

# Высокоточные измерения в Диодной Лазерной Спектроскопии (ДЛС)

---

*А.И.Надеждинский*

**DLS**  

---

**LAB**

*Институт общей физики им.А.М.Прохорова РАН  
Вавилова 38, 119991 Москва, Россия.  
E-mail: [Nad@nsc.gpi.ru](mailto:Nad@nsc.gpi.ru)*

# Введение

Повышение точности - одно из важнейших направлений ДЛС.

Зачем это нужно:

1. Возможность обнаружения и исследования новых физических явлений.
2. Высокоточное измерение спектроскопических параметров молекул для высокоточного моделирования их поглощения.
3. Некоторые аналитические применения требуют точности на уровне 0.1 – 0.01 %.

**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 была рассмотрена в лекции №10.**

# Подсистемы ДЛС

В ДЛС есть шесть основных игроков:

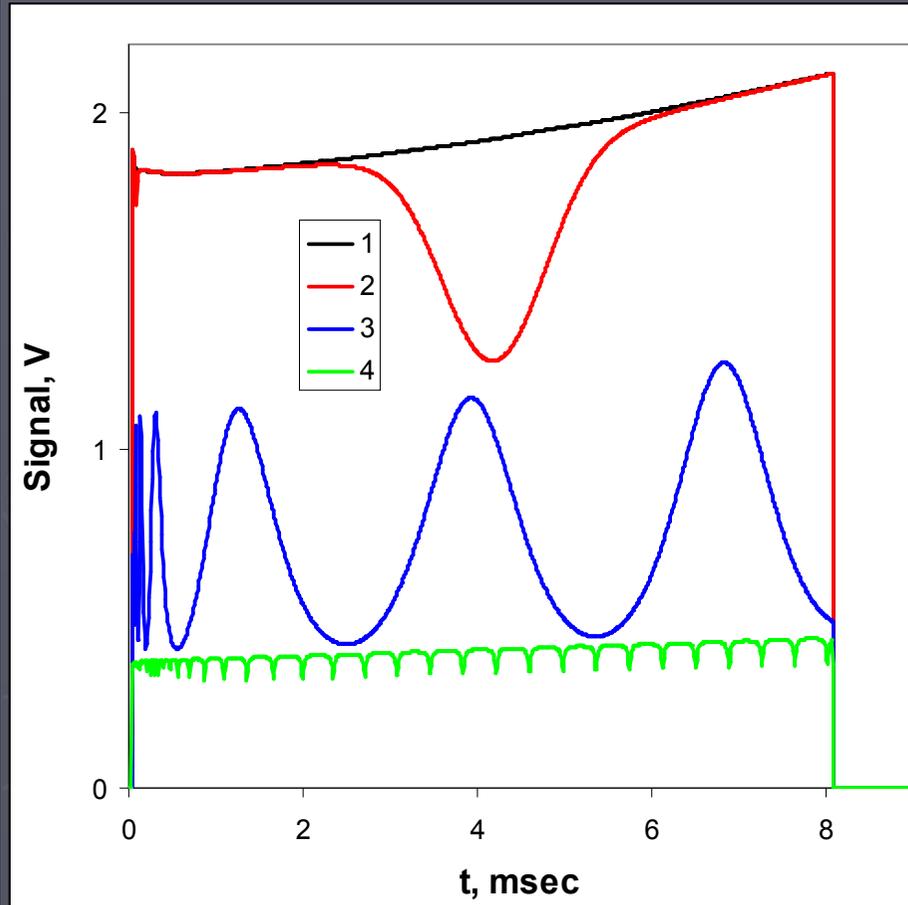
1. Диодный лазер.
2. Фотоприемник + ПУ.
3. Молекула.
4. Оптика.
5. Электроника
6. Режим функционирования системы.

Пункты #4 - 6 были оптимизированы (см. предыдущие лекции).

Т.о. остаются три игрока: диодный лазер, ФД + ПУ и исследуемая молекула.

# Функционирование ДЛС

ДЛ возбуждается трапециевидным импульсом тока накачки. В настоящее время регистрируются четыре сигнала.



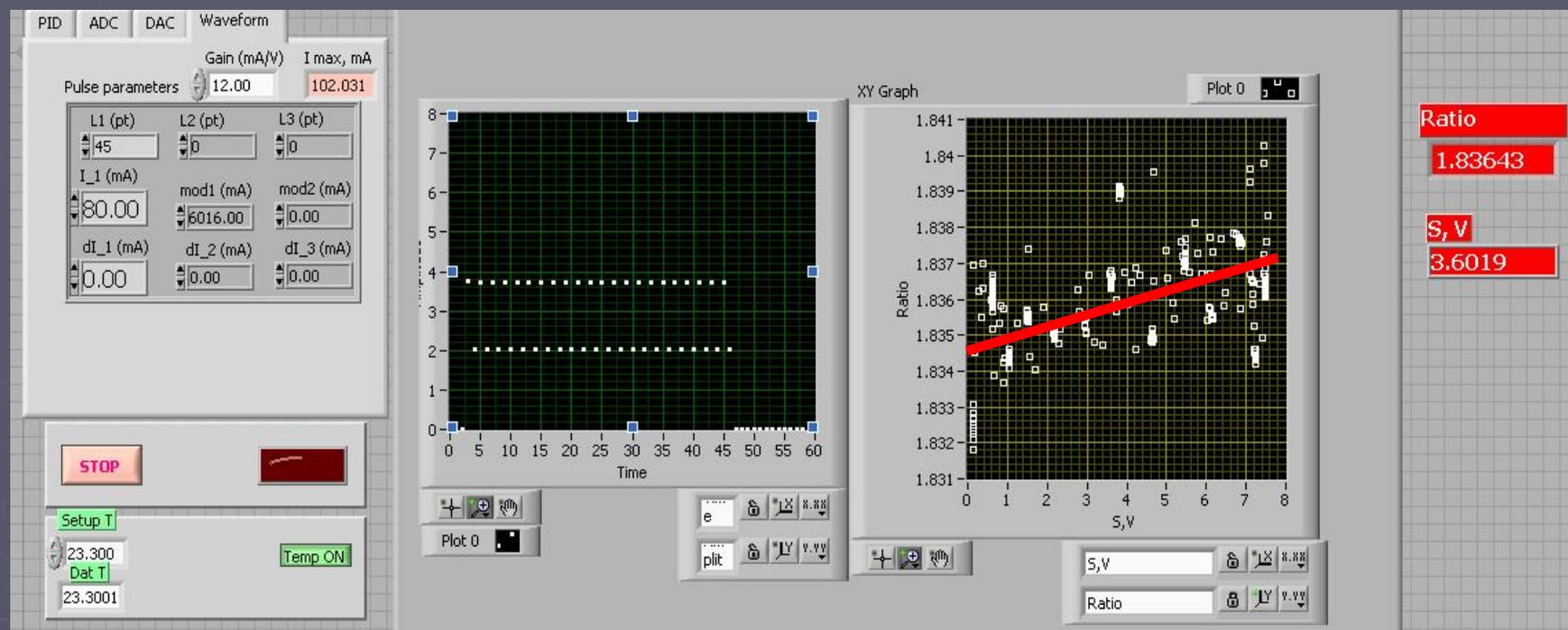
1, 2 – сигналы без и с поглощением исследуемой молекулы, соответственно. Эти сигналы используются для определения молекулярного поглощения.

3, 4 – спектры пропускания калиброванного эталона ФП и волоконного интерферометра, соответственно. Эти сигналы используются для калибровки частотной шкалы.

Регистрация всех сигналов и их обработка должны проводиться с максимальной возможной точностью.

# ФД + ПУ

Начнем с ФД и ПУ. Их отклик должен быть линеен.

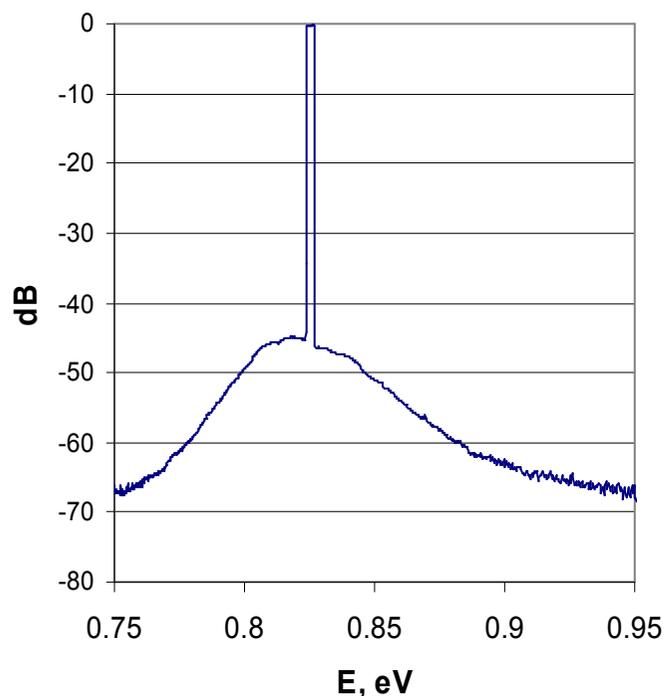


Пример исследования линейности ФД+ПУ №2 (сопротивление обратной связи ПУ -  $R = 10.2$  кОм). Наблюдается нелинейность порядка 0.15 % при величине фототока 1.6 мА.

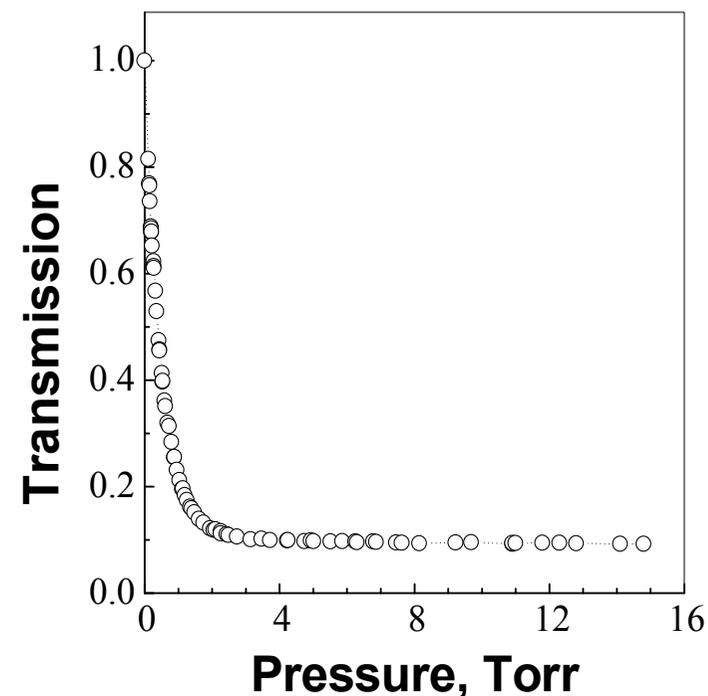
**Вывод: нужно использовать меньшие величины фототока. Для достижения фундаментального предела чувствительности (квантовые шумы излучения ДЛ) необходим фототок 200 мкА, т.е. 1% от мощности ДЛ. Это устранит нелинейность ФД+ПУ.**

# ДЛ – спонтанное излучение

Теперь поговорим о ДЛ. Спектр излучения ДЛ состоит из когерентной компоненты и спонтанного излучения.



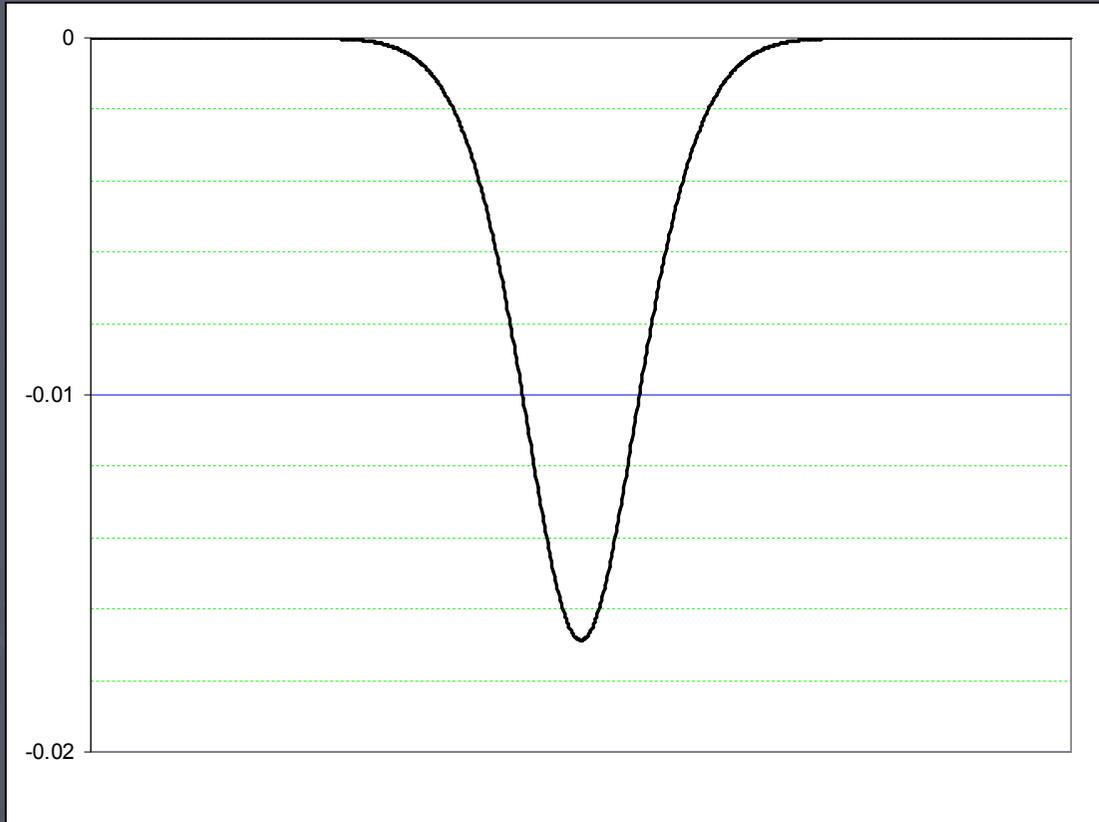
Зависимость пропускания в центре линии  $C_2H_2$  вблизи  $6582\text{ cm}^{-1}$ . Спонтанное излучение - сигнал (Optical zero) регистрируется даже для насыщенной линии (в данном случае 10 %).



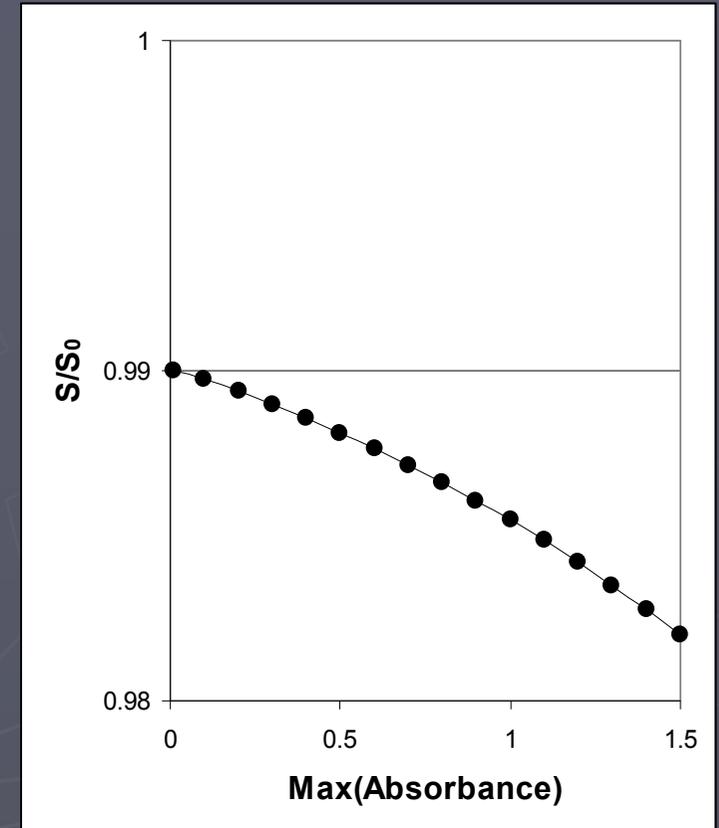
Для современных ДЛ эта величина значительно меньше, но находится на значительном для целей настоящего эксперимента уровне 0.1 - 1 %.

# Optical zero - моделирование

Проведем прямое моделирование для величины Optical zero = 0.01.



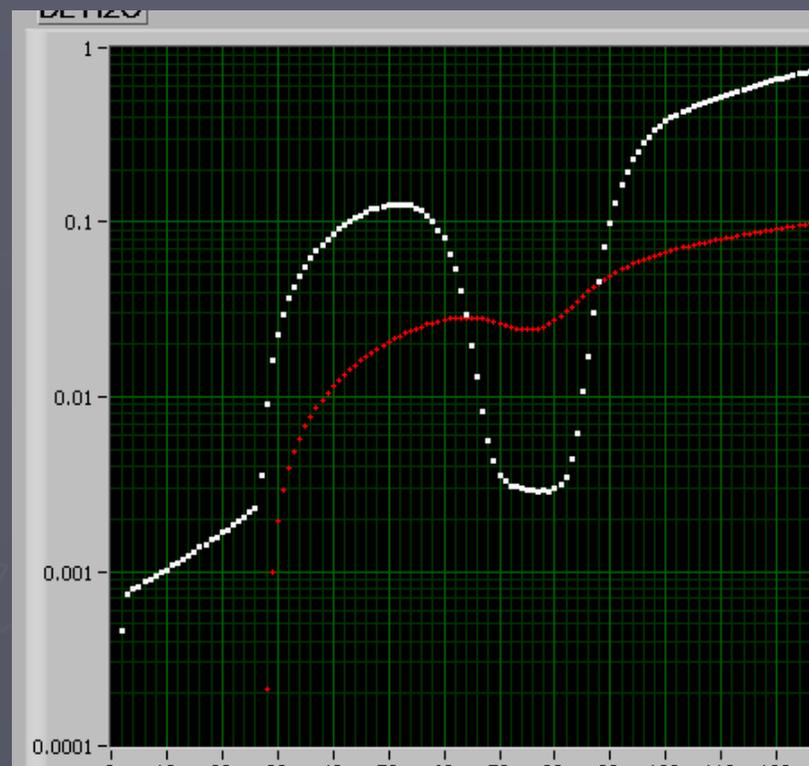
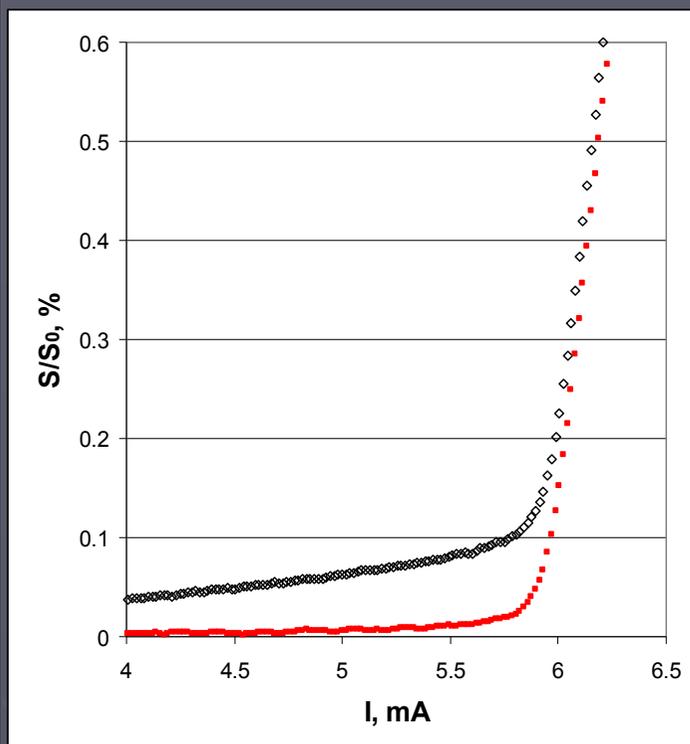
Отличие регистрируемого спектра от истинного при поглощении в центре линии – 1.



Относительная ошибка определения интегральной интенсивности -  $S$  как функция поглощения в максимуме линии.

**Относительная ошибка определения интегральной интенсивности составляет 1 - 2 величины Optical zero.**

# Подавление спонтанного излучения



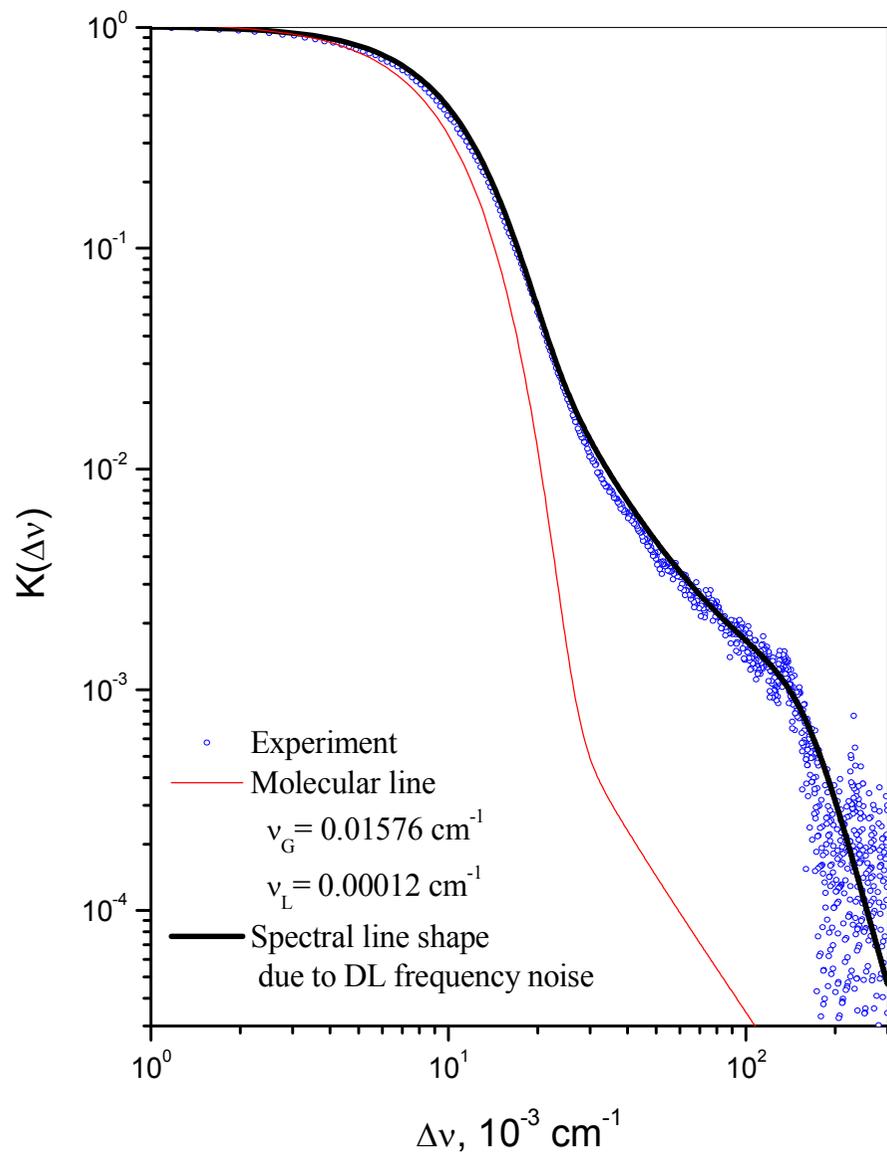
Подавления вклада спонтанного излучения за счет использования узкополосного фильтра.

[Дать комментарии.](#)

**Для подавления роли спонтанного излучения нужно:**

- 1. Использовать узкополосный фильтр (монохроматор).**
- 2. Вне импульса тока накачки использовать величину тока, близкую к пороговому значению.**

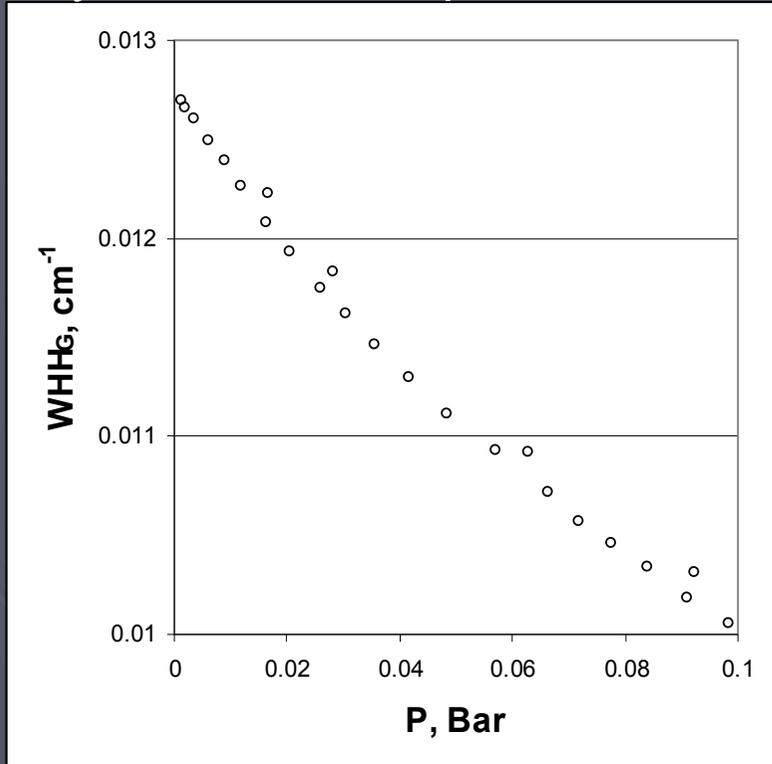
# Спектр излучения ДЛ



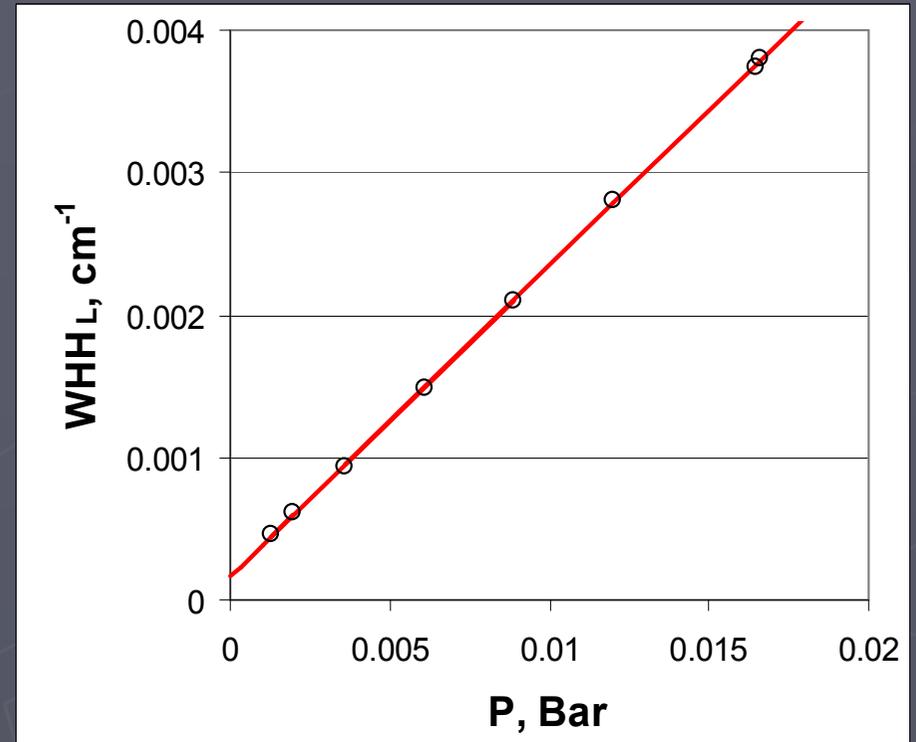
Регистрация линии поглощения ацетилена (красная кривая) с помощью ДЛ (синие кружки). Виден вклад спектра излучения ДЛ, обусловленного квантовыми шумами частоты излучения ДЛ. Для малых частот это контур Лоренца (см. предыдущую лекцию). Для частот больших частоты релаксационных колебаний наблюдается зависимость  $\Delta\nu^{-4}$ .

# Спектр ДЛ

Квантовые шумы ДЛ имеют контур Лоренца. Технические шумы имеют контур Гаусса. Т.е. спектр ДЛ есть контур Фойгта.



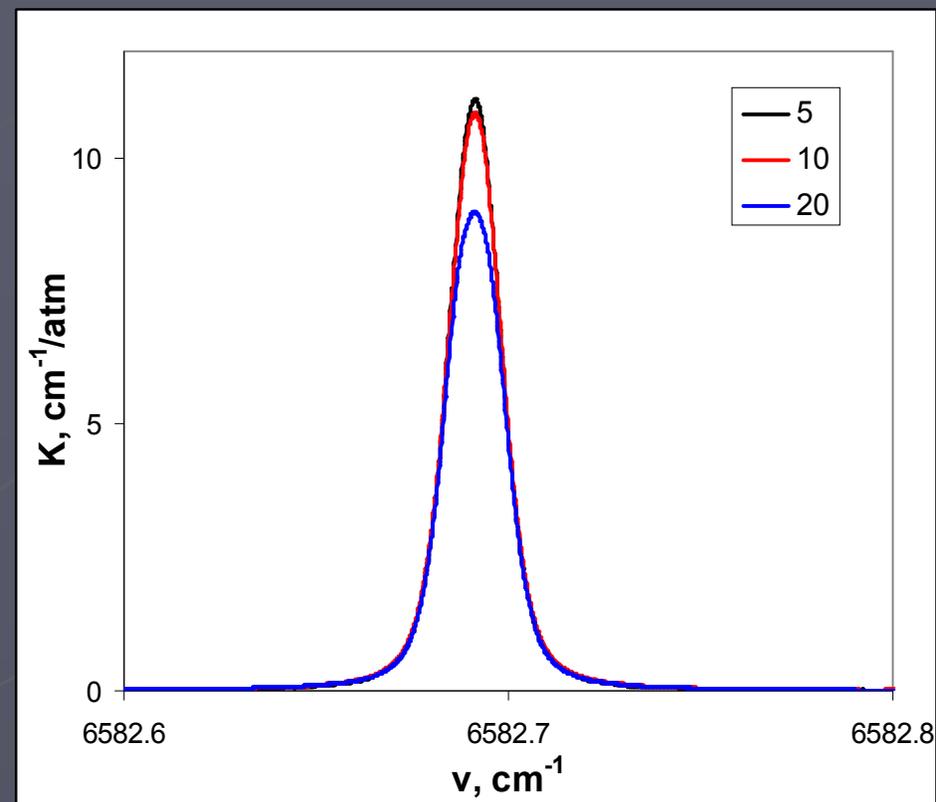
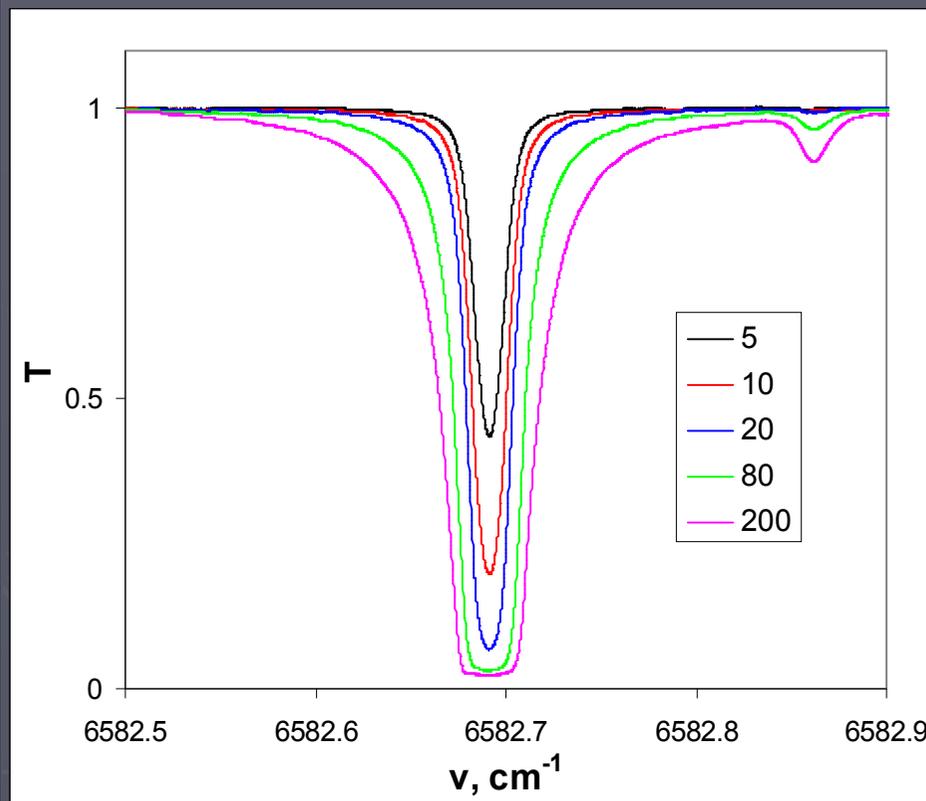
Зависимость Гауссовой ширины подгонки ( $WНН_G$ ) от давления в области низких давлений, демонстрирующее ударное сужение. Видно также увеличение  $WНН_G$  при включении шума тока накачки.



Зависимость ширины Лоренца подгонки ( $WНН_L$ ) от давления в области низких давлений. Наклон обусловлен ударным уширением, а отрезок связан с шириной спектра генерации ДЛ -  $WНН_{DL} = 4.92$  МГц.

# Спектр ДЛ

Что все это значит для высокоточных измерений в ДЛС?



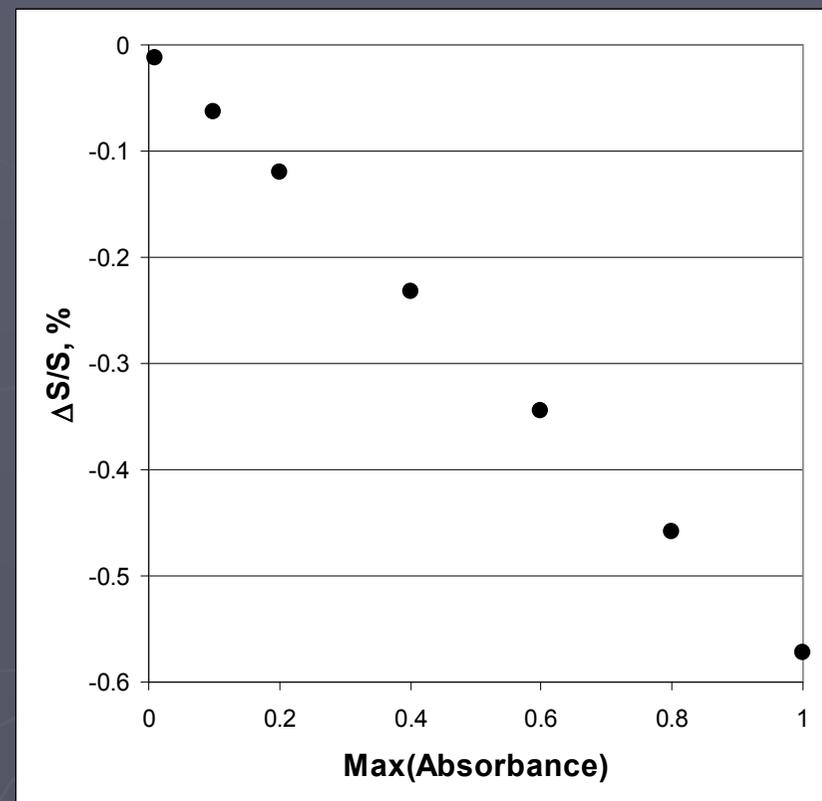
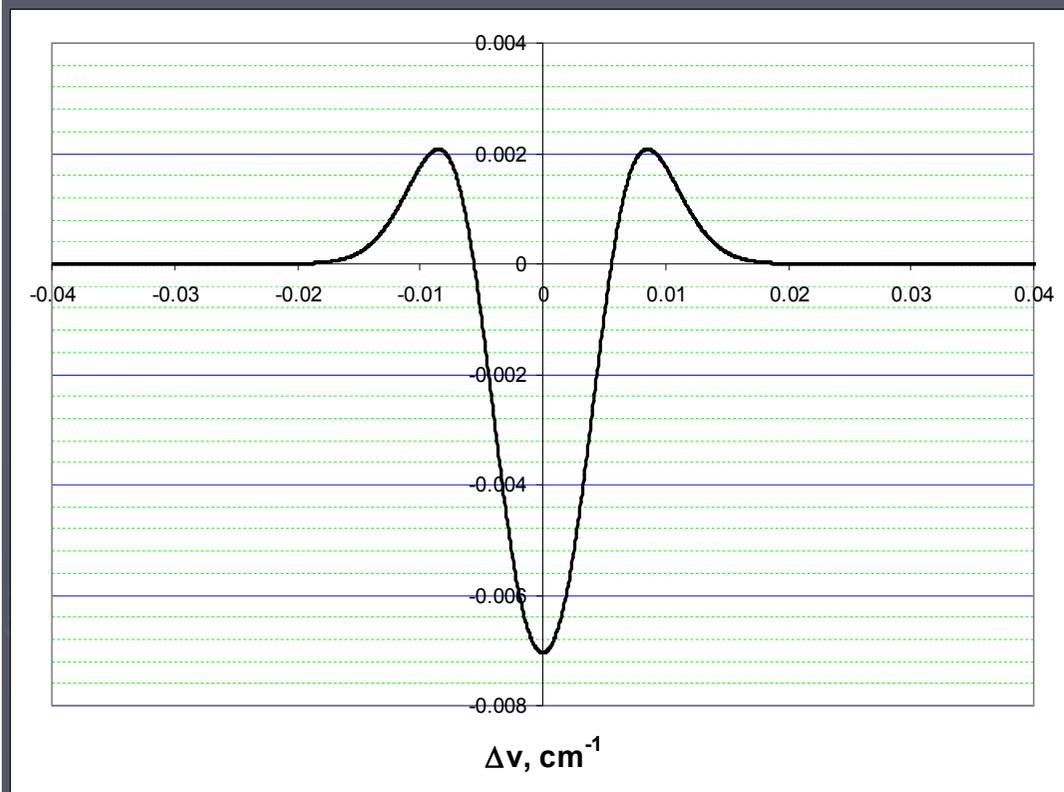
Спектры пропускания одного и того же образца  $\text{C}_2\text{H}_2$   $P = 11.4$  Торр в кюветах разной длины  $L = 5, 10, 20, 80, 200$  см.

Коэффициент поглощения, одного и того же образца, используя его пропускание для кювет разной длины.

**Рассмотренная процедура свертки при определении коэффициента поглощения является нелинейной, что приводит к искажению контура.**

# Спектр ДЛ - моделирование

Проведем прямое моделирование для определенной выше  $W_{H_{DL}} = 4.92$  МГц.

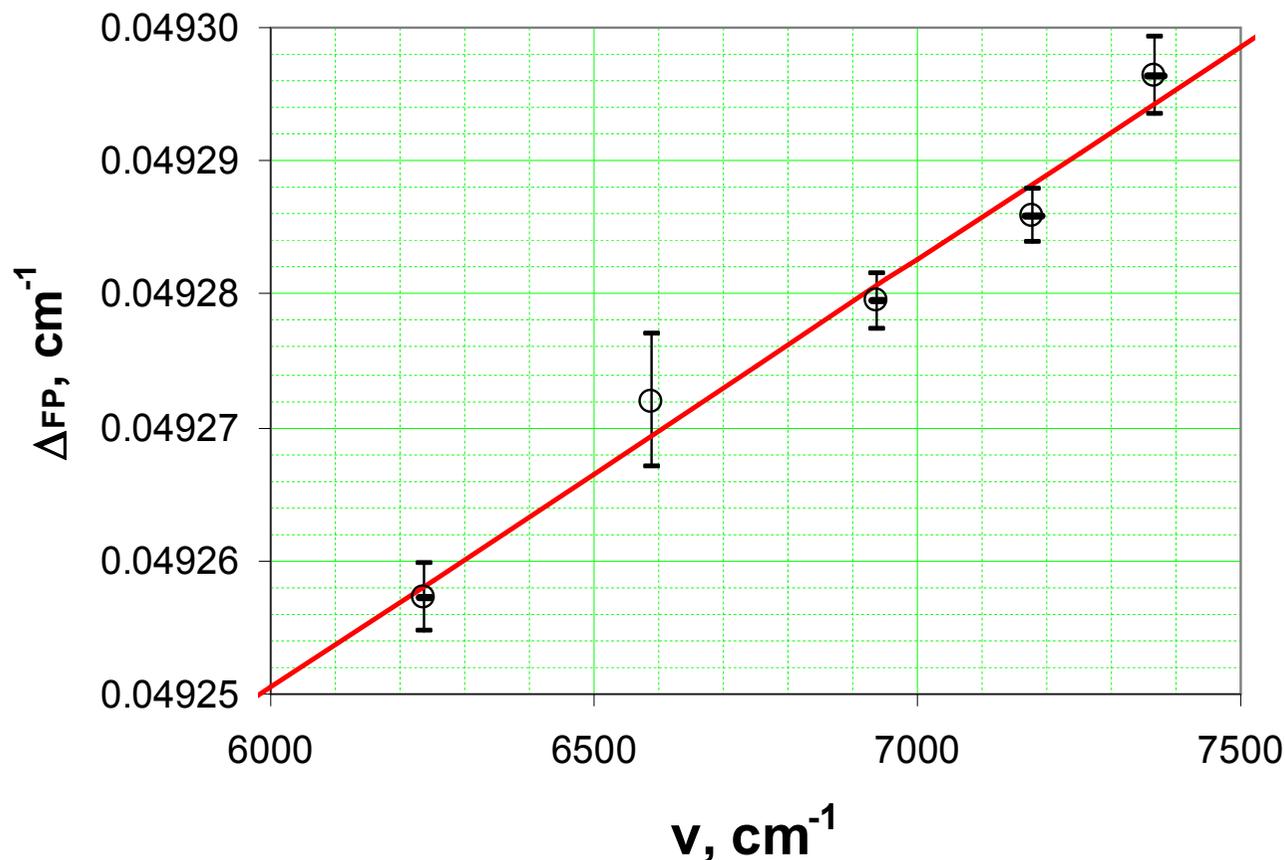


Отличие регистрируемого спектра от истинного при поглощении в центре линии – 1.

Относительная ошибка определения интегральной интенсивности -  $S$  как функция поглощения в максимуме линии.

**Для снижения роли данного механизма погрешности, поглощение в центре линии должно быть меньше 0.1.**

# Калибровка частотной шкалы



Спектральная зависимость области свободой дисперсии эталона ФП #1 (0.1 %). Красная прямая – линейная аппроксимация наблюдаемой зависимости.

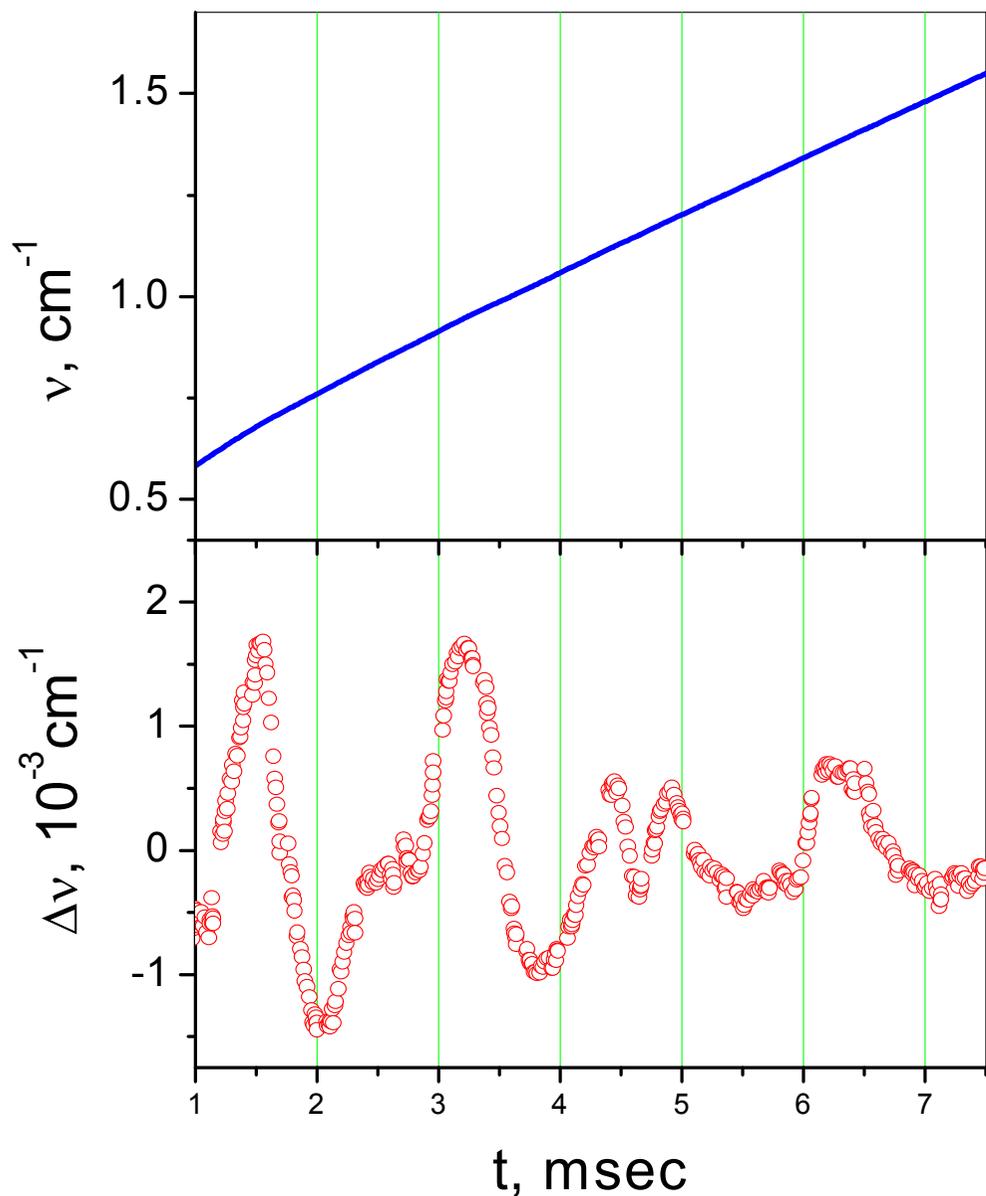
$$\Delta_{FP} = A + B \cdot (\nu - 6000)$$

$$A \quad 0.0492487(25)$$

$$B \quad 3.34(25)E-08$$

**Вывод: Для высокоточных измерений, каждый эталон, используемый для определения частотной шкалы, должен быть прокалиброван с учетом спектральной зависимости его области свободной дисперсии.**

# Тонкая калибровка частотной шкалы



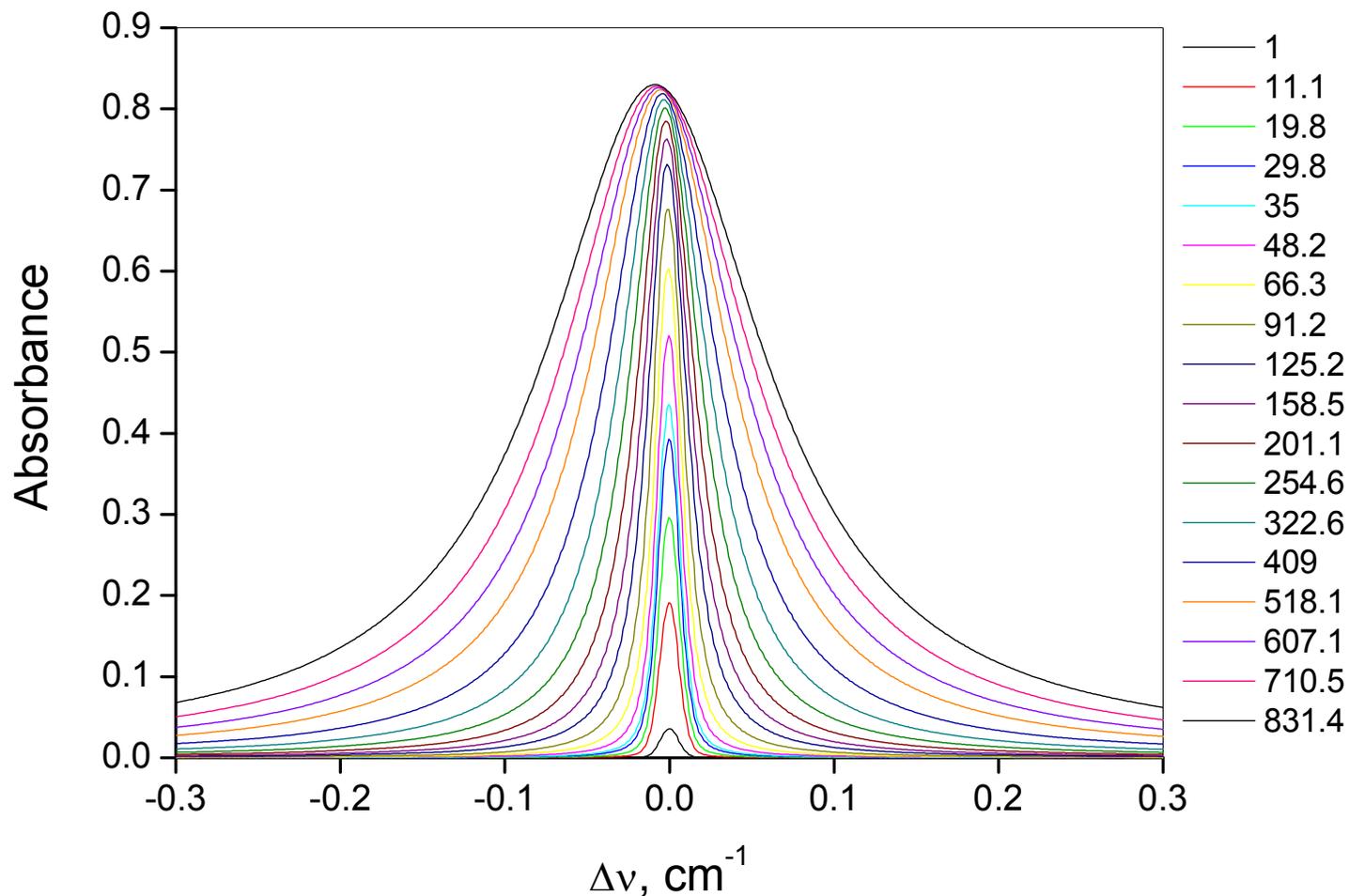
Перестройка частоты ДЛ при его возбуждении трапециевидным импульсом тока накачки. Эта перестройка хорошо описывается следующим выражением:

$$\nu = A \ln(t) + Bt$$

Здесь  $t$  – время после включения тока накачки.

Отличие перестроечной кривой от приведенной выше модели. Это отличие обусловлено неоднородностями внутри активной зоны ДЛ (baseline - лекция №11). Видно, что отличия значительны (на уровне 10 % от ширины Доплера). Поэтому нужна тонкая калибровка частотной шкалы с помощью волоконного интерферометра.

# Экспериментальный контур



Контур аналитической линии CO<sub>2</sub> при разных давлениях. Видны уширение и сдвиг линии.

# Молекула

В случае молекулярного газа имеют место столкновения между молекулами. Это приведет к появлению сбой фазы -  $\varphi(t)$  и изменению траектории движения молекулы -  $\vec{r}(t)$  при столкновениях.

$$\Psi(t) = \exp\left[-i\varphi(t) + i\vec{k}\vec{r}(t)\right]$$

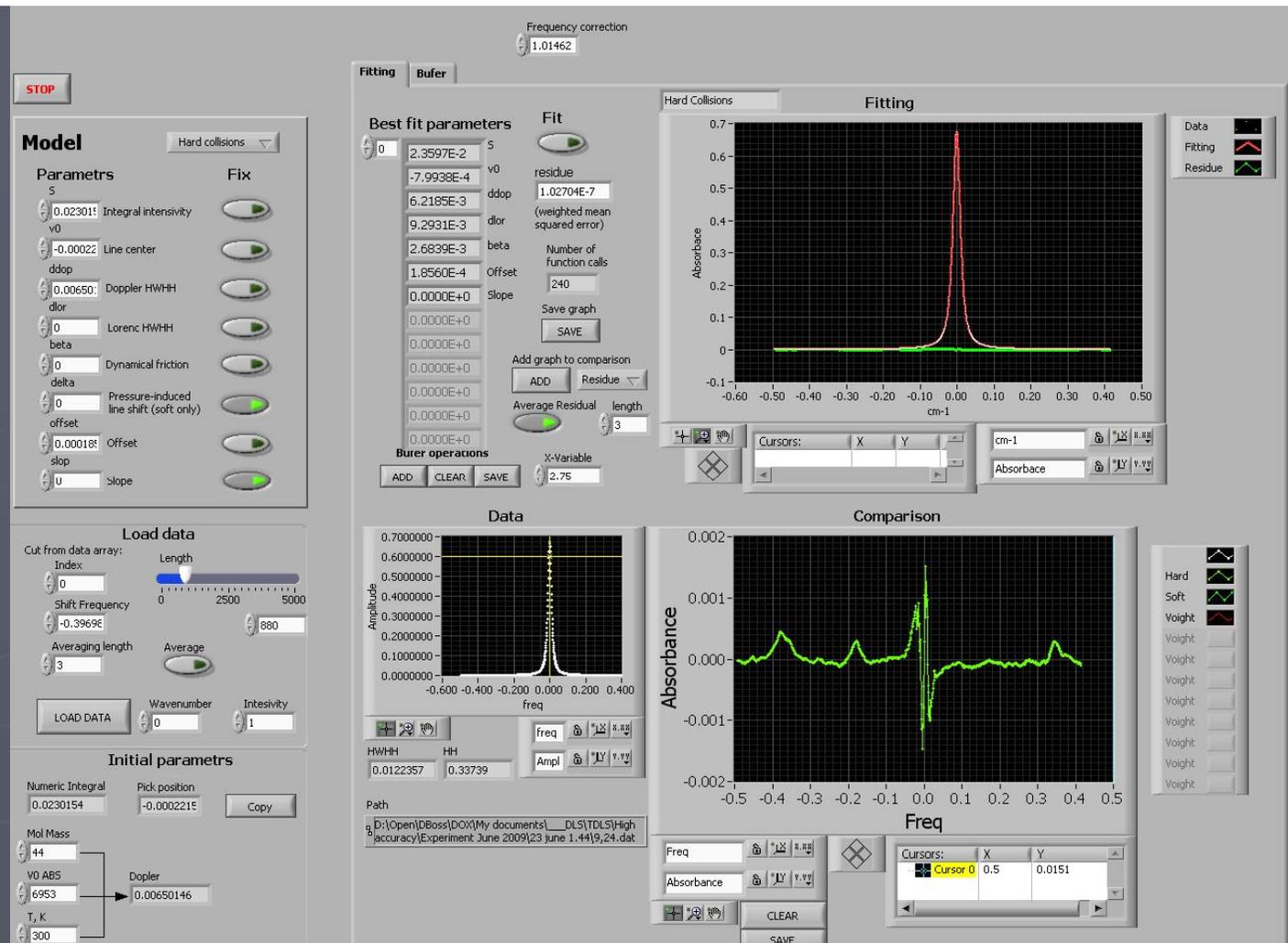
Сбой фазы приведет к ударному контуру, а второе слагаемое к контуру Доплера. Итоговый спектр есть свертка этих двух контуров. Об ударном контуре см. ниже. Контур Доплера. Если скорость молекулы не изменяется при столкновениях это будет распределение Максвелла по скоростям. При наличие столкновений будет сужение Дике. И.И.Собельман рассмотрел два предельных случая решения кинетического уравнения для этой задачи:

Soft (модель мягких столкновений) – скорость молекулы релаксирует к равновесному значению за очень большое число столкновений.

Hard (модель жестких столкновений) – скорость молекулы термализуется за одно столкновение.

# Подгонка

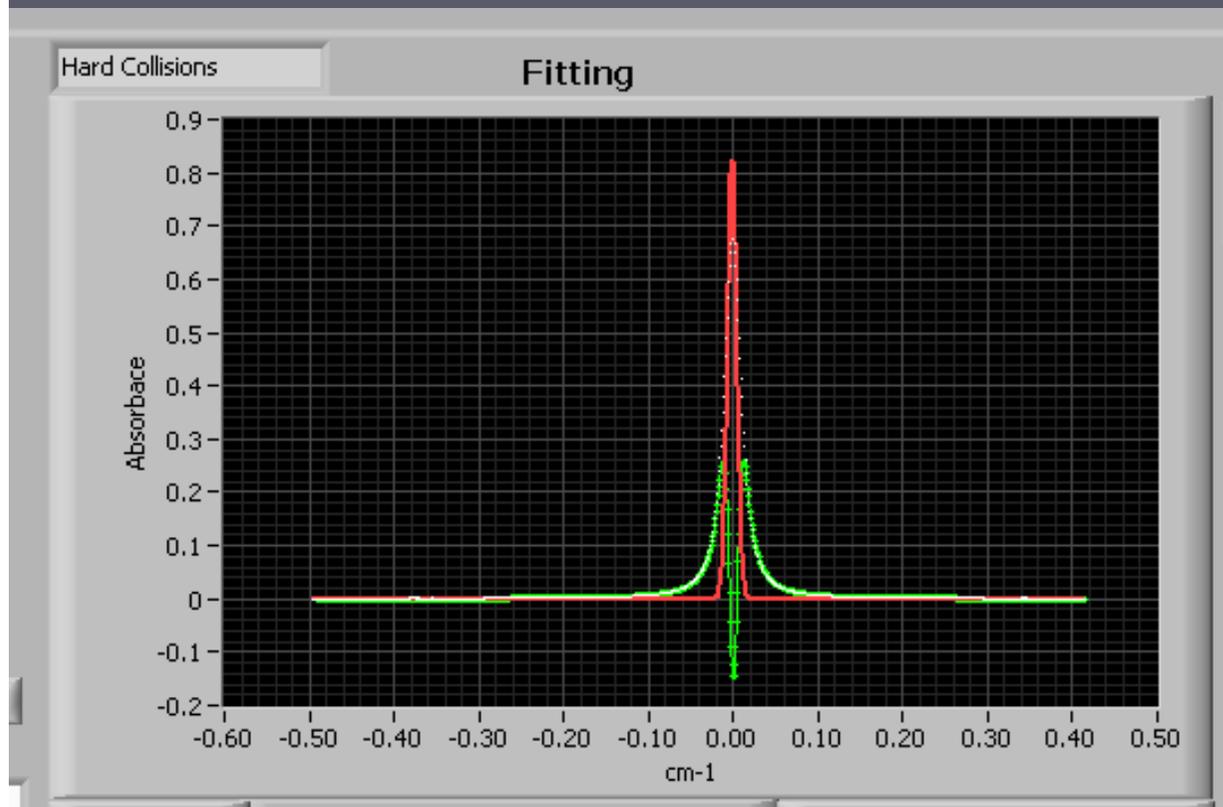
Интерфейс программа  
подгонки  
экспериментальных  
спектров



Программа обеспечивает подгонку экспериментальных спектров (в данном случае анализировалась линия  $\text{CO}_2$  при давлении 92.4 мБар) контурами soft и hard. Подгоночными параметрами являются: S - интегральная интенсивность,  $v_0$  – центр линии, ddop – ширина Доплера, dlcr – ширина Лоренца, beta – параметр сужения, offset и slor – базовая линия и ее наклон, соответственно.

# Подгонка

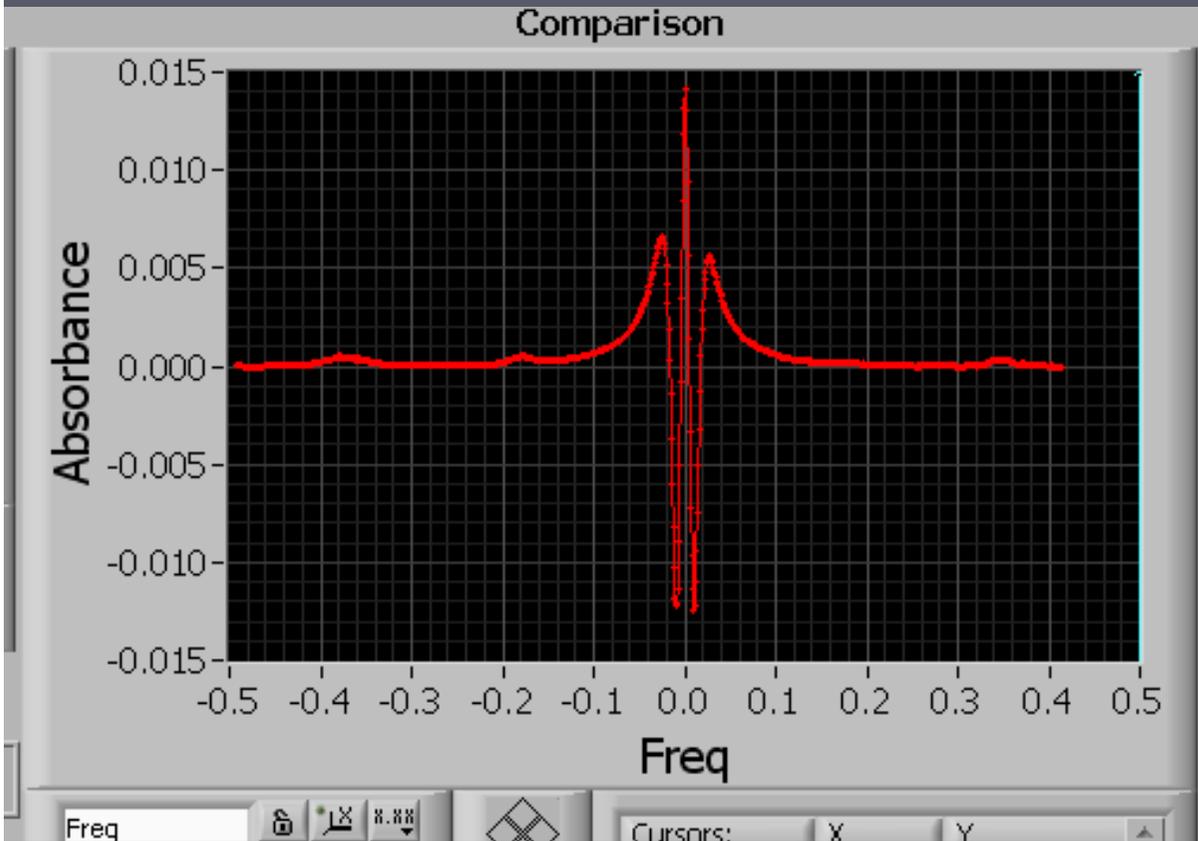
Разберемся в процессе подгонки.



Результаты подгонки, когда варьировались только интегральная интенсивность и положение центра линии при предположении, что она имеет контур Гаусса.

Интегральная интенсивность убирает саму линию, а центр убирает ее первую производную. Эта модель не описывает крыло Лоренца линии. Поэтому невязка на уровне 30 % имеет вид близкий ко второй производной от контура линии (два корня).

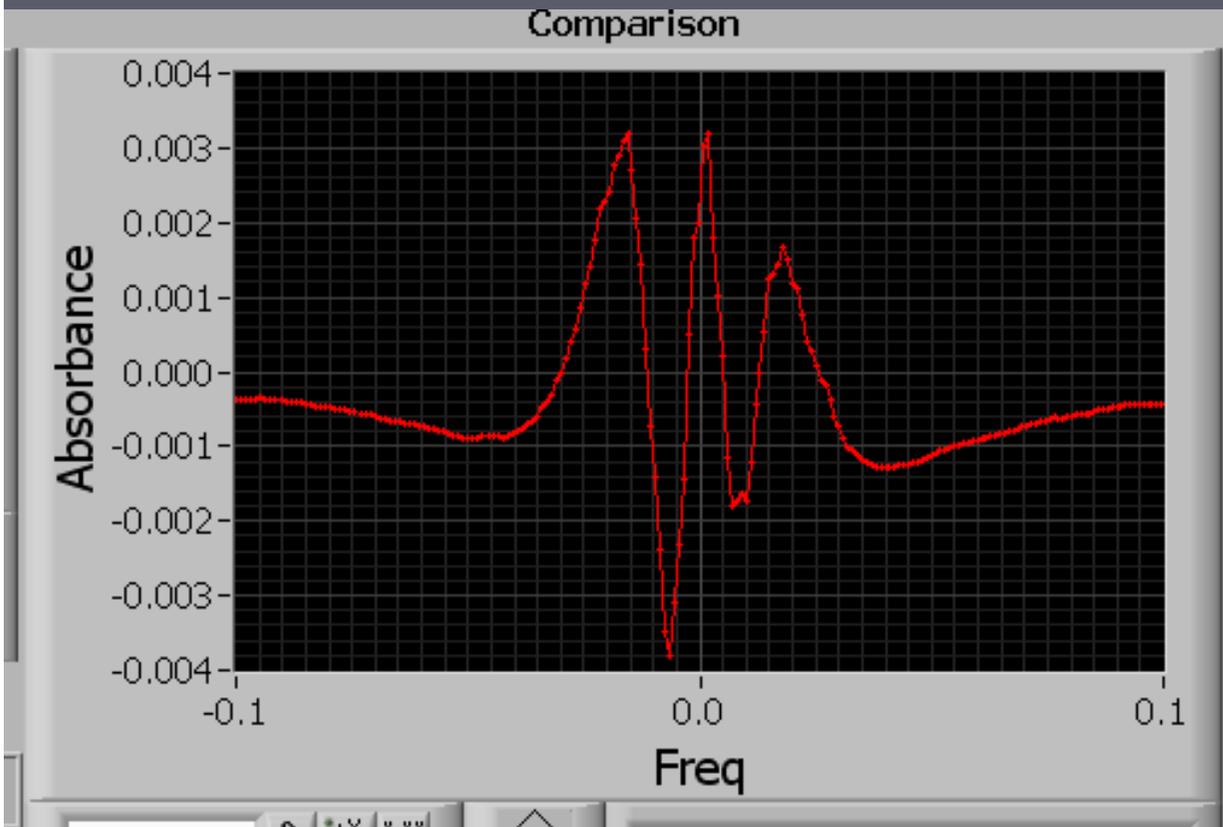
# Подгонка



При включении в подгонку ширины Лоренца при фиксированной ширине Доплера учитывается крыло линии и убирается вторая производная.

Видно значительное улучшение до уровня 1.5 %. Здесь видны четыре корня (четвертая производная контура). Это есть контур Фогта при фиксированной ширине Доплера.

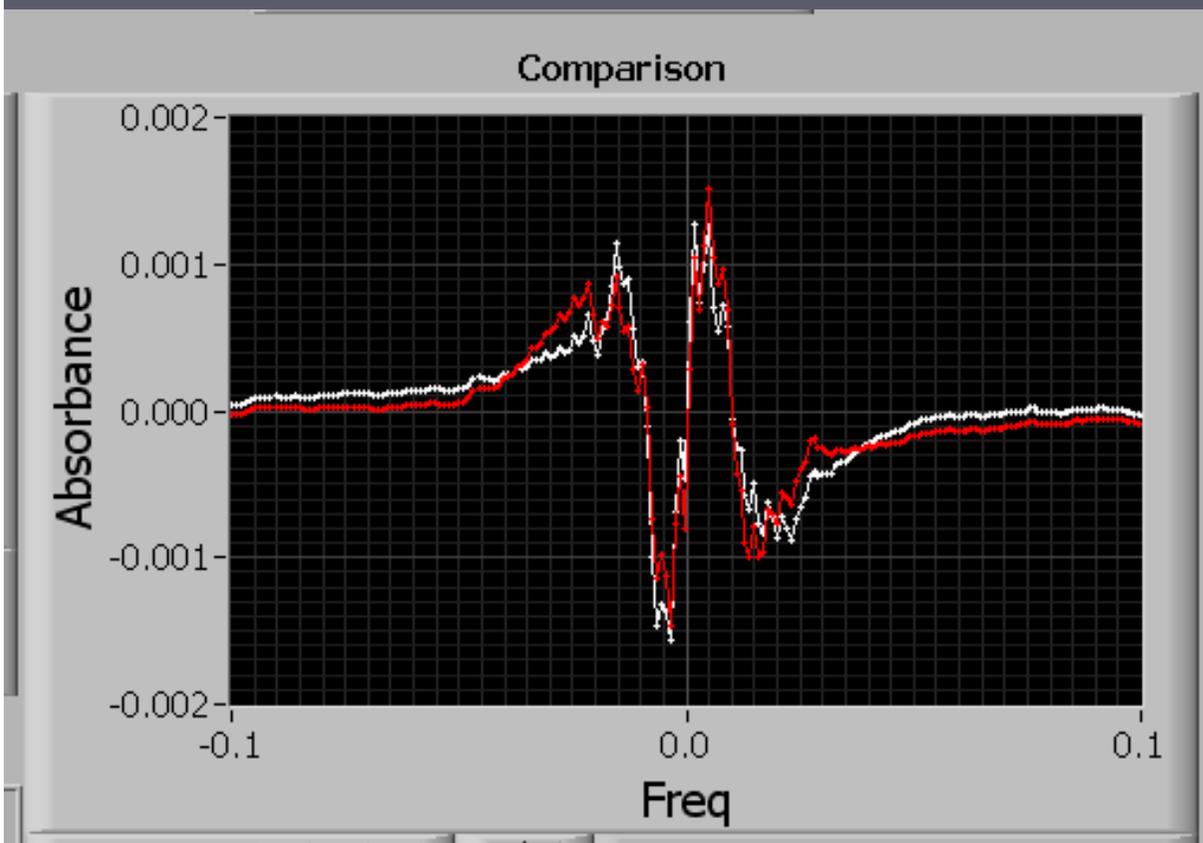
# Подгонка



Предыдущая модель не учитывает сужения Дике. В первом приближении это можно сделать, включив в подгонку ширину Доплера.

Это в 5 раз улучшило ситуацию, поскольку убрало четвертую производную контура линии. Этот контур получается для моделей soft и hard, если параметр сужения beta зафиксирован равным 0. Видно, что доминирует шестая производная (шесть корней), а также видна асимметрия, говорящая о наличие вклада нечетных производных. Рассмотренная модель соответствует контуру Фогта с варьируемой шириной Доплера.

# Подгонка

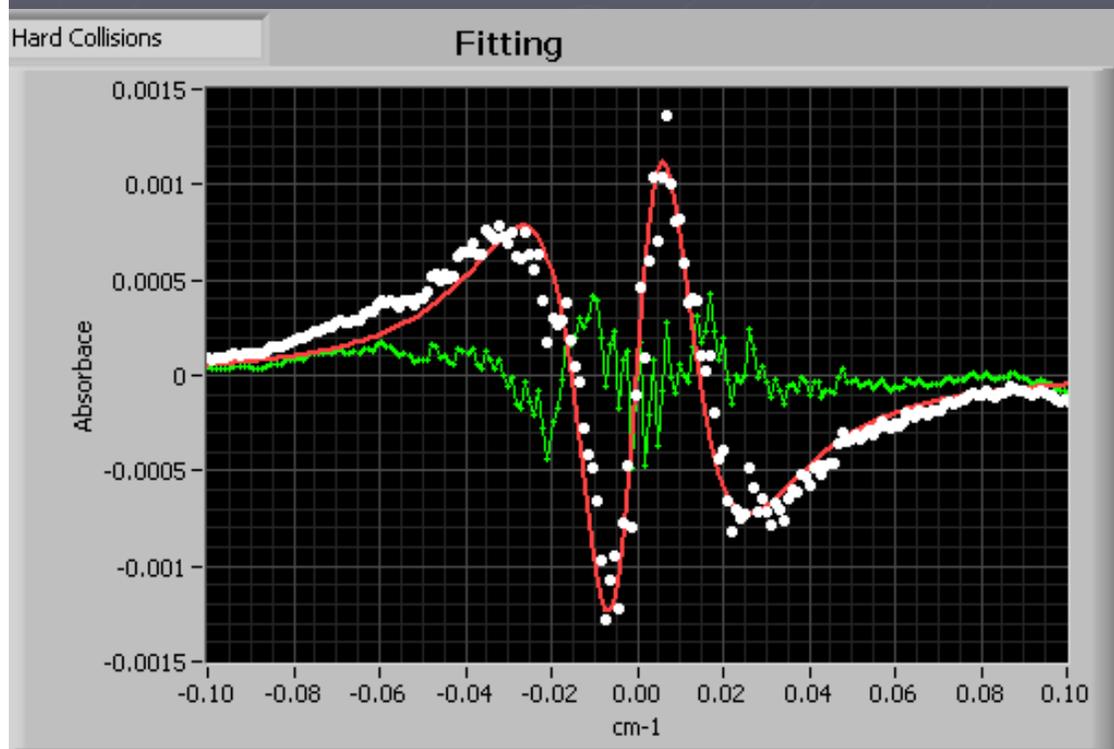


Предыдущая модель не описывает контур линии (см. лекцию #15). Для корректного учета сужения Дике включим в подгонку параметр сужения beta.

Результат подгонки с учетом сужения с помощью моделей hard (красный) и soft (белый). Видно, что невязка уменьшилась до 0.15 %. Разница между моделями hard (красный) и soft (белый) находится на уровне погрешности эксперимента  $3 \cdot 10^{-4}$ . **Вывод: по невязке невозможно определить, какая модель контура линии годится в данной конкретной ситуации.** Невязка имеет три корня - асимметрия линии.

# Учет асимметрии

Для учета асимметрии была создана модельная функция. Она состоит из второй производной контура линии, умноженной на частоту и первой производной контура, умноженной на константу (0.6), которая была определена эмпирически.



Учет асимметрии для давления 171.4 мБар.

Белые кружки - невязка, нормированная на максимум линии.

Поскольку модельная функция асимметрии также нормирована на максимум, то может быть определен параметр асимметрии  $AS$ , который при умножении на модельную функцию асимметрии дает красную кривую.

Итоговая невязка (зеленая кривая) уменьшилась до 0.04 % от амплитуды линии.

# Шумы ДЛ

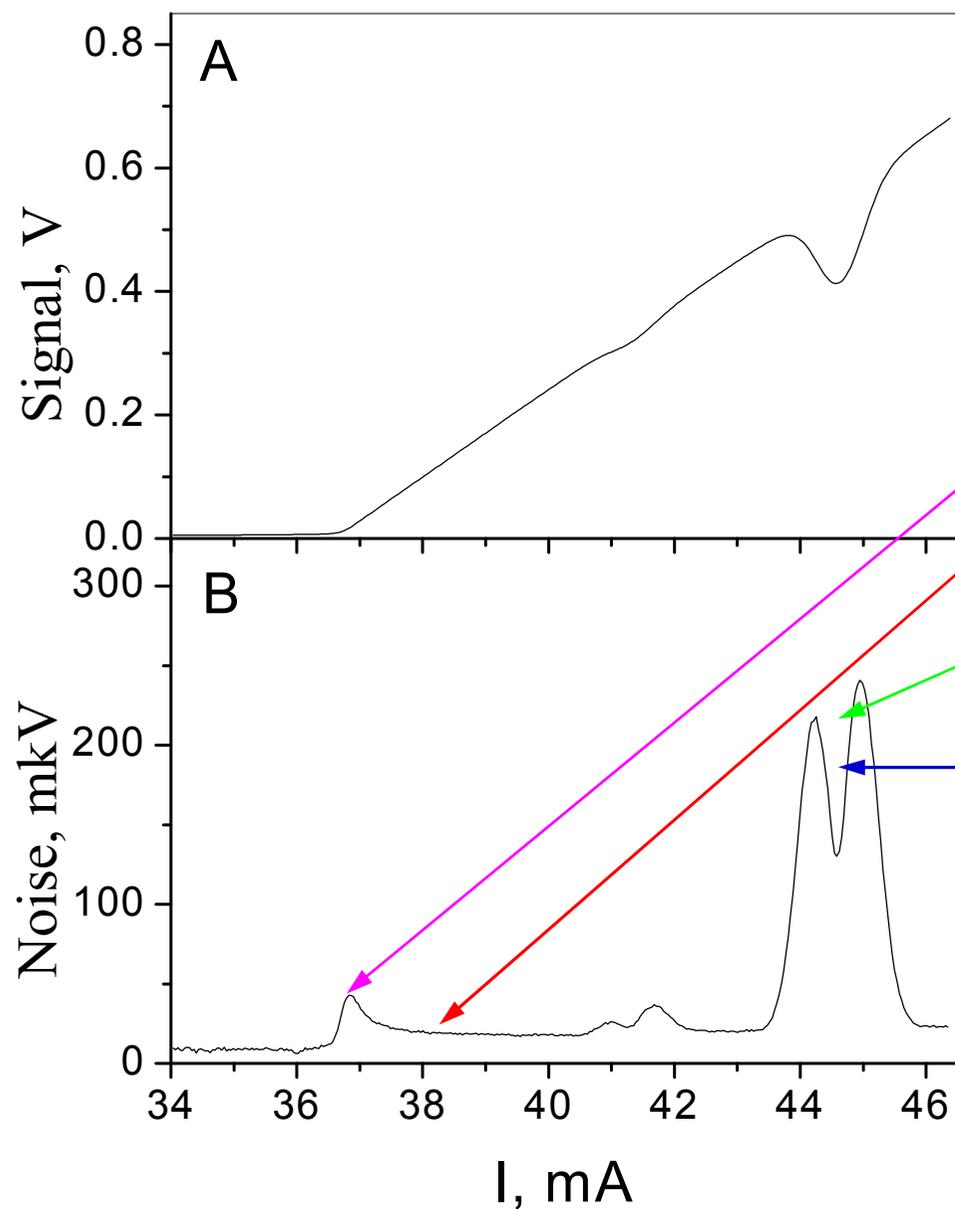
Наличие шумов интенсивности и частоты ДЛ проявятся в форме регистрируемой спектральной линии. Это будут шумы, а также искажения контура линии.

$$\langle K(\nu, t) \rangle = K(\nu) + \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{\partial K(\nu)}{\partial \nu} \right)^2 \langle \Delta \nu(t)^2 \rangle - 2 \frac{\partial K(\nu)}{S_0 \partial \nu} \langle \Delta S(t) \Delta \nu(t) \rangle \right\}$$

$$[K(\nu, t) - \langle K(\nu, t) \rangle]^2 = \frac{\langle \Delta S(t)^2 \rangle}{S_0^2} + \left\{ \left[ \frac{\partial K(\nu)}{\partial \nu} \right]^2 \langle \Delta \nu(t)^2 \rangle - 2 \frac{\partial K(\nu)}{S_0 \partial \nu} \langle \Delta S(t) \Delta \nu(t) \rangle \right\}$$

Видно, что искажения контура совпадают с дисперсией шумов.

# Шумы ДЛ



Сигнал с линиями поглощения водяного пара при низком давлении (A) и его шум (B) как функции величины тока накачки вблизи порога.

Что видно:

- Пик вблизи порога;
- Постоянная величина шума интенсивности;
- Вклад шумов частоты в окрестности линий поглощения;
- Асимметрия шума в окрестности линии поглощения.

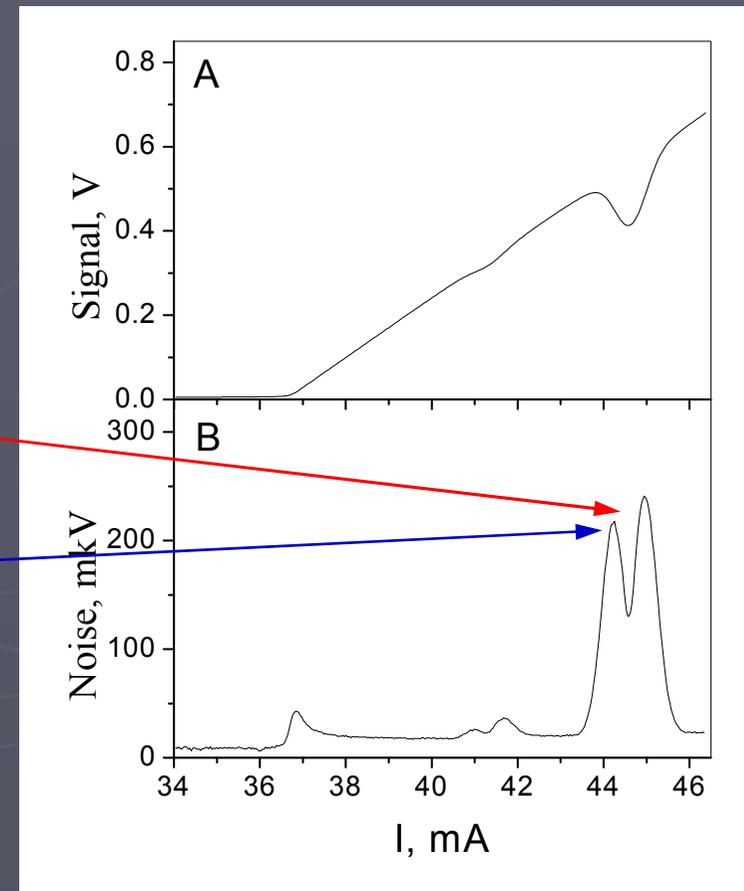
# Шумы ДЛ и искажения контура

Согласно проведенному выше рассмотрению дисперсия шума однозначно описывает искажение регистрируемого контура линии.

Сигнал с линиями поглощения водяного пара при низком давлении (А) и его шум (В) как функции величины тока накачки вблизи порога.

Шумы частоты ДЛ приводят к уширению регистрируемого контура;

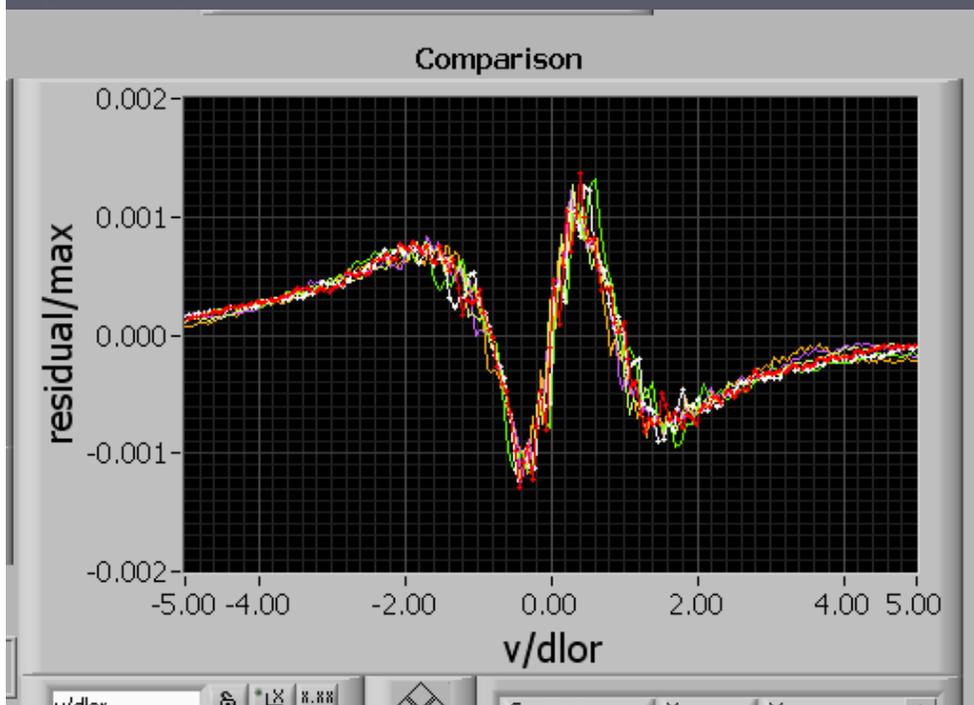
Корреляция шумов интенсивности и частоты приводит к асимметрии регистрируемого контура.



$$\langle K(v, t) \rangle = K(v) + \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial K(v)}{\partial v} \right)^2 \langle \Delta v(t)^2 \rangle - \frac{\partial K(v)}{S_0 \partial v} \langle \Delta S(t) \Delta v(t) \rangle \right\}$$

# Асимметрия линии

При низких давлениях асимметрия линии определяется шумами ДЛ. Этот вклад в асимметрию падает с ростом давления (рост ширины линии).



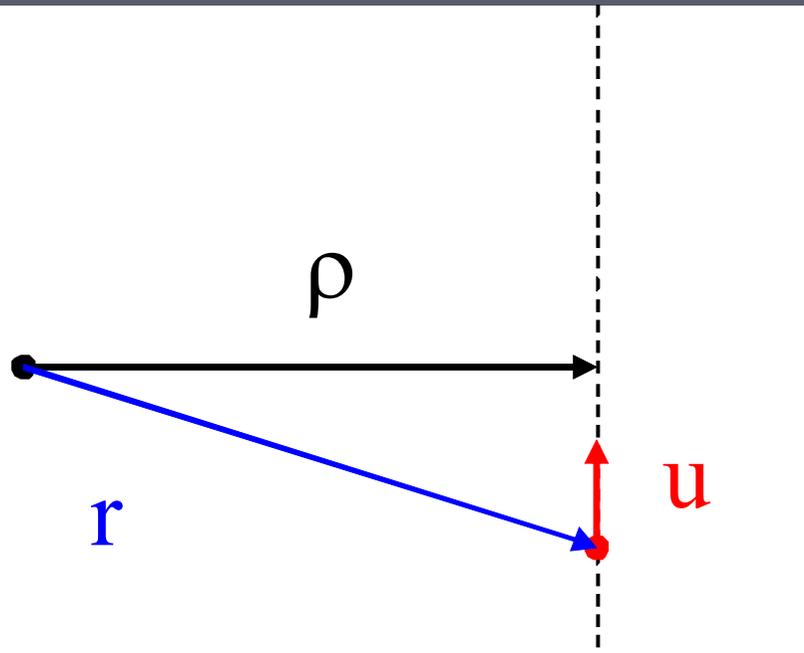
Зависимость невязки в нормированных координатах для давлений от 110 до 250 мБар, что соответствует изменению отношению уширения Лоренца к уширению Доплера 1.7 – 3.8.

Видно, что при высоких давлениях форма невязки в нормированных координатах не зависит от давления.

**Вывод: при высоких давлениях регистрируемая асимметрия обусловлена асимметрией ударного контура.**

**Разберемся в этом подробнее.**

# Столкновение молекул



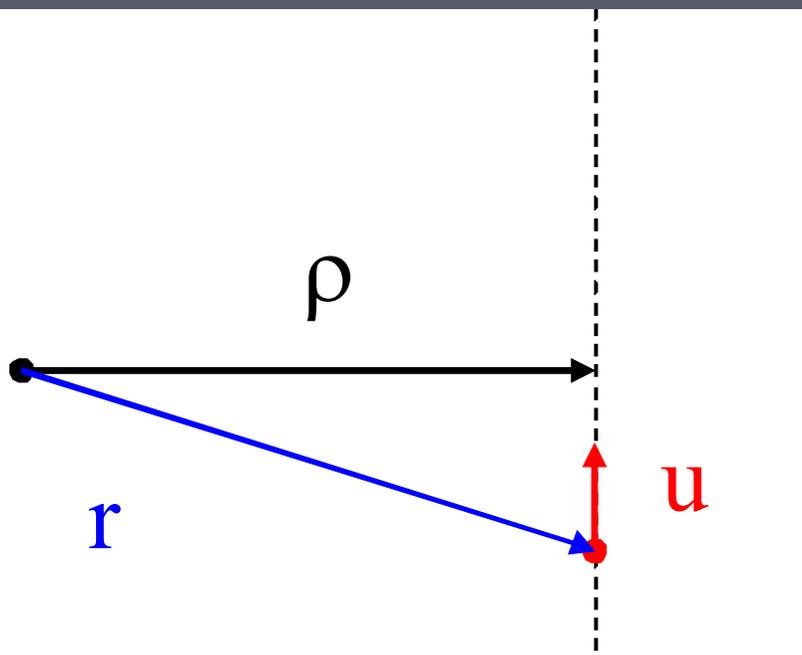
Рассмотрим столкновение двух молекул. В системе центра масс сталкивающихся молекул, столкновение описывается прицельным расстоянием -  $\rho$  и скоростью относительного движения -  $u$ .

Пусть сталкивающиеся молекулы пролетают по прямолинейной траектории на прицельном расстоянии  $\rho$  друг от друга с относительной скоростью  $u$ .

$$u_0 = \sqrt{\langle u^2 \rangle} = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2kT(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}}$$

T, K	296
M1	44
M2	44
$u_0$ , m/sec	472

# Потенциал взаимодействия



Пусть потенциал взаимодействия есть  $V_k r^{-k}$ , где  $r$  есть расстояние между молекулами, а  $k$  определяет потенциал взаимодействия.  $k = 3, 4, 5, 6$  соответствует диполь - дипольному, диполь - квадрупольному, квадруполь - квадрупольному и дисперсионно-индукционному (Ван-дер-Ваальс) взаимодействиям, соответственно.

Тогда временную зависимость потенциала взаимодействия можно представить в виде:

$$V(t) = \frac{V_k}{[\rho^2 + (ut)^2]^{\frac{k}{2}}}$$

# Матричный элемент

Ударный контур определяется изменением волновой функции молекулы в результате столкновения. В квазиклассическом приближении (энергия взаимодействия много меньше кинетической энергии) это изменение имеет вид:

$$\Delta\Psi = \Psi_0 \{1 - \exp[iM(\rho, u)]\} = \Psi_0 \{1 - \cos[M(\rho, u)] + i \sin[M(\rho, u)]\}$$

Здесь действительная часть описывает уширение, а мнимая – сдвиг.

$$\begin{aligned} \text{Re} &= 1 - \cos[M(\rho, u)] \\ \text{Im} &= \sin[M(\rho, u)] \end{aligned}$$

Матричный элемент взаимодействия сталкивающихся молекул.

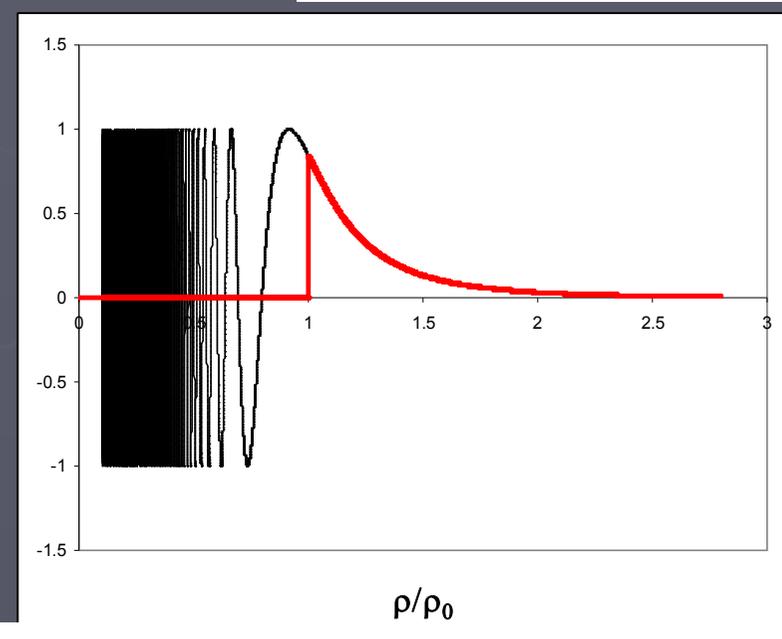
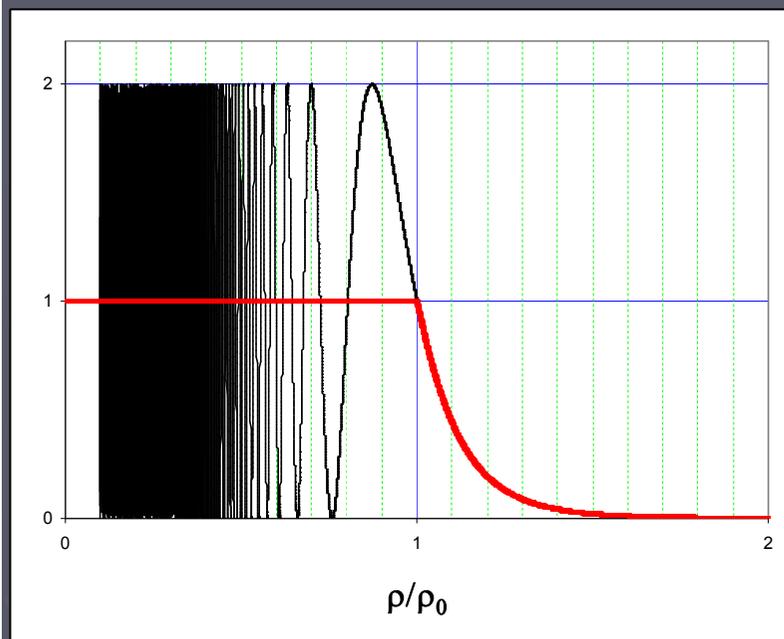
$$M(\rho, u) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{V_k}{[\rho^2 + (ut)^2]^{\frac{k}{2}}} dt = \frac{\text{const}}{\rho^{k-1} u} = \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{k-1} ; \quad \rho_0 = \frac{\text{const}}{u^{\frac{1}{k-1}}}$$

$\rho_0$  - радиус Вейскопфа, при котором матричный элемент равен 1.

# Модель Андерсона

$$\text{Re} = 1 - \cos[M(\rho, u)]$$

$$\text{Im} = \sin[M(\rho, u)]$$



Уширение

$$\sigma'(u) = 2\pi \int_0^{\infty} \{1 - \cos[M(\rho, u)]\} \rho d\rho$$

$$\sigma''(u) = 2\pi \int_0^{\infty} \sin[M(\rho, u)] \rho d\rho$$

Сдвиг

Re и Im сильно осциллируют для значений  $\rho$  меньших  $\rho_0$ , что объясняет модель Андерсона (красные кривые). Уширения и сдвиг определяются столкновениями с  $\rho$  меньшими и большими  $\rho_0$ , соответственно.

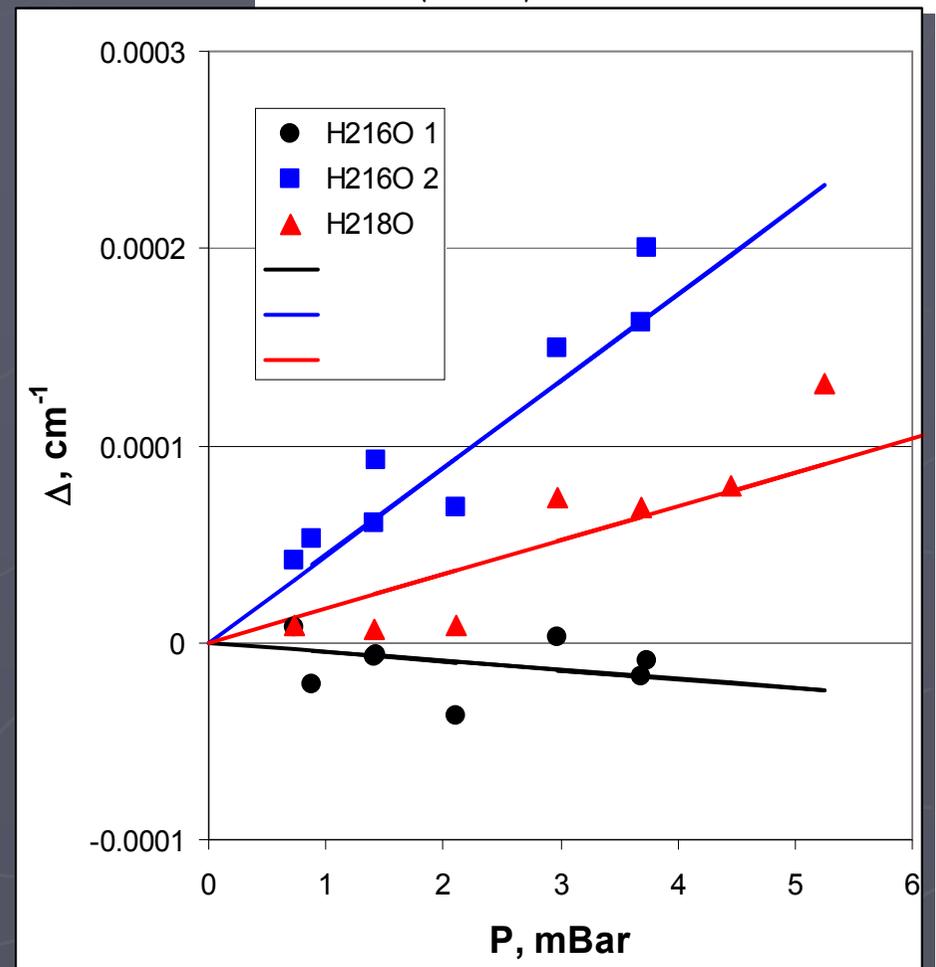
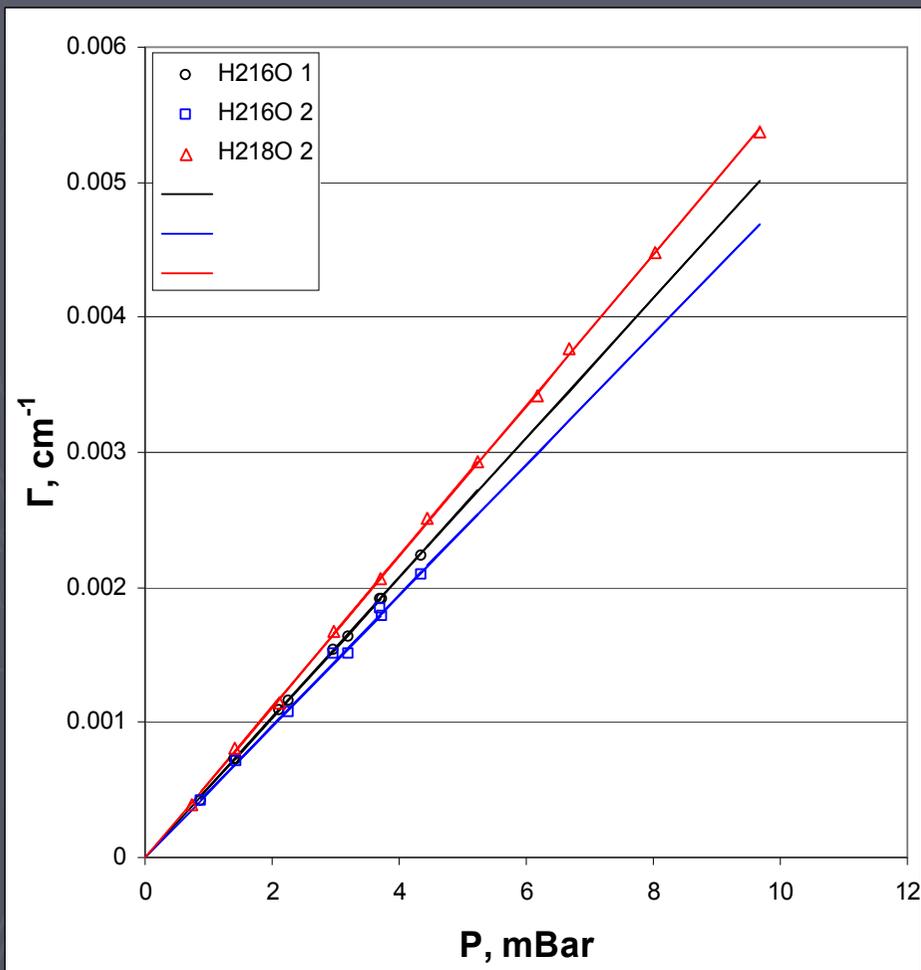
# Контур Лоренца

В ударном приближении имеем контур Лоренца с параметрами уширения и сдвига  $\Gamma$  и  $\Delta$ .

$$K(\nu) = \frac{S\Gamma}{\pi[(\nu - \nu_0 + \Delta)^2 + \Gamma^2]}$$

$$\Gamma = N\langle u\sigma' \rangle$$

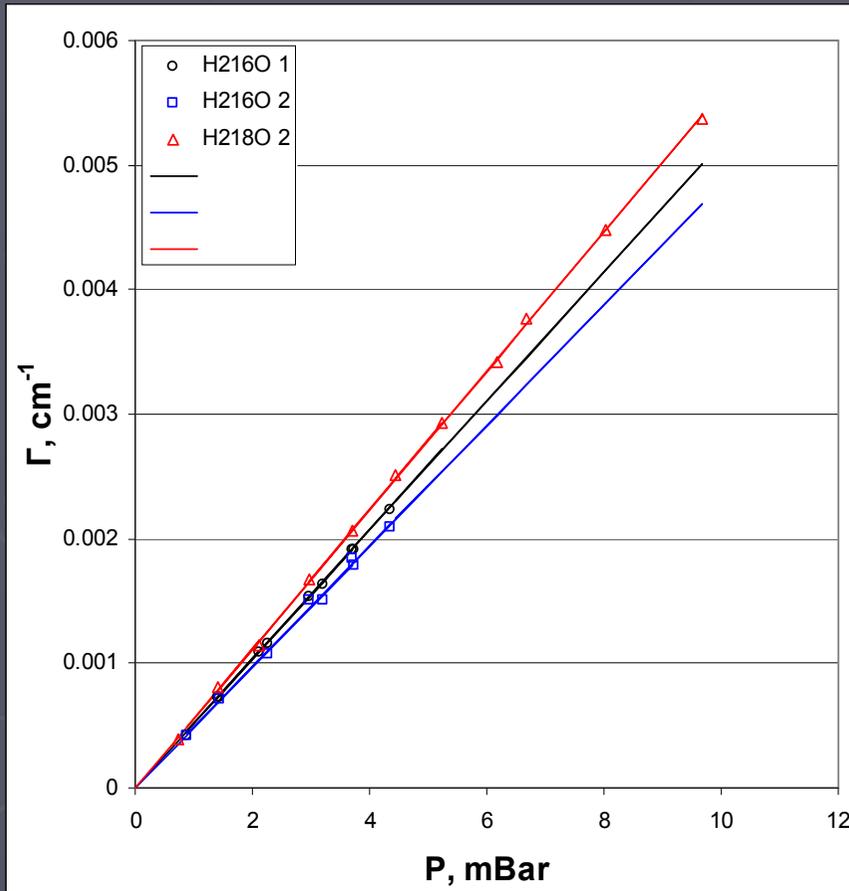
$$\Delta = N\langle u\sigma'' \rangle$$



Уширение и сдвиг как функции давления чистого водяного пара для трех линий.

# Уширение

Уширение определяется пролетами на расстояниях меньших  $\rho_0$ . Поэтому оно не очень чувствительно к выбранной линии.



$\gamma_{\text{self}}$ , cm <sup>-1</sup> /Bar	0.51722
T, K	296
M1	18
M2	18
u0, m/sec	737
N, mol/cm <sup>3</sup>	2.47E+19
$\rho_0$ , A	13
t, psec	1.77

Отсюда можно определить  $\rho_0$  - радиус Вейскопфа, а также время столкновения. Радиус Вейскопфа -  $\rho_0$  значительно превосходит газокINETический радиус (~ 1A).

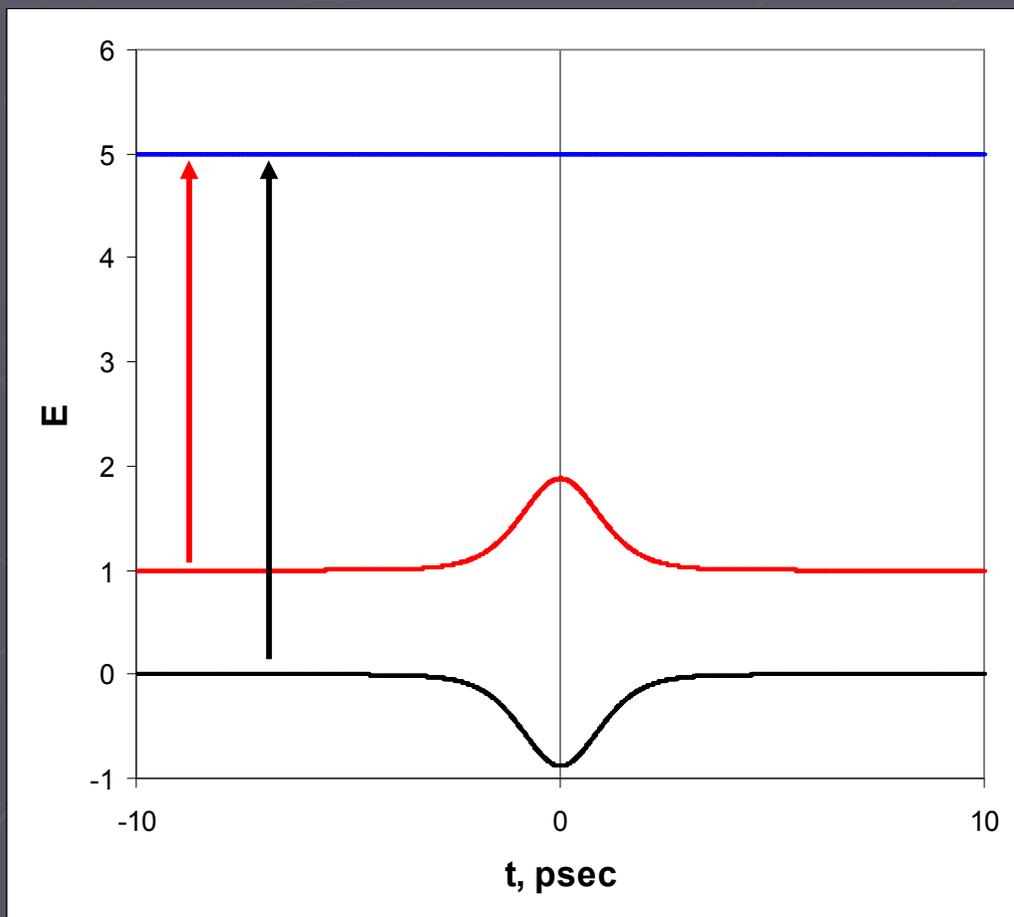
# СДВИГ

Со сдвигом все значительно сложнее. Он определяется дальними пролетами и появляется в первом порядке теории возмущений. Рассмотрим следующую модельную ситуацию: исследуются переходы на синий уровень с близко расположенных возмущаемых столкновениями уровней (красный и черный).

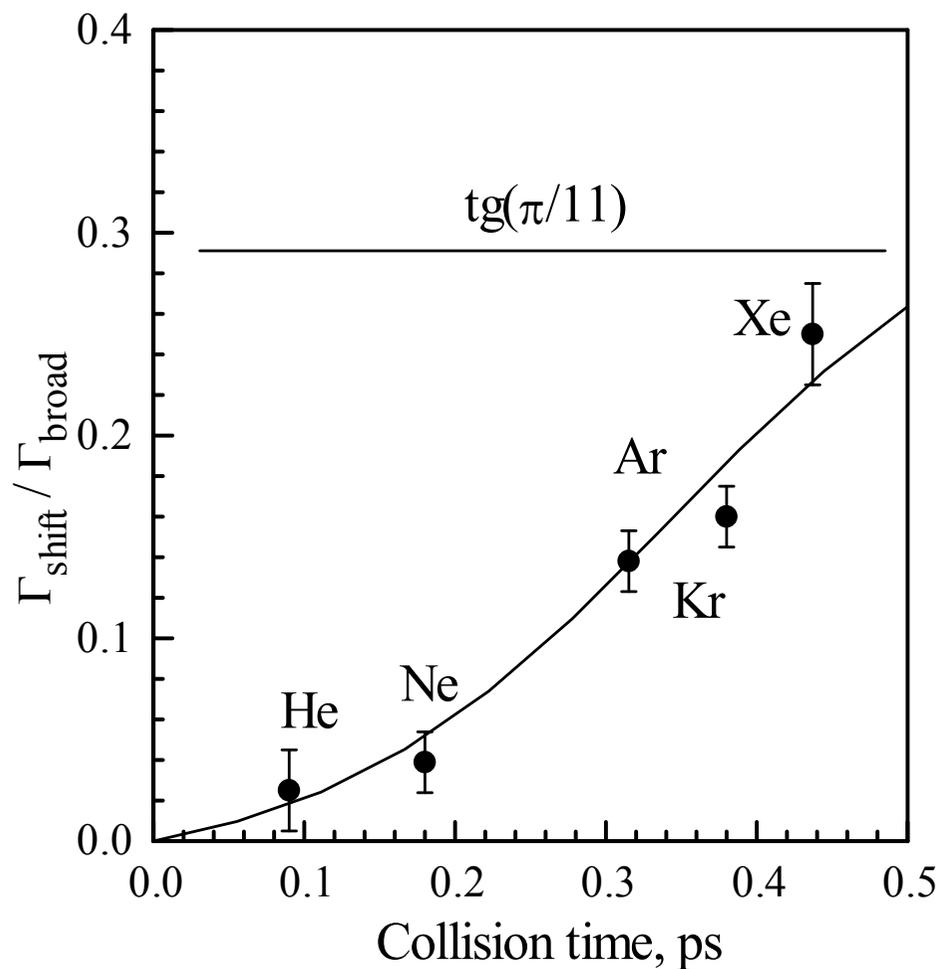
Это - двухуровневое приближение, для которого Гамильтониан и уровни энергии есть:

$$H = \begin{vmatrix} E & V(t) \\ V(t) & E - 1 \end{vmatrix}$$
$$E_{1,2} = 0.5 \pm \sqrt{0.25 + V(t)^2}$$

Видно, что уровни расталкиваются. Поэтому для красного перехода будет наблюдаться отрицательный сдвиг, а для черного – положительный. В реальности нужно просуммировать все взаимодействия и вверху и внизу.



# Двухуровневое приближение



Для  $\text{H}_2\text{O}$  была выбрана линия для которой справедливо приближение двух уровней.

Исследовалось уширение и сдвиг этой линии благородными газами (Ван-дер-Ваальс).

Видно, что при больших временах столкновения отношение сдвиг/уширение приближается к теоретическому значению для Ван-дер-Ваальса. С уменьшением времени это отношение стремится к нулю.

Причина: мы рассматривали только набег фазы.

С уменьшением времени столкновения происходит перекрытие уровней, что приводит к переходу молекулы с одного уровня на другой и исчезновению сдвига.

**Вывод: смотри и анализируй.**

# Температурные экспоненты

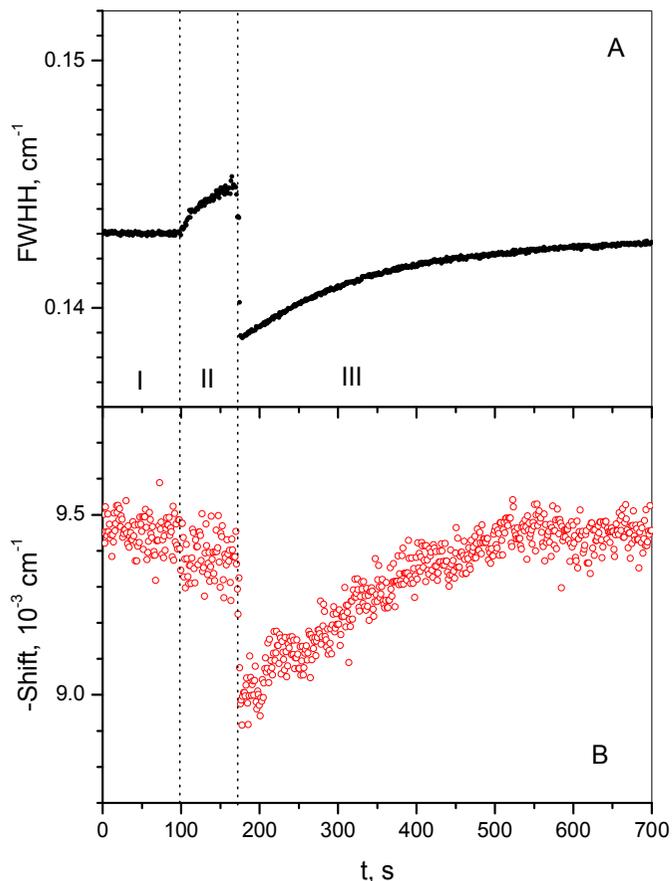
Следующий этап: рассмотрим зависимость параметров контура от температуры (температурные экспоненты).

$$\frac{\Gamma(T)}{\Gamma(T_0)} = \frac{\Delta(T)}{\Delta(T_0)} = \left[ \frac{T}{T_0} \right]^{\frac{k-3}{2(k-1)}} = \left[ \frac{T_0}{T} \right]^{n_{HIRAN}}$$

Температурная экспонента зависит от мультипольности взаимодействия, а также от типа исследуемого процесса (при постоянной плотности частиц или при постоянном давлении). В HITRAN используется  $n$  - отрицательная величина температурной экспоненты при постоянном давлении.

	$k$	$N=\text{const}$	$P=\text{const}$	HITRAN
Диполь-диполь	3	0	-1	1
Диполь-квадруполь	4	0.17	-0.83	0.83
Квадруполь-квадруполь	5	0.25	-0.75	0.75
Ван-дер-Ваальс	6	0.3	-0.7	0.7

# Измерение температурных экспонент



Традиционно используется сложная экспериментальная техника для проведения таких измерений в широком диапазоне температур. При измерении температурных экспонент мы используем иной подход: I – постоянная температура; II – нагрев закрытой кюветы (постоянная плотность -  $N$ ); затем кювета подсоединяется к большому объему, заполненному на этапе I (постоянная температура  $T$ , скачок соответствует температурной экспоненте  $n = 1$ ); III – охлаждение кюветы при постоянном давлении  $P$ . Измерение ширины (A) и сдвига (B) R(11) линии ацетилена для  $P = 948$  mBar,  $L = 4$  cm.

## Выводы:

1. Полученная температурная экспонента уширения  $0.297(7)$  близка  $0.3$  – взаимодействие Ван-дер-Ваальса.
2. Температурные экспоненты уширения и сдвига значительно отличаются.
3. Температурная экспонента сдвига близка к  $0$ .

# Контур Лоренца

Посмотрим на задачу более подробно.  
Рассмотрим ансамбль молекул двигающийся со скоростью  $u$ . В ударном приближении это будет контур Лоренца, у которого сечения  $\sigma$  зависят от скорости.

$$\sigma' \sim \sigma'' \sim \rho_0^2 \sim u^{-\frac{2}{k-1}}$$

По этой причине параметры контура также зависят от скорости и температуры.  
Температурные экспоненты мы рассмотрели выше. Их знание позволяет определить зависимость сечений от скорости.

$$K(v) = \frac{S\Gamma}{\pi \left[ (v - v_0 + \Delta)^2 + \Gamma^2 \right]}$$

$$\Gamma(u) = Nu\sigma'(u)$$

$$\Delta(u) = Nu\sigma''(u)$$

$$\Gamma(u) = \gamma_0 P_0 \left( \sqrt{\frac{T}{T_0}} \frac{u}{\langle u \rangle} \right)^{\frac{k-3}{k-1}}$$

$$\Delta(u) = \delta_0 P_0 \left( \sqrt{\frac{T}{T_0}} \frac{u}{\langle u \rangle} \right)^{\frac{k-3}{k-1}}$$

# Зависимость от скорости

Рассмотрим ансамбль молекул движущийся со скоростью  $u$ . В ударном приближении это будет контур Лоренца с параметрами, зависящими от скорости.

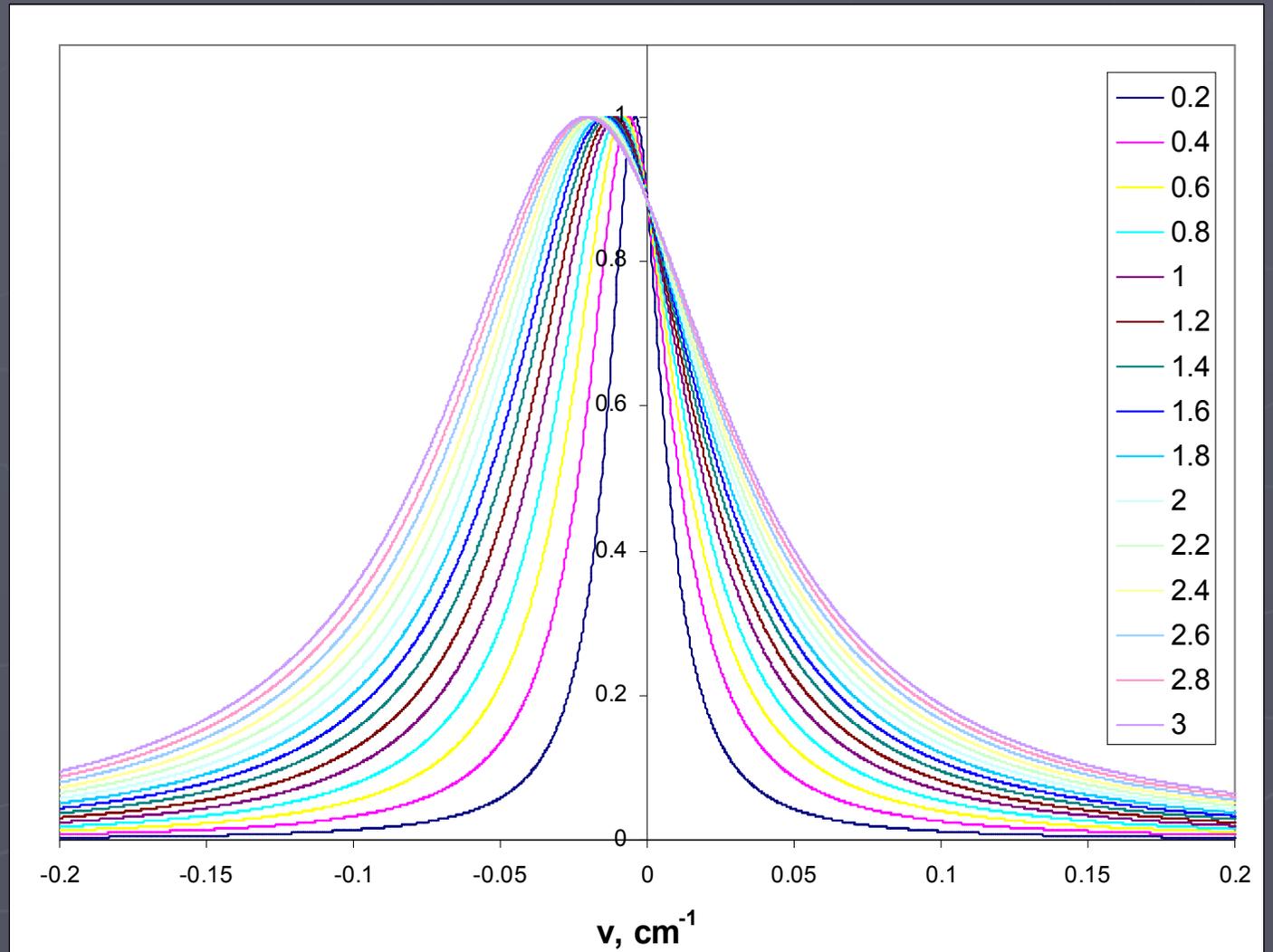
Зависимость контуров Лоренца от скорости –  $u$ .

Моделирование проведено для потенциала Ван-дер-Ваальса:

$k = 6$ ,  $\Delta/\Gamma = 0.36$   
(Собельман).

С ростом скорости молекул контур смещается и уширяется.

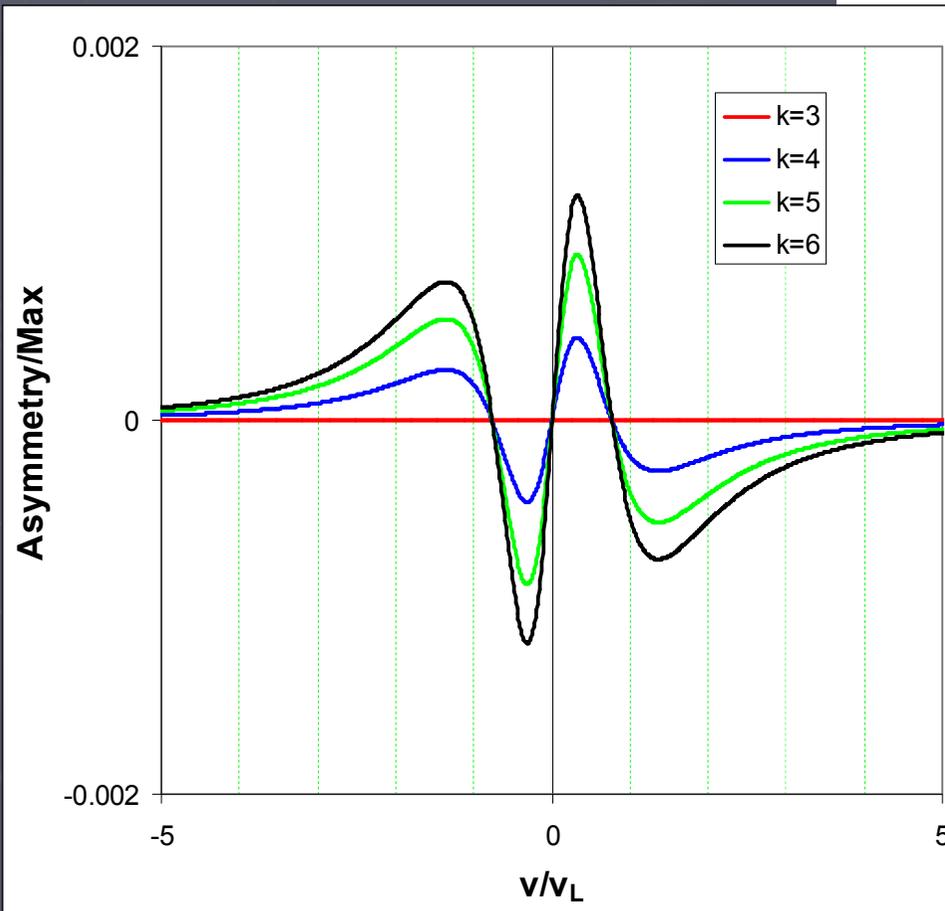
Теперь надо усреднить по распределению молекул по скоростям.



# Тип взаимодействия

Теперь надо усреднить по распределению молекул по скоростям. Возьмем распределение Максвелла.

$$K(\nu) = \int_0^{\infty} \frac{S\gamma P x^{\frac{k-3}{k-1}} \exp[-x^2]}{\pi \left[ \left( \nu - \nu_0 + \delta P x^{\frac{k-3}{k-1}} \right)^2 + \left[ \gamma P x^{\frac{k-3}{k-1}} \right]^2 \right]} dx$$

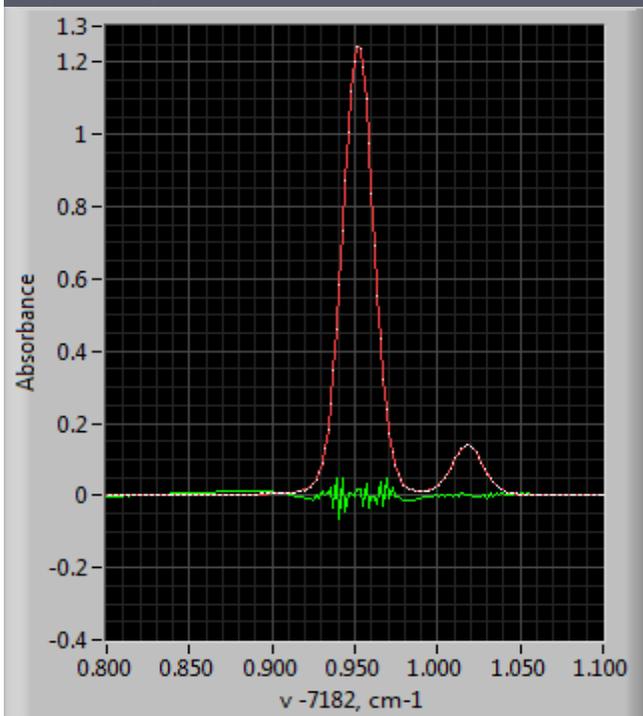


Здесь  $\gamma$  и  $\delta$  определяются измеренными коэффициентами уширения и сдвига, соответственно. Свободным остается только  $k$  - мультипольность взаимодействия.

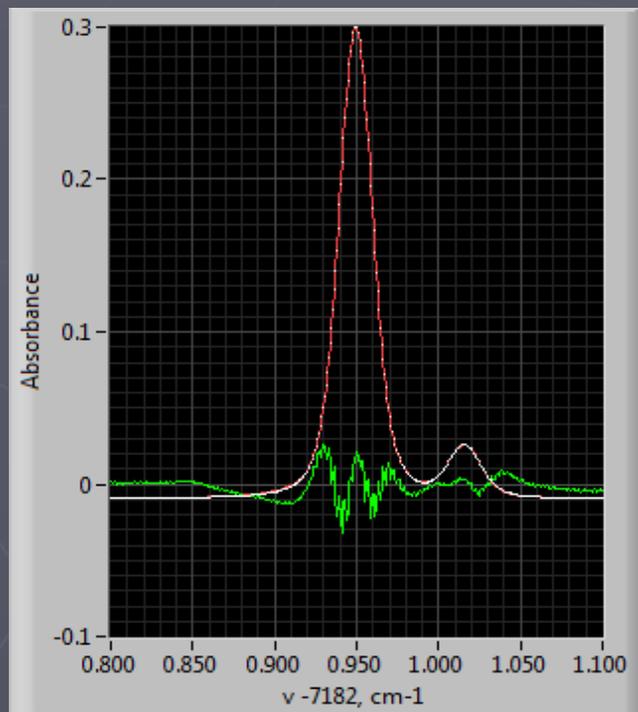
Результаты моделирования. Асимметрия отсутствует для диполь - дипольного взаимодействия и последовательно возрастает с ростом мультипольности взаимодействия.

# Тип взаимодействия

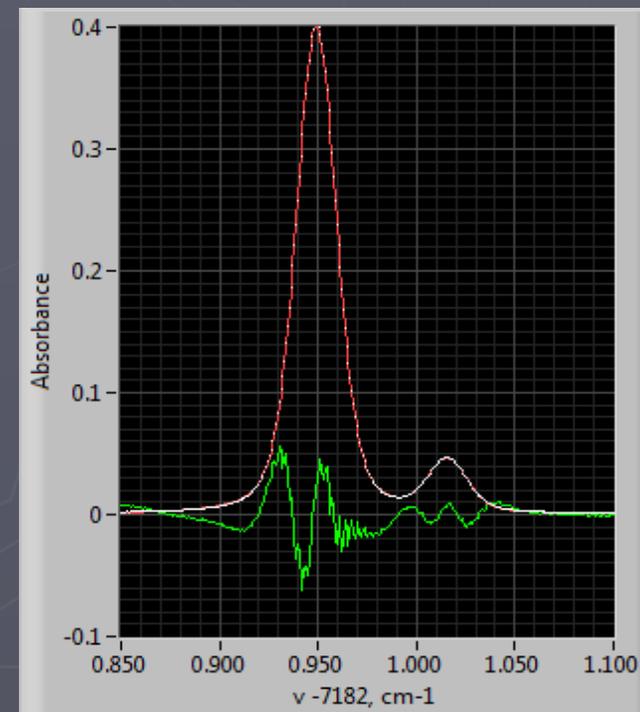
Результаты подгонки линий воды моделью hard: белый – эксперимент, красный подгонка, зеленый – невязка \* 20. Для представленных давлений уширения примерно одинаковы.



Диполь – дипольное взаимодействие  $k = 3$ , асимметрия отсутствует.

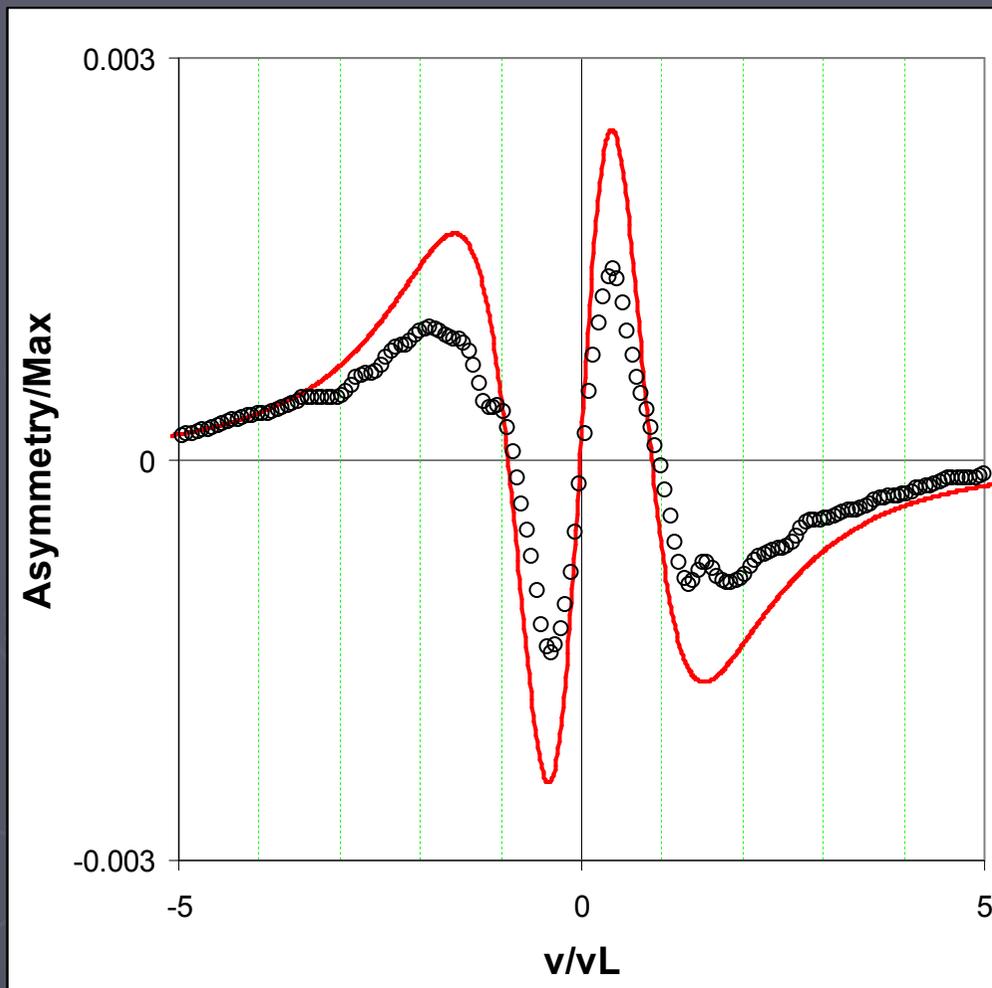


Диполь – квадрупольное взаимодействие  $k = 4$ , асимметрия видна.



Взаимодействие Ван-дер-Ваальса  $k = 6$ , очень большая асимметрия.

# Сопоставление с экспериментом



Черные кружки – экспериментально измеренная асимметрия линия  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2:\text{CO}_2$ ).

Красная кривая – моделирование для квадруполь – квадрупольного взаимодействия ( $k = 5$ ) с параметрами уширения и сдвига, полученными для данной линии в эксперименте.

Видно качественное согласие. О количественном согласии говорить не приходится, принимая во внимание приближенность использованных моделей: Андерсон, Максвелл по скоростям (не учитывается сужение Дике), нужно измерить температурные экспоненты и т.д. Это будущее.

# Что дальше

## Best fit parameters

$\frac{A}{T}$	0	
	4.3772E-2	s
	-4.0341E-1	v0
	5.8159E-3	ddop
	1.7170E-2	dlor
	6.1668E-3	beta
	4.8059E-4	Offset

В результате подгонки мы получаем следующий набор параметров.

Разберемся, что они означают.

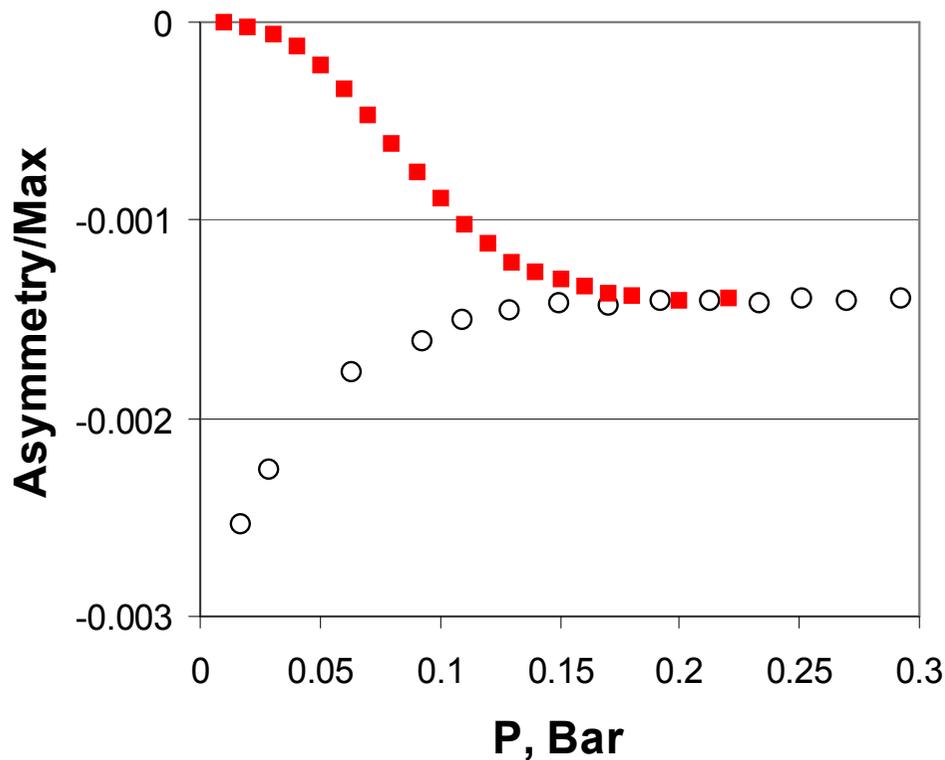
Итоговый контур молекулы есть свертка контура Доплера с ударным контуром. Контур Доплера не есть контур Максвелла (сужение Дике). Для его описания используются модели *hard* и *soft*. Рассмотренные модели описывают предельные ситуации: релаксацию скорости молекулы за одно (*hard*) или очень много столкновений (*soft*). В реальной жизни имеет место промежуточное состояние (нужен еще один параметр подгонки).

Ударный контур определяется зависимостью параметров сдвига и уширения от скорости молекул. Первое приводит к асимметрии контура (нужен еще один параметр подгонки). Второе приводит к тому, что этот контур не есть контур Лоренца (нужен еще один параметр подгонки).

# Асимметрия

Начнем с асимметрии.

Черные кружки - экспериментально измеренная асимметрия линии  $\text{CO}_2$ . При высоких давлениях асимметрия постоянна и определяется асимметрией ударного контура. С уменьшением давления, когда ширина Лоренца становится меньше ширины Доплера, эта компонента асимметрии быстро приближается к 0 (красные квадраты). При низких давлениях доминирует асимметрия, обусловленная ДЛ. Ее вклад уменьшается с увеличением ширины линии (с ростом давления).

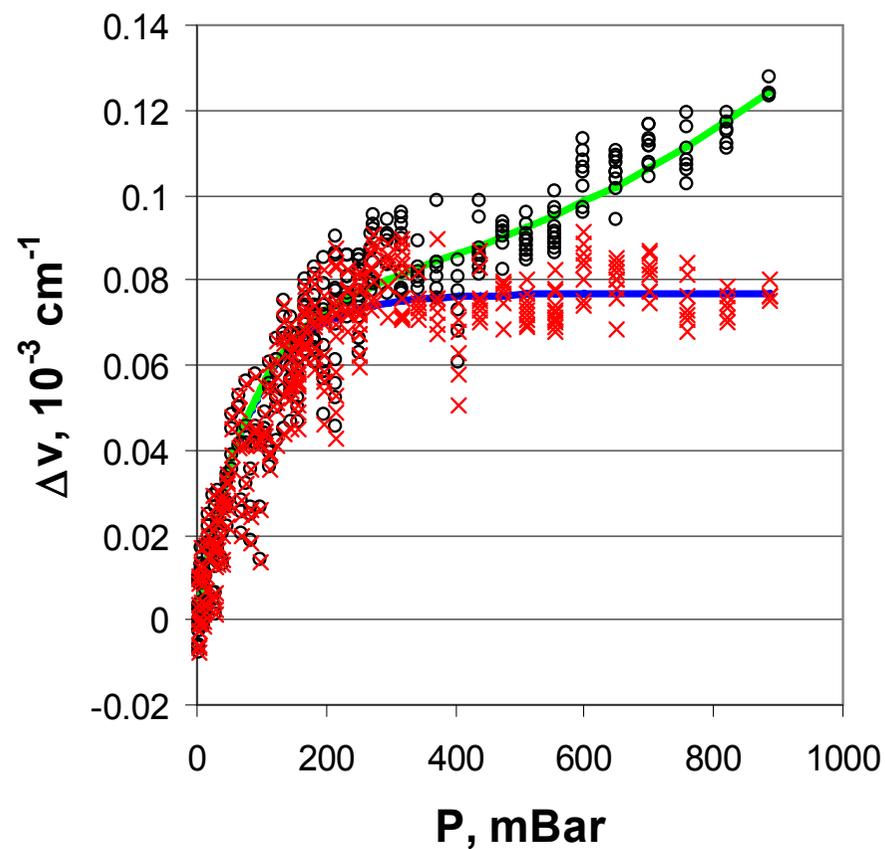
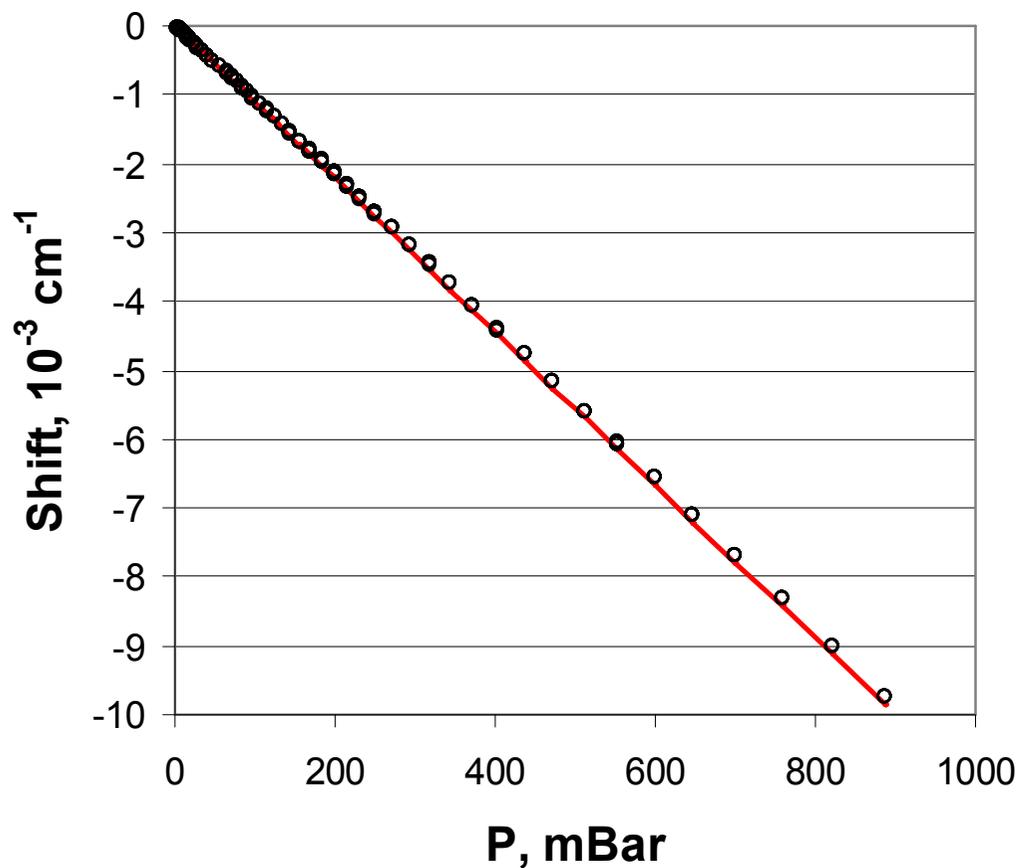


**Вывод: Вклад в асимметрию дают два разных механизма (ДЛ и молекула), имеющие разную зависимость от давления.**

**Поэтому имеет место зависимость асимметрии от давления.**

# СДВИГ

Слева - ударный сдвиг линии  $\text{CO}_2$ .  
Внизу ее ударный сдвиг за вычетом  
линейной зависимости от давления  
 $\delta = -0.01100 \text{ cm}^{-1}/\text{Bar}$ .



Видна нелинейная зависимость сдвига.

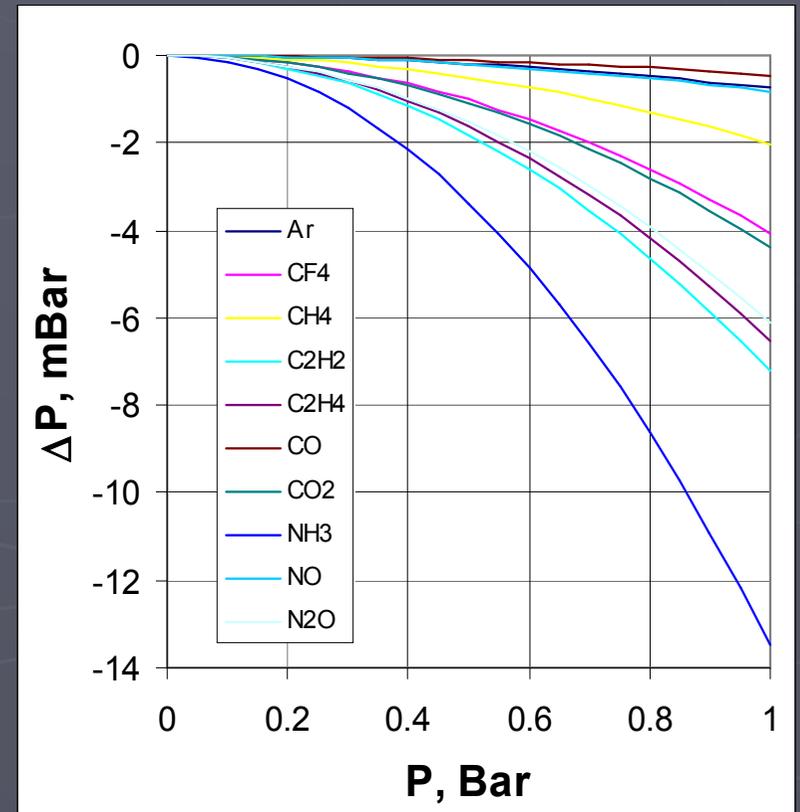
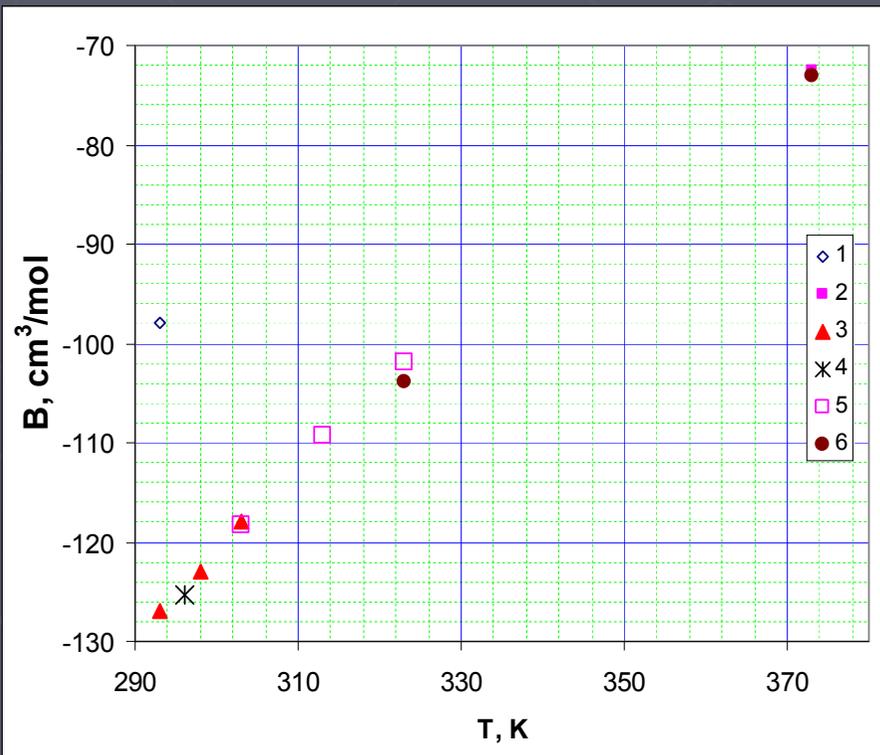
Вопрос: что мы измеряем?

# Неидеальность молекулы

Уравнение состояния неидеального газа,  $V$  – объем одного моля газа,  $B$  – второй вириальный коэффициент

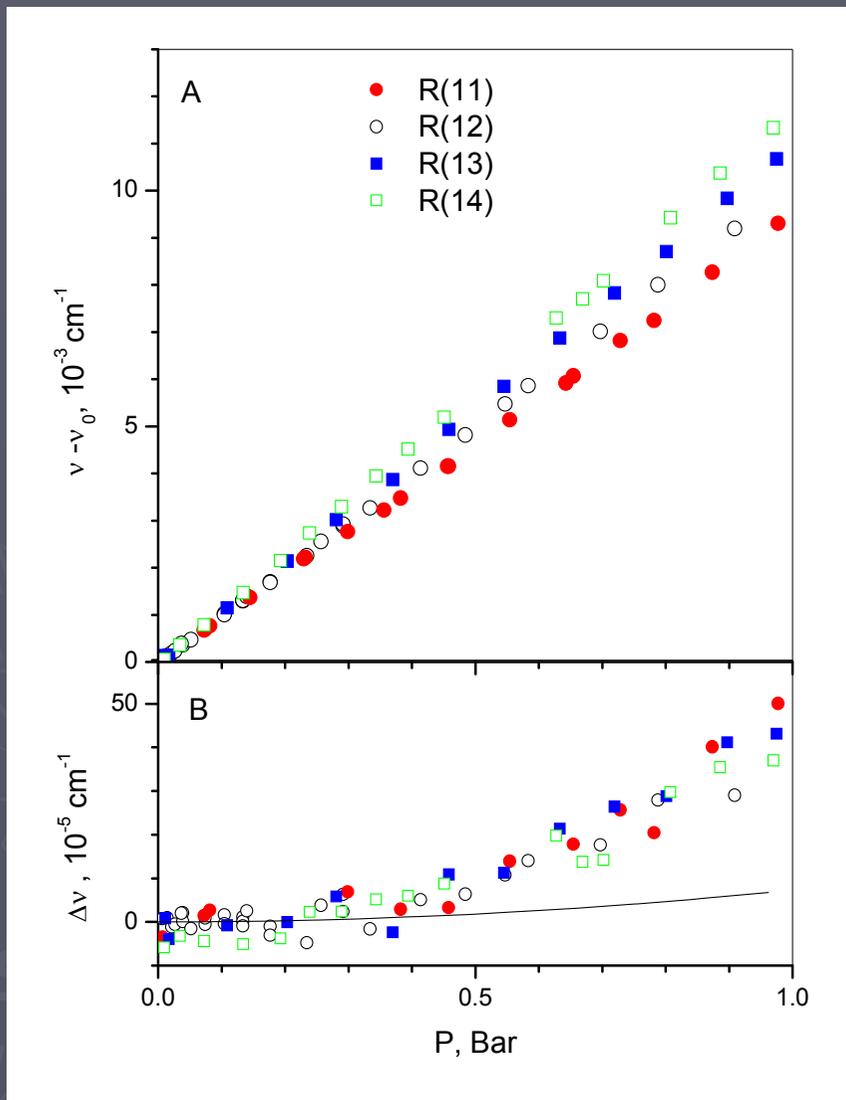
$$P = \frac{RT}{V} \left[ 1 + \frac{B}{V} + \dots \right]$$

Неидеальность молекулы приводит к нелинейной зависимости давления от плотности. Поправка для разных молекул находится на уровне 0.1 – 1 % при 1 атм.



Зависимость второго вириального коэффициента  $B$  от температуры для  $\text{CO}_2$ .

# Тройные столкновения



Зависимость от давления сдвига линий  $C_2H_2$  (A) и его нелинейное поведение (B).

Интенсивность линии определяется вторым вириальным коэффициентом (столкновение двух молекул) – черная линия.

Уширение и сдвиг уже определяются двойными столкновениями молекул.

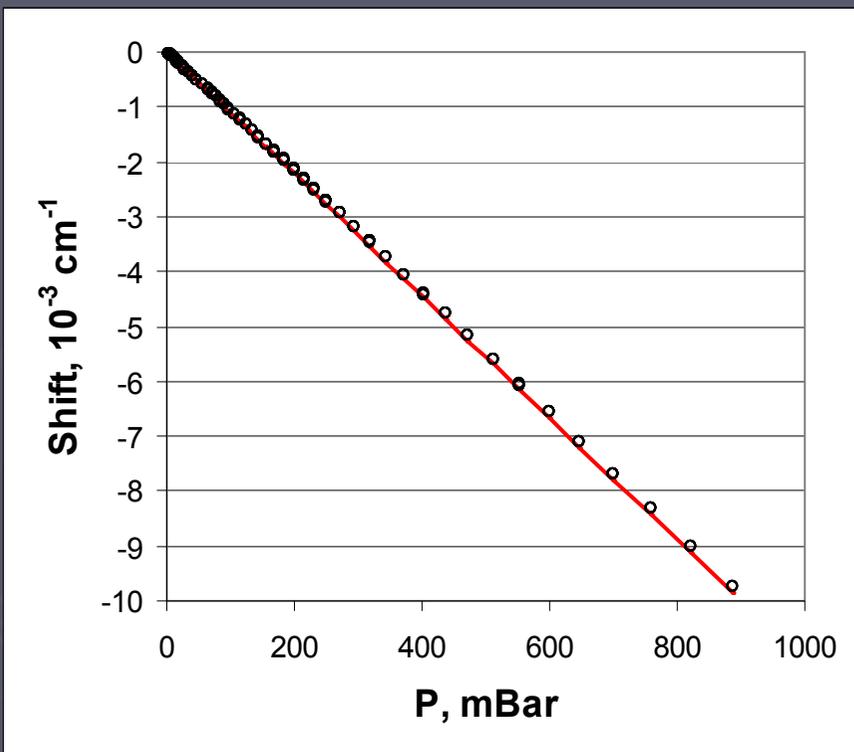
**Их нелинейная зависимость определяется тройными столкновениями. Это совершенно новая область (не локальность взаимодействия).**

$$\Delta v_{shift} = N u \sigma [1 + CN]$$

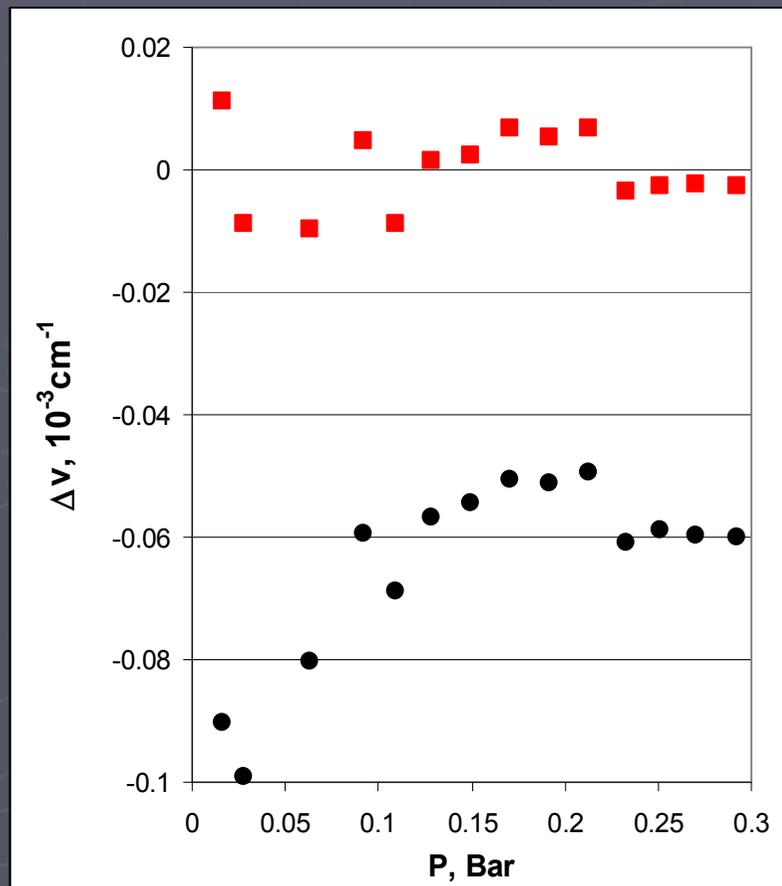
# Асимметрия

Слева - ударный сдвиг линии  $\text{CO}_2$ .  
Внизу ударный сдвиг за вычетом линейной зависимости с  $\delta = -0.01100 \text{ cm}^{-1}/\text{Bar}$ .  
Наличие асимметрии линии приводит к сдвигу ее положения от истинного значения (черные кружки).

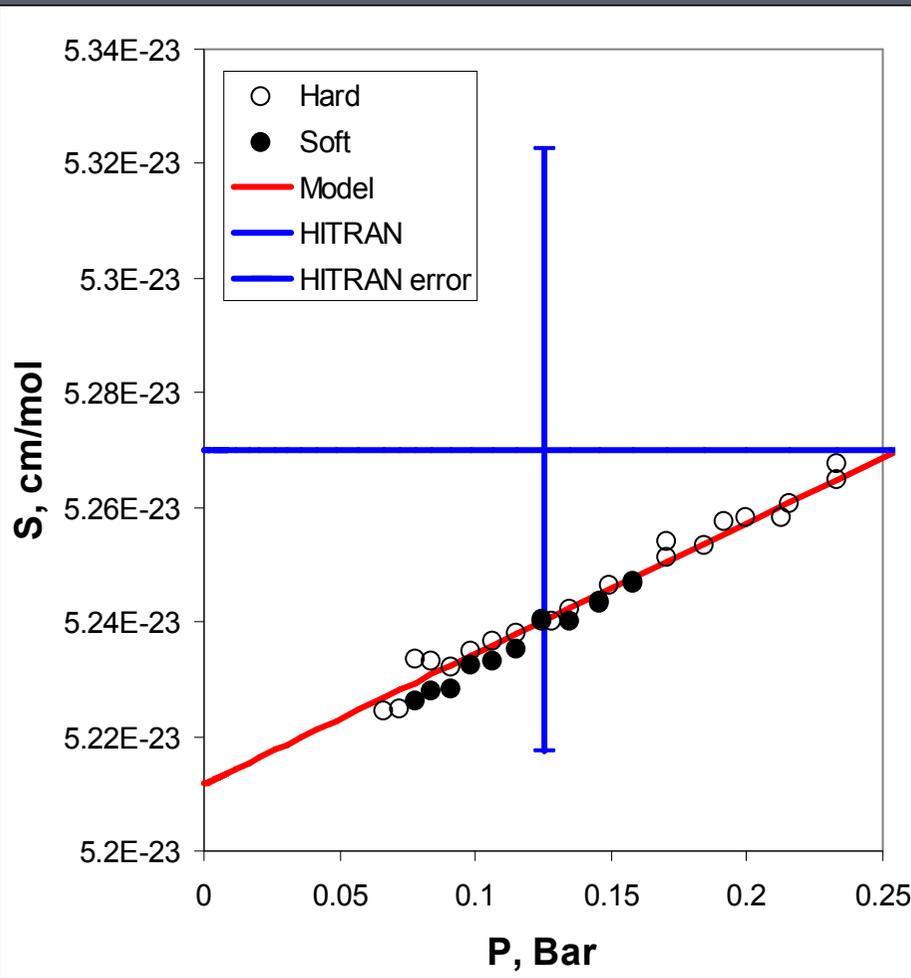
Учет асимметрии представлен красными квадратами.



Точность определения частоты перехода составляет  $10^{-5}$  и  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , а коэффициента сдвига  $3 \cdot 10^{-5}$  (0.3 %) и  $3 \cdot 10^{-4}$  (3 %)  $\text{cm}^{-1}/\text{Bar}$  при учете и без учета асимметрии, соответственно.



# Интегральная интенсивность



Soft и Hard дают близкие значения интегральной интенсивности –  $S$ . В настоящее время точность определения  $S$  находится на уровне 0.05 %.

Наблюдается зависимость интегральной интенсивности от давления, которая может быть обусловлена интерференцией спектральных линий – линию нельзя рассматривать как изолированную.

Полученные значения интегральной интенсивности находятся в согласии с HITRAN в его пределах точности.

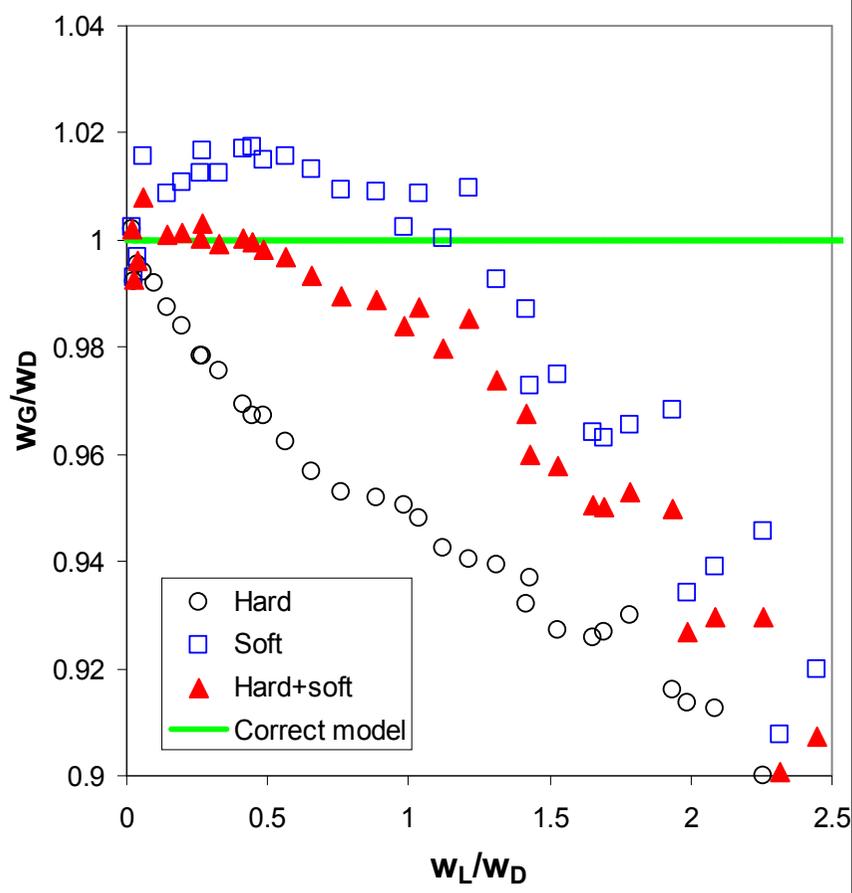
**Вывод: Если речь идет о точности лучше 1 % необходимо проводить измерения при низких давлениях и измерять зависимость интегральной интенсивности от давления.**

# Ширина Гаусса

Зависимость нормированной ширины Гаусса от нормированной ширины Лоренца подгонки линии  $\text{CO}_2$  программами soft и hard. Модель hard обеспечивает подгонку точнее, а также быстрее.

В области низких давлений точность определения полуширины Гаусса находится на уровне 0.1 % или  $7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

Для правильной модели, величина нормированной ширины Гаусса должна быть равной 1 (зеленая константа).

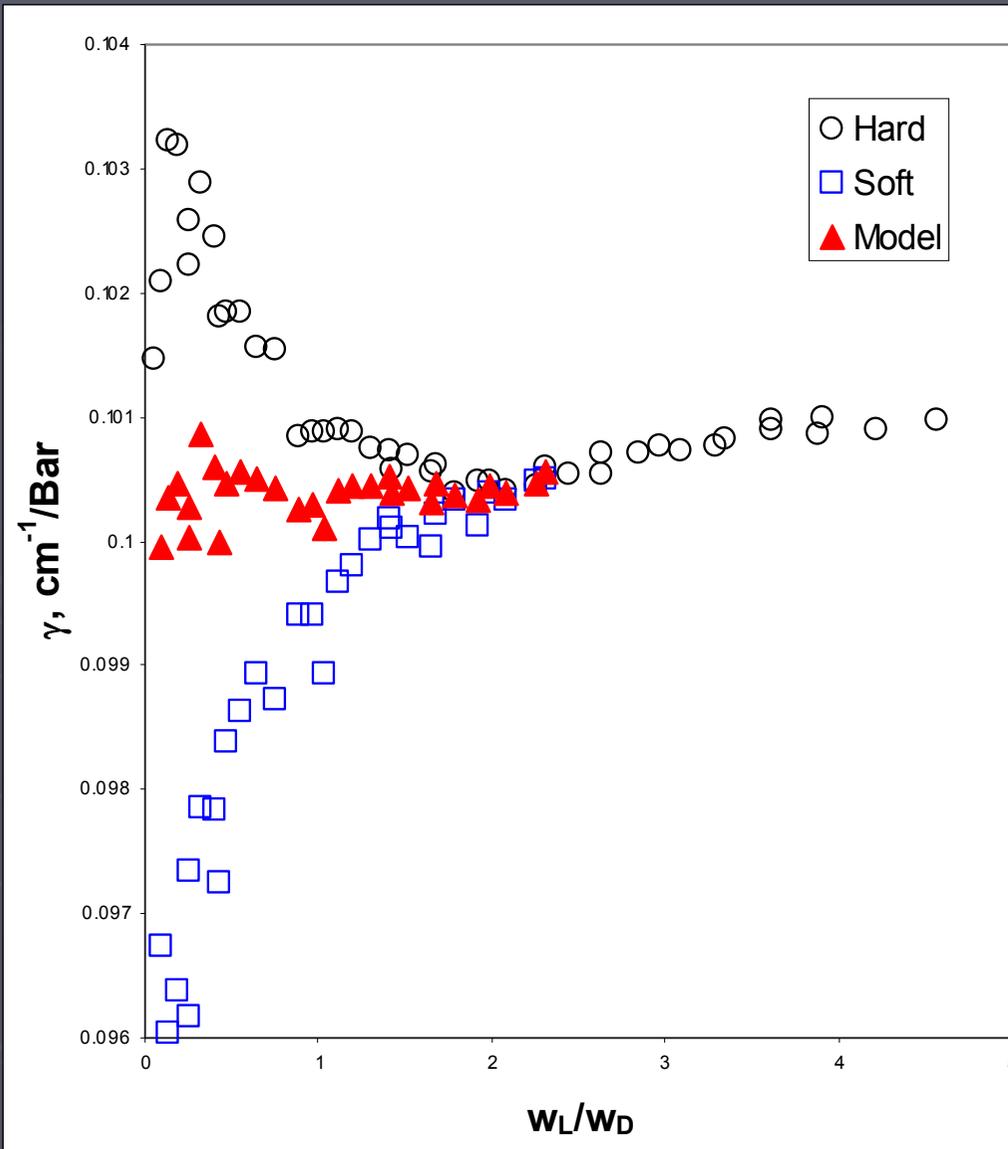


Видно, что для  $\text{CO}_2$ , как и следовало ожидать, истина лежит между hard (релаксация скорости за одно столкновение) и soft (релаксация скорости за много-много столкновений). Красные треугольники – эмпирика: суперпозиция soft и hard с некоторым коэффициентом  $x = 0.35$  (дополнительный параметр). Пока доминирует Доплер наблюдается хорошее согласие.

Когда доминирует Лоренц наблюдается отличие.

Возможные причины: интерференция спектральных линий, зависимость коэффициента уширения от скорости молекул.

# Ударное уширение



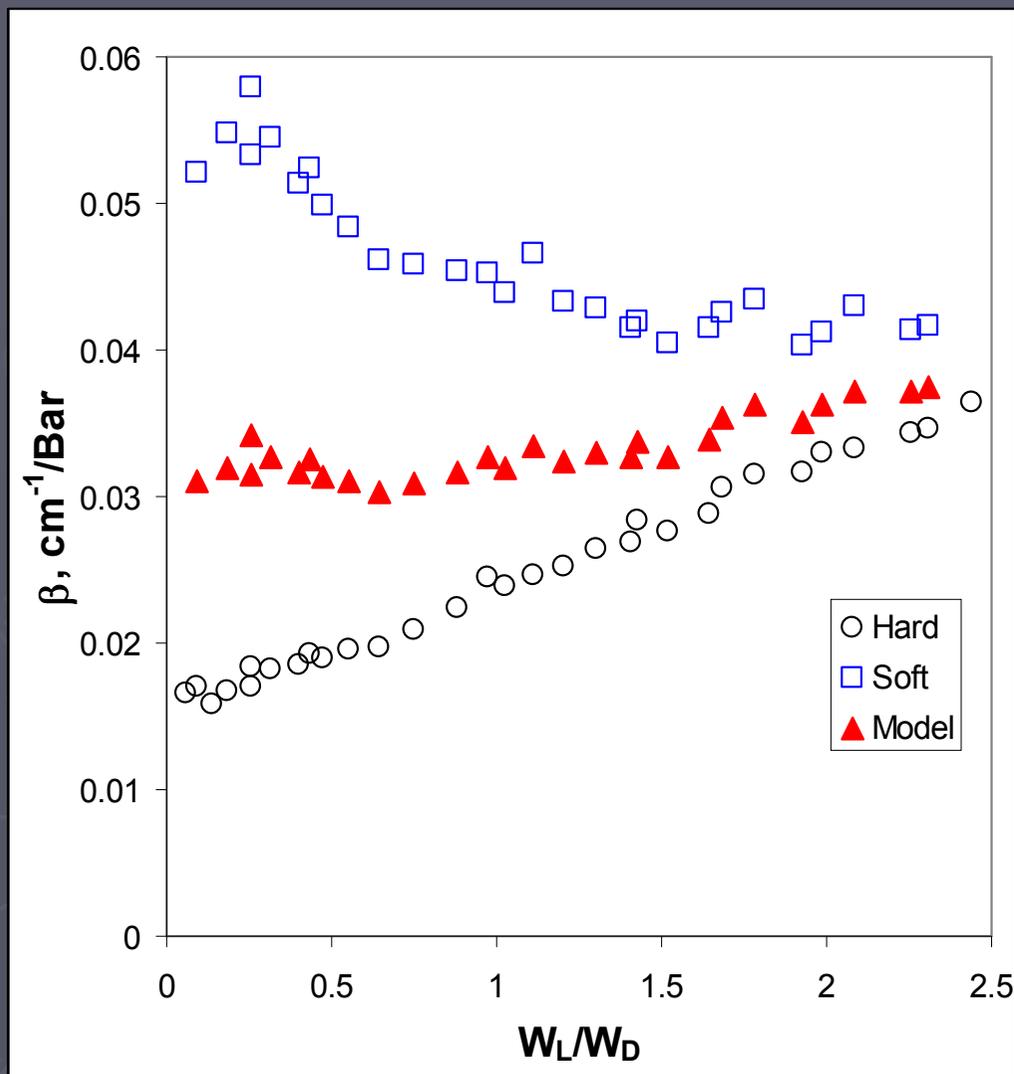
Зависимость коэффициента ударного уширения от нормированной ширины Лоренца при подгонке линии  $\text{CO}_2$  программами soft и hard. Видно, что отличие достигает 4 %. Ожидаемая зависимость - константа.

Красные треугольники – эмпирика: суперпозиция soft и hard с некоторым коэффициентом  $\chi = 0.6$  (дополнительный параметр).

Пока доминирует Доплер наблюдается хорошее согласие. Точность определения коэффициента ударного уширения составляет 0.1 %.

Когда доминирует Лоренц наблюдается отличие, обусловленное зависимостью ударного уширения от скорости молекул.

# Ударное сужение



Зависимость коэффициента ударного сужения от нормированной ширины Лоренца при подгонке линии  $\text{CO}_2$  программами soft и hard. Видно, что отличие достигает 3 - 4 раз. Ожидаемая зависимость - константа.

Красные треугольники – эмпирика: суперпозиция soft и hard с некоторым коэффициентом  $\chi = 0.6$  (дополнительный параметр).

Пока доминирует Доплер наблюдается хорошее согласие.

Когда доминирует Лоренц наблюдается отличие, обусловленное зависимостью ударного уширения от скорости молекул.

# Оценка экспериментальной точности

Пример оценки точности для одного из эксперимента

	Value	Error	Error %
L, cm	99.95	0.05	0.05
T, °C	20 - 25	0.2	0.007
P, mBar	0 - 100	0.07	0.07
CO2 sample purity, %	99.98	0.02	0.02
PD non-linearity			0.02
Total			0.09

**При внимательной постановке эксперимента возможно достижение абсолютной точности на уровне 0.1 %, которая в основном определяется погрешностью измерения давления.**

# Заключение

	Value	Error	%
S			0.048
$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$		0.000010	
$\gamma$ , $\text{cm}^{-1}/\text{Bar}$	0.100079	0.000183	0.18
$\delta$ , $\text{cm}^{-1}/\text{Bar}$	-0.010998	0.000023	0.21
$\beta$ , $\text{cm}^{-1}/\text{Bar}$	0.032155	0.003532	11

Достигнутый уровень точности на 1-2 порядка превосходит лучшие результаты, полученные к настоящему моменту в мире.

При достигнутом уровне точности определения параметров линии было обнаружено много новых явлений.

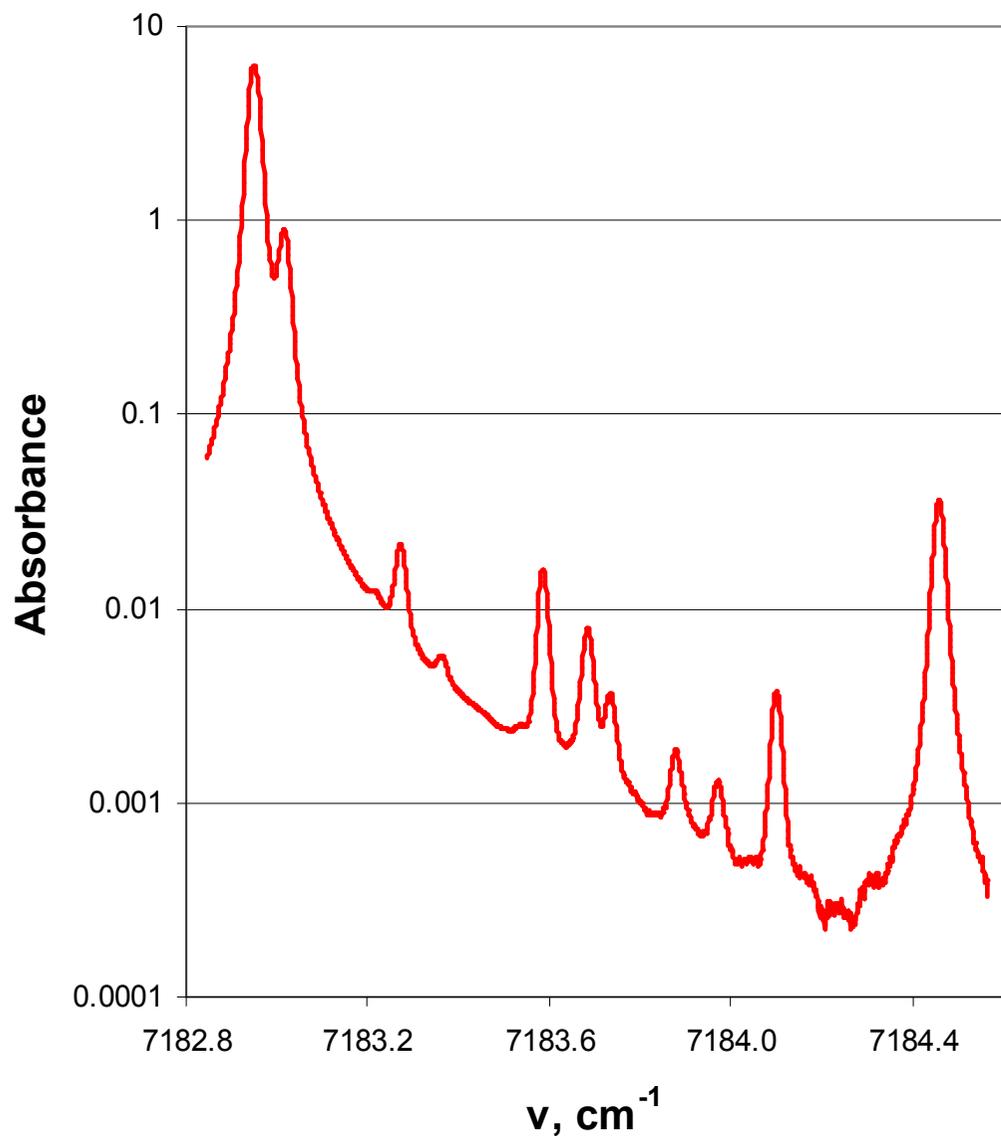
CO<sub>2</sub> не лучший объект для проверки моделей.

Нужно выбрать модельные объекты. Это будущее.

$\gamma_{\text{self}}$ , cm <sup>-1</sup> /Bar	0.0725
T, K	296
M1	26
M2	26
u0, m/sec	614
N, mol/cm <sup>3</sup>	2.47E+19
$\rho_0$ , A	5
t, psec	0.87
DV	38
DE	30

$\gamma_{\text{self}}$ , cm <sup>-1</sup> /Bar	0.1
T, K	296
M1	44
M2	44
u0, m/sec	472
N, mol/cm <sup>3</sup>	2.47E+19
$\rho_0$ , A	7
t, psec	1.52
DV	22
DE	25

# Динамический диапазон



Для проведения высокоточных измерений необходим широкий динамический диапазон при регистрации спектра.

Регистрируемый спектр при измерении изотопического состава водяного пара в атмосфере.

В данном случае динамический диапазон составляет  $3 \cdot 10^5$ .

# Шумы ДЛ

Наличие шумов интенсивности и частоты ДЛ проявится в регистрируемом сигнале при регистрации контура спектральной линии.

$$\begin{aligned} S &= [S_0 + \Delta S(t)] \exp[-K(\nu + \Delta \nu(t))] = [S_0 + \Delta S(t)] \exp\left[-K(\nu) - \frac{\partial K(\nu)}{\partial \nu} \Delta \nu(t)\right] = \\ &= [S_0 + \Delta S(t)] \exp[-K(\nu)] \left[1 - \frac{\partial K(\nu)}{\partial \nu} \Delta \nu(t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial K(\nu)}{\partial \nu} \Delta \nu(t)\right)^2\right] = \\ &= S_0 \exp[-K(\nu)] \left[1 + \frac{\Delta S(t)}{S_0} - \frac{\partial K(\nu)}{\partial \nu} \Delta \nu(t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial K(\nu)}{\partial \nu} \Delta \nu(t)\right)^2 - \frac{\partial K(\nu)}{S_0 \partial \nu} \Delta \nu(t) \Delta S(t)\right] \end{aligned}$$