

Восстановление параметров контуров перекрывающихся линий мультиплета R5 полосы $2\nu_3$ спектра поглощения CH_4 уширенного N_2

*Многоспектральная обработка спектров
с сильно перекрывающимися линиями*

К.Ю.Осипов¹, А.Е.Протасевич¹, В.А.Капитанов¹, Я.Я. Понуровский²

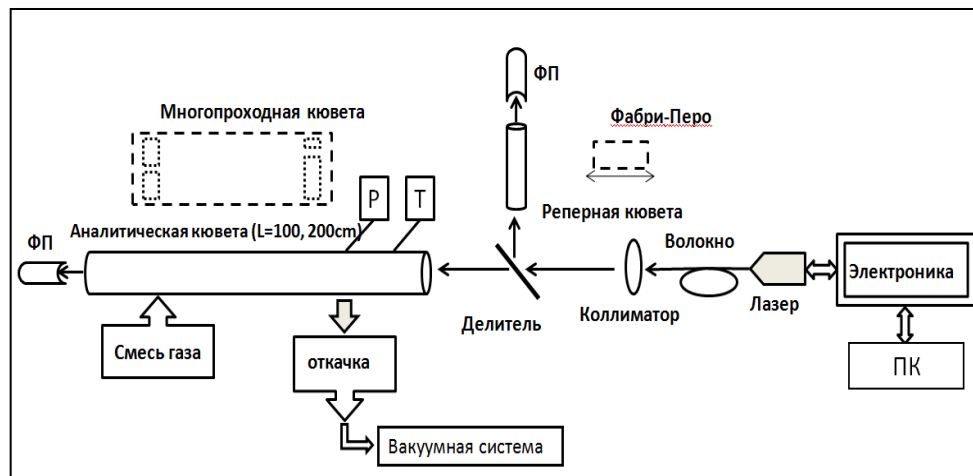
¹Институт оптики атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН, г. Томск.

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва.

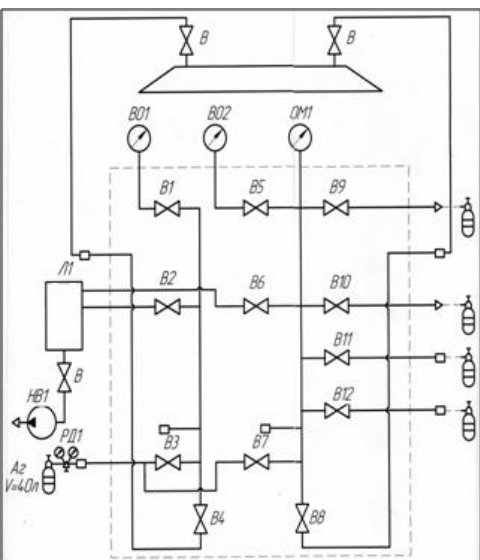
Цель работы

- Тестирование и отладка программы одновременной подгонки модельного спектра к нескольким экспериментальным зарегистрированным при разных давлениях для определения параметров контуров спектральных линий. Разработка методик обработки экспериментальных спектров.
- Определение параметров модельного спектра сильно перекрывающихся линий поглощения мультиплета R5 метана уширенных азотом и неоном
- Исследование влияния вида модельного контура на точность описания экспериментальных спектров поглощения в диапазоне давлений уширяющих газов 0.005÷0.5 атм

Методика проведения эксперимента (отдел ДЛС ИОФАН, Понуровский Я.Я.)



Блок-схема двухканального ДЛС



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

Аналитический канал:

Кювета $L=1$ м. \varnothing 30 мм с CaF_2 окнами, клин 10° .
Смесь $\text{CH}_4:\text{N}_2=1:113.36$. CH_4 класс частоты 99,99% , $P_{\text{mixt}} = 10 \div 350$ torr, $T = 295$ К.

Реперный канал:

Кювета $L=30$ см. \varnothing 30 мм с CaF_2 окнами.
Чистый CH_4 для стабилизации ДЛ

Датчики давления: «Элемер» (диапазон измерений 0-100 КПа, погрешность 0.2 %);
«Сенсор» (диапазон измерений 0-100 мБар, погрешность 0.1 %).

Датчик температуры NTS-Термистр, сопротивление 3 кОм, точность 0.5 %.

ДЛ: NTT Electronics, $\lambda = 1.65$ мкм,
 $P=20$ мВт, $\Delta\nu = 1,5-2$ см^{-1} .

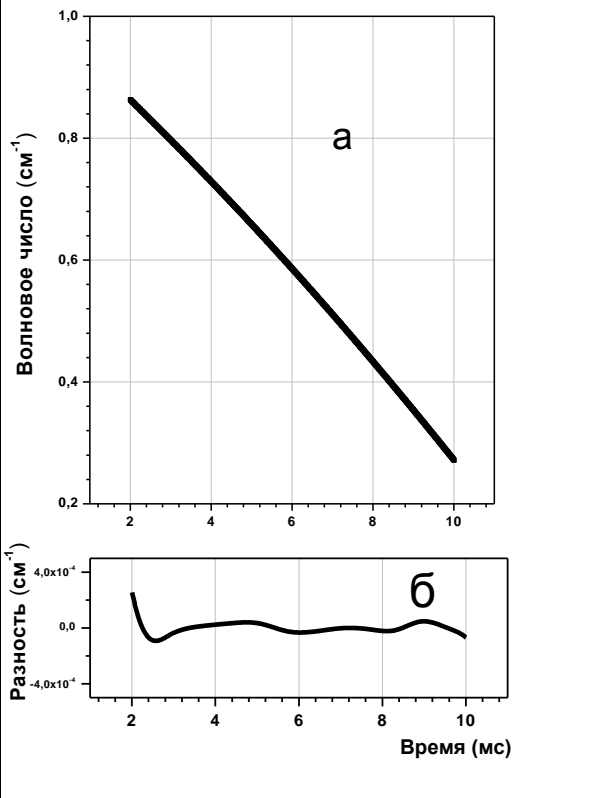
Фотоприемники: InGaAs Hamamatsu
 $\varnothing=2$ мм, $D=3 \cdot 10^{12}$ $\text{см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$

Предусилители : Коэфф. преобразования 12 В/мА, полоса пропускания 120 кГц

Параметры платы ввода/вывода NI DAQ 6052-E: разрядность – 16 бит, частота дискретизации- 333 кГц, каналов ЦАП – 2, входных дифференциальных АЦП-8. Программа управления ДЛС и регистрации сигналов написана в среде графического программирования Labview 9.0 и драйверов фирмы National Instruments.

Процедура проведения эксперимента

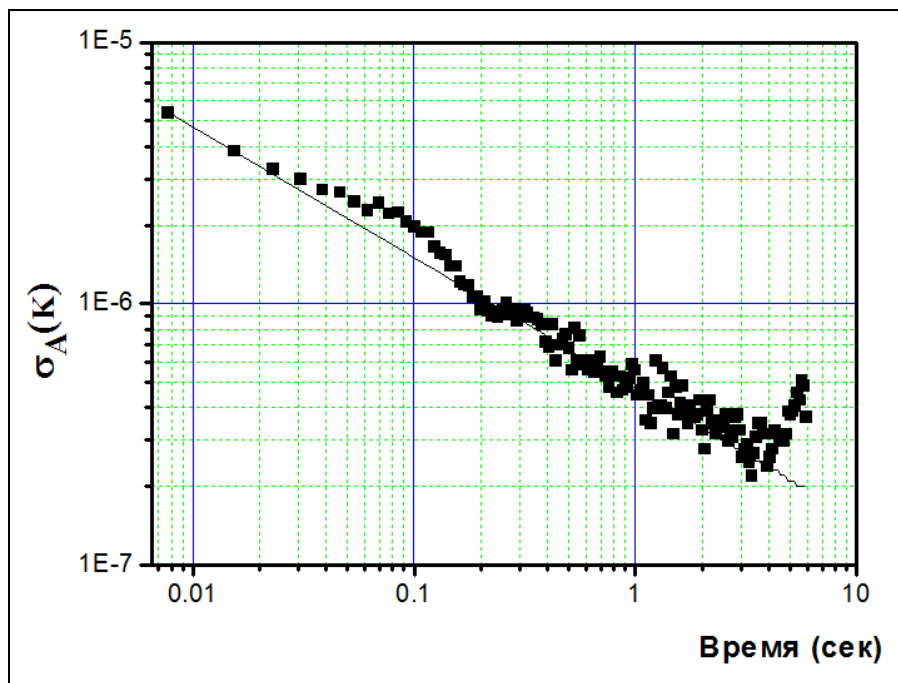
- Для получения смеси метана с азотом предварительно осуществлялась пробоподготовка, при которой метан класса частоты 99,99% естественного изотопсостава смешивался в определенной пропорции с буферным газом (азот) и запускался в предварительно откаченный вакуумируемый баллон емкостью 5 литров. В течении суток происходил диффузионный процесс перемешивания при комнатной температуре $T = 24 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- При записи спектров поглощения CH_4 использовалась кювета длиной 100.0 см. Перед запуском смеси она обезгаживалась, откачивалась и прописывалась базовая линия I_0
- Коэффициент поглощения $k(\sigma)$ на частоте σ определяется через закон Бугера-Ламберта-Бера $k(\sigma) = \ln(I_0(\sigma)/I(\sigma))L$, где $I(\sigma)$ - интенсивность прошедшего через кювету излучения ДЛ, L - оптическая длина кюветы. В процессе записи серии спектров контролируется температура и давление.
- Для получения частотной шкалы спектров используется процедура линеаризации с использованием интерферометра Фабри-Перро.
- Подгонка контуров линий поглощения модельными функциями происходит в режиме “on-line с использованием программы, представленной на слайде 8,”. Точность подгонки контролируется “residual” по всей спектральной области генерации ДЛ. Результат наилучшей подгонки исследуемого спектра заносится в таблицу результатов.



Линеаризация частотной шкалы спектров поглощения

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

Для определения минимального обнаружимого поглощения, использовалась процедура Allan variance. Она позволяет исследовать шумы опто-электронного тракта спектрометра во временной области и тем самым определить предел чувствительности спектрометра.



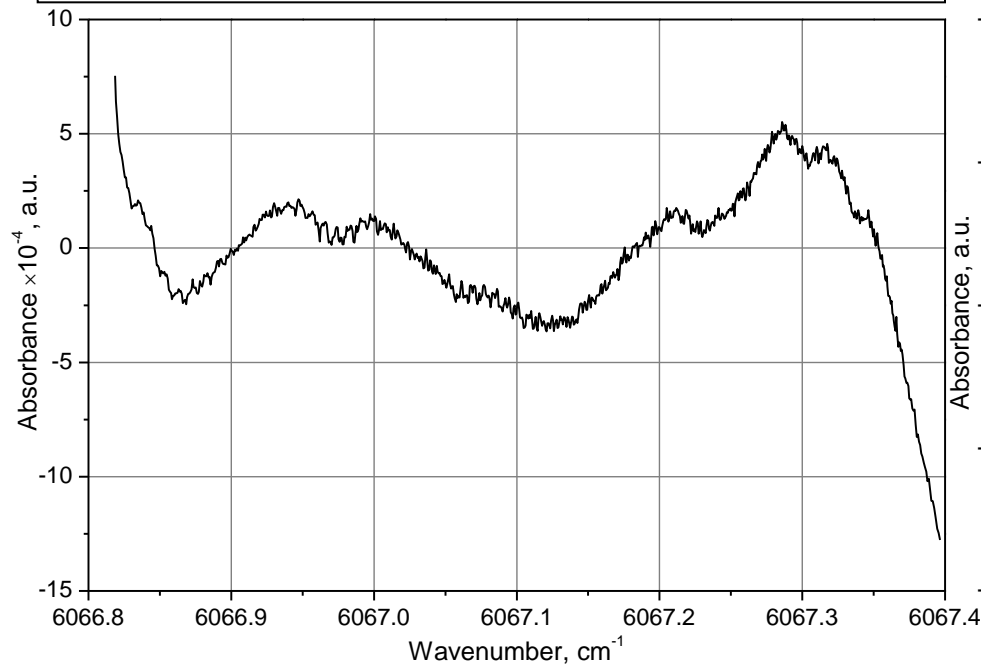
Минимально обнаружимое поглощение на длине 2 метра достигает величины 3×10^{-7} при времени усреднения 3 секунды

Характеристики ДЛ Спектрометра:

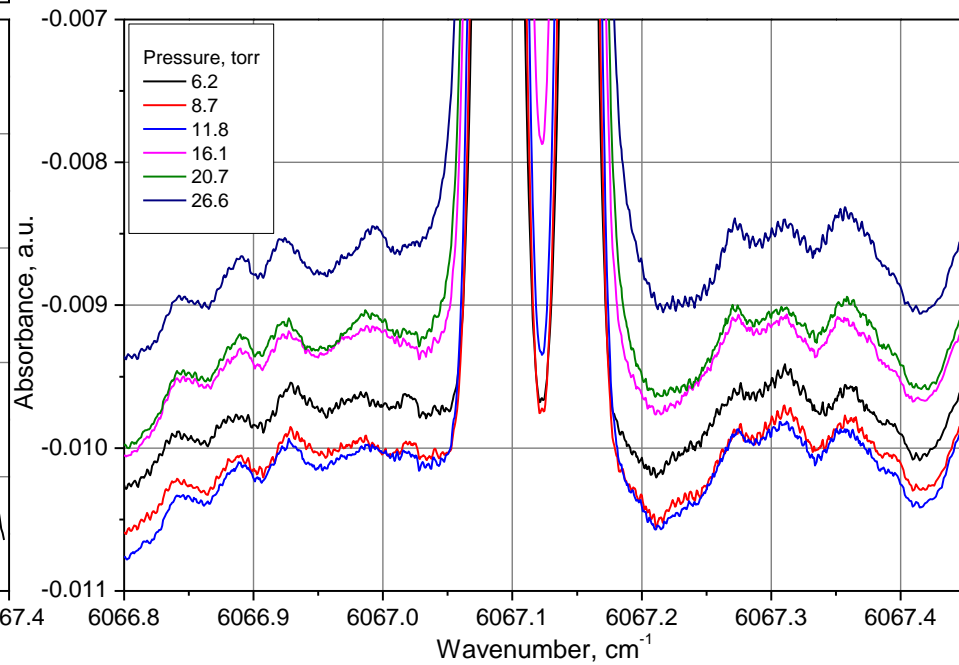
Относительная погрешность определения частоты-лучше 2×10^{-5} cm^{-1} , Отношение сигнал/шум при накоплении и усреднении выборки состоящей из 64 спектров превышает величину 10^5 .

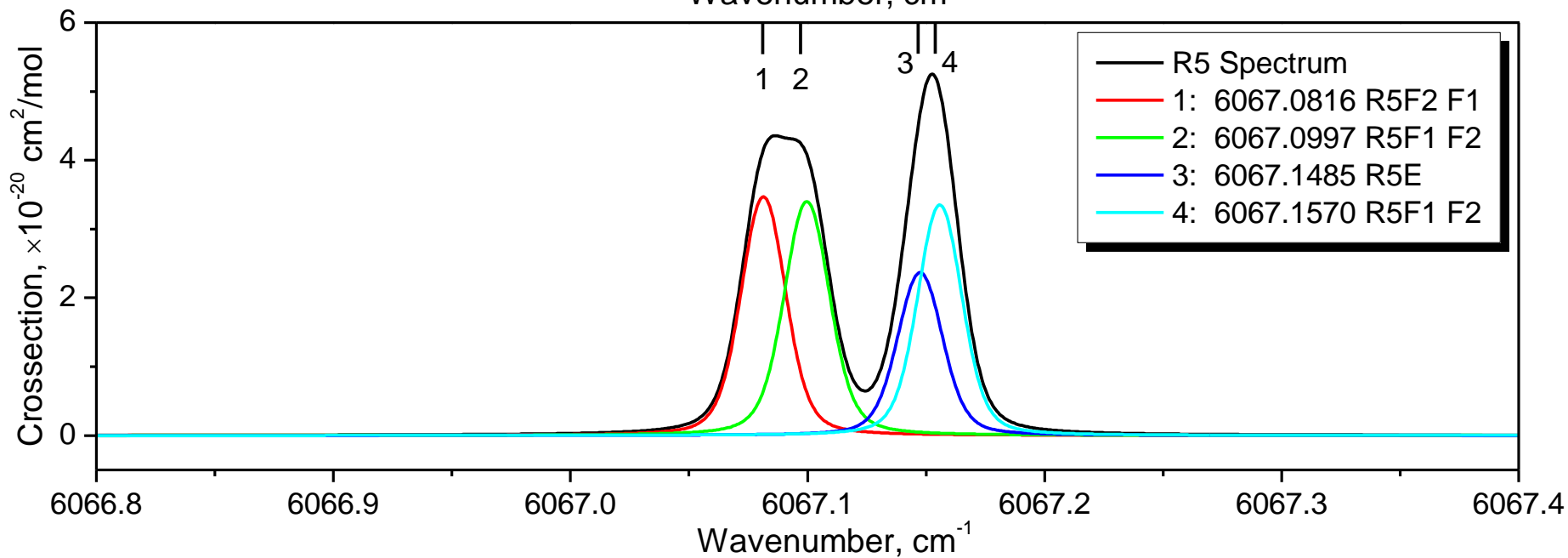
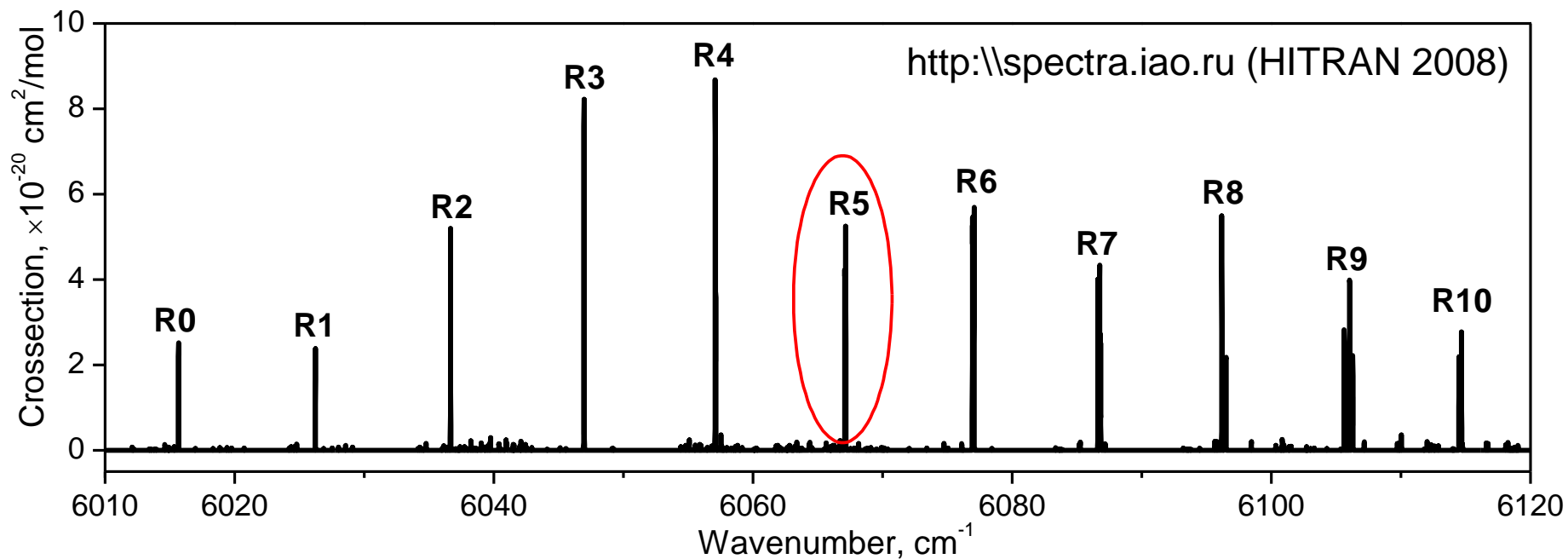
Регистрация спектра поглощения в исследуемой области. Характер поведения базовой линии.

Поглощение в откачанной кювете (baseline),
меняется от измерения к измерению



Детальное изображение экспериментальных
спектров при низких давлениях в области
“Background”



Q-ветвь полосы $2\nu_3$ метана и спектр мультиплета R5

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

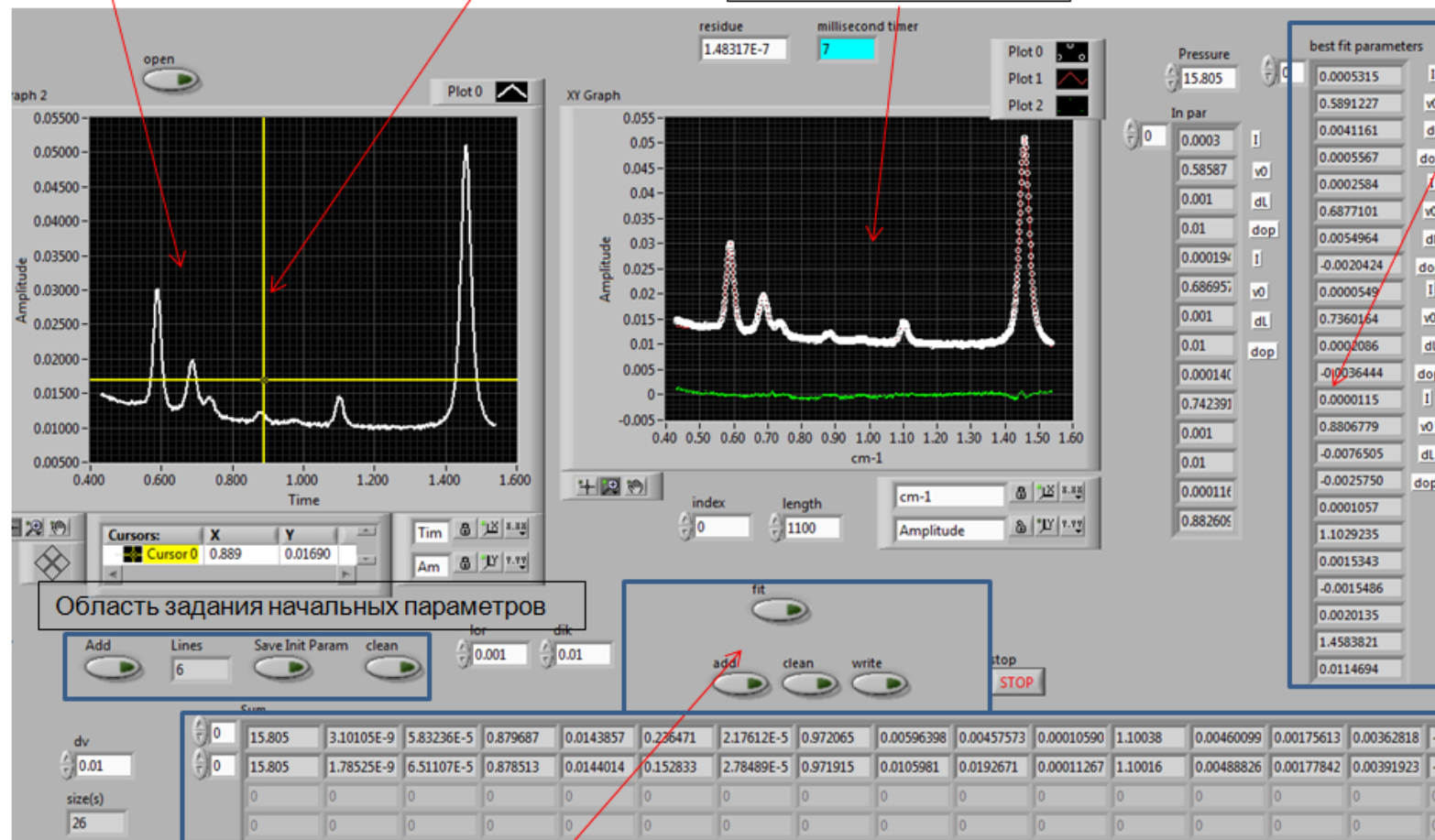
$$G(\nu) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos[(\nu - \nu_0)\tau] \exp\left[-\Gamma\tau - \frac{\sigma^2(\beta\tau - 1 + e^{-\beta\tau})}{2\beta^2}\right] d\tau \quad k(\sigma - \sigma_0) = A \cdot \operatorname{Re} \left[\frac{W(x, y + z)}{1 - \sqrt{\pi}z \cdot W(x, y + z)} \right] \quad W(x, y) = \frac{i}{\pi}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

Исходный спектр

Маркер позиционирования линии

Окно контроля подгонки

Массив промежуточных параметров



Область задания начальных параметров

Кнопки управления интерфейсом

Таблица выходных параметров

9

Результаты индивидуальной подгонки спектров в LabView

Line center position (Rautian), cm^{-1}

Pressure, torr

Legend:
 - 6067.1485 R5E (Blue circles)
 - 6067.1570 R5F1F2 (Cyan triangles)

Annotations: 3, 4

Detailed description: This plot shows the pressure dependence of the line center position for two spectral lines. The y-axis ranges from 6067.140 to 6067.170 cm^{-1} . The x-axis ranges from 0 to 375 torr. The blue line (6067.1485 R5E) starts at approximately 6067.146 cm^{-1} at 0 torr, remains relatively flat until 100 torr, then gradually decreases to a minimum of about 6067.140 cm^{-1} at 315 torr, before rising to 6067.144 cm^{-1} at 365 torr. The cyan line (6067.1570 R5F1F2) starts at approximately 6067.155 cm^{-1} at 0 torr, remains flat until 100 torr, then gradually decreases to a minimum of about 6067.151 cm^{-1} at 315 torr, before rising sharply to 6067.166 cm^{-1} at 365 torr. Annotations '3' and '4' are placed near the start of the lines.

Line intensity (Rautian) $\times 10^{-22}$, cm/mol

Pressure, torr

Legend:
 - 6067.1485 R5E (Blue circles)
 - 6067.1570 R5F1F2 (Cyan triangles)

Annotations: 3, 4

Detailed description: This plot shows the pressure dependence of the line intensity for the same two spectral lines. The y-axis ranges from 0 to 14 cm/mol . The x-axis ranges from 0 to 375 torr. The blue line (6067.1485 R5E) starts at approximately 6 cm/mol at 0 torr, rises to a peak of about 10 cm/mol at 30 torr, then fluctuates between 7 and 10 cm/mol until 175 torr, before rising to a maximum of about 14 cm/mol at 365 torr. The cyan line (6067.1570 R5F1F2) starts at approximately 8 cm/mol at 0 torr, peaks at about 9 cm/mol at 50 torr, then gradually decreases to a minimum of about 5 cm/mol at 175 torr, before rising to about 6 cm/mol at 345 torr and then dropping sharply to about 0.5 cm/mol at 365 torr. Annotations '3' and '4' are placed near the end of the lines.

Line center position (Rautian), cm^{-1}

Pressure, torr

Legend:
 - 6067.0816 R5F2F1 (Red squares)
 - 6067.0997 R5F1F2 (Green circles)

Annotations: 1, 2

Detailed description: This plot shows the pressure dependence of the line center position for two spectral lines. The y-axis ranges from 6067.077 to 6067.101 cm^{-1} . The x-axis ranges from 0 to 375 torr. The red line (6067.0816 R5F2F1) starts at approximately 6067.0795 cm^{-1} at 0 torr, decreases to a minimum of about 6067.0775 cm^{-1} at 215 torr, then rises to about 6067.0785 cm^{-1} at 315 torr and ends at 6067.078 cm^{-1} at 365 torr. The green line (6067.0997 R5F1F2) starts at approximately 6067.080 cm^{-1} at 0 torr, decreases to a minimum of about 6067.066 cm^{-1} at 195 torr, then rises to a maximum of about 6067.103 cm^{-1} at 345 torr and ends at 6067.099 cm^{-1} at 365 torr. Annotations '1' and '2' are placed near the start of the lines.

Line intensity (Rautian) $\times 10^{-22}$, cm/mol

Pressure, torr

Legend:
 - 6067.0816 R5F2F1 (Red circles)
 - 6067.0997 R5F1F2 (Green triangles)

Annotations: 1, 2

Detailed description: This plot shows the pressure dependence of the line intensity for the same two spectral lines. The y-axis ranges from 7 to 13 cm/mol . The x-axis ranges from 0 to 375 torr. The red line (6067.0816 R5F2F1) starts at approximately 8.5 cm/mol at 0 torr, rises to a peak of about 11.3 cm/mol at 30 torr, then fluctuates between 8.5 and 11 cm/mol until 245 torr, before rising to a maximum of about 12 cm/mol at 345 torr and ending at 11.3 cm/mol at 365 torr. The green line (6067.0997 R5F1F2) starts at approximately 8.5 cm/mol at 0 torr, rises to a peak of about 12.1 cm/mol at 30 torr, then fluctuates between 9.5 and 11.8 cm/mol until 195 torr, before decreasing to a minimum of about 7 cm/mol at 335 torr and ending at 8.2 cm/mol at 365 torr. Annotations '1' and '2' are placed near the end of the lines.

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

Сечение поглощения ($\text{см}^2/\text{мол}$) для одного спектра выражается формулой:

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

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;

M - масса молекулы активного газа.

Функция, входящая в контур Раутиана – Собельмана для жёстких столкновений:

$$P(x'_m, y_m, z_m) = \frac{w(x'_m, y_m + z_m)}{1 - \sqrt{\pi} z_m w(x'_m, y_m + z_m)}$$

The complex probability function:

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

J. Humlíček, JQSRT, v. 27, p. 437, 1982;

Величины, входящие в модельный контур

$$x_m = \frac{\omega - \omega_m^0}{\sigma_m}; \quad x'_m = x_m - s_m; \quad s_m = \frac{\delta_m}{\sigma_m}; \quad y_m = \frac{\gamma_m}{\sigma_m}; \quad z_m = \frac{\beta_m}{\sigma_m}.$$

S_m - интенсивность спектральной линии с номером m (см/мол);

$$\zeta_m = \sum_{i=1}^N \zeta_m^{(i)} P^{(i)} \quad \text{- line mixing параметр для линии с номером } m;$$

$$\gamma_m = \sum_{i=1}^N \gamma_m^{(i)} P^{(i)} \quad \text{- полуширина спектральной линии с номером } m \text{ (см}^{-1}\text{)};$$

$$\beta_m = \sum_{i=1}^N \beta_m^{(i)} P^{(i)} \quad \text{- velocity-changing collision rate для линии } m \text{ (см}^{-1}\text{)};$$

$$\delta_m = \sum_{i=1}^N \delta_m^{(i)} P^{(i)} \quad \text{- сдвиг спектральной линии с номером } m \text{ (см}^{-1}\text{)};$$

$$\eta_m = \sum_{i=1}^N \eta_m^{(i)} P^{(i)} = S_m \zeta_m = \sum_{i=1}^N S_m \zeta_m^{(i)} P^{(i)}$$

$P^{(i)}$ - парциальное давление i -го газа в смеси, содержащей N газов (атм);

$\sum_m \eta_m = 0$ - the sum rule (A.S. Pine // JQSRT 1997. Vol. 57. № 2. pp. 145-155.).

Общее количество параметров для одной линии равно $2 + 4 \cdot N$.

В случае линейной зависимости line mixing parameters от давления связи принимают вид:

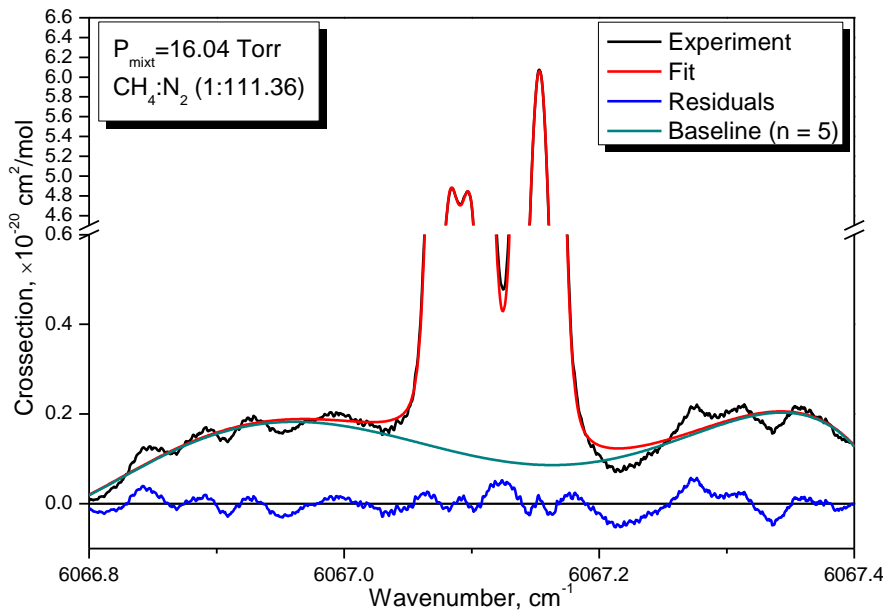
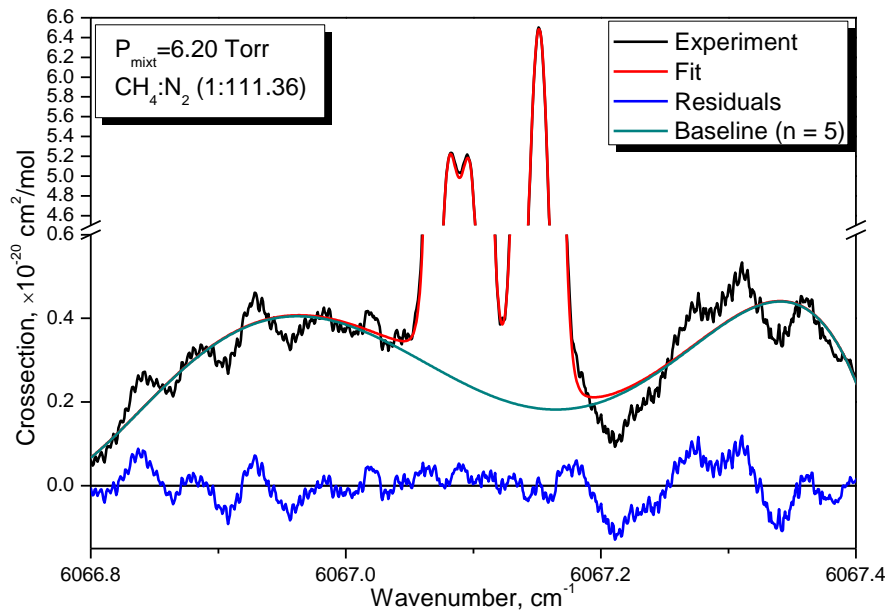
$$\sum_m \eta_m^{(i)} = 0, \forall i = \overline{1, N}$$

Общее количество параметров равно $(2 + 4 \cdot N) \cdot (\text{количество линий}) - N$.

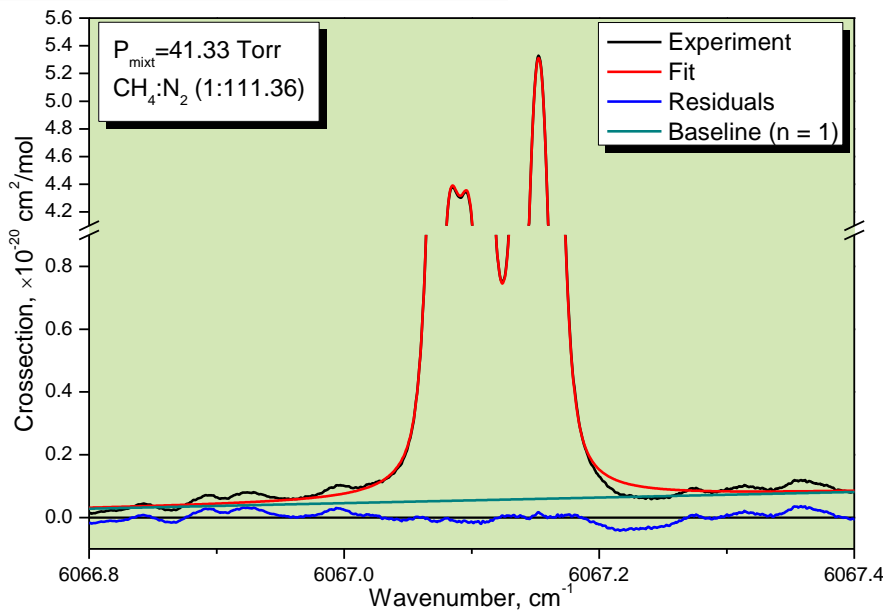
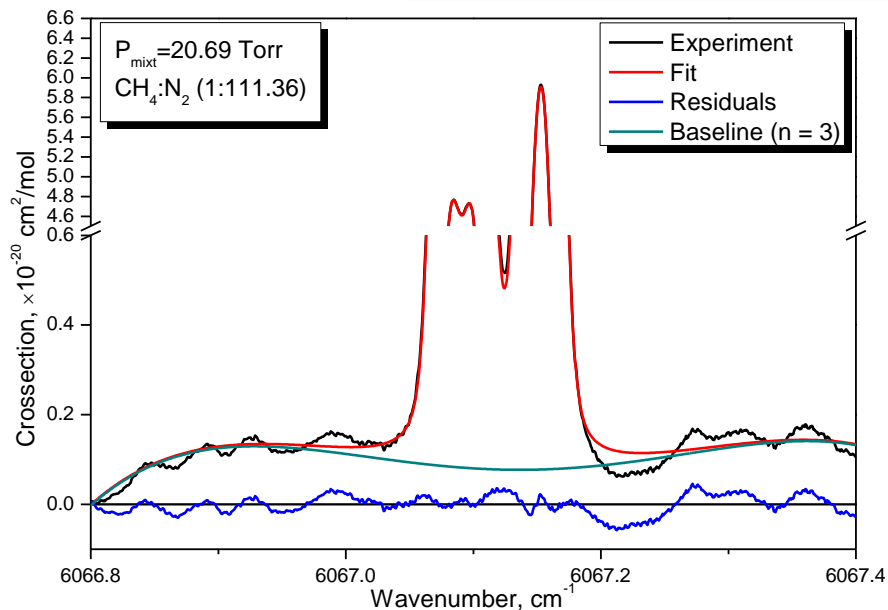
Если положить все $\eta_m^{(1)}, \eta_m^{(2)}, \dots, \eta_m^{(N)}$ равными нулю, то получится контур Раутиана – Собельмана для жёстких столкновений.

Если положить также и все $\beta_m^{(1)}, \beta_m^{(2)}, \dots, \beta_m^{(N)}$ равными нулю, то получится контур Фойгта.

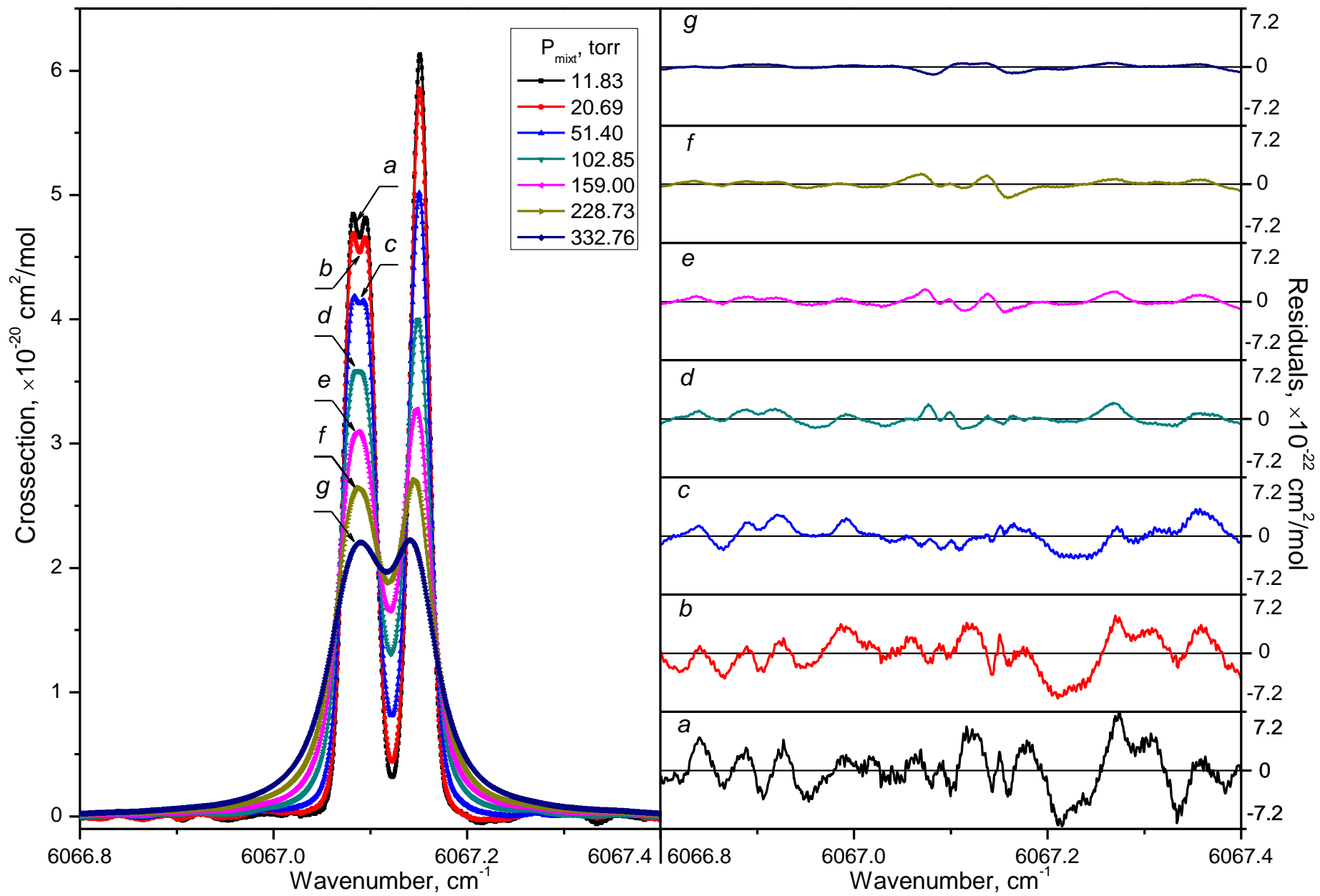
Моделирование базовой линии при разных давлениях



n – степень полинома, моделирующего базовую линию

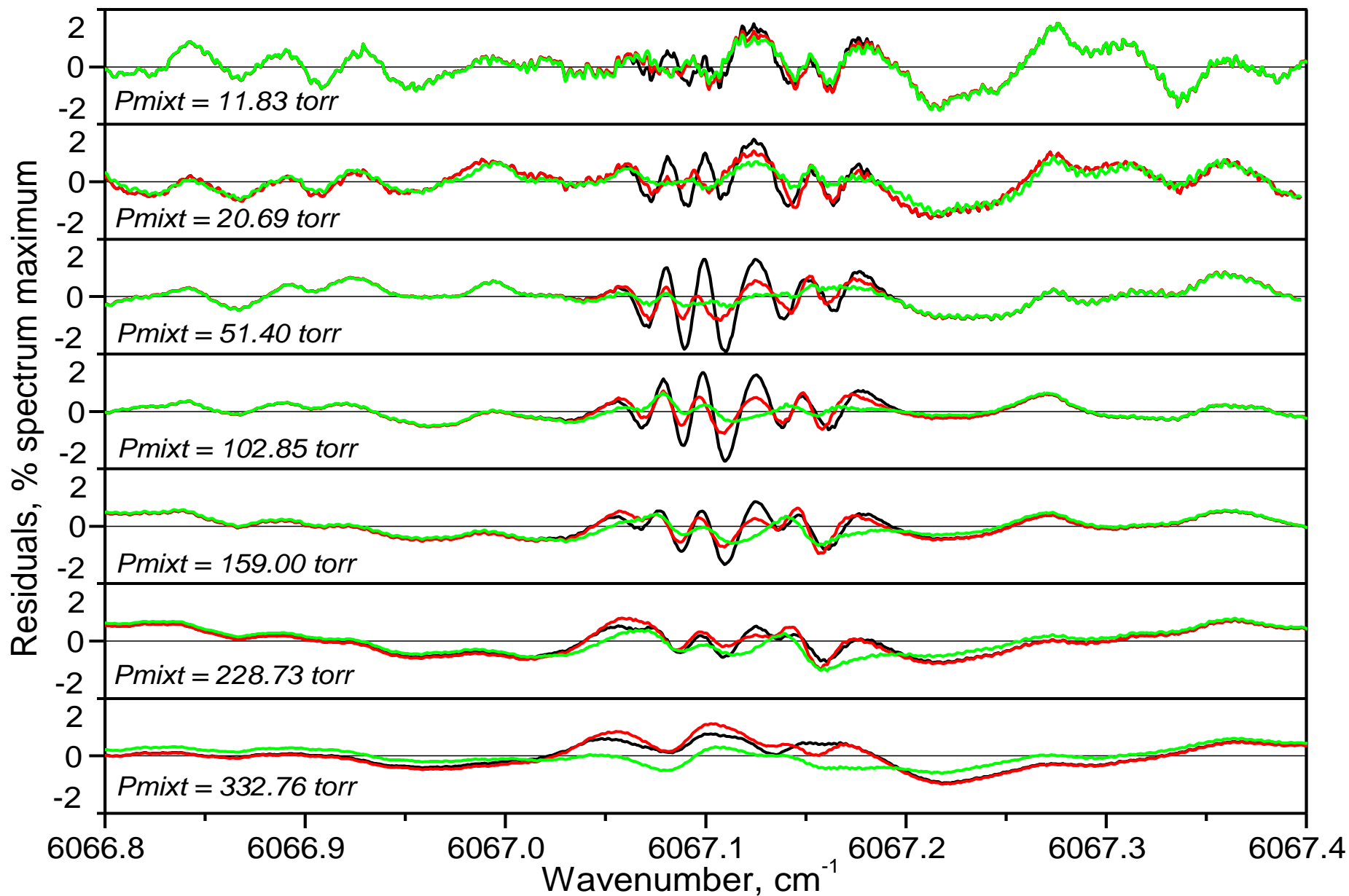


Результат совместной обработки экспериментальных спектров (Rosenkranz profile)

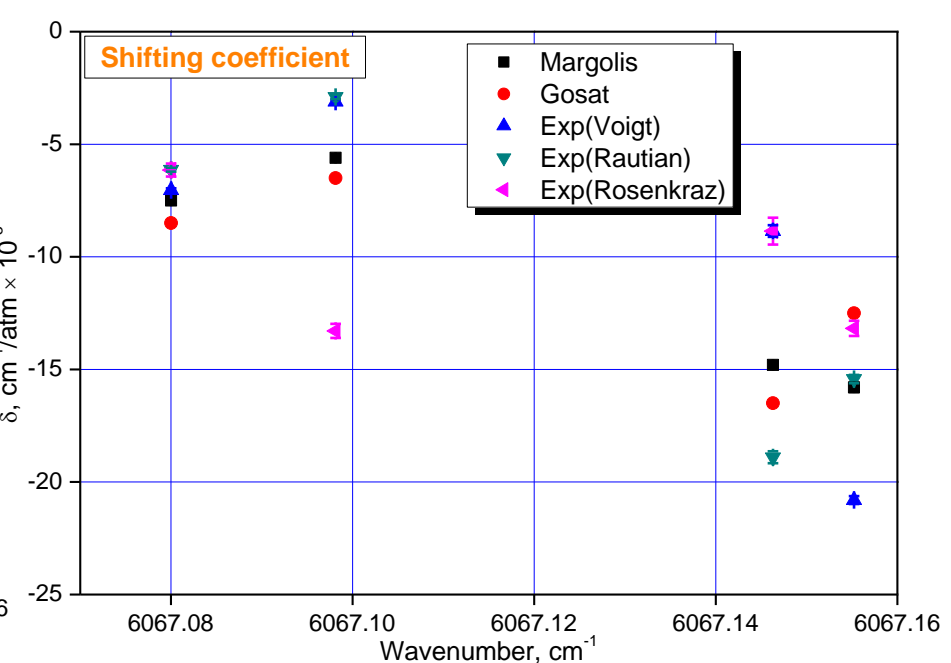
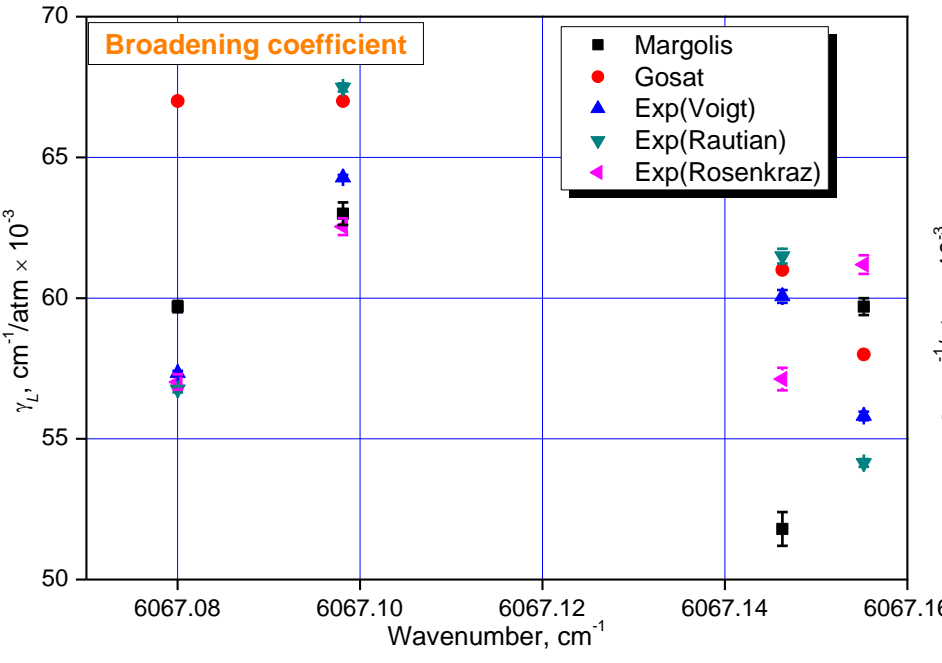
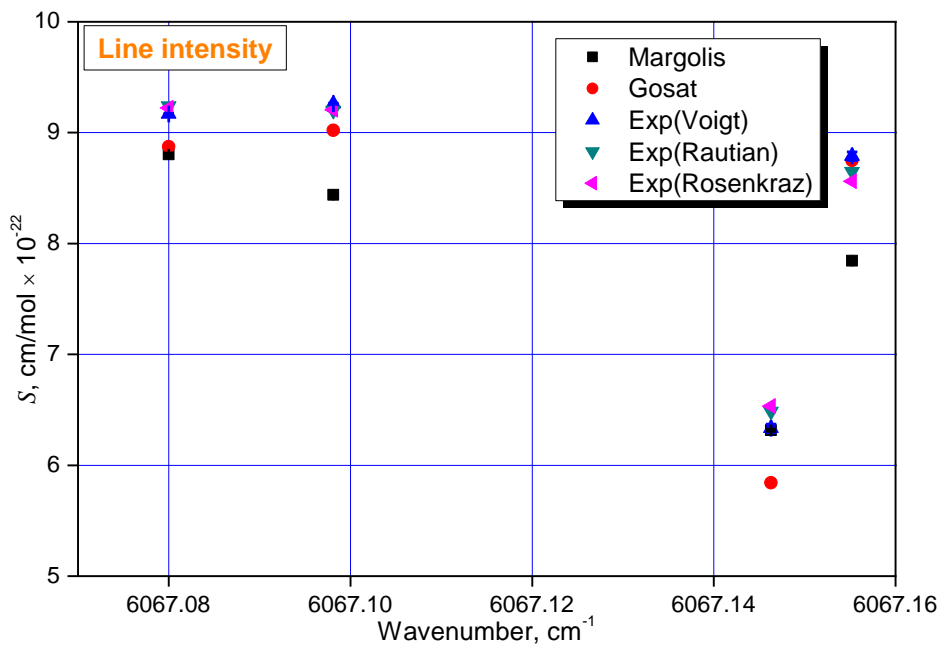
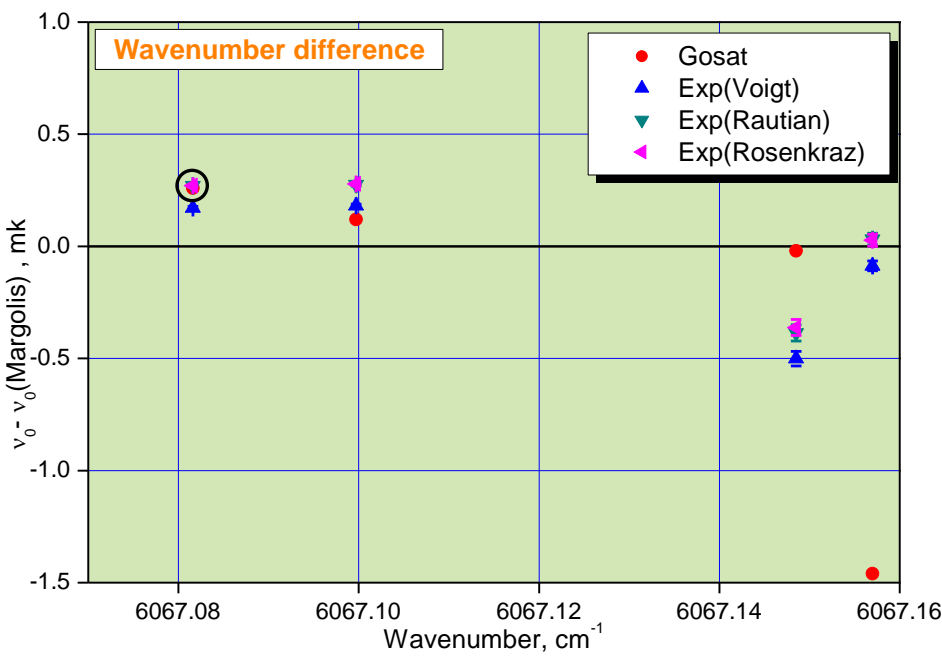


Различия в совместной подгонке спектров при использовании следующих контуров:

- Voigt (SSE=8.203E-40)
- Rautian (SSE=7.083E-40)
- Rosenkranz (SSE=6.497E-40)



Сравнение с опубликованными данными



Результаты многоспектральной подгонки мультиплета R5 с использованием различных модельных контуров

#	Margolis	Gosat	Fit (Voigt profile)	Fit (Rautian-Sobelman profile)	Fit (Rosenkranz profile)
Line center position, ν_0, cm^{-1}					
1	6067.0816	6067.08186	6067.0817706(73)	6067.0818708(77)	6067.0818703(72)
2	6067.0997	6067.09982	6067.0998809(73)	6067.0999762(77)	6067.0999781(72)
3	6067.1485	6067.14848	6067.147999(33)	6067.148114(36)	6067.148138(35)
4	6067.1570	6067.15554	6067.156913(22)	6067.157032(26)	6067.157028(26)
Line intensity, S, $\text{cm/mol} \times 10^{-22}$					
1	8.803(12)	8.874	9.1506(53)	9.2296(58)	9.2089(57)
2	8.440(11)	9.020	9.2490(56)	9.1854(58)	9.1754(56)
3	6.316(10)	5.842	6.322(40)	6.468(45)	6.465(45)
4	7.844(10)	8.750	8.779(39)	8.644(45)	8.603(45)
Broadening coefficient, γ_L (N_2), $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$					
1	0.0597(2)	0.067	0.057334(81)	0.05676(11)	0.05702(27)
2	0.0630(4)	0.067	0.064283(97)	0.06748(14)	0.06254(30)
3	0.0518(6)	0.061	0.06006(23)	0.06149(26)	0.05713(40)
4	0.0597(3)	0.058	0.05581(15)	0.05414(14)	0.06119(33)
Shifting coefficient, δ (N_2), $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$					
1	-0.0075(1)	-0.0085	-0.007040(82)	-0.006133(84)	-0.00615(29)
2	-0.0056(1)	-0.0065	-0.003108(93)	-0.002897(99)	-0.01329(31)
3	-0.0148(1)	-0.0165	-0.00885(26)	-0.01890(26)	-0.00886(59)
4	-0.0158(2)	-0.0125	-0.02080(17)	-0.01543(18)	-0.01318(34)
Dike narrowing parameter, β (N_2), $\text{cm}^{-1}/\text{atm}$					
1	–	–	–	0.00174(40)	0.00988(50)
2	–	–	–	0.02142(57)	0.01440(56)
3	–	–	–	0.0310(12)	0.0242(14)
4	–	–	–	0.01719(77)	0.0206(10)
Line mixing parameter, ζ (N_2), $1/\text{atm}$					
1	–	–	–	–	-0.524(Dep)
2	–	–	–	–	0.892(49)
3	–	–	–	–	-0.212(92)
4	–	–	–	–	-0.231(68)

J.S. Margolis. Measured line positions and strengths of methane from 5500 to 6180 cm^{-1} // Appl.Opt. 1988. Vol. 27. № 19. pp. 4038–4051.

A.V. Nikitin, O.M. Lyulin, S.N. Mikhailenko, V.I. Perevalov, N.N. Filippov, I.M. Grigoriev, I. Morino, T. Yokota, R. Kumazawa, T. Watanabe. GOSAT-2009 methane spectral line list in the 5550–6236 cm^{-1} range // JQSRT 2010. Vol. 111. № 15. pp. 2211-2224..

Результаты

- Методом диодной лазерной спектроскопии зарегистрированы спектры мультиплета R5 2v3 метана уширенного азотом;
- Определены параметры контуров линий модельного спектра, описывающего с погрешностью не более 1.2% экспериментальный спектр мультиплета R5 метана в диапазоне давлений 6÷370 мм.рт.ст. при уширении азотом;
- Проведено сравнение полученных параметров линий с опубликованными литературными данными (HITRAN 2008, GOSAT 2009).

Выводы

- Одновременная подгонка с использованием большого количества спектров позволяет определять параметры контуров сильно перекрывающихся спектральных линий несмотря на сложный характер поведения базовой линии при низких давлениях;
- Преимущество подгонки с использованием контура Раутиана-Собельмана по сравнению с контуром Фойгта присуще только среднему диапазону давлений от 20 до 160 мм.рт.ст.;
- Использование спектров, зарегистрированных при высоких давлениях (выше 160 мм.рт.ст.) для получения линейной зависимости параметров контура линий, не позволяет учесть тонкие эффекты, такие как сужение Дике и интерференция линий.

Работа выполнена при поддержке программы ОФН РАН, проект 3.9.4. (эксперимент) и ООО “Брукер” (разработка программного пакета).

Авторы выражают благодарность Надеждинскому А.И. за внимание к работе и полезные обсуждения