

# Измерение контуров линий поглощений изотопомеров воды в диапазоне 1.39 мкм методами диодной лазерной спектроскопии

---

*А.С. Кузьмичев<sup>1</sup>, А.И. Надеждинский<sup>2</sup>, Я.Я. Понуровский<sup>2</sup>, В.У. Хаттатов<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> - Московский Физико-Технический Институт, г. Долгопрудный, Московская обл.

<sup>2</sup> - Институт Общей Физики им.А.М. Прохорова Российской Академии Наук

<sup>3</sup> - Центральная Аэрологическая Обсерватория, г. Долгопрудный, Московская обл.

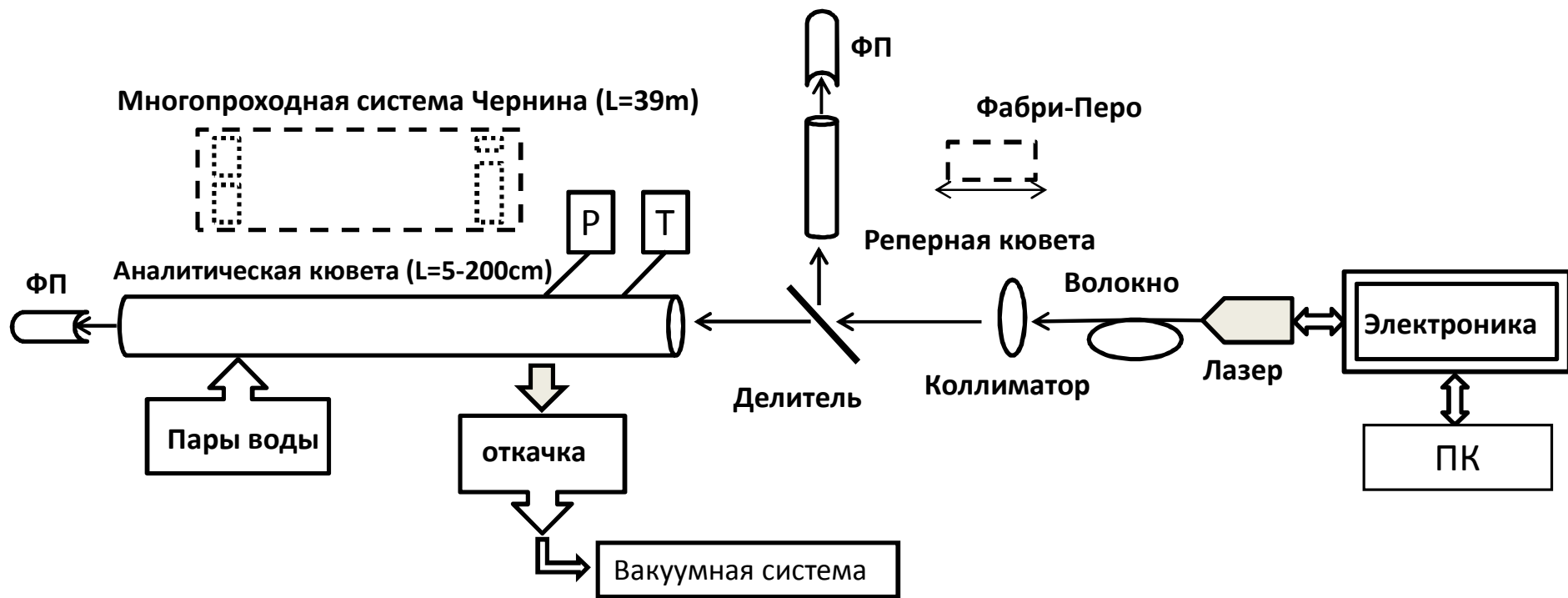
**DLS**  

---

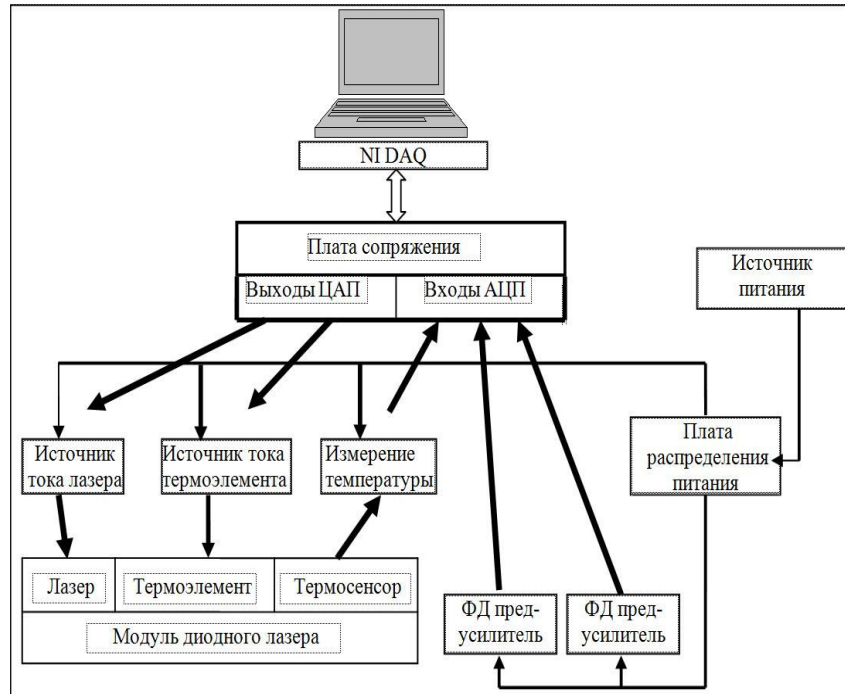
**LAB**



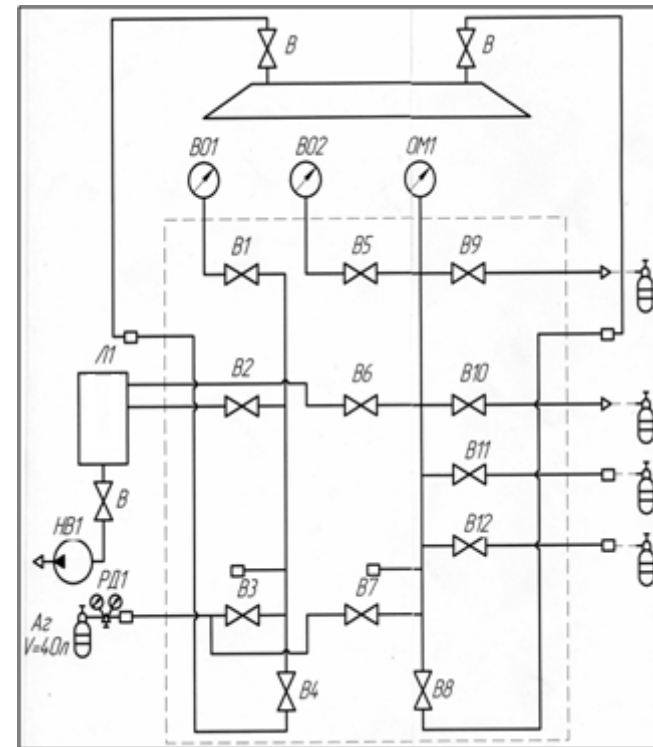
# Схема двухканального диодного лазерного спектрометра



# Электронная и вакуумная системы

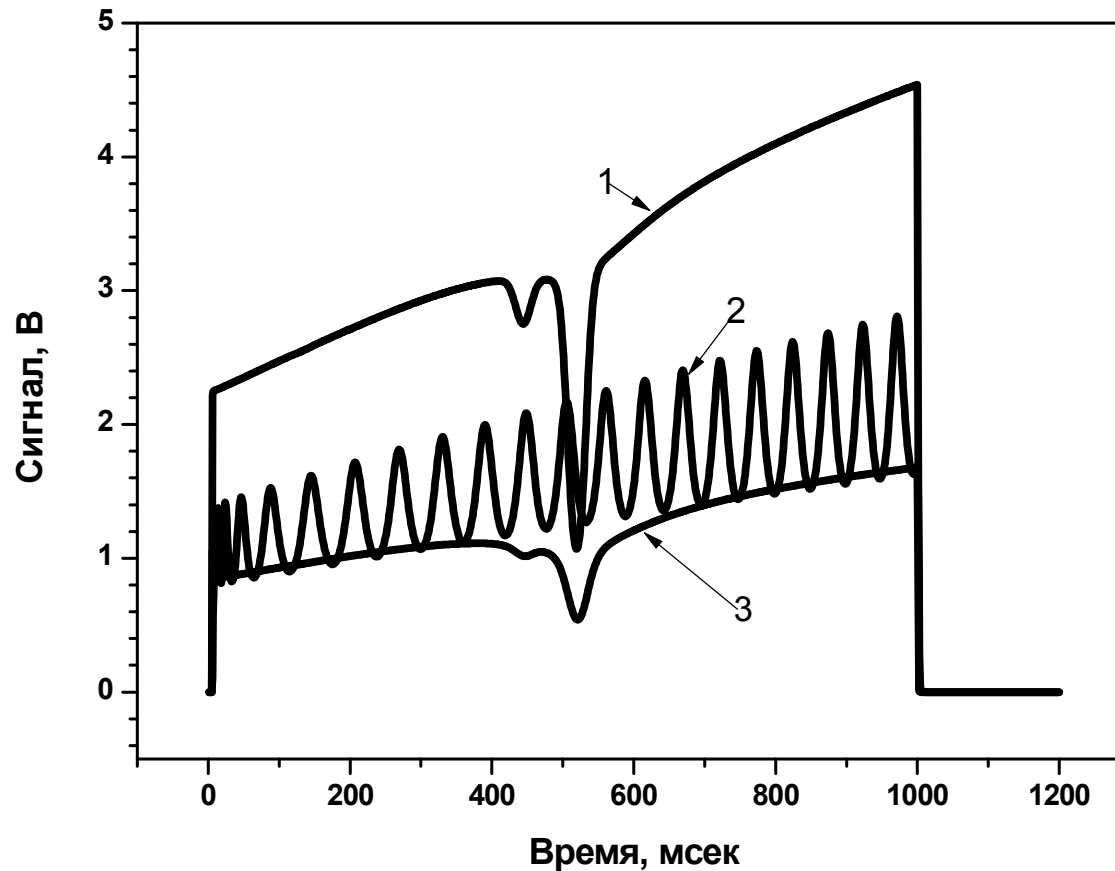


Электронный блок управления и регистрации, состоит из платы ввода/вывода NI DAQ 6052-E фирмы National Instruments (разрядность – 16 бит, частота дискретизации – 333 кГц), платы сопряжения источников тока ДЛ, термоэлемента Пельтье, предусилителей реперного и аналитического каналов, платы распределения питания.



НВ1 - форвакуумный насос, В1-В12 – вакуумные краны, РД1-редуктор, В01, В02 – вакуумметры, ОМ1- манометр.

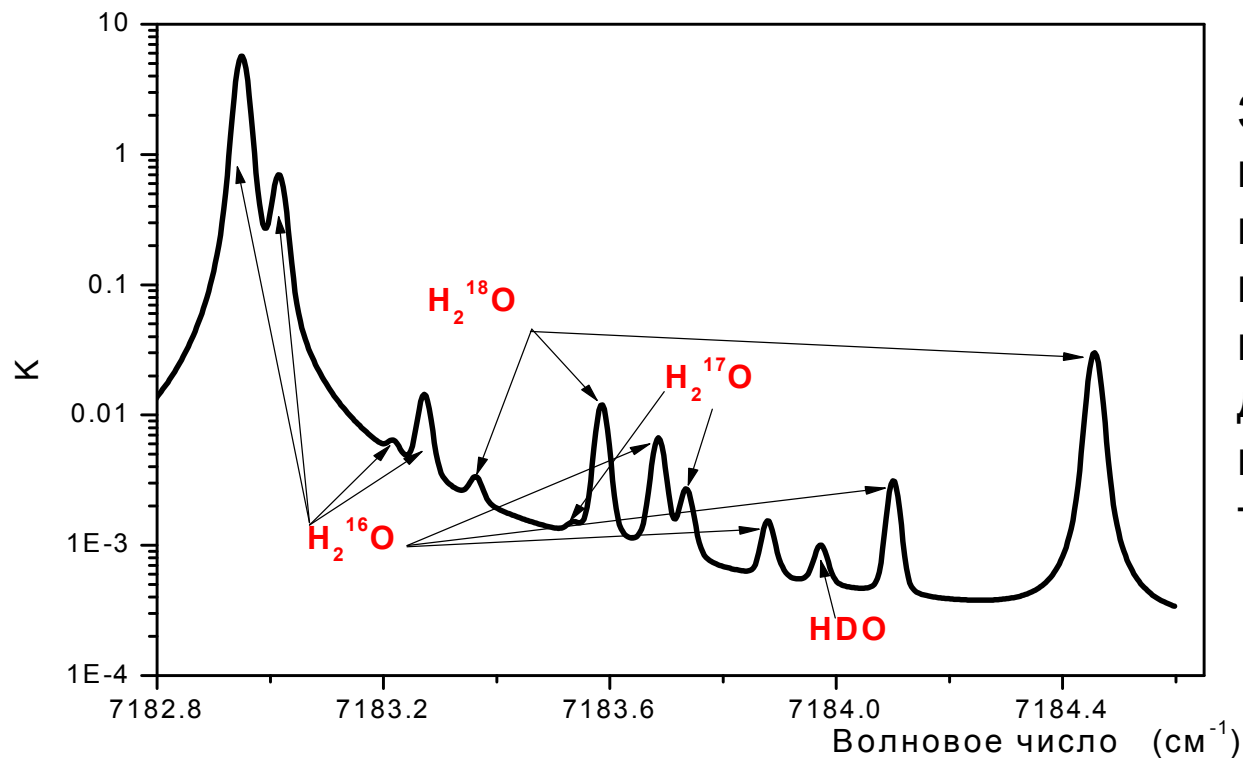
# Пример функционирования ДЛ-спектрометра



1-сигнал с  
аналитического канала  
(давление паров воды  
 $P=13$  мБар, длина  
кюветы  $L=200$  см),  
2-сигнал с  
интерферометра  
Фабри-Перо ( $D^*\sim 0.05$   
 $\text{см}^{-1}$ ),  
3-сигнал с реперной  
кюветы ( пары воды  
при  $P=9$  мБар,  $L=20$  см)

Характеристики спектрометра: относительная погрешность определения частоты - лучше  $2 \cdot 10^{-5}$   
 $\text{см}^{-1}$ , отношение сигнал/шум при накоплении и усреднении выборки состоящей из 64 спектров  
превышает величину  $10^5$

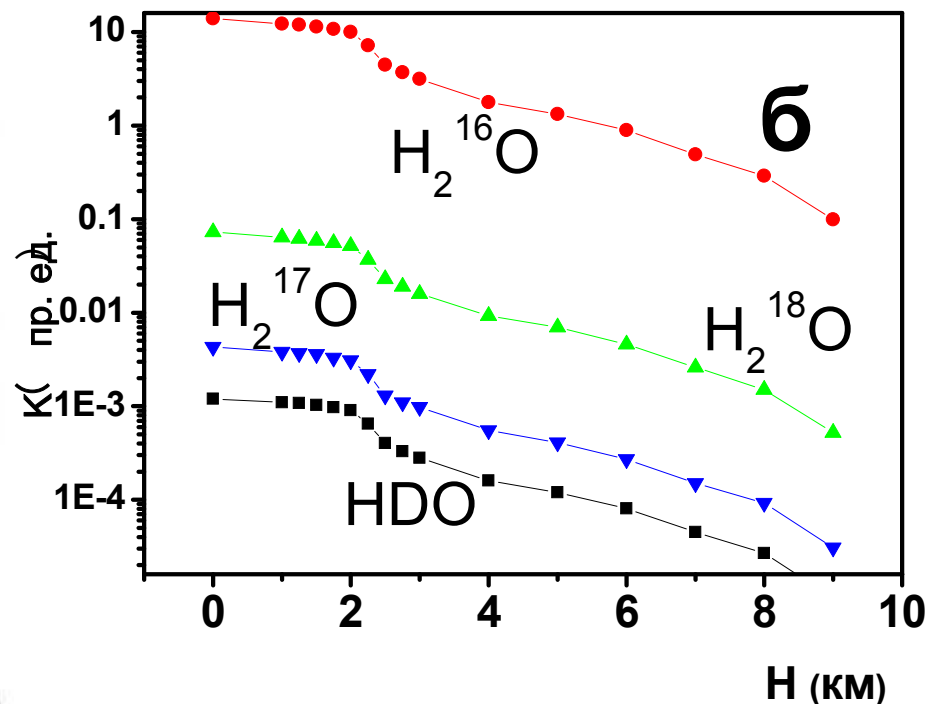
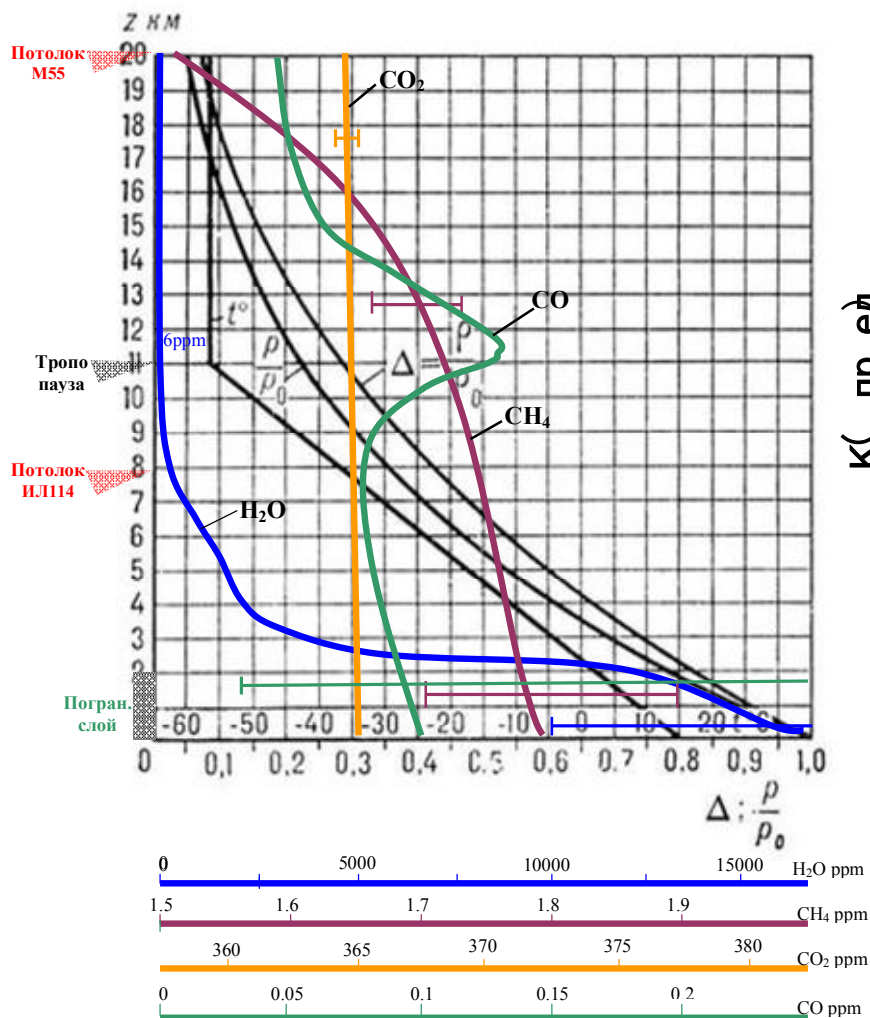
# Экспериментальный спектр поглощения паров воды в области генерации диодного лазера 1.39 мкм.



Зависимость коэффициента поглощения в области генерации ДЛ, на длине кюветы  $L=2$  м, при давлении насыщенного пара 9,2 мБар температуре 23 °С

Изотопмер	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Кв. идент.	$S_{\text{литр}}$ , $\text{cm}^{-1}/(\text{мол. см}^2)$	$\gamma_{\text{airHitr}}$ , $\text{cm}^{-1}/\text{атм}$	$\gamma_{\text{selfHitr}}$ , $\text{cm}^{-1}/\text{атм}$	$\delta_{\text{airHitr}}$ , $\text{cm}^{-1}/\text{атм}$
$\text{H}_2^{16}\text{O}$	7183.6858	$2\nu_3, 5_{24} < 6_{33}$	3.671E-24	0.0888	0.455	0.0108
$\text{H}_2^{18}\text{O}$	7183.5857	$\nu_7 + \nu_3, 5_{51} < 5_{50}$	6.334E-24	0.054	0.32	0.01176
$\text{H}_2^{17}\text{O}$	7183.7354	$\nu_7 + \nu_3, 1_{10} < 2_{11}$	1.194E-24	0.1	0.47	0.0045
HDO	7183.9727	$2\nu_3, 3_{03} < 4_{14}$	3.385E-25	0.0961	0.52	-
$\text{H}_2^{16}\text{O}$	7184.1109	$2\nu_3, 9_{63} < 9_{72}$	1.49E-24	0.0389	0.25	0.01496
$\text{H}_2^{18}\text{O}$	7184.4563	$\nu_7 + \nu_3, 1_{11} < 2_{12}$	1.99E-23	0.098	0.537	0.00691

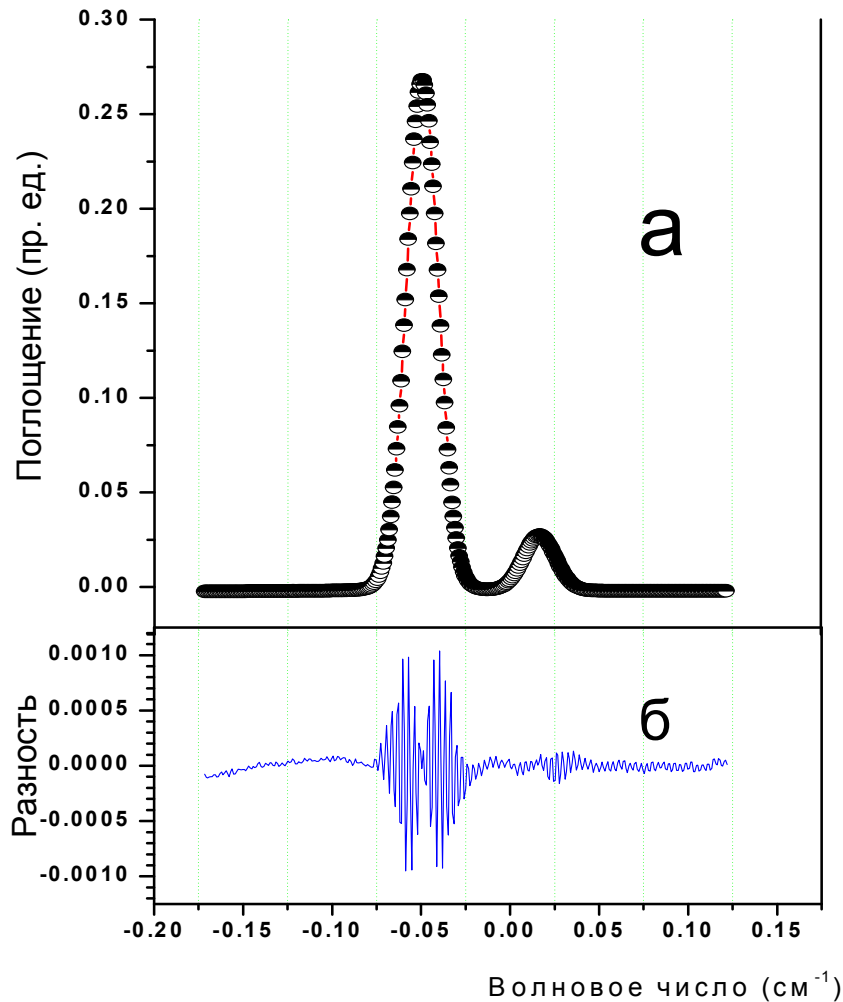
# Зависимости максимумов поглощения линий $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , $\text{H}_2^{17}\text{O}$ , $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , HDO от высоты детектирования, давления и изменения температуры



Зависимость пиков поглощения изотопомеров воды от давления, температуры и высоты призмного слоя. Линии  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  ( $2\nu_3, 5_{24} < 6_{33}$ ),  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ( $\nu_1 + \nu_3, 5_{51} < 5_{50}$ ),  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  ( $\nu_1 + \nu_3, 1_{10} < 2_{11}$ ) и HDO ( $2\nu_3, 3_{03} < 4_{14}$ ) (б)

В основе моделирования софт «Line-by-Line» [http://www.dls.gpi.ru/rus/conf/TDLS2009/Posters/C2\\_HITRAN%20simulation.pdf](http://www.dls.gpi.ru/rus/conf/TDLS2009/Posters/C2_HITRAN%20simulation.pdf)  
 Модель стандартной атмосферы (<http://astr1.86schhmr-gornoprawdinsk2.edusite.ru/p8aa1.html>)

# Аппаратная функция диодного лазера



$$K(\sigma_i) = -\ln \left[ \int f_a(\sigma - \sigma_i) \exp[-k(\sigma) \cdot L] d\sigma \right] \cdot L^{-1}$$

$$f_a(\sigma - \sigma_i) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{1}{\gamma_a} \cdot \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{\sigma - \sigma_i}{\gamma_a} \right)^2 \right]$$

$$W(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2) dt}{x - t + iy}$$

Изотопмер	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Кв. идент.	$S_{\text{Hitr}}$	$\gamma_{\text{air Hitr}}$	$\gamma_{\text{self Hitr}}$
$\text{H}_2^{16}\text{O}$	7182.9496	$\nu_1 + \nu_3, 2_{12} \ll 3_{13}$	3.75e-21	0.097	0.51
$\text{H}_2^{16}\text{O}$	7183.0157	$\nu_1 + \nu_3, 2_{02} \ll 2_{21}$	4.12e-22	0.101	0.492

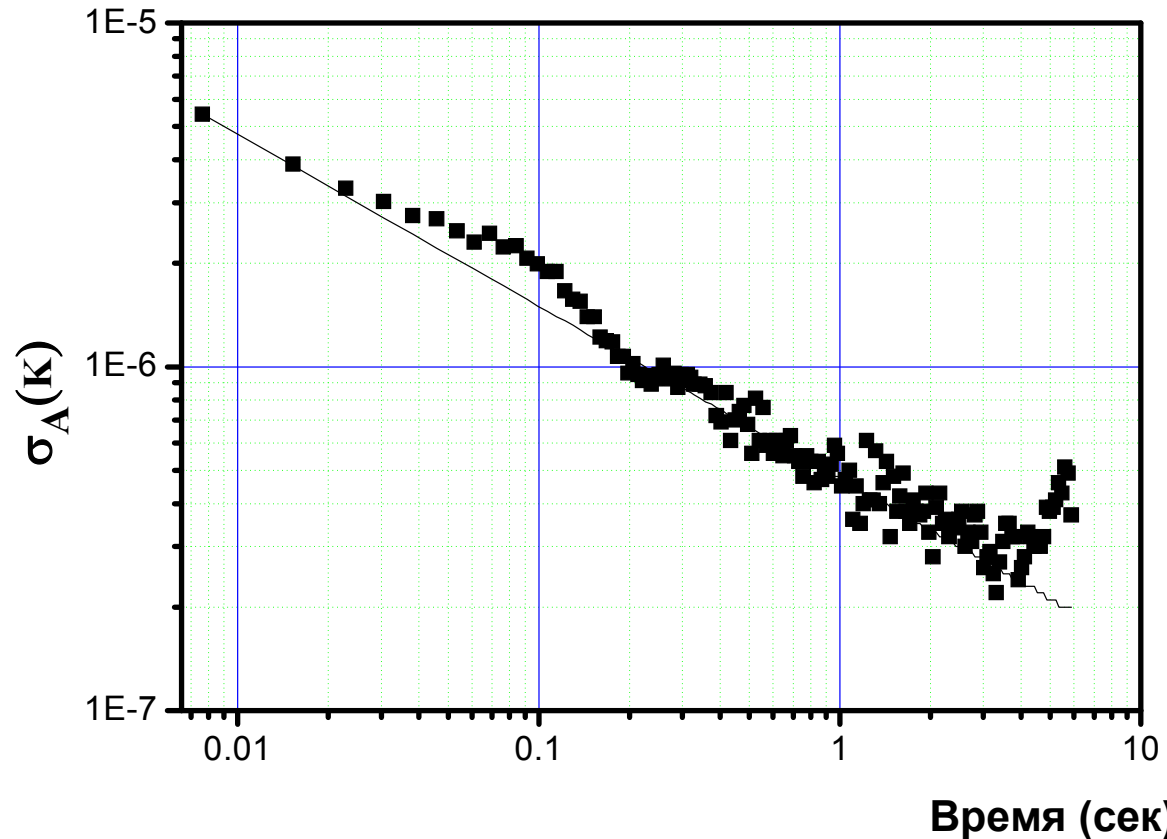
Результаты подгонки дуплета:

$\gamma_a = 0.00016(1) \text{ cm}^{-1}$ , что соответствует ширине линии генерации ДЛ – 5.3 МГц;

$\gamma_d = 0.01037(1) \text{ cm}^{-1}$ , что отличается от теоретического предела  $\gamma_{d \text{ theor}} = 0.01041 \text{ cm}^{-1}$  при  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$  на 0.38 %.

- (а)- Спектр поглощения дуплета  $\nu_1 + \nu_3, 2_{12} \ll 3_{13} \text{ H}_2^{16}\text{O} / \nu_1 + \nu_3, 2_{02} \ll 2_{21} \text{ H}_2^{16}\text{O}$  для определения ширины линии генерации ДЛ  
 (б) – разность между экспериментальным спектром и моделью Кювета  $L=1 \text{ м}$ ,  $P=0.5 \text{ мБар}$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

# Определение минимально обнаружимого поглощения



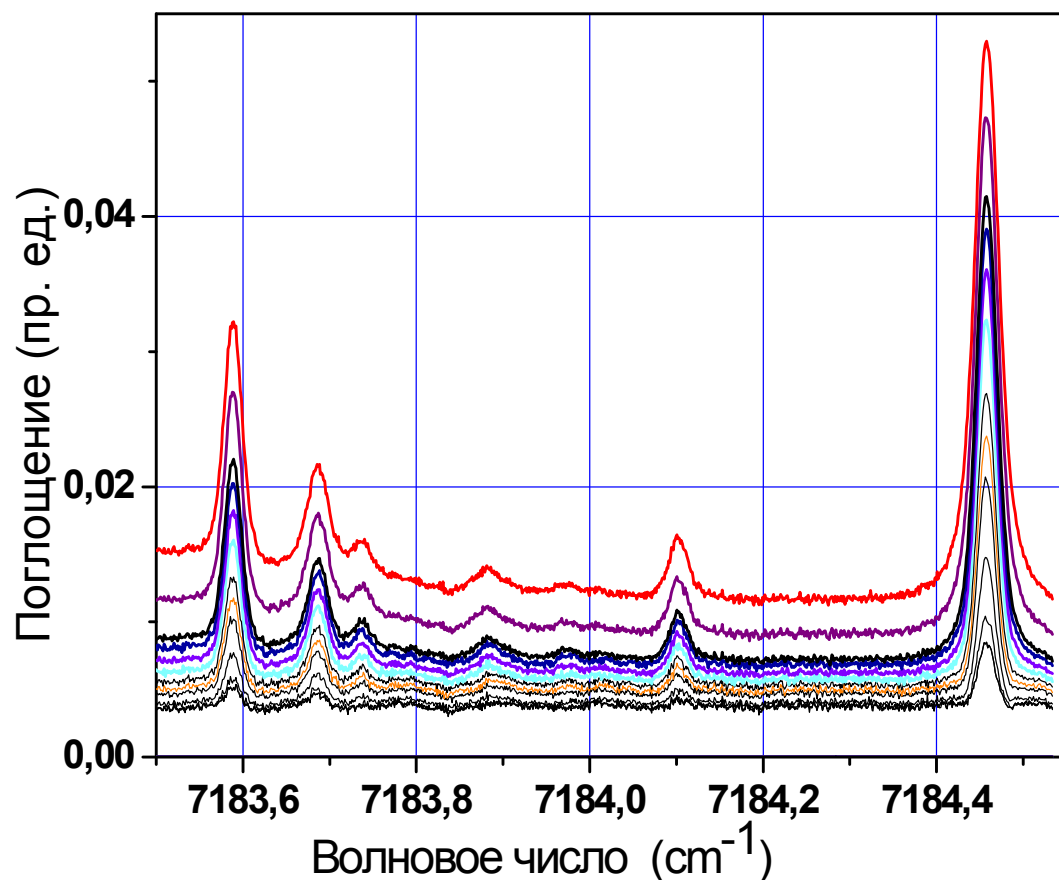
$$\sigma_A(K) = \text{std}[S_K(n)], \quad \text{где}$$
$$S_K(n) = \frac{1}{\sqrt{2K}} \left[ \sum_{i=K(n+1)}^{K(n+2)} S(i) - \sum_{i=Kn}^{K(n+1)} S(i) \right]$$

Минимально обнаружимое поглощение на длине 2 метра достигает величины  $3 \cdot 10^{-7}$  при времени усреднения 3 секунды

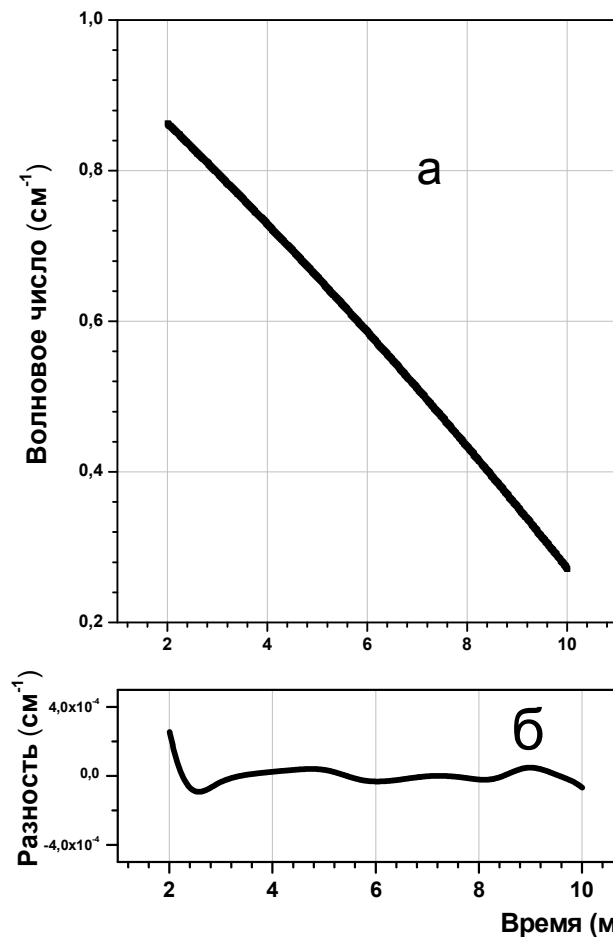
D.W. Allan, Statistics of Atomic Frequency Standard, Proceedings of the IEEE, 54, No. 2, 221-231, 1966. (BIN: 7).



# Измерение интенсивностей линий $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , $\text{H}_2^{17}\text{O}$ и HDO в диапазоне $7183\text{-}7184\text{ cm}^{-1}$



Экспериментальный спектр поглощения паров воды для измерения интенсивностей линий изотопомеров. Диапазон измерения давлений:  $P=0.5\text{-}12.5$  мБар. Длина кюветы  $L=2$  м,  $T=24$  °C



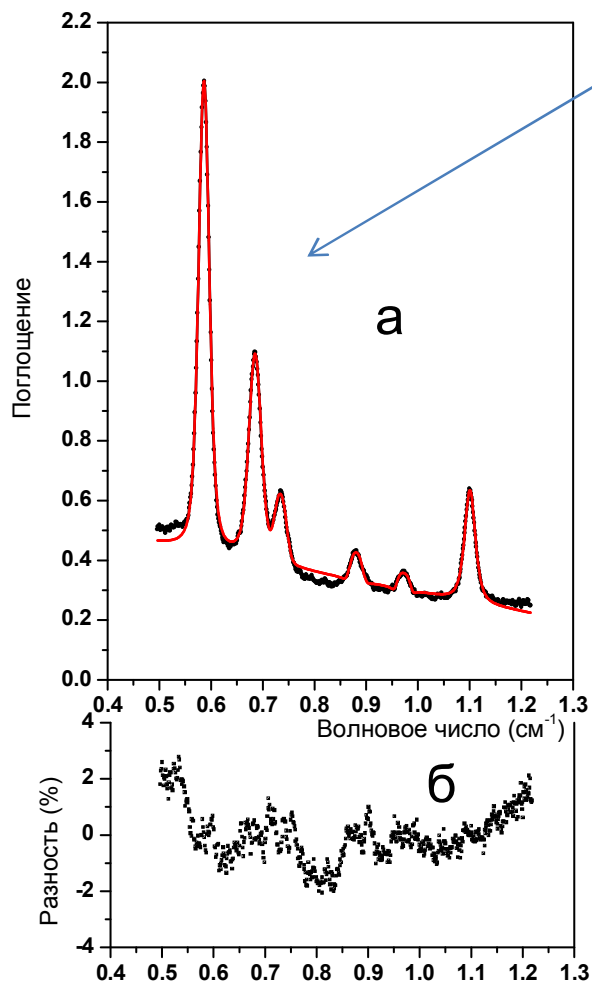
(а)-Зависимость перестроечной характеристики ДЛ полученная из обработки спектров пропускания эталона Фабри-Перо.  $D^*=0.04925 (+/- 2 \cdot 10^{-5})\text{ cm}^{-1}$   
 (б)- разность между экспериментальной перестройкой и подгоночной функцией  $\nu = \nu_0 + a \cdot \ln(t) + bt^* + \Delta\nu$ .  
 Нелинейность  $2 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$

# Подгонка спектров поглощения модельными функциями

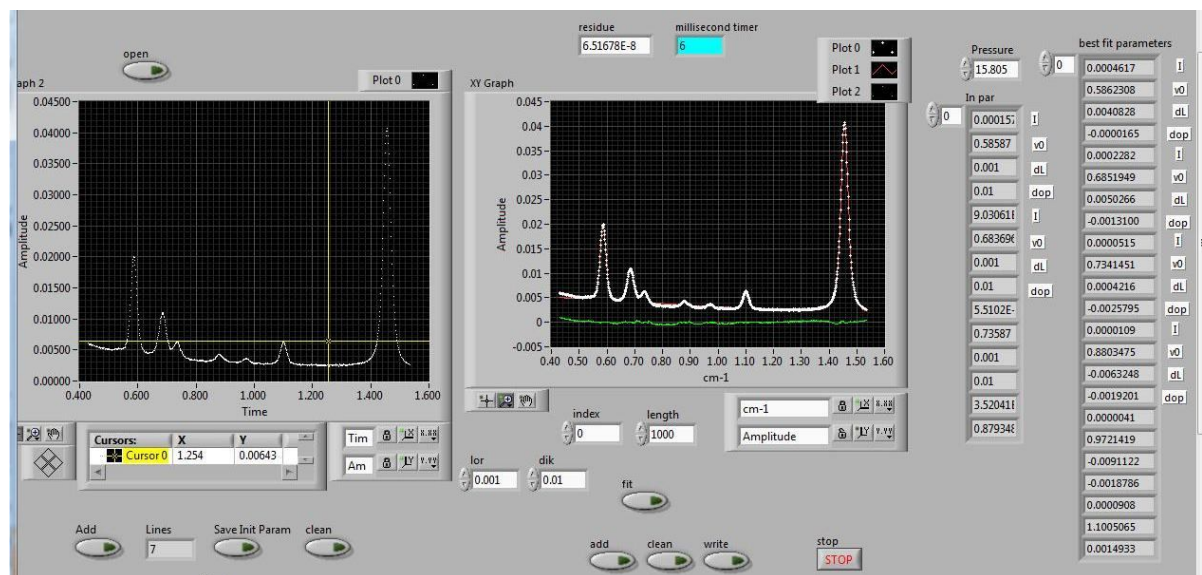
Контур Раутиана-Собельмана:

$$k(\sigma - \sigma_0) = A \cdot \operatorname{Re} \left[ \frac{W(x, y + z)}{1 - \sqrt{\pi z} \cdot W(x, y + z)} \right] \quad W(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2) dt}{x - t + iy}$$

$$y = \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_a}{\gamma_d}, \quad x = \sqrt{\ln 2} \frac{\sigma - \sigma_0}{\gamma_d} \quad \gamma_d = 3.5812 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot \sigma_0 \quad \zeta = \zeta^0 \cdot P,$$



(а)-Пример подгонки мультиплета контуром Раутиана-Собельмана  
(б)-Разность между моделью и экспериментом

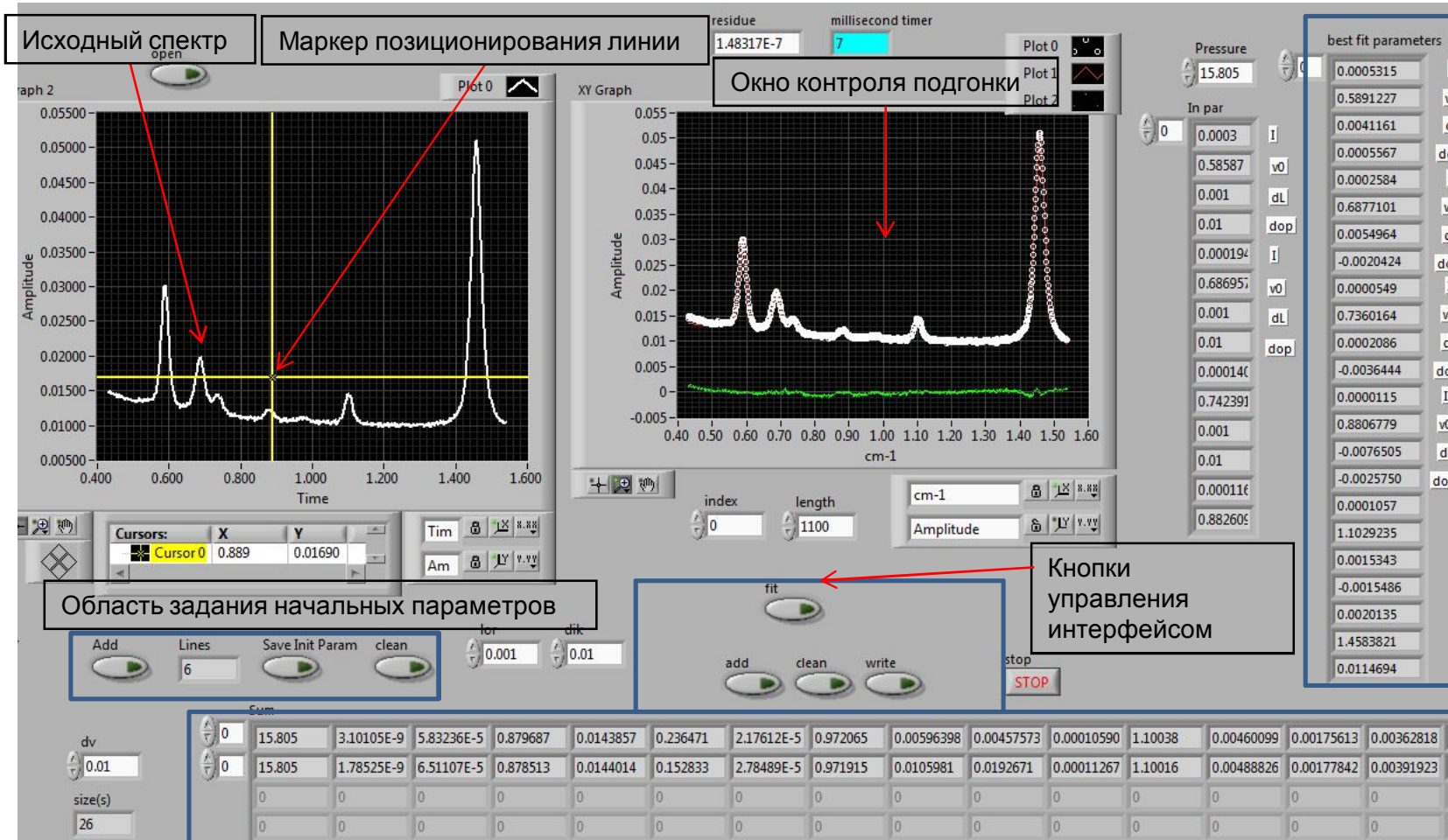


Интерфейс программы обработки контуров линий модельными функциями Галатари, Раутиана-Собельмана и Фойгта в режиме «Line-by-line»

Число варьируемых параметров для каждой линии -4 : **интенсивность S, сдвиг линии  $\vartheta$ , столкновительная полуширина  $\gamma^0$ , параметр сужения Дикке  $\zeta^0$**

# Интерфейс программы обработки контуров линий модельными функциями Галатари, Раутиана-Собельмана и Фойгта в режиме «Line-by-line»

$$G(\nu) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos[(\nu - \nu_0)\tau] \exp\left[-\Gamma\tau - \frac{\sigma^2(\beta\tau - 1 + e^{-\beta\tau})}{2\beta^2}\right] d\tau \quad k(\sigma - \sigma_0) = A \cdot \operatorname{Re} \left[ \frac{W(x, y + z)}{1 - \sqrt{\pi z} \cdot W(x, y + z)} \right] \quad W(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2) dt}{x - t + iy},$$



Исходный спектр

Маркер позиционирования линии

Окно контроля подгонки

Область задания начальных параметров

Кнопки управления интерфейсом

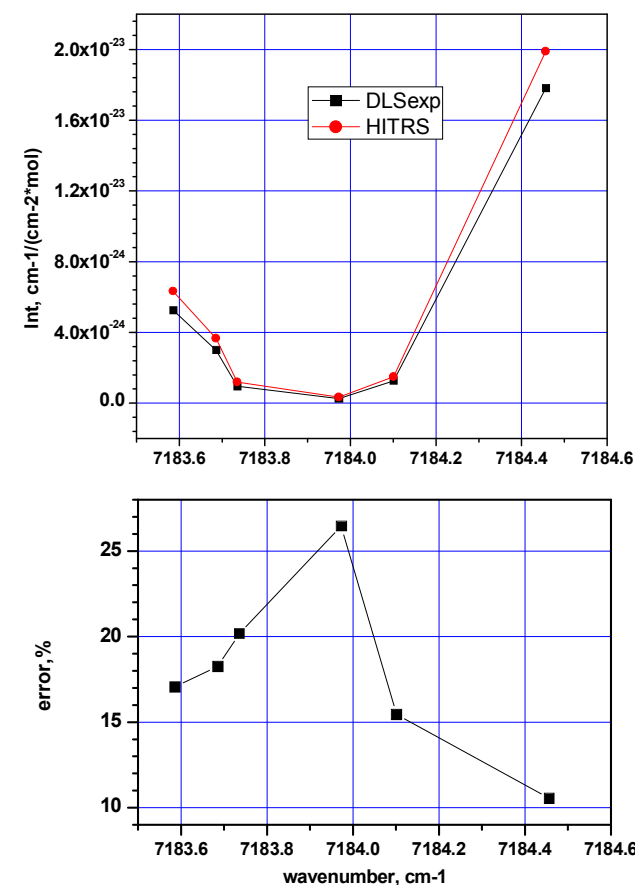
Таблица выходных параметров

Массив промежуточных параметров

# Результаты измерения интенсивностей изотопомеров $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , $\text{H}_2^{17}\text{O}$ и HDO в диапазоне 7183-7184 $\text{cm}^{-1}$

Таблица спектральных параметров линий изотопомеров паров воды

Изотопомер	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Кв. идент.	$S_{\text{Hitr}}$ $\text{cm}^{-1}/(\text{мол. см}^{-2})$	$S_{\text{exp}}$ $\text{cm}^{-1}/(\text{мол. см}^{-2})$	Ошибка, %
$\text{H}_2^{16}\text{O}$	7183.6858	$2\nu_3, 5_{24} < 6_{33}$	3.671E-24	3.00(2)e-24	18.25
$\text{H}_2^{18}\text{O}$	7183.5857	$\nu_1 + \nu_3, 5_{51} < 5_{50}$	6.334E-24	5.25(2)e-24	17.06
$\text{H}_2^{17}\text{O}$	7183.7354	$\nu_1 + \nu_3, 1_{10} < 2_{11}$	1.194E-24	9.50(4)e-25	20.16
HDO	7183.9727	$2\nu_3, 3_{03} < 4_{14}$	3.385E-25	2.50(1)e-25	26.47
$\text{H}_2^{16}\text{O}$	7184.1109	$2\nu_3, 9_{63} < 9_{72}$	1.49e-24	1.26(1)e-24	15.43
$\text{H}_2^{18}\text{O}$	7184.4563	$\nu_1 + \nu_3, 1_{11} < 2_{12}$	1.99e-23	1.78(1)e-23	10.55

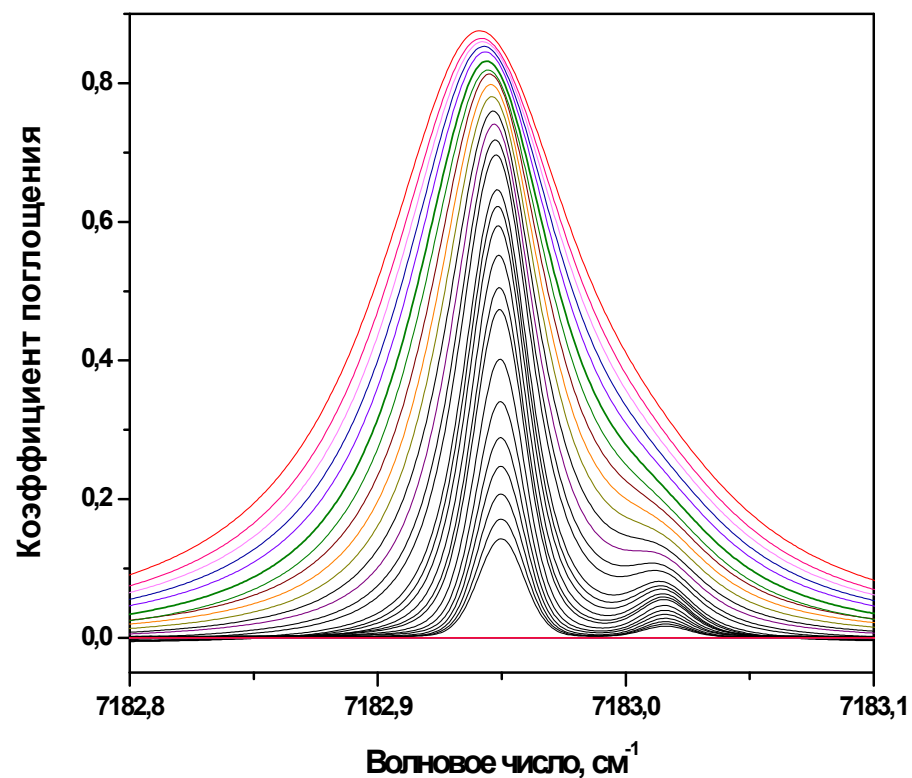


Пример:

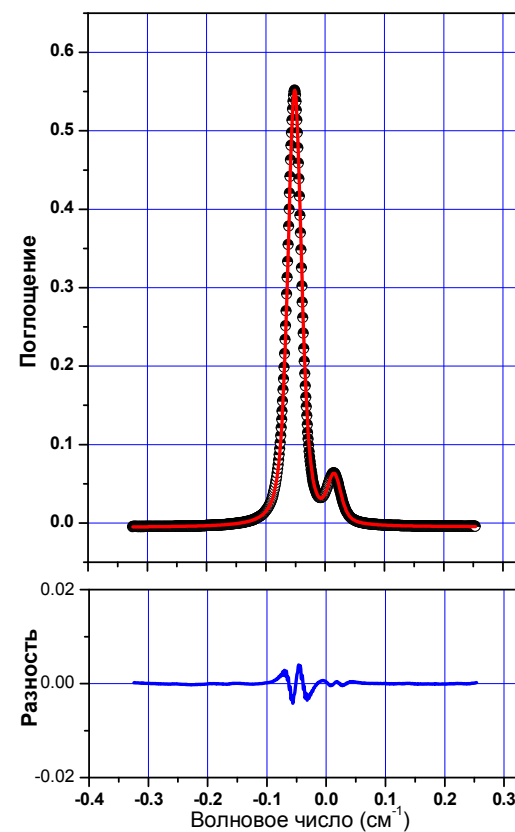
Минимально обнаружимая концентрация HDO в атмосфере на оптической длине 2 метра при давлении 52,6 мБар и влажности 60% составит 5 ppm

Сравнительный график интенсивностей эксперимента и HITRAN2008

# Уширение и сдвиг линии $2_{12} < 3_{13}$ , полосы $\nu_1 + \nu_3$ $\text{H}_2^{16}\text{O}$ в диапазоне $7182.9496 \text{ см}^{-1}$

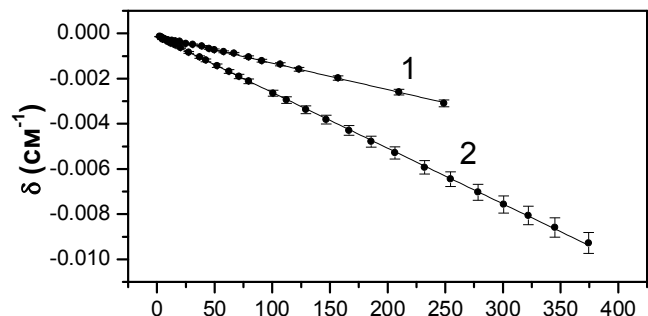


Зависимость коэффициента поглощения от давления при уширении ксеноном.  $L=1\text{ м}$ ,  $P=3\text{-}592 \text{ мБар}$ . Концентрация воды  $2.54 \%$ .



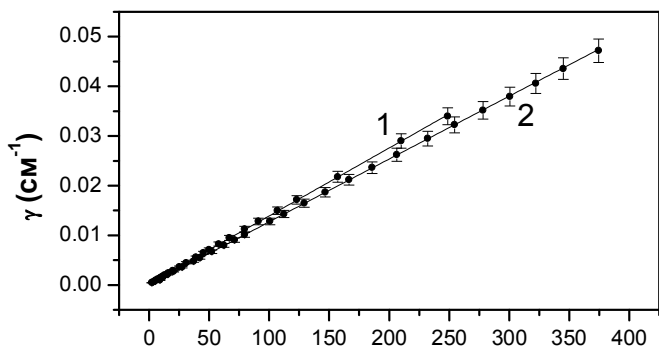
Пример подгонки дуплета контуром Раутиана-Собельмана  
Давление  $P=68,5 \text{ мБар}$ , длина кюветы  $L=1 \text{ м}$ ,  $T=24 \text{ }^\circ\text{C}$   
Наблюдается асимметрия контура линии при уширении ксеноном

# Экспериментальные зависимости сдвига линии, столкновительного уширения и сужения от давления буферного газа

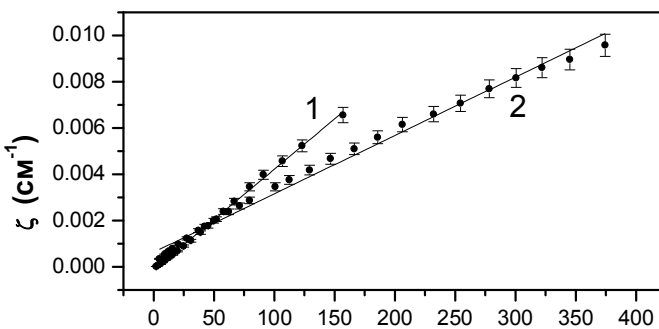


а

Зависимости уширения и сдвига от давления, в кювете L=1м, T=24С.  
1-воздух, 2-ксенон



б



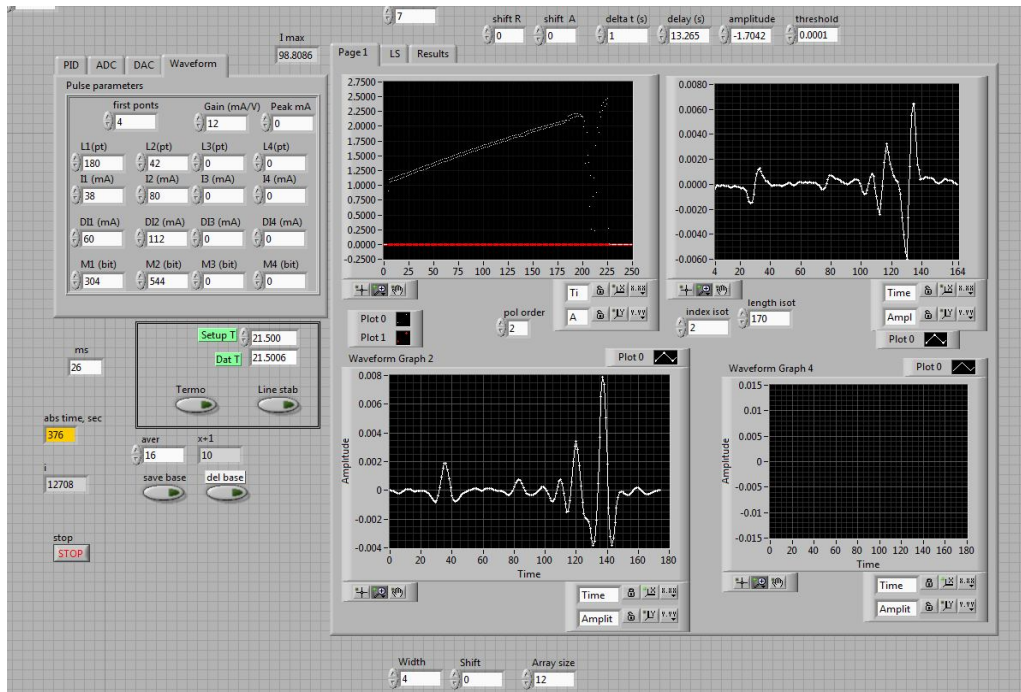
в

Давление (Торр)

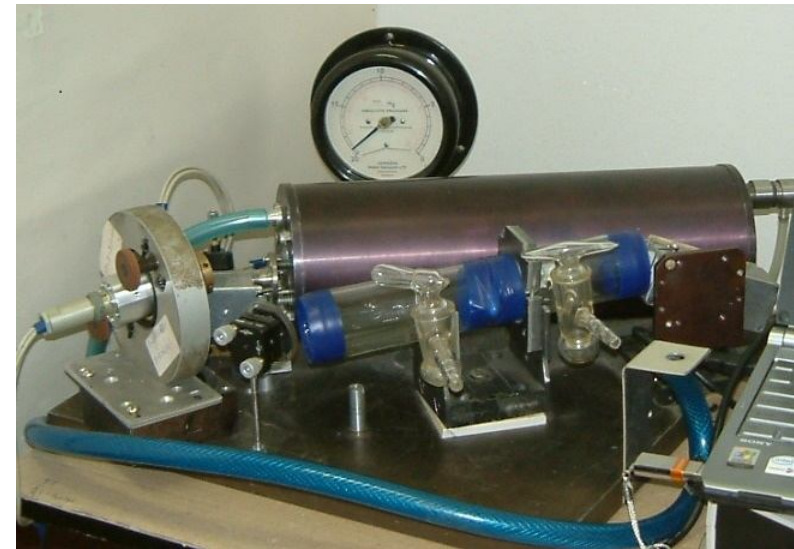
Таблица параметров  $\delta^0, \gamma^0, \zeta^0$   
линия  $2_{12} < 3_{13}$

Буферный газ	$\delta^0, \text{cm}^{-1}/\text{atm}$	$\gamma^0, \text{cm}^{-1}/\text{atm}$	$\zeta^0, \text{cm}^{-1} / \text{atm}$
Воздух	0.889(4)e-2	1.03(2)e-1	3.31(2)e-2
Воздух <sub>Hitran</sub>	0.867e-2	0.97e-1	-
Ошибка, %	2,4	5,8	
Ксенон	1.869(5)e-2	0.95(2)e-1	1.92(2)e-2

# Тестовые измерения концентраций $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , $\text{H}_2^{17}\text{O}$ , HDO



Интерфейс для измерения концентраций изотопомеров с использованием многоходовой кюветы С.М. Чернина (L=39 м) с прокачкой воздуха (давление 48.1 мБар)



Фотография экспериментального образца для измерения концентраций изотопомеров воды

# Заключение

- Создана экспериментальная установка для исследования спектров поглощения воды с использованием ДЛ с волоконным выводом излучения и длиной волны 1,39 мкм. Исследованы шумы опто-электронного тракта с использованием процедуры «Allan variance». Минимально обнаружимое поглощение  $3 \cdot 10^{-7}$  при времени усреднения 3 секунды и длине 2метра.
- Определена ширина линии генерации ДЛ с волоконным выводом излучения (длина волны 1.39мкм) из подгонки доплеровски уширенной линии  $3_{13} < 2_{12}$  полосы  $\nu_1 + \nu_3$   $\text{H}_2^{16}\text{O}$  ( $7182.94962 \text{ см}^{-1}$ ). Она составила величину 5,3 Мгц.
- Найдены аналитические спектральные области для газоанализа изотопомеров паров воды и сделаны оценки предельной чувствительности для их регистрации. Измерены интенсивности линий  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  и HDO в диапазоне  $7183\text{-}7184 \text{ см}^{-1}$ . Проведено их сравнение с базой данных HITRAN'08.
- Разработаны программы подгонки до 10 линий поглощения одновременно различными модельными функциями (Фойгт, Галатари, Раутиан-Собельман).
- Получены коэффициенты уширения, сдвига и сужения линии линии  $2_{12} < 3_{13}$ , полосы  $\nu_1 + \nu_3$  воды  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  в диапазоне  $7182.9496 \text{ см}^{-1}$  в присутствии буферов воздуха и ксенона. Обнаружена асимметрия контура линии  $3_{13} < 2_{12}$  при уширении ксеноном.