

**Параметры контуров спектральных линий
мультиплета R9 полосы $2\nu_3$ метана уширенных
азотом и неоном.**

***Многоспектральная обработка оптико-акустических
спектров с сильно перекрывающимися линиями.***

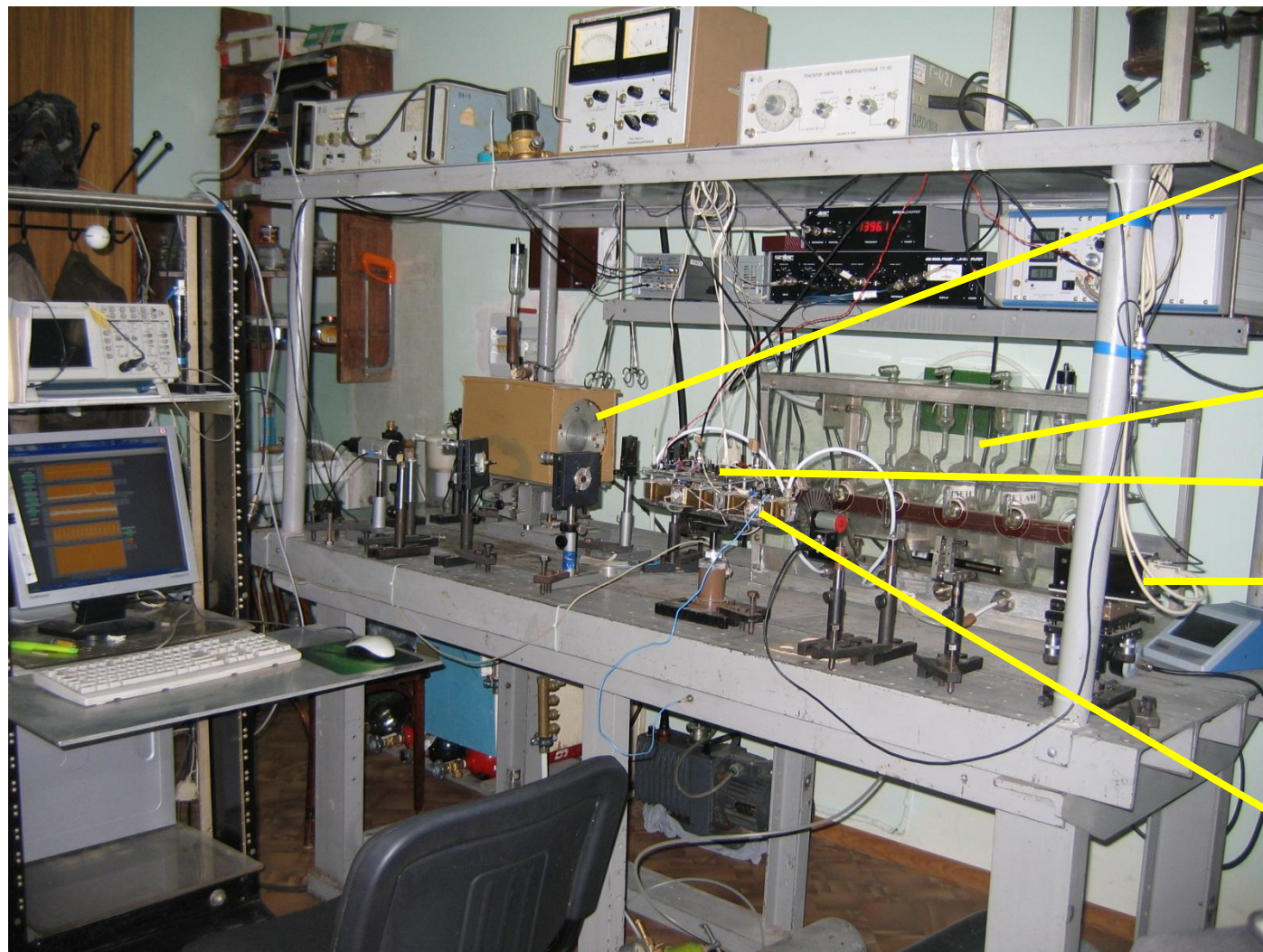
***В.А.Капитанов, А.Е.Протасевич, К.Ю.Осипов,
Ю.Н.Пономарев***

Цель работы

- **Определение параметров модельного спектра сильно перекрывающихся линий поглощения мультиплета R9 метана уширенных азотом и неоном**
- **Исследование влияния вида модельного контура на точность описания экспериментальных спектров поглощения при вариации давлений уширяющих газов**

Двухканальный диодный лазерный ОА спектрометр

*Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Tyryshkin I.S and Rostov A.P.:
Spectrochimica Acta Part A, 66A, 4-5, 811-818 (2007)*



интерферометр

Вакуумный пост

контроллер

Диодный лазер

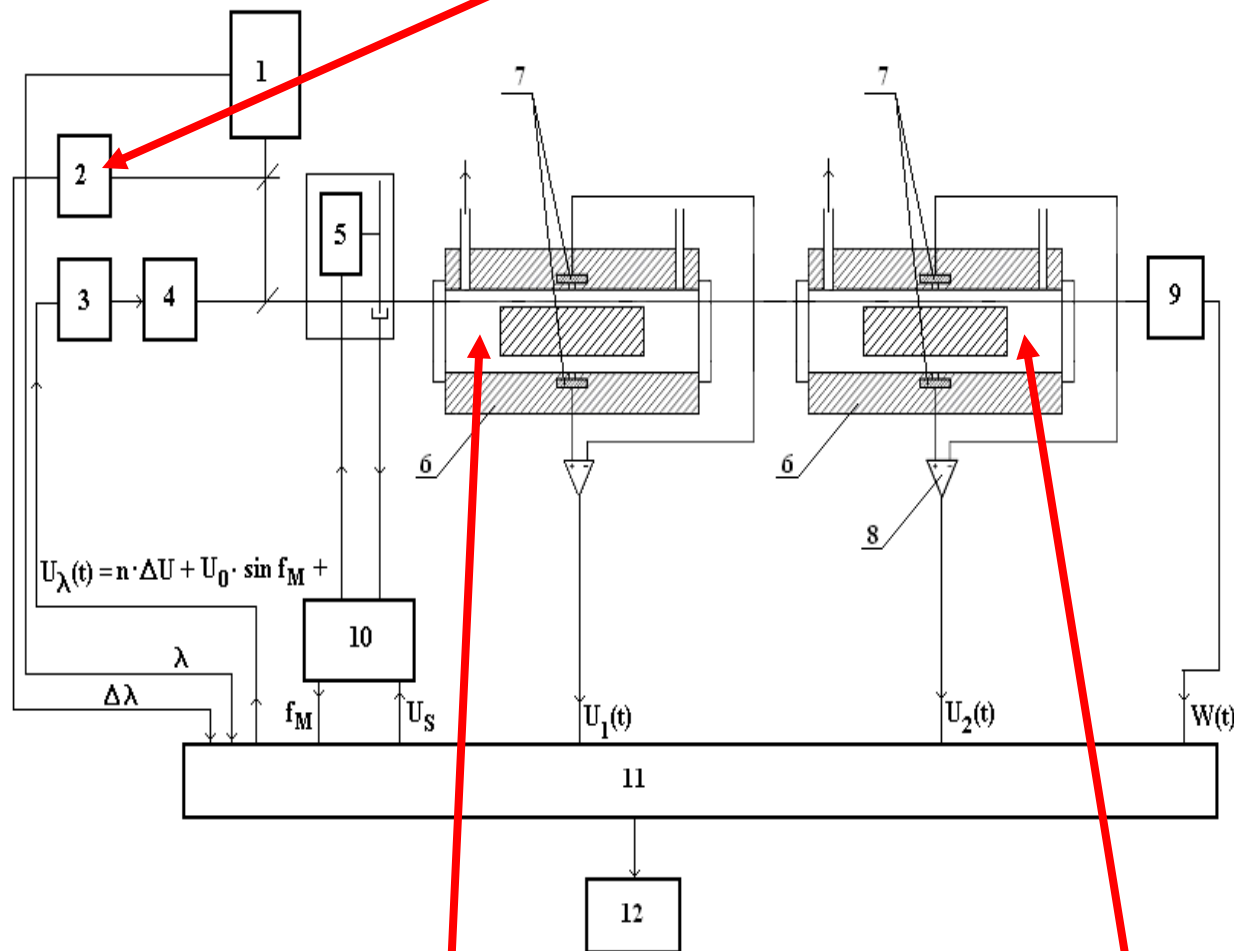
ОАД ячейки

Методика измерений

- **Калибровка частотной шкалы и измерение положения центров линий поглощения**
- **Калибровка ОАД и определение сечения поглощения при разных давлениях**

Калибровка частотной шкалы и измерение положения центров линий поглощения

интерферометр



Лазер:

$\Delta\nu - 6040-$

6250см^{-1}

$\delta\nu - 2,5-3 \text{ см}^{-1}$

$W - 3-7 \text{ мВт}$

ОАД:

$\Delta = (U_{\text{ш}}^2)^{1/2}/R$

$4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$

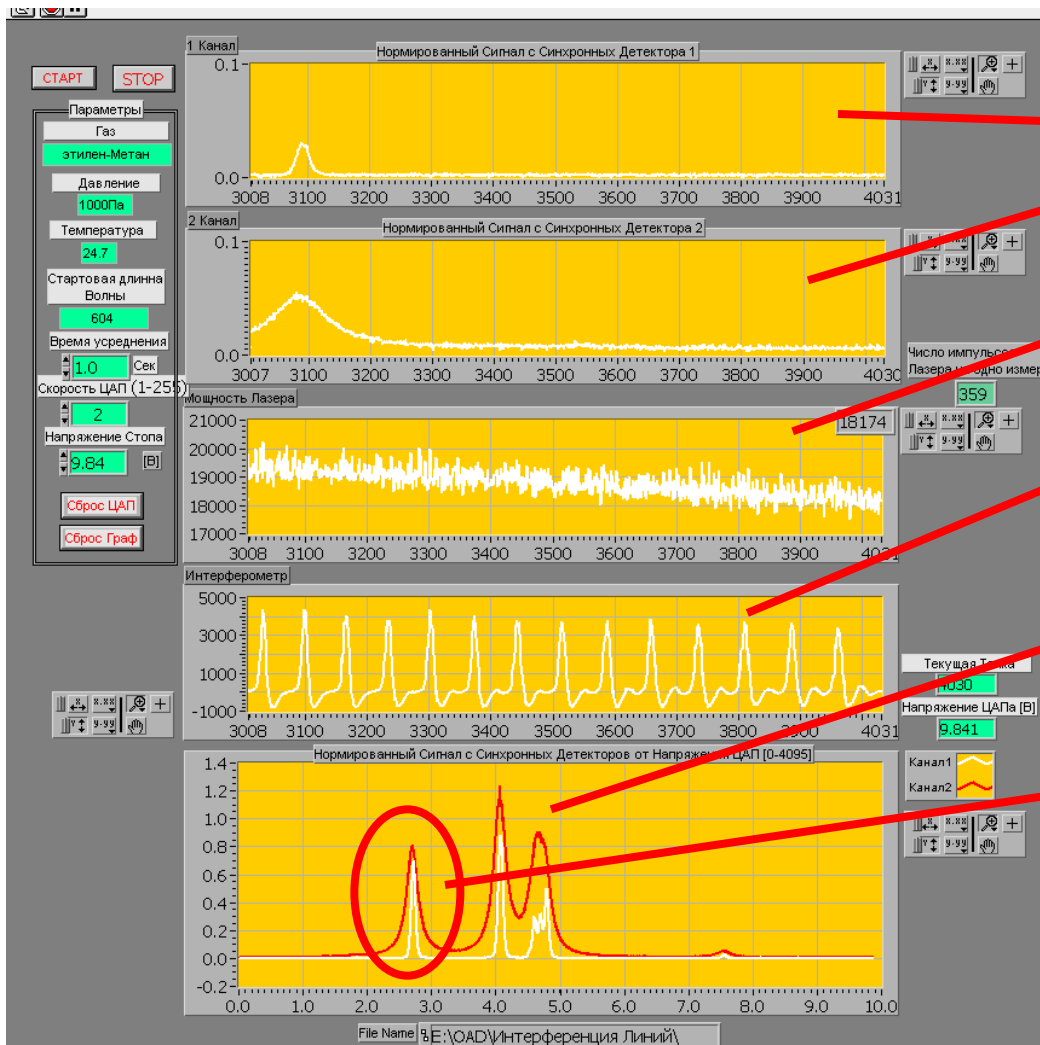
1Вт

$P_{\text{CH}_4} = 0.9 \div 1.4 \text{ кПа}$

Смесь, высокое давление

Калибровка частотной шкалы и измерение положения центров линий поглощения

Рабочая панель системы регистрации LabView



Сигналы ОАД

Мощность лазера

Интерферограмма
FSR = 0.05 cm⁻¹

Сигнал
ОАД/мощность
лазера

Вторичный стандарт
длины волны (CH₄
GOSAT)

$$SD_v = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

Калибровка ОАД и определение сечений поглощения при разных давлениях

Основное соотношение ОА метода

$$\frac{U_{OAD}(\nu, P_{br})}{W_0(\nu)} = R(P_{br}) * n(P_{br}) * \sigma(\nu, P_{br}) + R(P_{br}) * \alpha_b \quad (1)$$

При условии: $n(P_{mix}) * \sigma(\nu, P_{mix}) \ll 1$

$R(P_{mix})$ – чувствительность ОАД;

$n(P_{mix})$ – концентрация поглощающих молекул;

$\sigma(\nu, P_{mix}) = \sum_i S_i \cdot F(\nu - \nu_{i0}, \gamma_i, \beta_i, \dots)$ – сечение поглощения;

S_i – интенсивность i -той линии поглощения;

$F(\nu - \nu_{i0}, \gamma_i, \beta_i, \dots)$ – контур i -той линии поглощения;

$R(P_{mix})\alpha_b$ – коэффициент фонового поглощения

$$\frac{U_{OAD}(\nu, P_{mix})}{W_0(\nu)} = \sum_i^n S_i^{meas}(P_{mix}) \cdot F(\nu - \nu_{i0}, \gamma_i, \beta_i, \dots) + R(P_{mix}) * \alpha_b \quad (2)$$

Калибровка ОАД и определение сечений поглощения при разных давлениях

Из подгонки модельного спектра к экспериментальным ОА спектрам (2), зарегистрированным при различных давлениях определяются

$S_{i\text{ meas}}(P_{\text{mix}})$ и вклад фонового поглощения $R(\text{mix}) \cdot \alpha_b$.

Учитывая, что в (1)

$$\sigma(\nu, P_{\text{mix}}) = \sum_i S_i \cdot F(\nu - \nu_{i0}, \gamma_i, \beta_i, \dots) \quad (3)$$

и

$$\sum_i S_i = \text{const} - \text{известная величина} \quad (4)$$

Приравнявая правые части (1), (2) и интегрируя по частоте

$$R(P_{\text{mix}}) \cdot n(P_{\text{mix}}) \cdot \sum_i^n S_i = \sum_i^n S_i^{\text{meas}}(P_{\text{mix}})$$

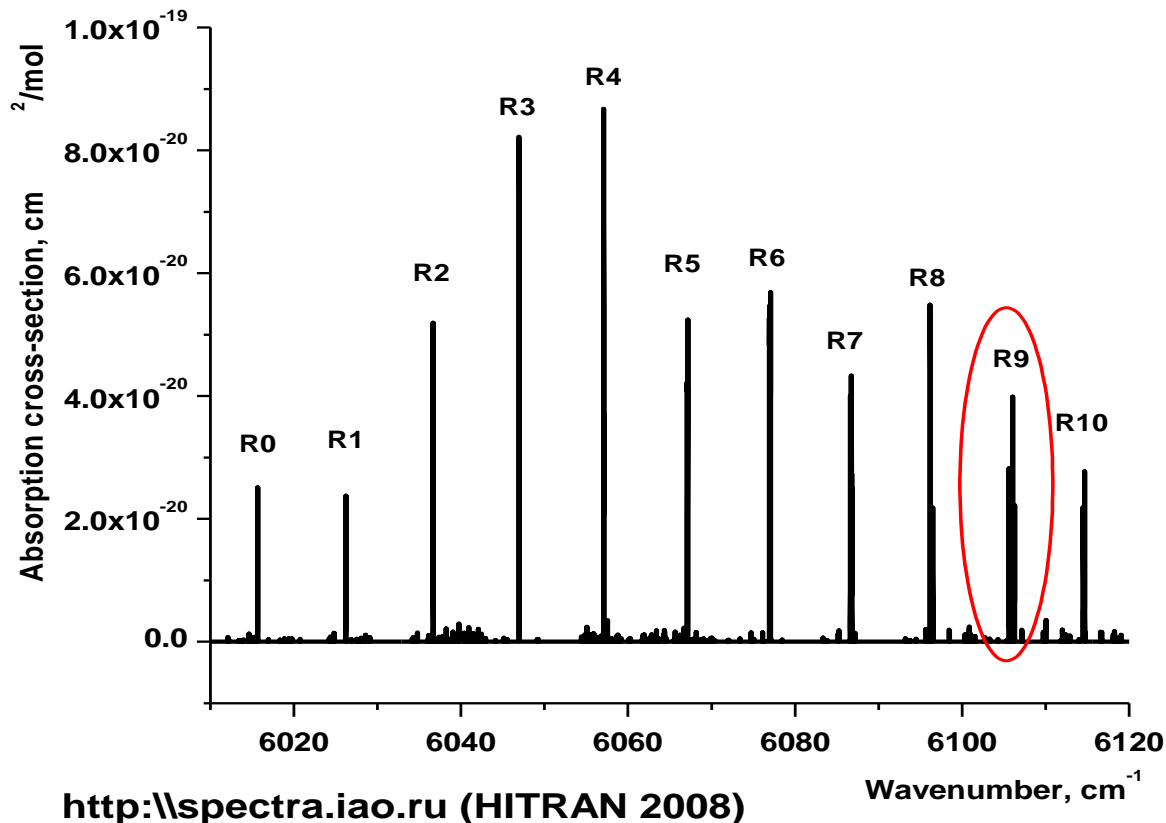
$$R(P_{\text{mix}}) \cdot n(P_{\text{mix}}) = \sum_i^n S_i^{\text{meas}}(P_{\text{mix}}) / \sum_i^n S_i$$

сечения поглощения при разных давлениях можно записать

$$\sigma(\nu, P_{\text{mix}}) = \sum_i^n S_i / \sum_i^n S_i^{\text{meas}}(P_{\text{mix}}) \cdot \left[\frac{U_{\text{OAD}}(\nu, P_{br})}{W_0(\nu)} - R(P_{\text{mix}}) \cdot \alpha_b \right] \quad (5)$$

ОА-Спектр метана в диапазоне 6010-6200 cm^{-1}

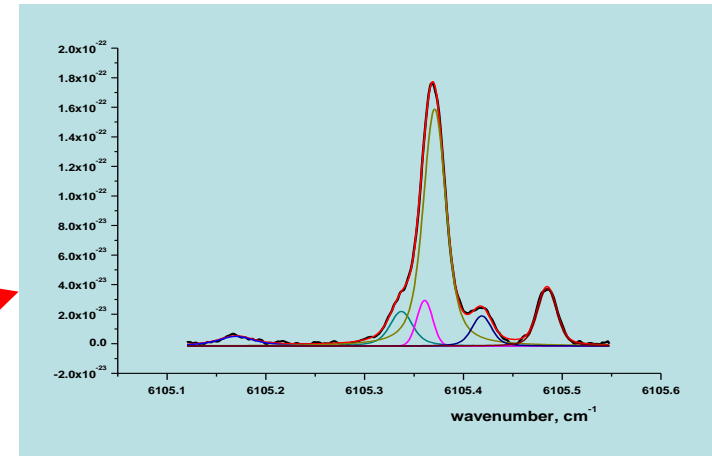
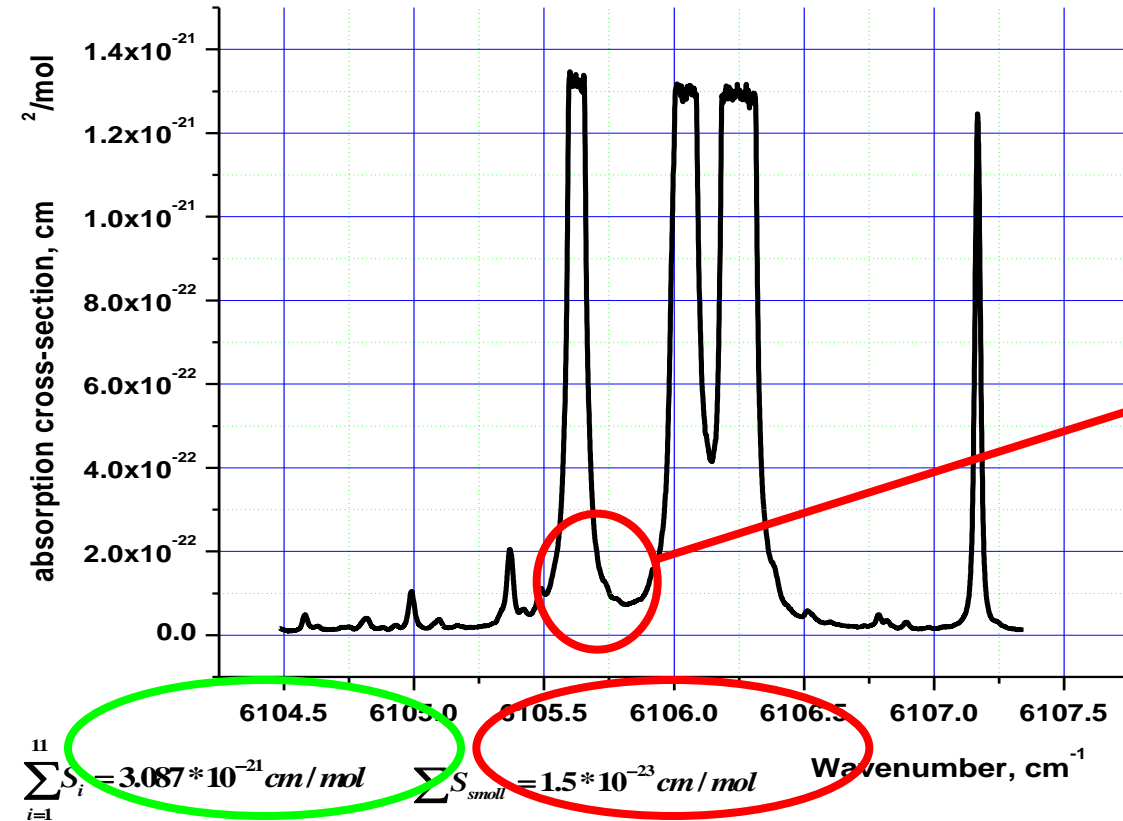
Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Tyryshkin I.S. and Rostov A.P. // Spectrochimica Acta Part A. 2007. V. 66, N 4-5, P. 811-818.



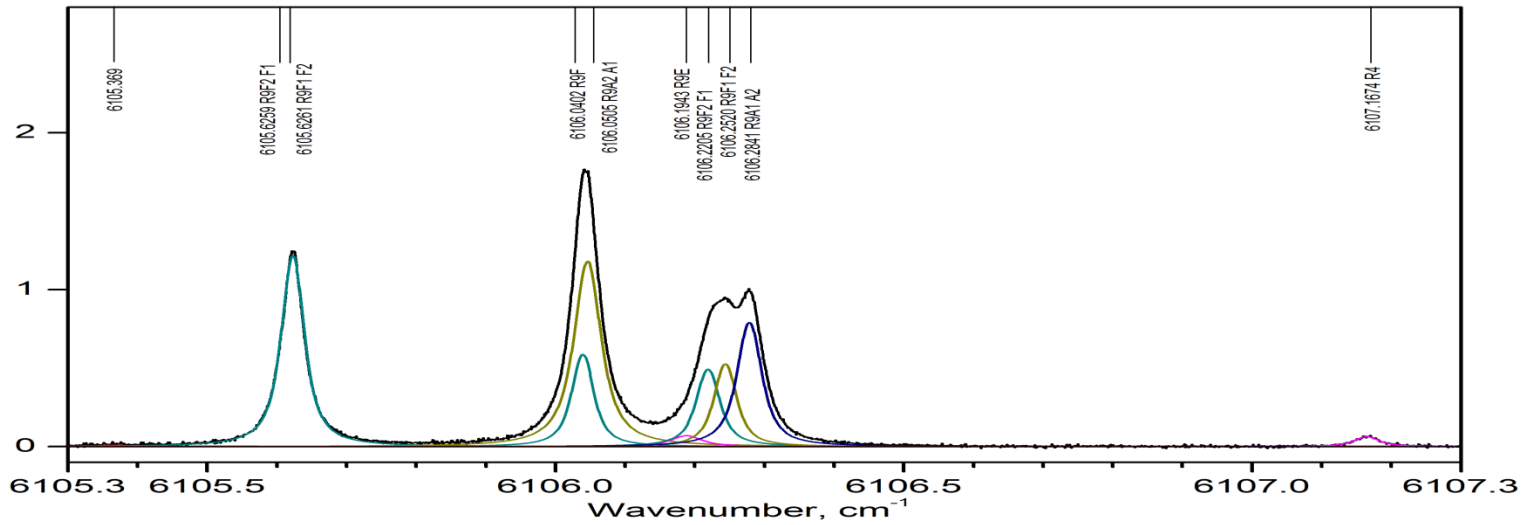
**БД HITRAN 2008 содержит - 300 линий
ОА спектр метана – более чем 600**

Определение формы и параметров контуров спектральных линий в значительной степени затруднено:

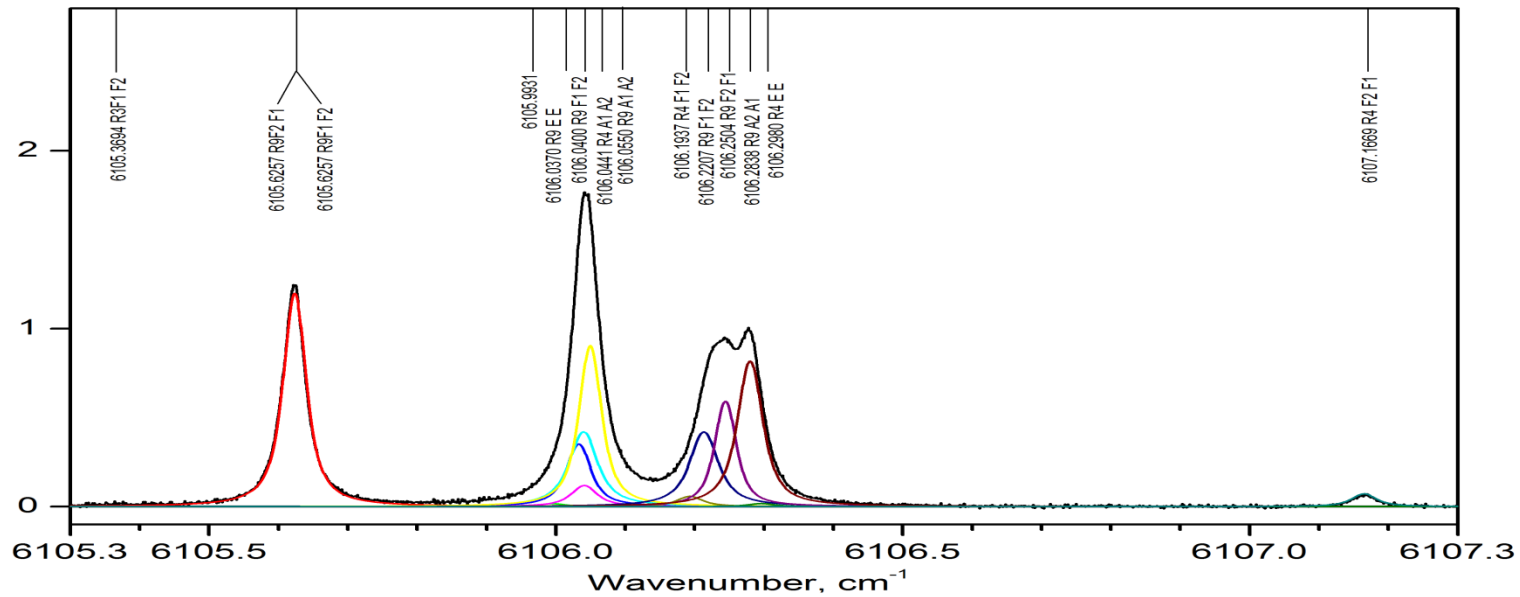
- Наличием большого количества слабых линий поглощения параметры которых определяются с большими ошибками (>40 линий)
- Сильным перекрыванием спектральных линий мультиплета даже при доплеровском уширении и $T=296^{\circ}\text{C}$
- Столкновительным уширением, сужением и интерференцией спектральных линий
- Возможными неточностями в идентификации линий



Спектр CH_4 моделируется 11-ю линиями с интенсивностью $S_i > 6\text{E-}24$

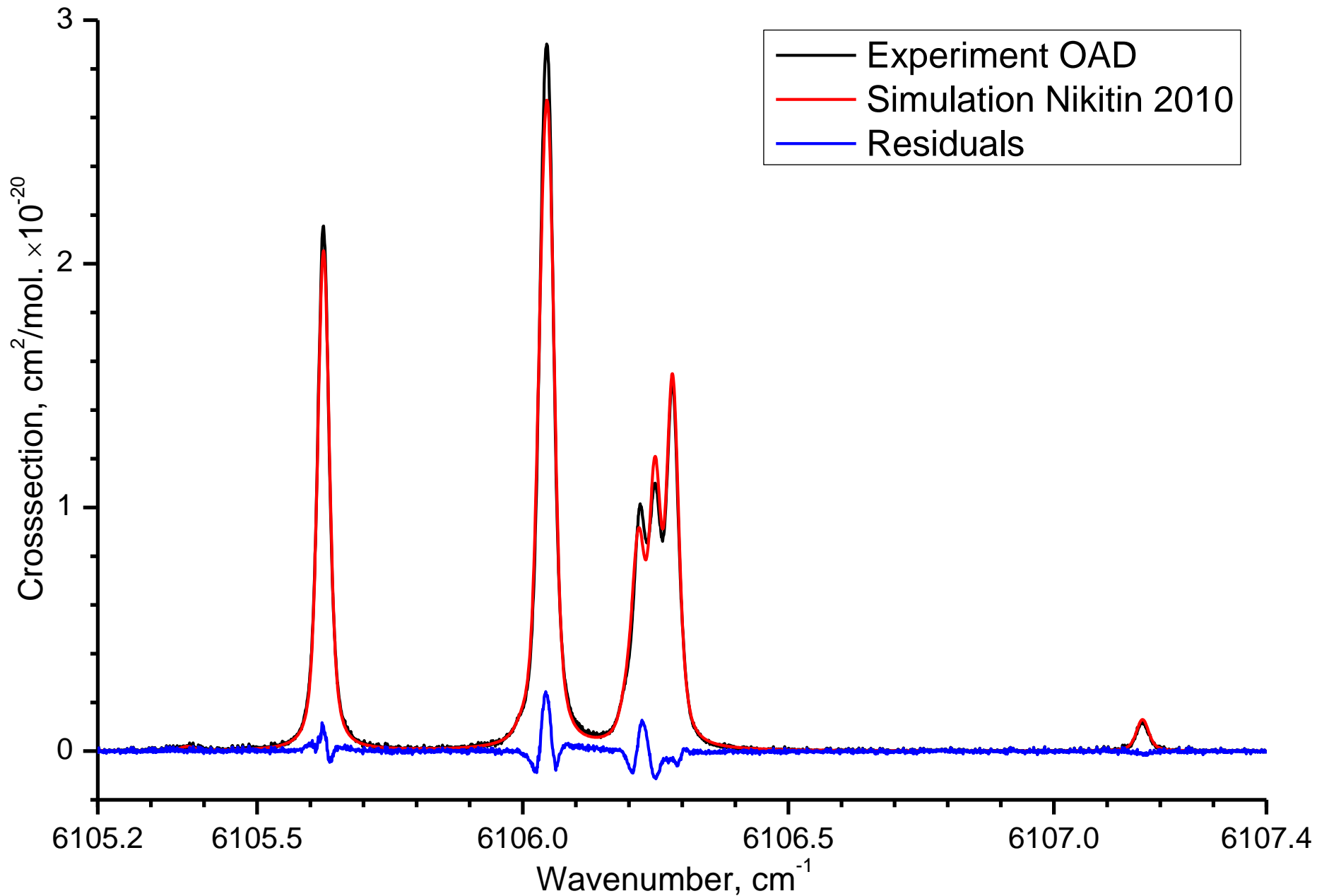


HITRAN 2008

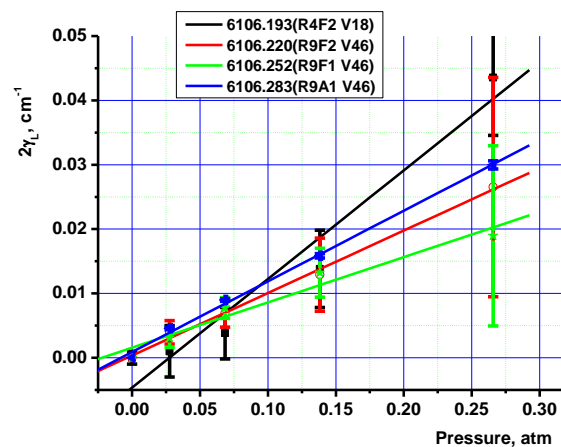
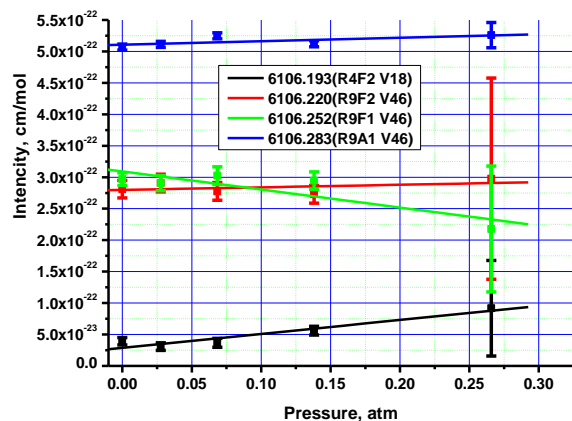
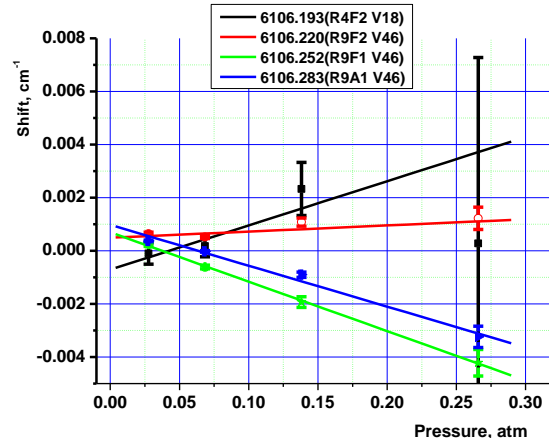
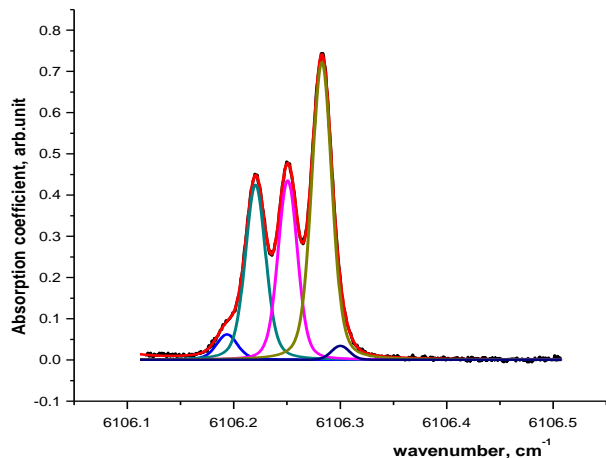


GOSAT 2009

OAD спектр + симуляция Никитин



Определение параметров контура перекрывающихся линий из подгонки каждого давления отдельно приводит к значительным систематическим ошибкам



Mixture CH₄:N₂=1:15 (ДЛС 2010)

Pine A. S. Line mixing sum rules for the analysis of multiplet spectra // JQSRT
1997. Vol. 57. № 2. pp. 145-155.

Модельный коэффициент поглощения (см^{-1}) для одного спектра выражается формулой:

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_m \frac{\xi_m \operatorname{Re} P(x'_m, y_m, \zeta_m) + \eta_m \operatorname{Im} P(x'_m, y_m, \zeta_m)}{\sigma_m}$$

ω - волновое число (см^{-1});

Доплеровская полуширина линии с номером m на высоте e^{-1} от максимума линии (см^{-1}):

$$\sigma_m = \omega_m^0 \sqrt{\frac{2k_B T}{Mc^2}}$$

ω_m^0 - волновое число центра линии с номером m при нулевом давлении (см^{-1});

k_B - постоянная Больцмана;

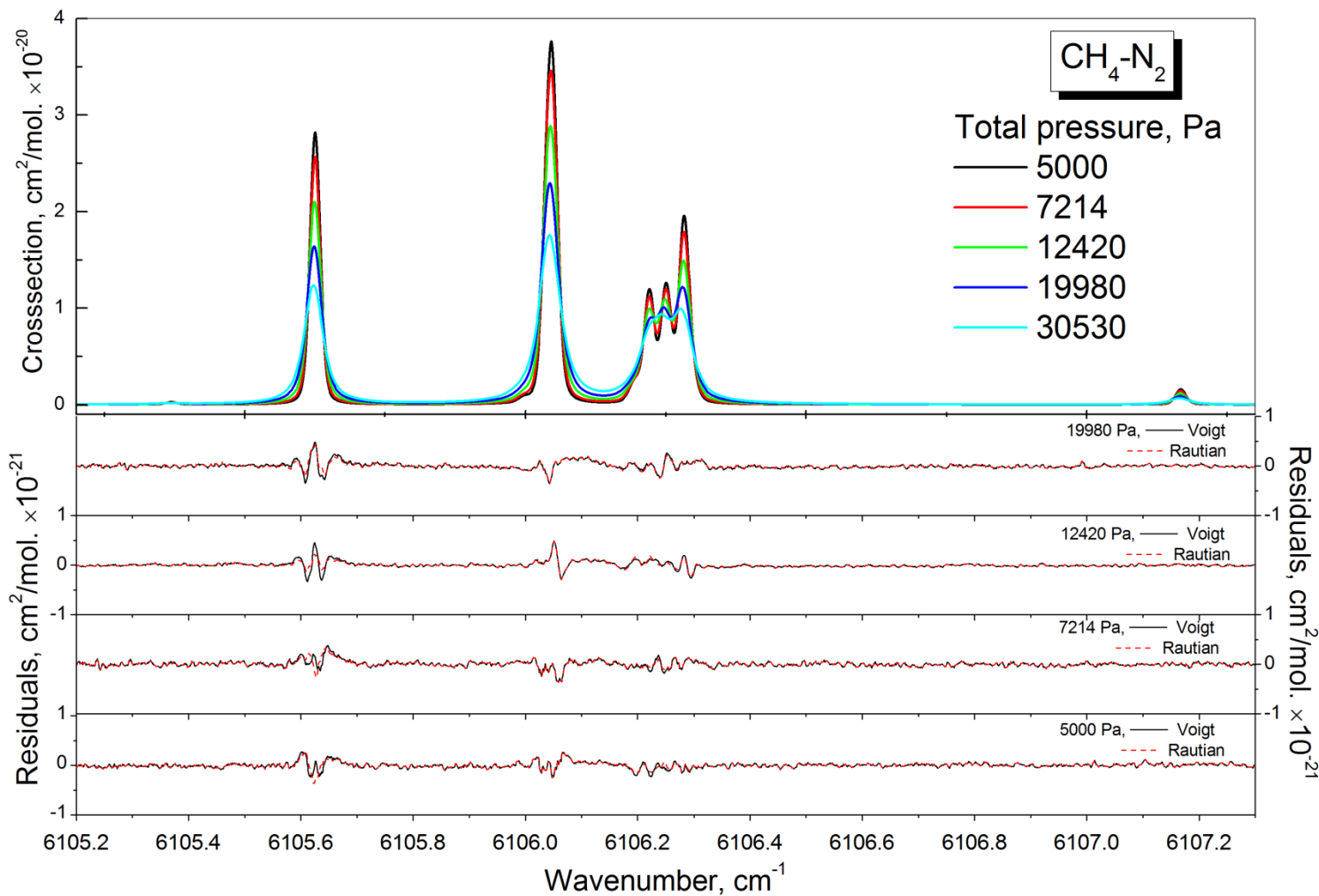
T - температура;

c - скорость света в вакууме;

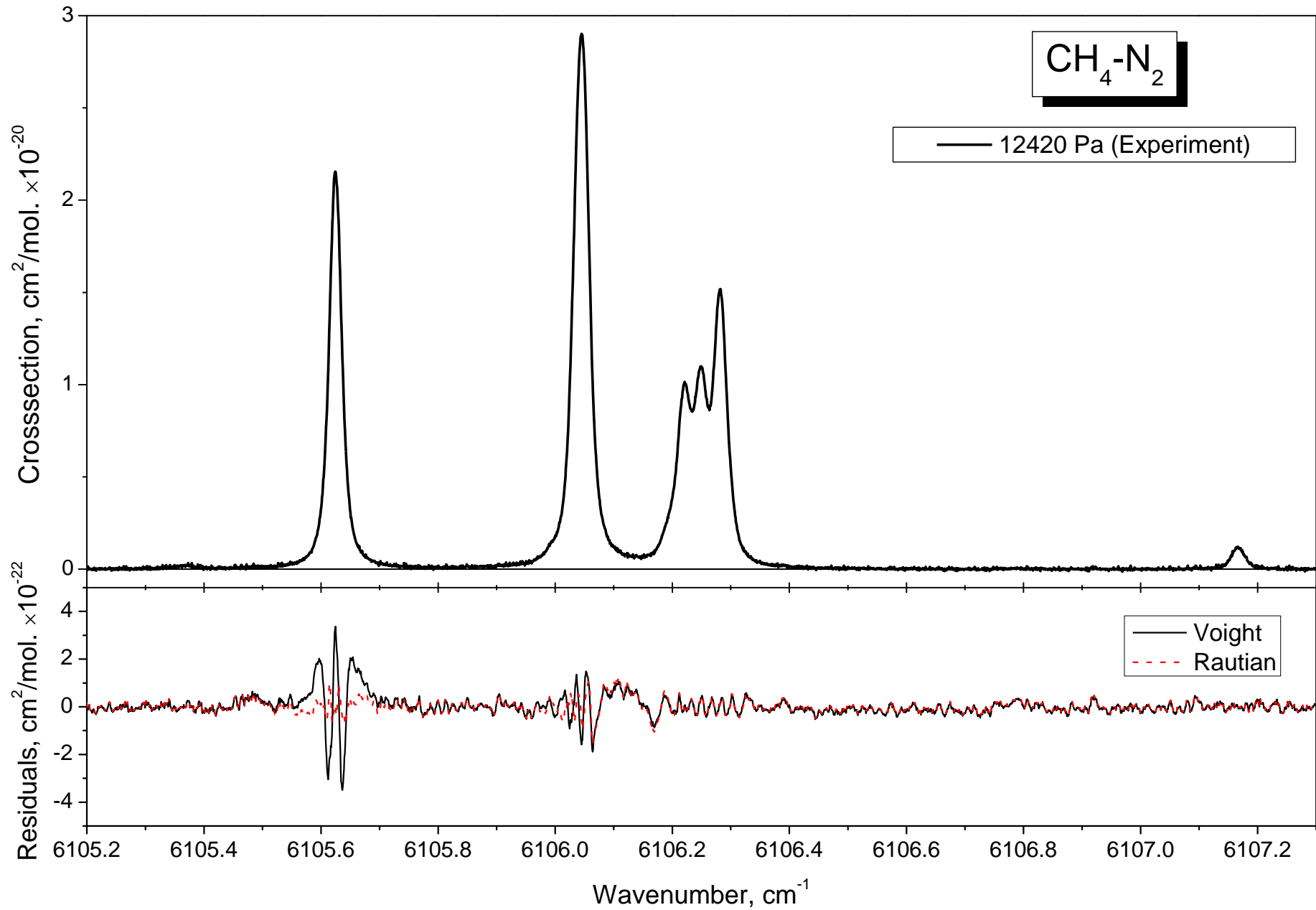
M - масса молекулы активного газа.

Одновременная подгонка экспериментальных спектров, зарегистрированных при $T=296^{\circ}\text{C}$ и разных парциальных давлений смеси $\text{CH}_4:\text{N}_2$
Модельный спектр описывается 11-ю линиями с $S_i > 6E-24 \text{ cm/mol}$

$\text{CH}_4:\text{N}_2(1:14)$.



ОАД спектр

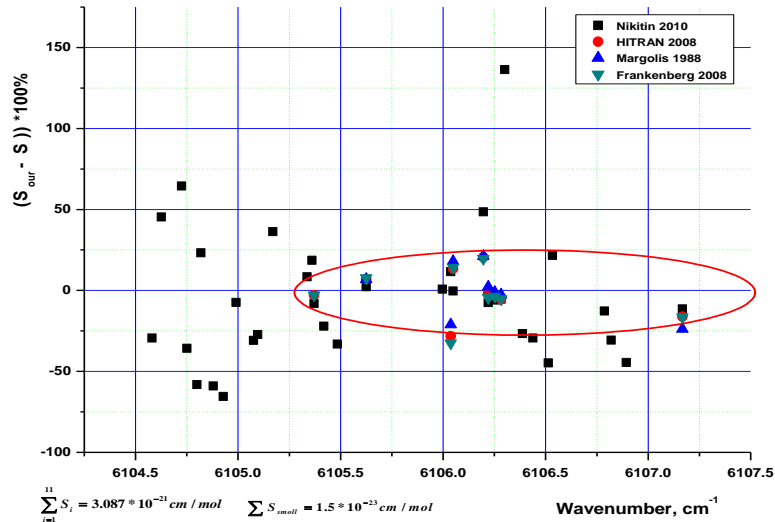


CH₄-N₂ retrieved line profile parameters of the 2ν₃ band R9 multiplet,
Rautian-Sobelman model.

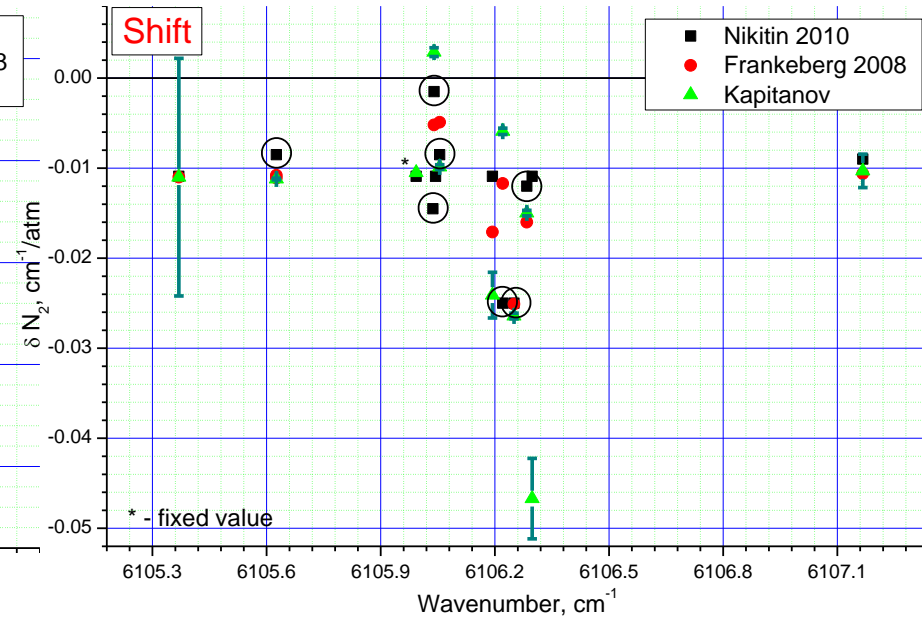
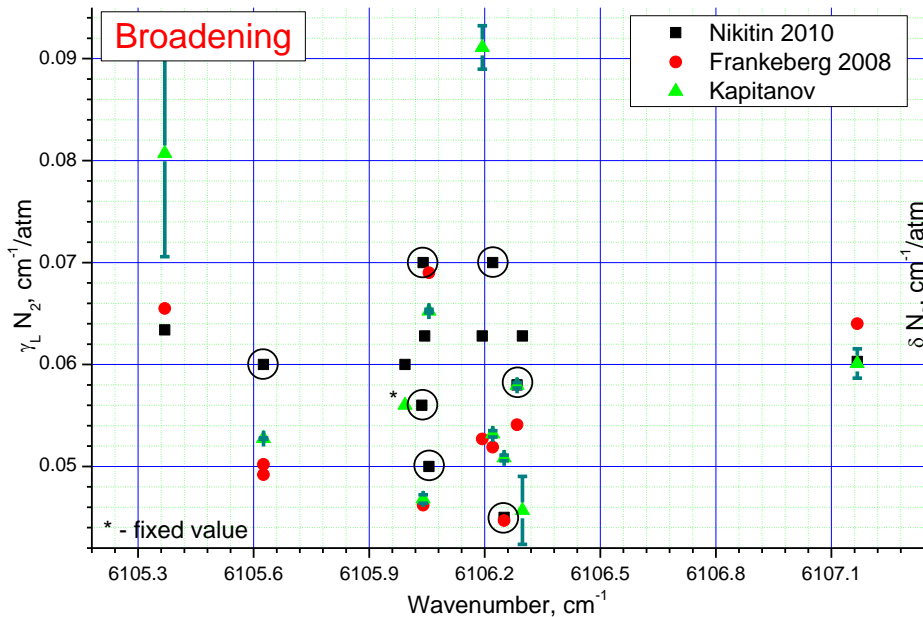
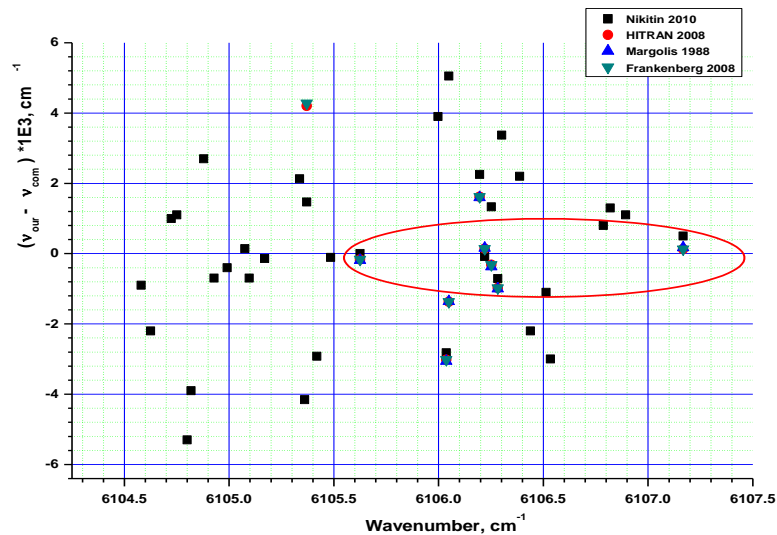
ν_{ϕ} cm ⁻¹ wavenumber	S , cm/mol, intensity $\times 10^{-22}$	γ_L N ₂ cm ⁻¹ /atm	δ N ₂ cm ⁻¹ /atm	Dike narrowing parameter, β , $\times 10^{-3}$
6105.3693(12)	0.0748(39)	0.0807(97)	-0.011(13)	-
6105.6260154(97)	7.1550(36)	0.052737(89)	-0.011201(91)	9.77(31)
6105.99734(36)	0.1198(30)	0.056 (Fixed)	-0.0105(Fixed)	-
6106.037465(28)	3.4704(0)	0.04682(39)	0.00289(46)	-
6106.049412(14)	7.9967(48)	0.06524(22)	-0.00987(28)	-
6106.19620(23)	0.5826(71)	0.0911(20)	-0.0241(24)	-
6106.220922(37)	2.8744(64)	0.05320(30)	-0.00591(34)	-
6106.251965(31)	2.9406(53)	0.05084(27)	-0.02642(31)	-
6106.283401(34)	4.935(14)	0.05796(26)	-0.01498(30)	-
6106.30165(52)	0.277(13)	0.0457(31)	-0.0467(44)	-
6107.16782(18)	0.42060(38)	0.0611(17)	-0.0104(18)	6(6)

Сравнение с литературными данными.

Intensity



Line centre

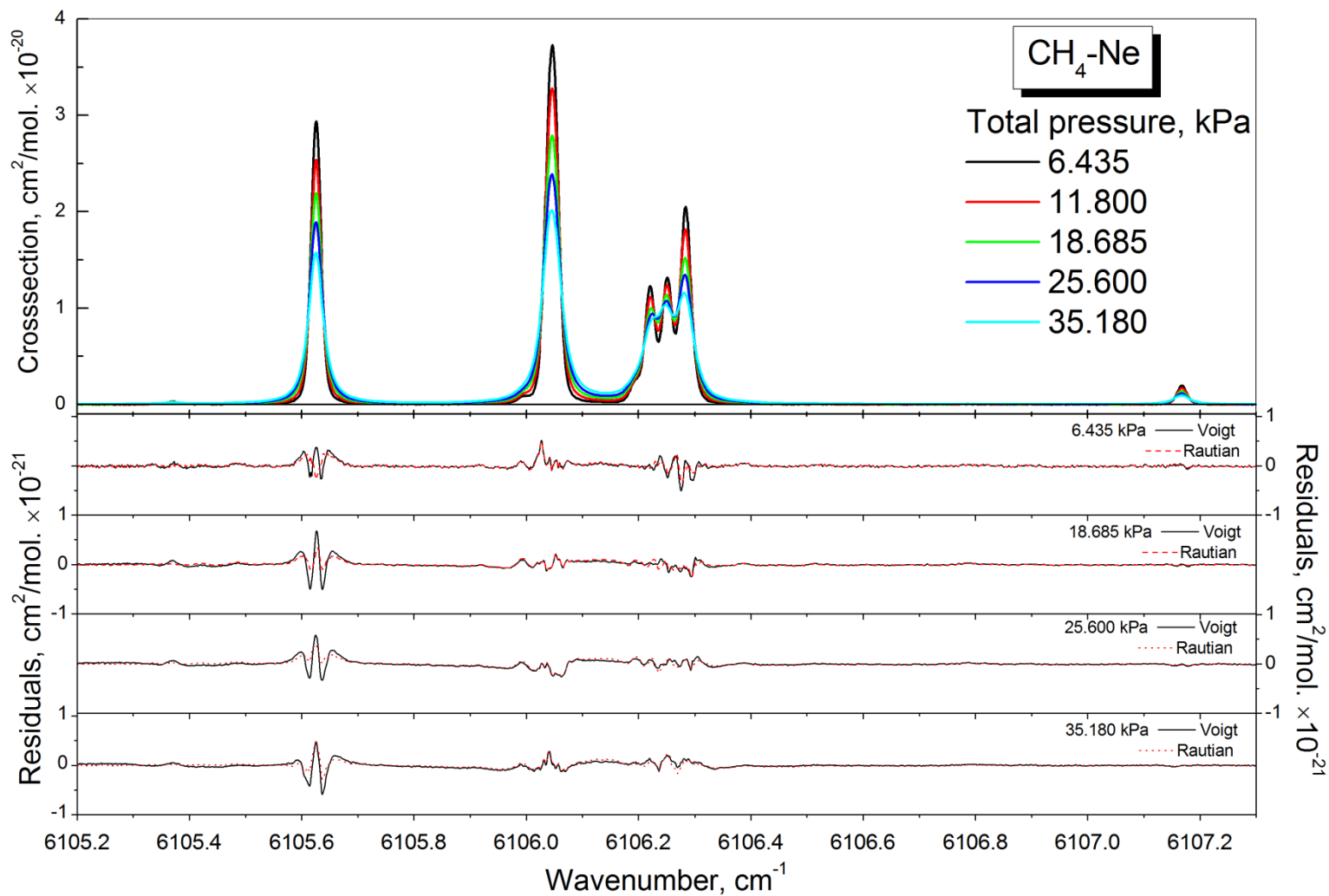


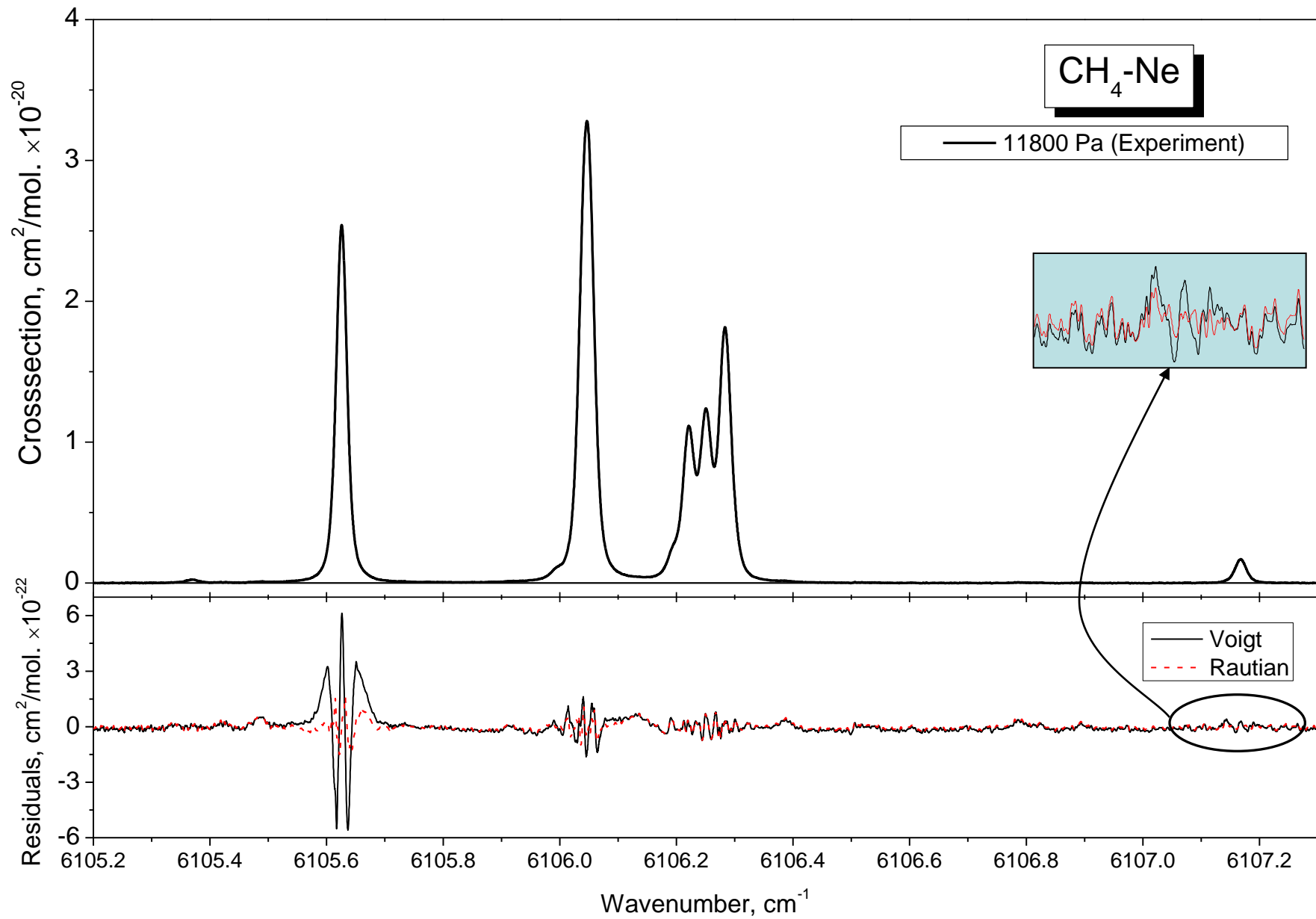
Одновременная подгонка экспериментальных спектров, зарегистрированных при

$T=296^{\circ}\text{C}$ и разных парциальных давлений смеси **$\text{CH}_4:\text{Ne}$**

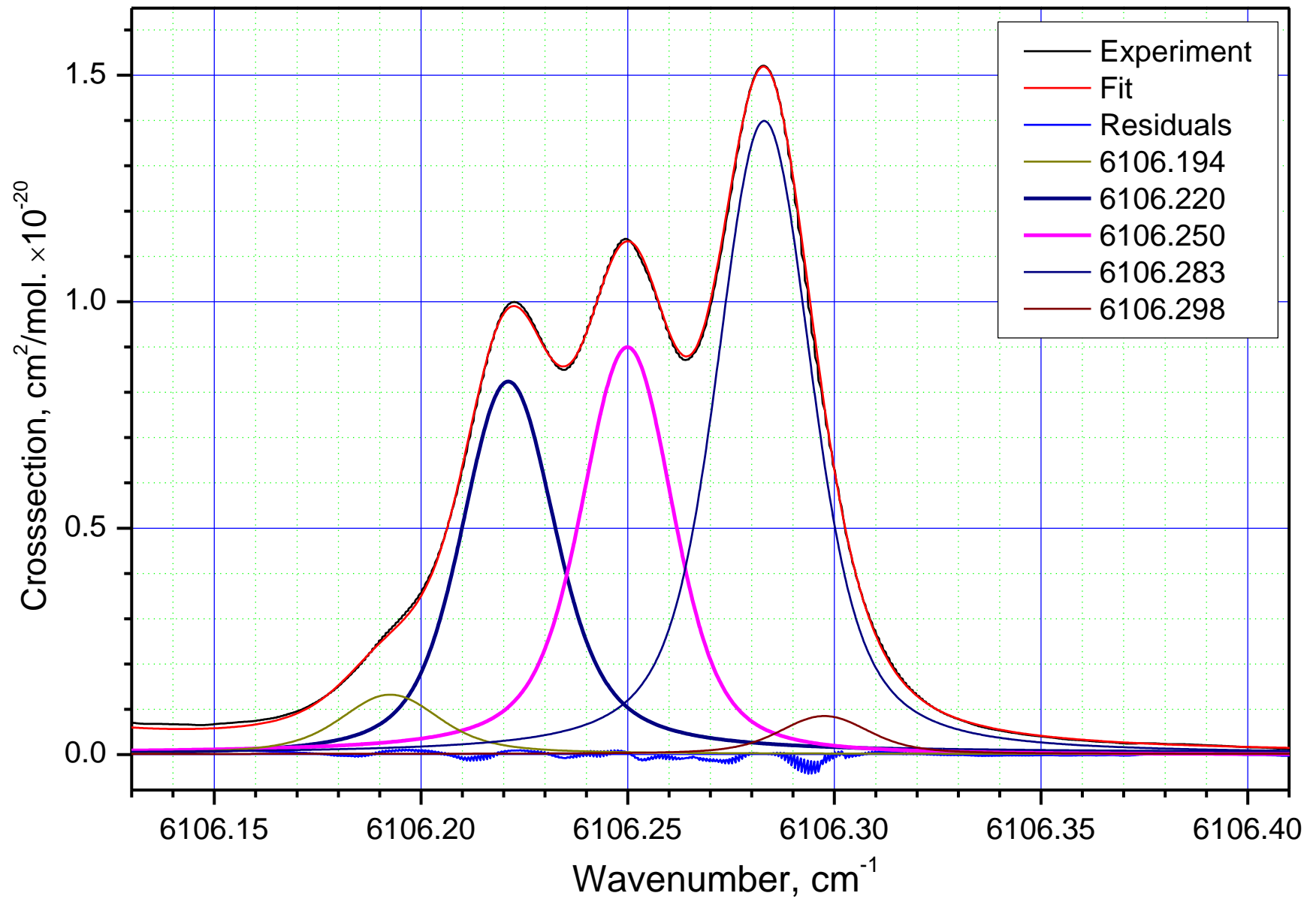
Модельный спектр описывается 11-ю линиями с **$S_i > 6E-24 \text{ cm/mol}$**

$\text{CH}_4:\text{Ne}-(1:40)$.





Line mixing CH₄:Ne



CH₄-Ne retrieved lines profiles parameters of the 2ν₃ band R9 multiplet

Line mixing model (*Pine A. S. JQSRT 1997. Vol. 57. № 2. pp. 145-155.*)

ν_{ϕ} cm^{-1}	S , $cm/mol \times 10^{-22}$	$\gamma_L Ne$, $cm^{-1}/atm \times 10^{-2}$	δNe , $cm^{-1}/atm \times 10^{-2}$	β , $cm^{-1}/atm \times 10^{-2}$	η , $cm^{-2}/atm \times 10^{-3}$
6105.36875(27)	0.0750(13)	5.34(25)	-0.00(27)	-	
6105.6258930(27)	7.0457(12)	3.3746(25)	-0.1415(21)	1.0824(94)	
6105.99560(13)	0.1079(11)	3.5(Fixed)	-0.5 (Fixed)	-	
6106.039566(16)	4.438(10)	3.8459(85)	0.6985(97)	-	
6106.050820(10)	6.652(10)	4.1899(58)	-0.5090(69)	-	
6106.194805(51)	0.4934(17)	4.210(43)	-1.225(52)	-	
6106.2205803(86)	2.8876(17)	3.6599(99)	0.087(16)	-	1.702(95)
6106.2519971(75)	3.0585(16)	3.4237(85)	-0.930(15)	-	-1.702(Dept)
6106.2839776(49)	4.9943(19)	3.7921(64)	-0.5230(62)	-	
6106.300823(95)	0.2716(Fixed)	3.051(71)	-1.770(99)	-	
6107.168209(44)	0.4797(14)	4.004(44)	-0.492(38)	1.12(17)	

Результаты

- Разработана, отлажена и протестирована на модельных и экспериментальных спектрах программа и методика одновременной подгонки нескольких экспериментальных спектров при разных парциальных давлениях смеси
- Зарегистрированы спектры мультиплета R9 $2\nu_3$ метана уширенного азотом и неоном и предложена методика калибровки ОА спектрометра
- Определены параметры контуров модельного спектра, описывающего с погрешностью не более 1% экспериментальный ОА спектр мультиплета R9 метана в диапазоне давлений $0.9 \div 35$ кПа при уширении азотом и неоном

Выводы

- Разработанная программа и методика одновременной подгонки нескольких экспериментальных спектров при разных парциальных давлениях смеси позволяет восстанавливать параметры модельного спектра, который воспроизводит экспериментальные спектры во всем диапазоне давлений (0.9-35 кПа) при уширении N_2 и Ne неопределенностью $\ll 1\%$;
- Использование контура Раутиана-Собельмана обеспечивает значительное уменьшение погрешности (более чем в 2÷4 раза) при описании изолированных линий в сравнении с контуром Фойгта, в то время как, контур Фойгта, в некоторых случаях, приемлем для описания контуров сильно перекрывающихся линий поглощения;
- Для решения обратной задачи определения параметров и формы контуров сильно перекрывающихся линий необходимо привлечение дополнительной информации в виде глобального расчета спектра (положение центров линий, соотношение интенсивностей) или привлечения экспериментальных данных полученных, например, методами нелинейной внутридопплеровской спектроскопии;
- Проблема учета базовой линии (вклад слабых линий?) – основная причина различия данных ОА- и Фурье-спектроскопии

**Работа выполнена при поддержке программы ОФН
РАН, проект 3.9.4. (эксперимент) и ООО “Брукер”
(разработка программного пакета), гранта РФФИ,
проект 10-05-00764-а.**

Благодарю за внимание