2. Аппроксимация участком спектра.

На основе базы данных симулируется участок спектра с выбранными линиями, который подгоняется к экспериментальному спектру.

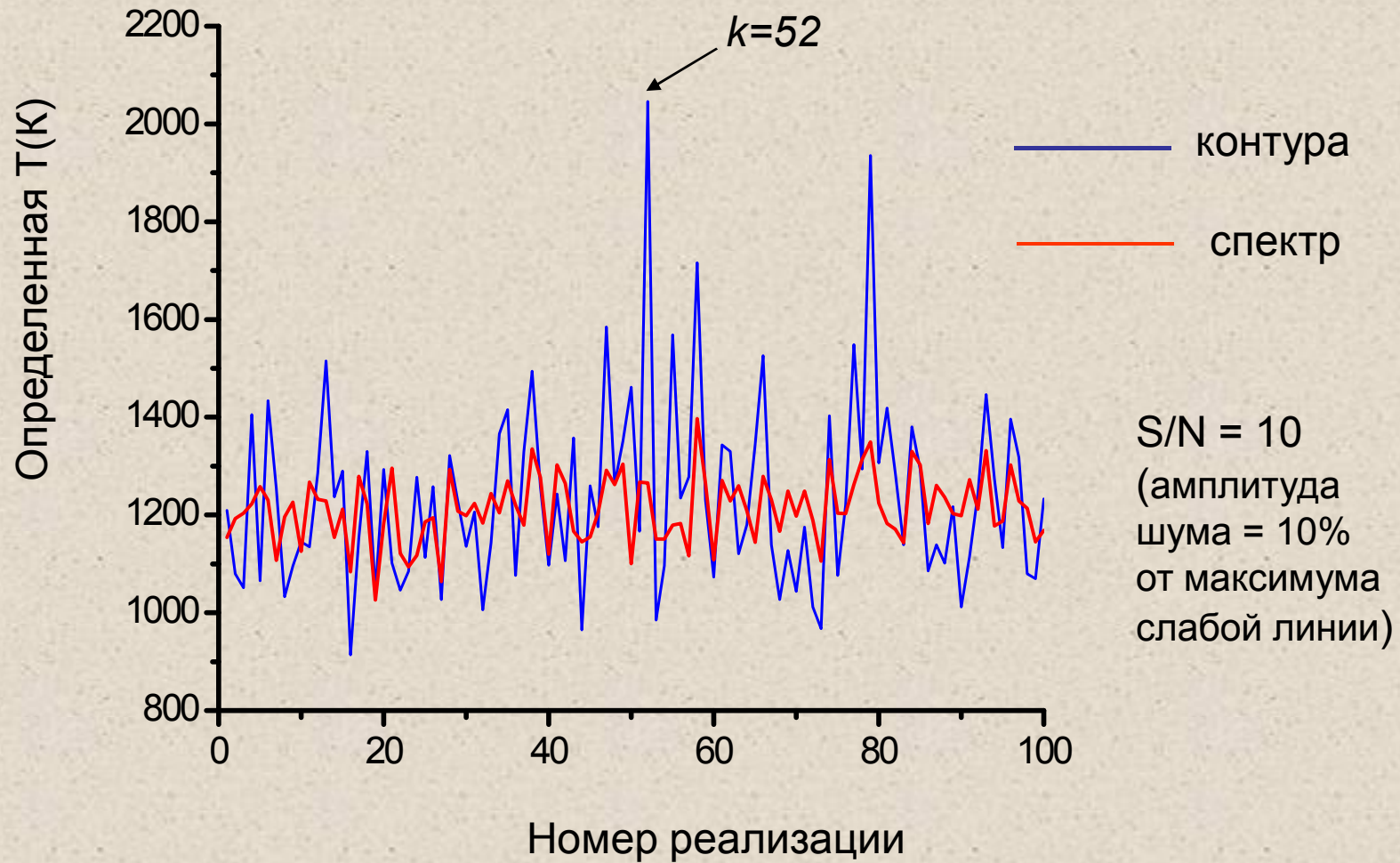
В качестве подгоночных параметров используются:

- положения центров линий,
- параметры базовой линии,
- температура,
- полное давление воздуха и
- концентрация молекул воды.

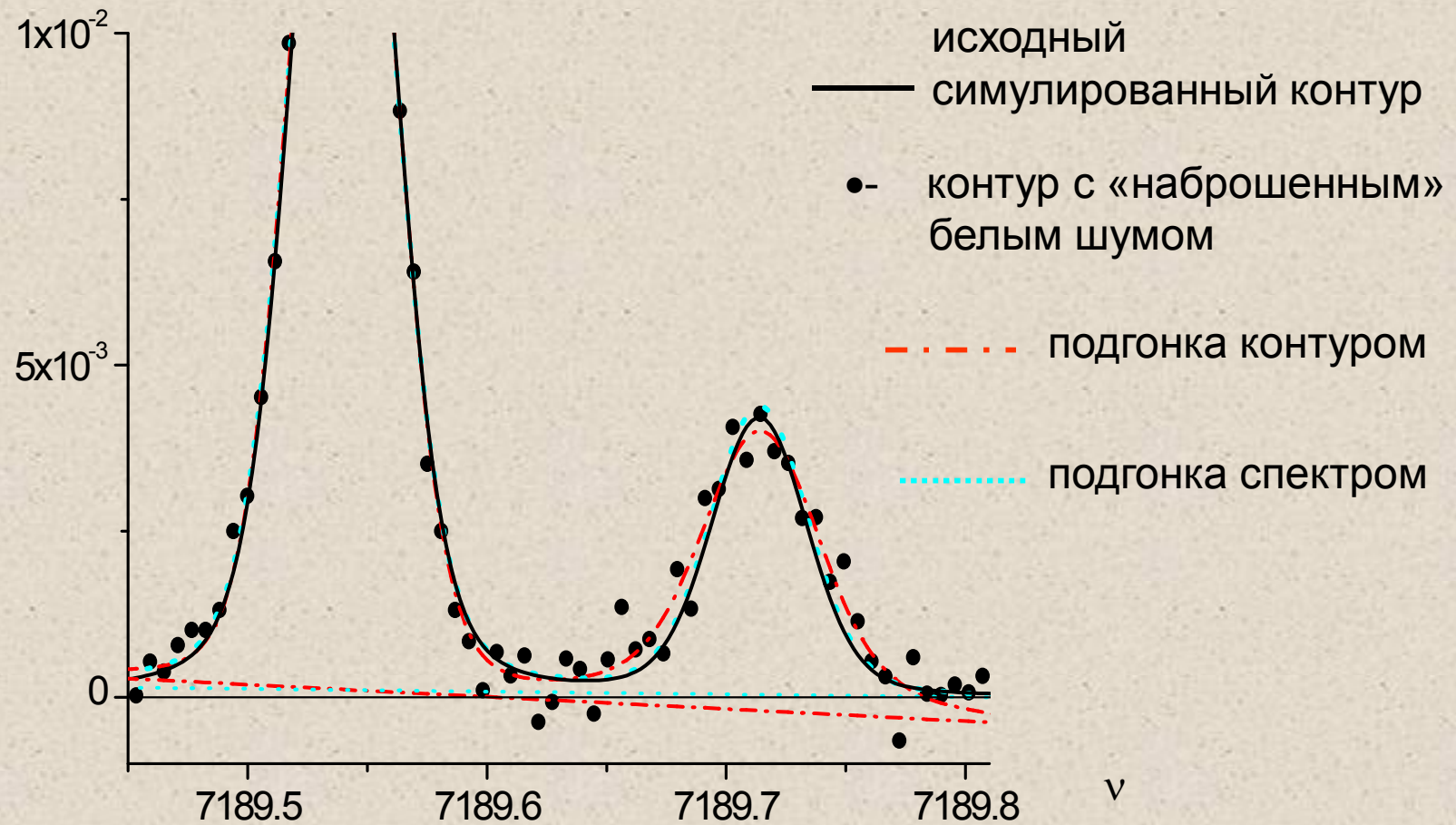
Последние два параметра важны для правильной аппроксимации линий поглощения воды с учетом коэффициентов уширения воздухом и самоуширения.

Реализация этого алгоритма более сложна, поскольку требует вычисления не только полного давления, но и концентрации паров воды для вычисления профиля линии поглощения (уширение воздухом и самоуширение)

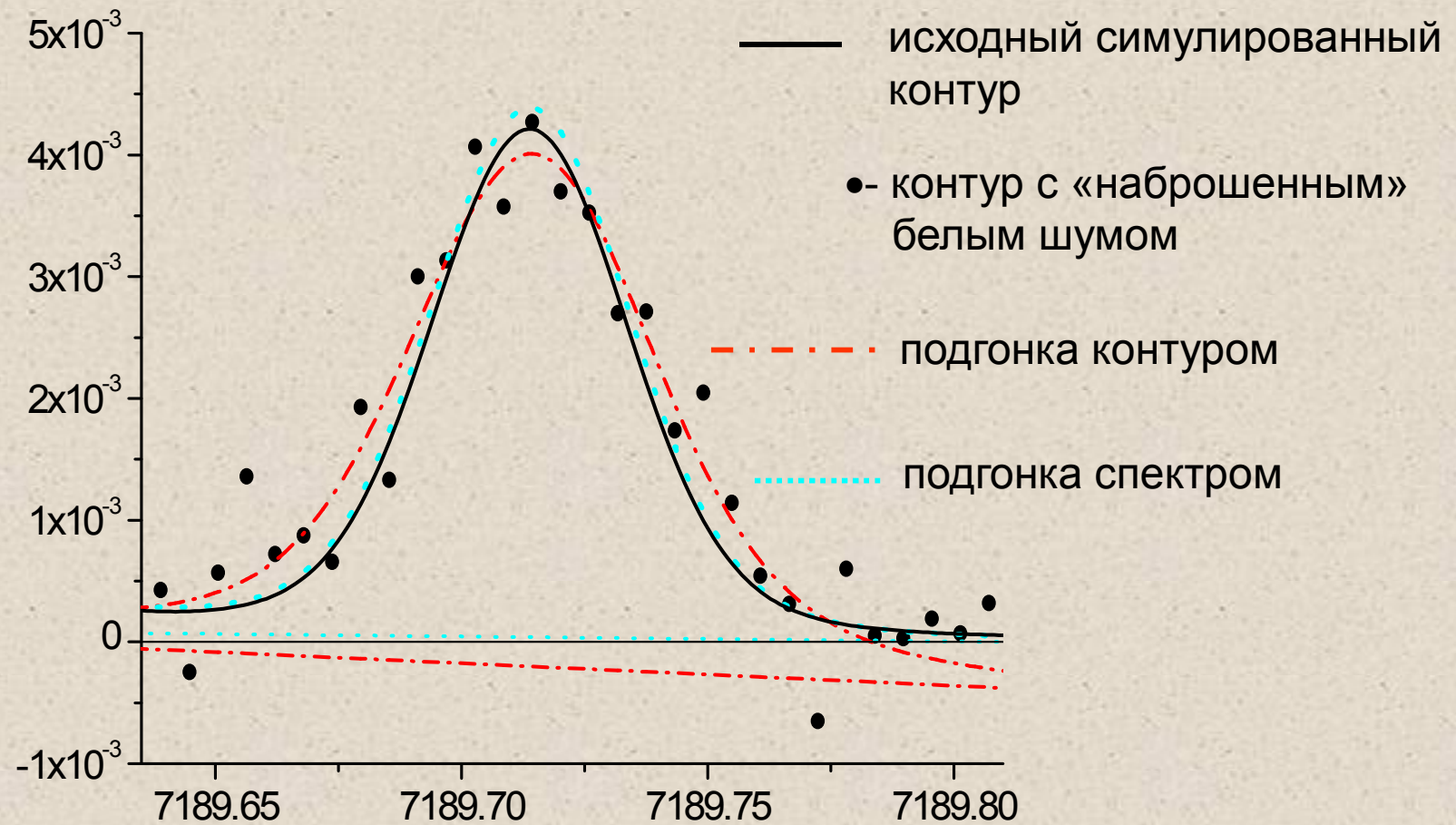
Спектры симулировались для
 $T = 1200\text{K}$, $P = 100$ торр, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 10\%$,
100 реализаций белого шума



Подгонка слабой линии для реализации $k = 52$

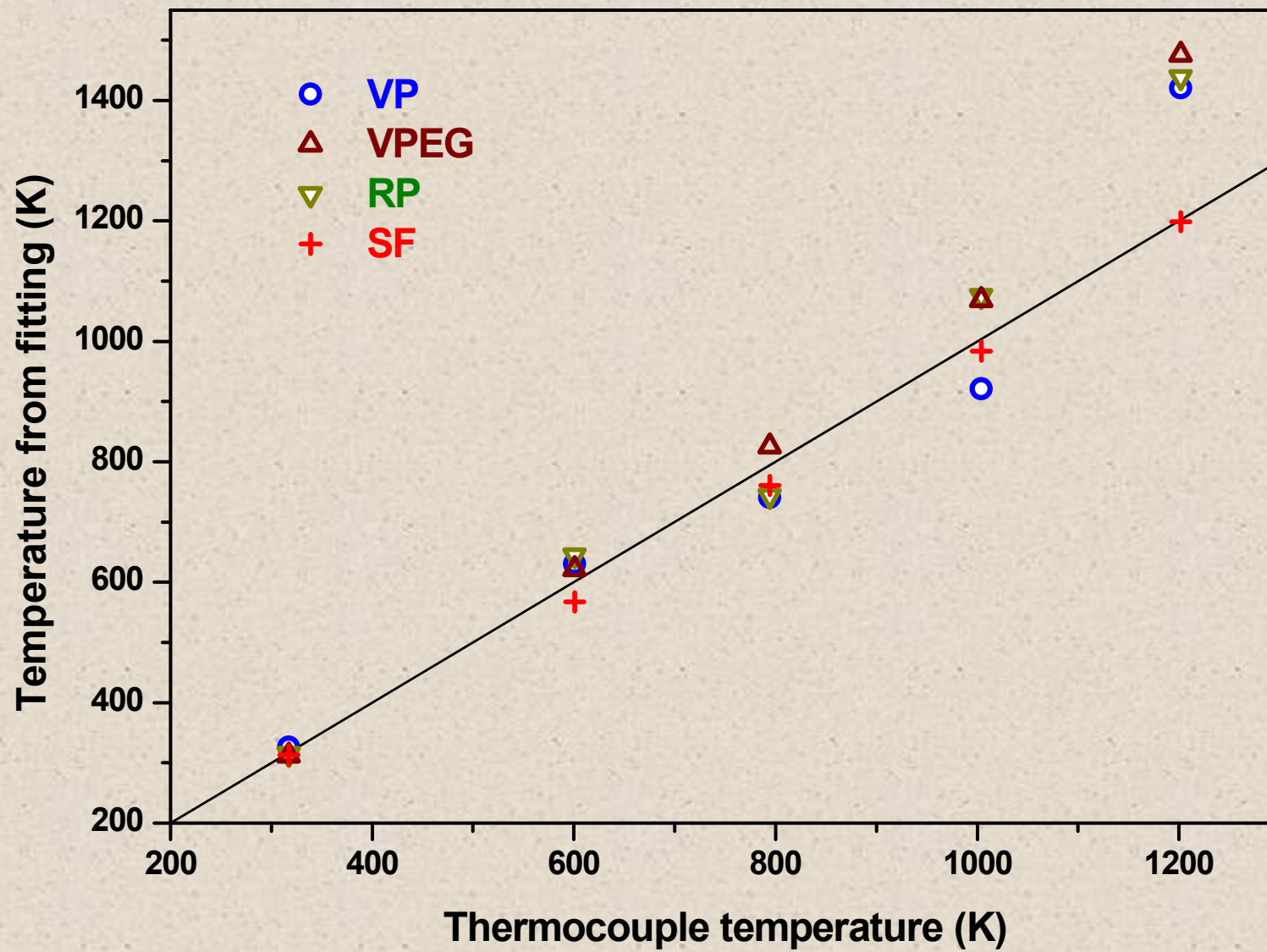


Подгонка слабой линии для реализации $k = 52$



Сравнение двух методов подгонки

Метод подгонки*	S/N=100		S/N=10	
	T, K	σ, K	T, K	σ, K
индивидуальными контурами	1198.7	17.8	1228	200
симулированным спектром	1200.8	6.7	1210	68



Благодарю за внимание