

# Диодный лазерный спектрометр для высокоточных измерений

*С.А.Катаев, А.И.Надеждинский,  
Я.Я.Понуровский, М.В.Спиридонов,  
Д.Б.Ставровский, Ю.П.Шаповалов*

*Отдел ДЛС*

*Института общей физики им. А.М.Прохорова*

*Вавилова 38, Москва 119991*

*E-mail: Nad@nsc.gpi.ru*

**DLS**  

---

**LAB**

# Введение

Повышение точности - одно из важнейших направлений ДЛС сегодня.

Зачем это нужно:

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

В задаче высокоточных измерений в ДЛС используется значительное число различных физических моделей.

**Необходимо знать область применимости рассматриваемых моделей и их точность.**

Требование высокой точности означает необходимость проведения **калибровок** всех экспериментальных параметров, а также **дублирование** их измерений во время эксперимента.

# Закон Бугера

Интенсивность излучения (параллельный пучок), прошедшего через однородную исследуемую среду, экспоненциально зависит от оптической длины  $L$ .

$$W_L(\nu) = W_0(\nu) \exp[-K(\nu)L]$$

Здесь  $K(\nu)$  – спектр коэффициента поглощения. В случае газа, выражение для  $K$  может быть получено из уравнений Максвелла.

$$K(\nu) = \frac{\sigma(\nu)N}{\sqrt{1 + 4\pi\chi N}}$$

$K$  пропорционально  $N$  и  $\sigma$  (плотность и сечение поглощения молекул, соответственно). Обычно влиянием остального газа (знаменатель, где  $\chi$  поляризуемость молекулы) пренебрегают. В случае высокоточных измерений его нужно учитывать: коррекция для метана при 1 Бар составляет 0.05 %.

# Плотность молекул – N

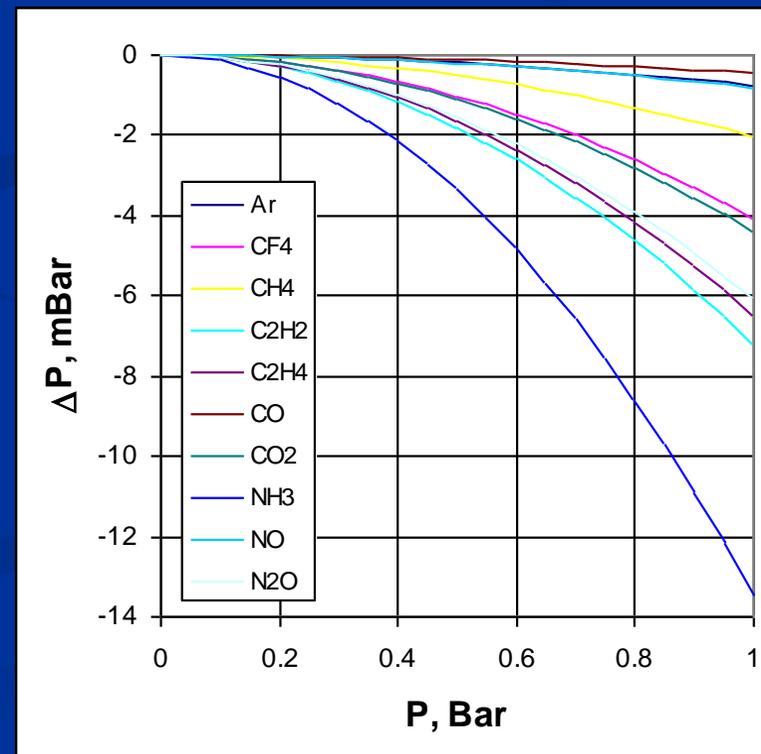
Коэффициент поглощения  $K$  пропорционален  $N$  - плотности молекул.  $N$  можно найти, используя уравнение состояния реального газа в равновесии:

$$\frac{P}{kNT} = 1 + BN + \dots$$

1 – идеальный газ (отсутствует взаимодействие между молекулами);

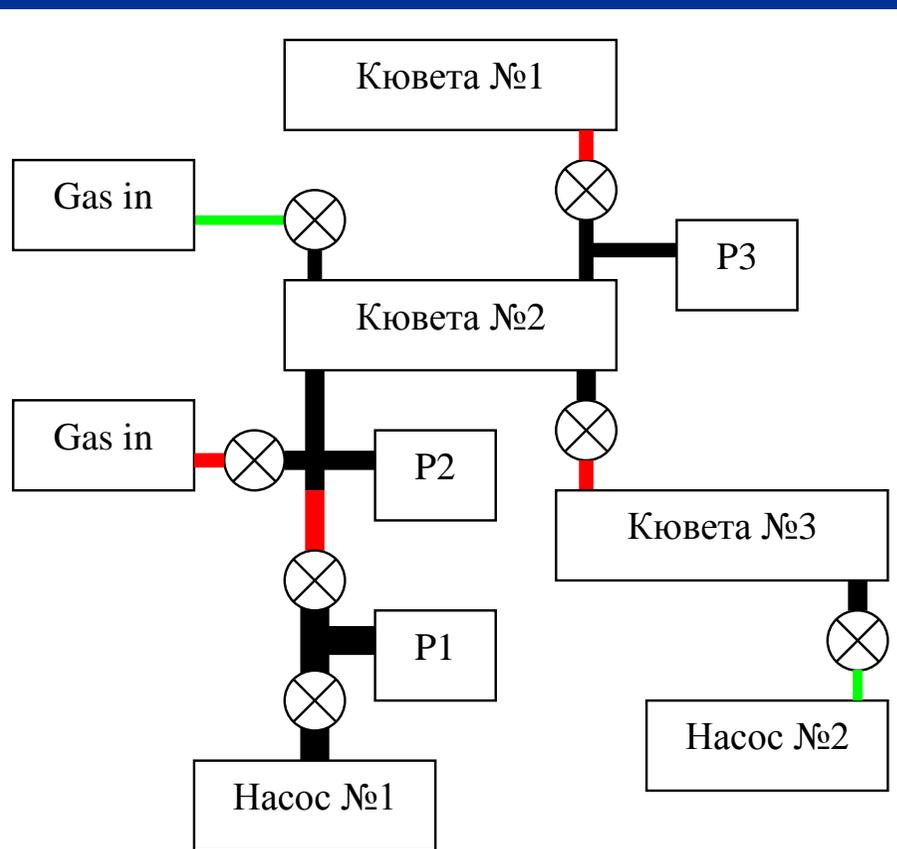
$B$  – второй вириальный коэффициент (учет парных столкновений).

Для определения  $N$  необходимо одновременное измерение  $P$  и  $T$  в равновесии. Обычно используется приближение идеального газа. Для высокоточных измерений необходим учет уравнения состояния реального газа. Коррекция составляет 0.1-1 % для разных молекул при комнатной температуре для давления 1 Бар.



# Вакуумная система спектрометра

Для работы с исследуемыми газовыми смесями используется вакуумная система спектрометра. В состав системы входят три газовые кюветы №1, 2, 3 и набор кранов. Соединения выполнены с помощью высоковакуумных элементов и сильфонов (черные и красные отрезки, соответственно), а также пластмассовых трубок (зеленые отрезки). Толщина отрезков соответствует проходным сечениям 1/2, 3/4, 1 и 1.5 дюйма. Здесь высокий вакуум означает  $\ll 10^{-2}$  мБар.



Откачка системы до высокого вакуума обеспечивается насосом №1 (турбо - молекулярный насос PFEIFFER HiCube 80 Eсо). Предельный вакуум  $10^{-7}$  мБар. В баллонах (Gas) находятся образцы высокоточных газовых смесей, которые запускаются в вакуумную систему. Для откачки этих образцов используется форвакуумный насос №2. Затем система откачивается с помощью насоса №1 до  $10^{-5}$  мБар за 10 мин и до  $10^{-6}$  мБар за 1 час. Давление измеряется датчиками давления P1, P2, P3.

# Измерение давления

Измерение давления осуществляется тремя датчиками:

P1 – EDWARDS WRG (Pirani + обратный магнетрон): диапазон измерений  $10^{-9}$  мБар – 1000 мБар, точность невелика. Используется как индикатор достижения давления в системе на уровне  $10^{-5}$  мБар.

P2 - Setra model 764: диапазон измерений: 0 – 1000 Торр; разрешение - 0.05 Торр; точность - 0.15% от величины регистрируемого давления + 0.005% от полной шкалы (1000 Торр).

P3 - EDWARDS ASG (Active Strain Gauge): диапазон измерений: 0 – 1000 мБар; точность и стабильность 2 мБар, имеется температурная зависимость 0.5 мБар на °C.

Указанной паспортной точности не достаточно для высокоточной ДЛС. Поэтому была проведена дополнительная калибровка этих датчиков.

Датчик давления P2 был прокалиброван в РОСТЕСТ. Датчик давления P3 был прокалиброван на вакуумной системе спектрометра с помощью калиброванного датчика P2 (Setra).

# Калибровка датчика давления

## РЕЗУЛЬТАТЫ КАЛИБРОВКИ:

Показания эталона		Показания калибруемого СИ, мм рт.ст. (Torr)	
кПа	мм рт.ст.	при повышении давления	при снижении давления
20	15	16,7	16,7
40	30	32,0	32,2
60	45	47,1	47,0
80	60	62,4	62,5
100	75	77,4	62,5
200	150	152,5	152,6
300	225	228,1	228,3
400	300	303,4	303,2
500	375	378,5	378,5
600	450	454,2	454,4
700	525	529,5	529,4
800	600	604,9	604,8
900	675	680,2	680,4
1000	750	755,5	755,5

Поверитель



А.В.Бословин

117418 Москва, Пашковская ул., 31  
Сайт-Центр: 495-544-90-00  
тел. 499-129-19-11 факс: 499-124-99-96  
Email: info@rostest.ru, www.rostest.ru

77

Датчик давления Setra был прокалиброван в РОСТЕСТ (Сертификат № СК 0028309 от 03.02.2014) в соответствии с МИ 140-89 с применением Государственного эталона единицы давления 1 разряда в диапазоне значений до 700 кПа (класс точности 0.02). Калибровка проводилась как при увеличении, так и при уменьшении давления. Гистерезис не превышает: 0.038(37) мБар.

После проведения этой калибровки истинное давление может быть определено по показаниям датчика давления Setra.

$$P[\text{mBar}] = 1.32674(26) * \text{Setra}(\text{Torr})$$

Итоговая точность калибровки давления - 0.02 %, что соответствует требованиям высокоточной ДЛС.

В процессе калибровки было обнаружено существенное отличие показаний Setra от паспортных данных этого датчика.

# Калибровка измерения температуры

## Результаты калибровки:

### 1. Условия калибровки:

температура:	21,5 °С
влажность и атмосферное давление:	55%, 750 мм рт.ст.

### 2. Калибровка проведена по методике: ГОСТ 8.279-78.

3. Применяемые эталоны: 3.1.ZMA.0018.2013, свидетельство № 45-442-0018-2013, действительно до 25.01.2015 г.; 3.1.ZMA.0165.2013, свидетельство № 260-442-0165-2014, действительно до 03.03.2015 г.

Температура эталонного термометра, °С	Показания калибруемого термометра, °С
10,020	10,04
15,074	15,09
20,028	19,99
22,056	22,02
24,076	24,10
26,048	26,10
28,070	28,16
30,043	30,15
35,051	35,09
40,060	40,00

Поверитель:



Н.М. Махарова

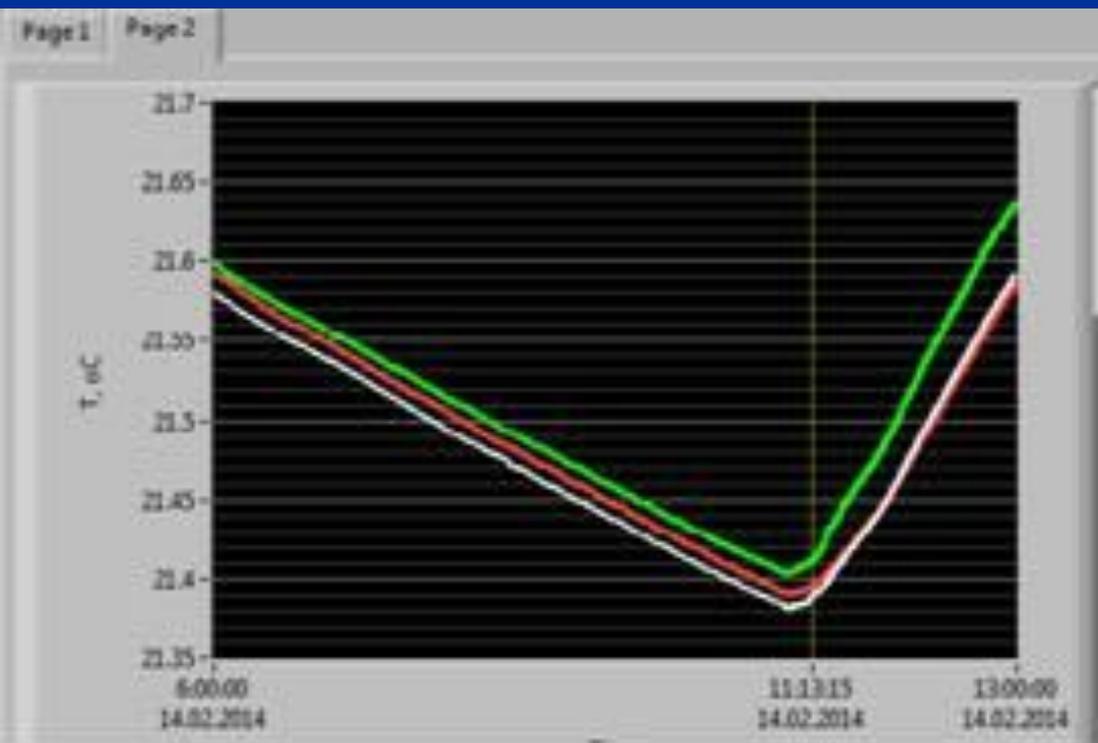
117418 Москва, Назаровский пр., 31  
Слб-Центр: 495-544-90-90  
тел. 499-129-19-11 факс: 499-124-99-96  
E-mail: info@roctest.ru, www.roctest.ru

77

Измерение температуры проводится с помощью терморезисторов (10 кОм). Прямая калибровка терморезисторов была невозможна. Поэтому использовалась следующая процедура переноса стандарта температуры. Терморезисторы были прокалиброваны с помощью двух лабораторных ртутных термометров ТЛ-4 № 879 и 198 (0-55 °С, ц.д. 0.1 °С). ТЛ-4 № 198 прошел калибровку в РОСТЕСТ (сертификат о калибровке № СК 0031669 от 23.04.2014). Калибровка была проведена по методике ГОСТ 8.278-78 с использованием государственного эталона единицы температуры 1 разряда в диапазоне от минус 196 до плюс 420°С. Итоговая точность измерения температуры с помощью калиброванных терморезисторов - 0.0079 °С, что достаточно для высокоточной ДЛС.

# Измерение температуры

Две аналитические кюветы изготовлены из нержавеющей стали для уменьшения взаимодействия исследуемого газа с их поверхностями. У нержавеющей стали низкий коэффициент температуропроводности. По этой причине кюветы имеют многослойную структуру, состоящую из слоев меди, воздушных промежутков и слоев дюрала. Такая структура кювет обеспечивает поперечную однородность температуры внутри них. В данном случае температура не стабилизируется, а происходит ее высокоточное измерение в реальном времени



Для измерения температуры кювет используются термисторы, установленные на концах и посередине каждой из кювет. Результат измерения градиента температуры кюветы №2 (1.83 м). Градиент не превышает  $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Т.о. для измерения температуры газа в аналитической кювете можно использовать один средний термистор, точность  $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что достаточно для высокоточной ДЯС.

# Газовая смесь

В высокоточной ДЛС, важную роль играет чистота газовой смеси. Газовые смеси в баллонах зачастую не имеют требуемую чистоту. Требуется их дополнительная очистка. Кроме того, в случае чистой смеси в баллоне, при ее запуске в кювету могут появиться дополнительные примеси (в основном воздух и водяной пар). Поэтому необходим контроль чистоты газа в аналитической кювете. Это не простые задачи.

Очистка  $\text{CO}_2$ . Это достаточно простая ситуация – температуры кипения  $\text{CO}_2$ , воды (ТФ) и воздуха (ЛФ) значительно отличаются, что позволяет использовать криогенную технику. После нескольких итераций смораживания образца при температуре LN2 и его испарения достигается требуемая чистота.

Контроль чистоты исследуемого образца:

Легкая фракция – остаточное давление после смораживания образца.

Тяжелая фракция (водяной пар) – поглощение  $\text{H}_2\text{O}$  в аналитической кювете.

Итоговая чистота – 99.98 %.

Вообще говоря, необходим также контроль изотопического состава.

# Предварительная точность

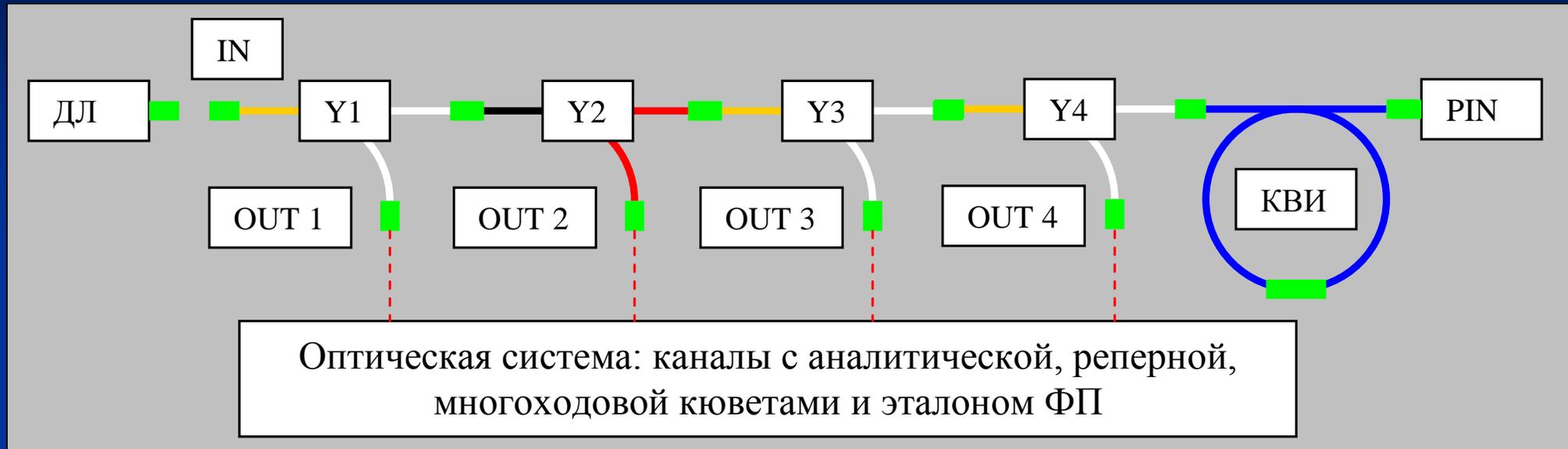
С учетом проведенных калибровок, можно оценить предварительную точность диодного лазерного спектрометра для высокоточных измерений.

	Value	Error	Error %
L, cm	183.5	0.04	0.022
T, °C	23	0.05	0.017
P, mBar	1000		0.020
CO <sub>2</sub> sample purity, %	99.98	0.02	0.020
<b>Total</b>			<b>0.040</b>

Точность измерения коэффициента поглощения молекул 0.04 % можно считать соответствующей требованиям высокоточной ДЛС.

Эта точность соответствует сегодняшнему нашему уровню эксперимента. Дальнейшее улучшение точности требует совершенствования эксперимента и проведения более точных калибровок экспериментальных параметров (???)<sub>11</sub>

# Волоконно-оптический модуль



В спектрометре используются ДЛ с волоконным выводом излучения. В состав ДЛ спектрометра входит волоконно-оптический модуль (ВО). Волоконный выход ДЛ подключается к входу ВО модуля (IN). ВО модуль имеет четыре выхода (OUT1, OUT2, OUT3, OUT4), которые волоконными кабелями подсоединены к четырем каналам оптической системы спектрометра.

В состав ВО модуля входит также КВИ (Кольцевой Волоконный Интерферометр), предназначенный для высокоточной калибровки перестройки частоты ДЛ.

# Оптическая схема ДЛС

Оптическая схема ДЛС состоит из четырех каналов, к входам которых подсоединены четыре волоконных выхода ВО модуля. Выходящие из них излучение с помощью специальных коллиматоров, исключая образование паразитной обратной связи, формируется в пучки, которые проходят через исследуемый объект и регистрируются четырьмя калиброванными ФД+ПУ.

В четыре канала оптической схемы установлены следующие элементы:

Реперная кювета (№1)

Аналитическая кювета (№2)

Многоходовая кювета (№3)

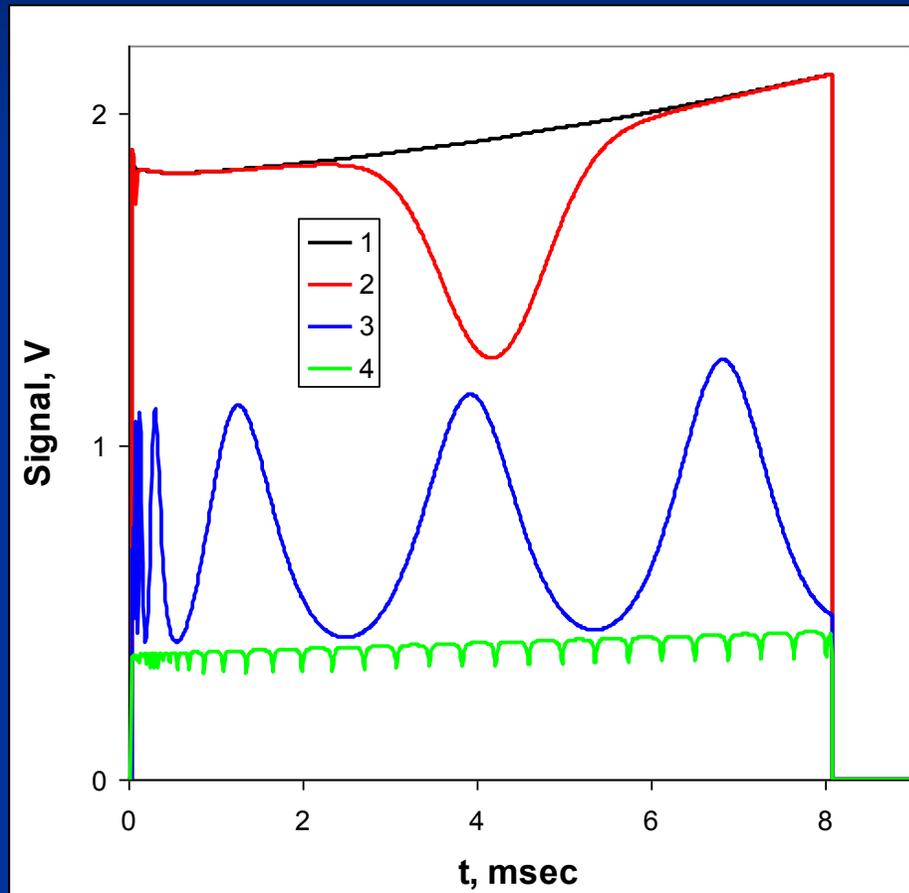
Эталон ФП

Регистрируются сигналы любой совокупности каналов.

Эта модульная структура спектрометра позволяет легко и быстро изменять конфигурацию спектрометра для решения конкретной экспериментальной задачи. Отсутствие необходимости изменять оптическую схему при изменении конфигурации спектрометра обеспечивает высокую долговременную воспроизводимость.

# Функционирование ДЛС

ДЛ возбуждается периодическими трапециевидными импульсами тока накачки.



В течение импульса происходит сканирование частоты ДЛ.

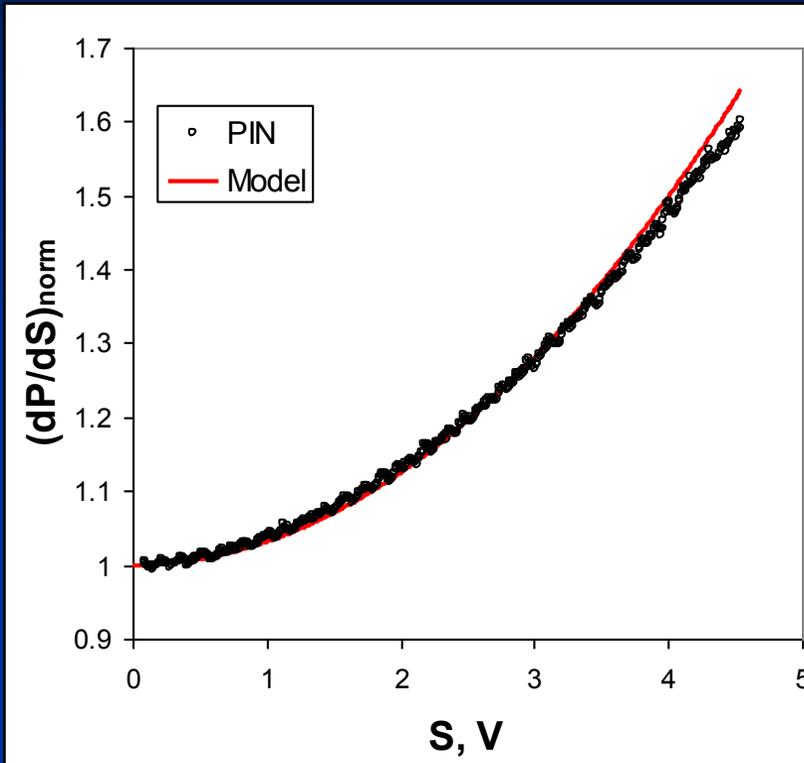
1, 2 – сигналы аналитического канала без и при наличии поглощения исследуемой молекулы, соответственно. Эти сигналы используются для определения молекулярного поглощения.

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

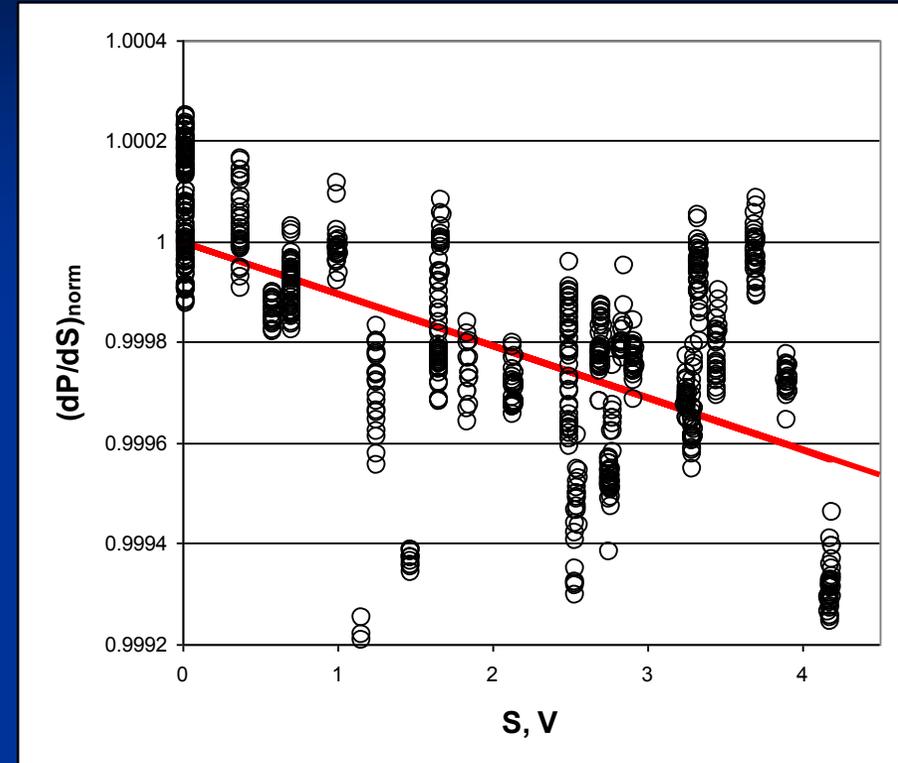
Регистрация всех сигналов и их обработка должны проводиться с максимальной возможной точностью.

# ФД + ПУ

Нелинейность ФД+ПУ приводит к искажению регистрируемого сигнала.

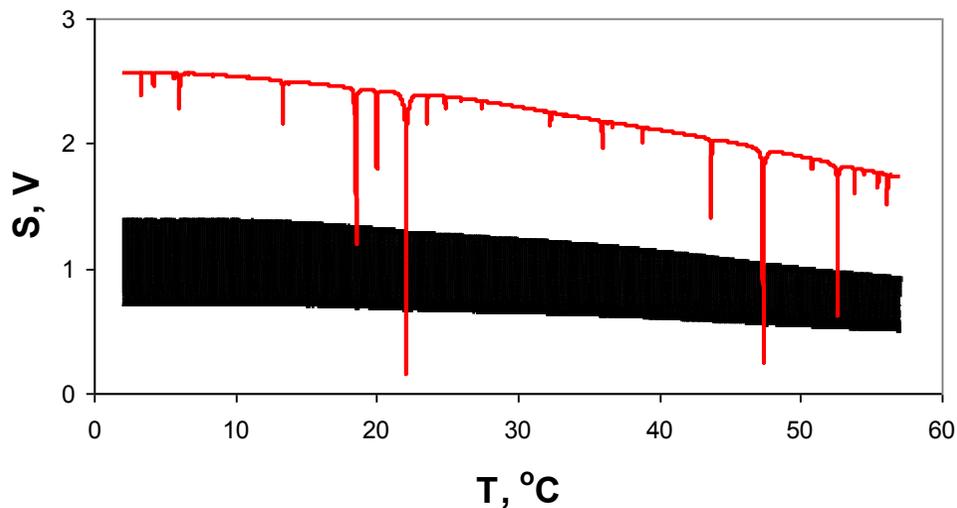


Канал КВИ является примером сильно нелинейных ФД+ПУ. Нелинейность (Оже рекомбинация ФД) измерена. Это модель используется для компенсации нелинейности.

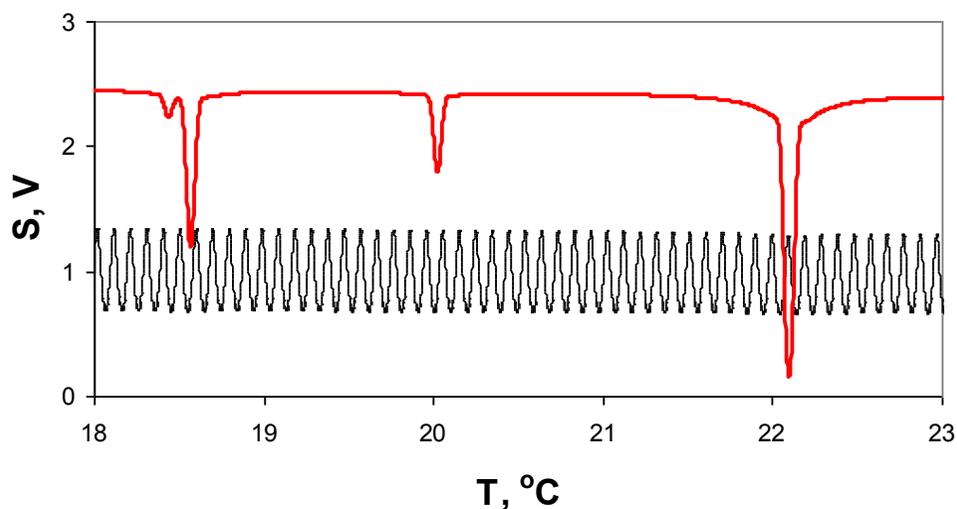


Пример слабой нелинейности: аналитический канал. Нелинейность ФД+ПУ составляет 0.023 %, что соответствует требованиям высокоточной ДЛС.

# Калибровка ДЛ

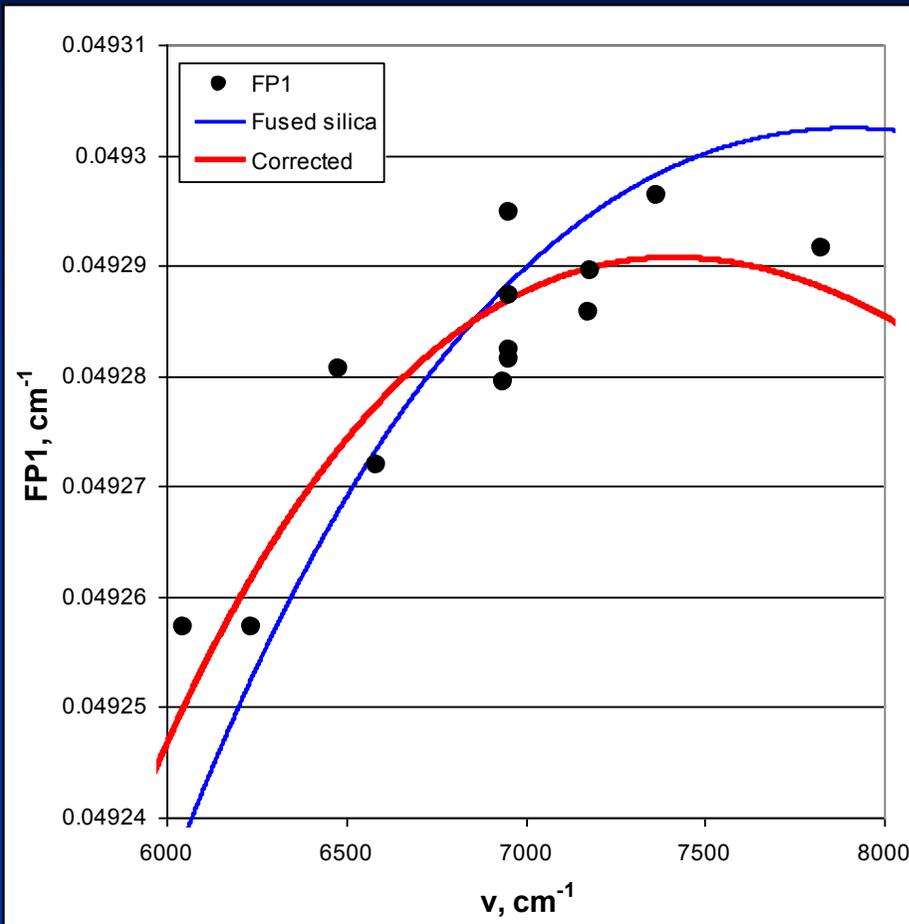


Проведена калибровка каждого ДЛ, используемого в спектрометре. При калибровке температура ДЛ изменялась от 2 до 55 °С. Регистрировались спектры исследуемой молекулы (красный) и эталона ФП (черный). На рисунке приведен результат калибровки ДЛ SN962993 с помощью линий водяного пара.



После калибровки и идентификации наблюдаемых линий известно при какой температуре для данного ДЛ наблюдается аналитическая линия. HITRAN позволяет определить с точностью  $1 - 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  частоту каждой линии. Эти данные можно использовать для калибровки эталона ФП.

# Калибровка эталона ФП



С помощью данных, приведенных на предыдущем слайде, была прокалибрована область свободной дисперсии эталона ФП для всех ДЛ, используемых в спектрометре (черные кружки).

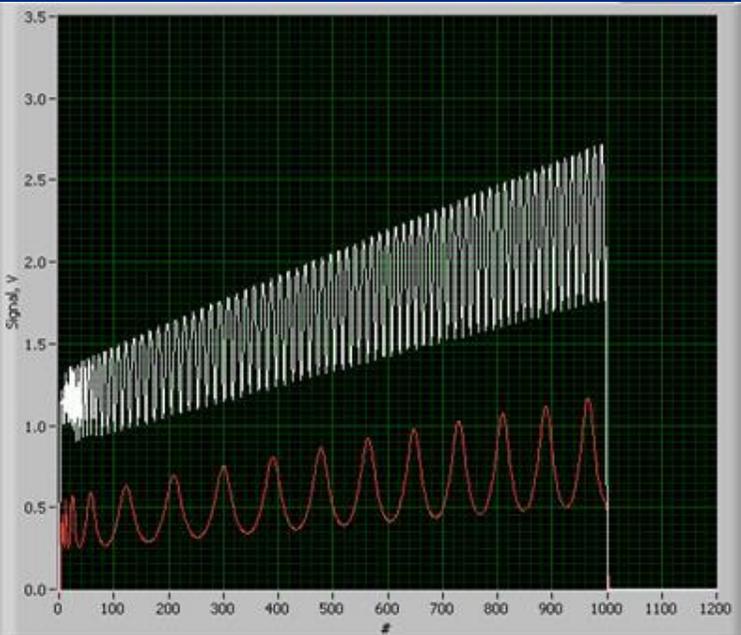
Использовался стеклянный эталон ФП. Его длина была измерена  $L = 6.9380(13)$  см.

Используя данные о показателе преломления плавленого кварца можно найти область свободной дисперсии данного эталона ФП (синяя кривая). Видно, что необходима коррекция величины показателя преломления.

С учетом проведенной калибровки область свободной дисперсии данного эталона ФП может быть рассчитана (красная кривая) и использована для определения перестройки частоты ДЛ. Точность определения частоты составляет 0.012 %, что достаточно для высокоточной ДЛС.

# КВИ и его калибровка

Область свободной дисперсии эталона ФП слишком велика ( $\sim 0.05 \text{ см}^{-1}$ ) для ряда задач (измерение ширины Доплера, спектра ДЛ, ...). Поэтому в состав спектрометра включен КВИ (Кольцевой Волоконный Интерферометр).



КВИ изготовлен из X образного волоконно-оптического элемента. Для создания КВИ два волокна элемента были соединены через ослабитель 10 дВ. Полученная область свободной дисперсии КВИ ( $\sim 0.0086 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует требованиям спектроскопии высокого разрешения. Недостаток КВИ: в нем существуют две моды, соответствующие разным поляризациям. Области свободной дисперсии этих мод отличаются на 0.03 %. Это много.

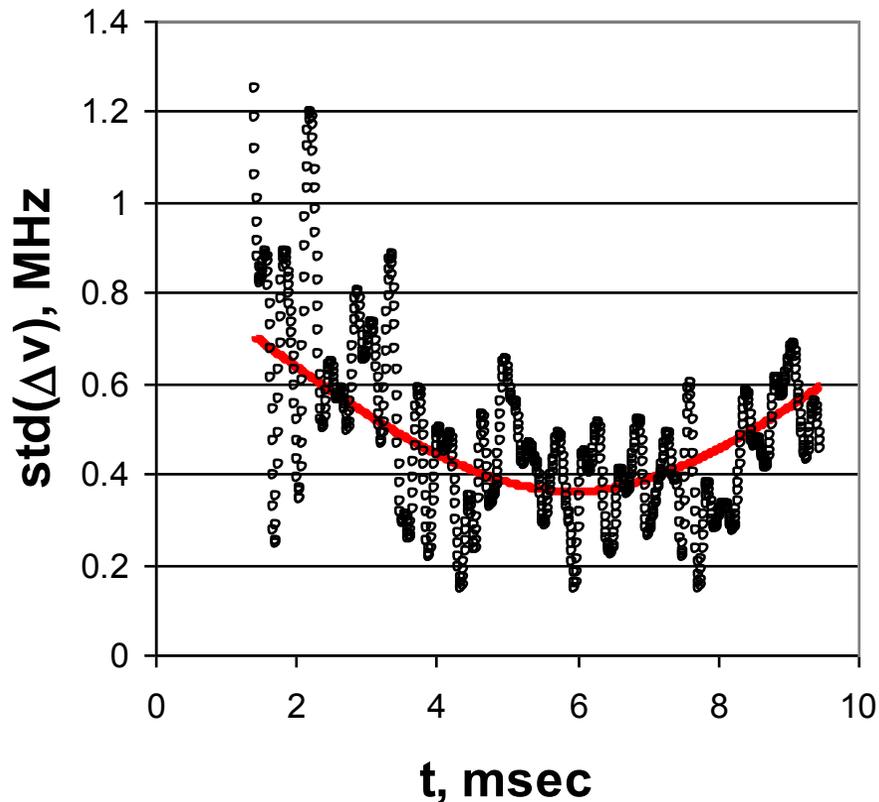
По этой причине используется режим работы спектрометра, интерфейс которого представлен на Рис. Одновременно регистрируются сигналы в каналах ФП и КВИ спектрометра.

Сигнал ФП используется для калибровки частотной перестройки ДЛ, канал КВИ предназначен для определения перестройки с большим разрешением.

Точность калибровки частоты ДЛ - 0.012%, достаточно для высокоточной ДЛ<sup>с</sup>.

# Воспроизводимость частотной шкалы ДЛ

Следующий вопрос: воспроизводимость частотной шкалы ДЛ.

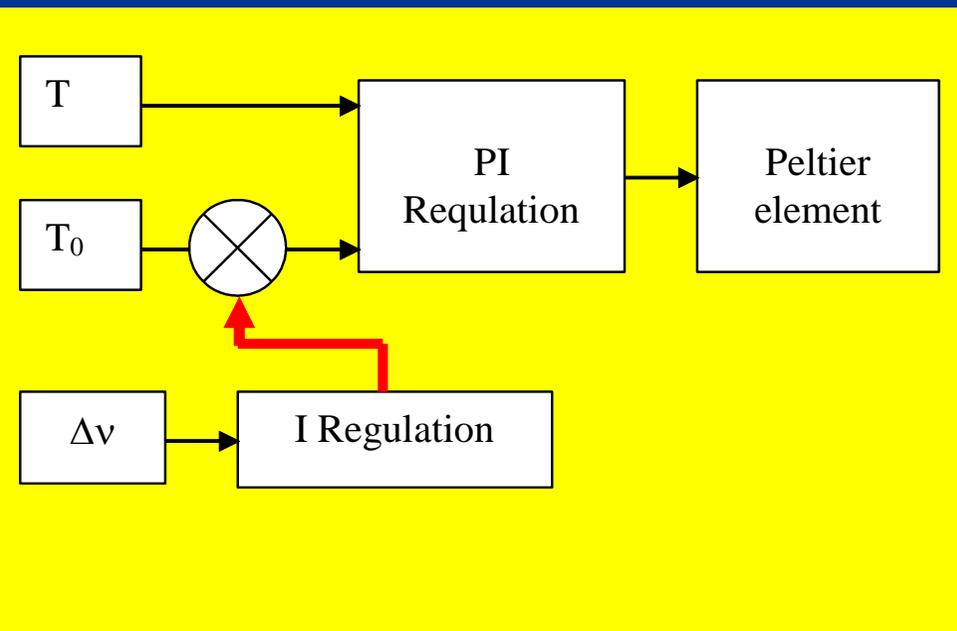
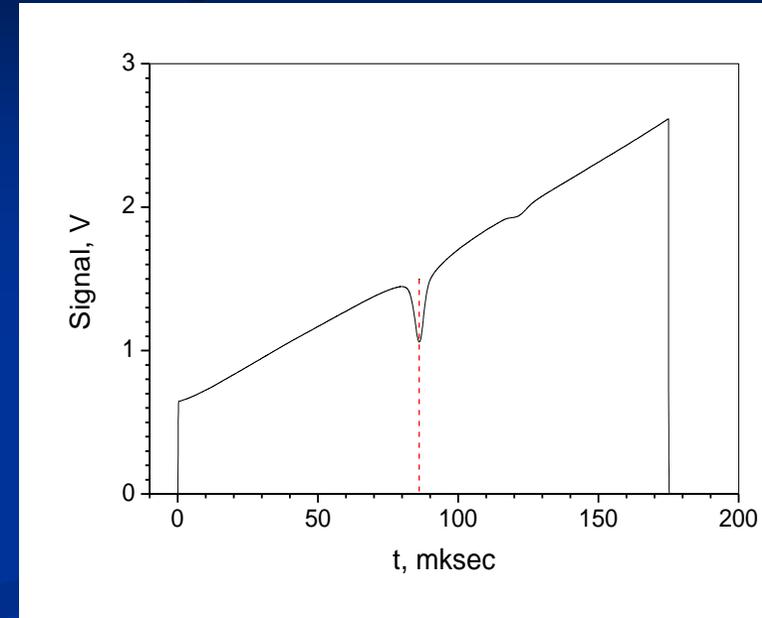


Перестройка частоты ДЛ была многократно (6 раз) измерена. На Рис. приведена величина  $\text{std}$  этих измерений за вычетом среднего. Видны два эффекта. Флуктуации среднего (минимум в центре перестройки) составляют  $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ . Для подавления этих флуктуаций будет использована стабилизация циклов сканирования частоты ДЛ (см. ниже). А также флуктуации наклона перестройки на уровне  $8 \cdot 10^{-3} \%$ , что находится в согласии с точностью калибровки частотной шкалы –  $0.012 \cdot 10^{-2} \%$ .

Воспроизводимость частотной шкалы ДЛ соответствует требованиям высокоточной ДЛС.

# Стабилизация циклов сканирования частоты ДЛ с помощью реперной линии

Режим работы спектрометра, который обеспечивает сканирование частоты ДЛ и его стабилизацию. Нестабильность частоты ДЛ приведет к изменению положения линии поглощения, что может быть использовано для стабилизации.

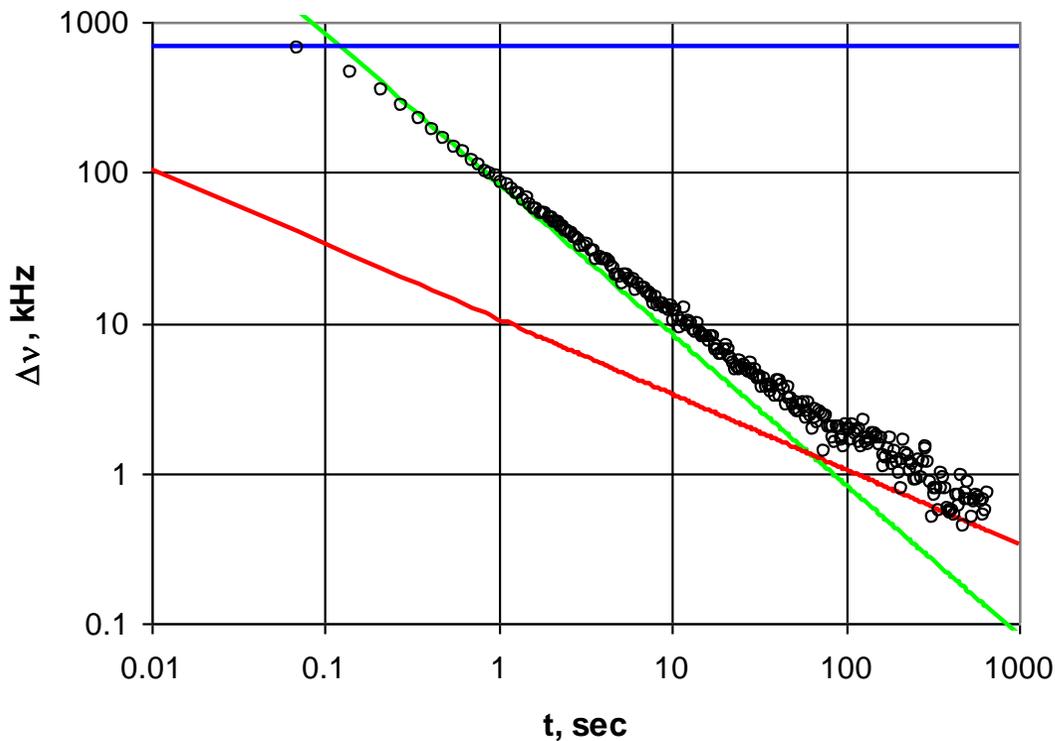


В настоящее время мы используем одновременно и стабилизацию  $T$ , и стабилизацию циклов сканирования. Сдвиг линии после интегрального управления корректирует установочную температуру ( $T_0$ ).

Условием функционирования этого режима является малое время запаздывания в системе стабилизации температуры.

# Функционирование стабилизации циклов сканирования

График Аллана нестабильности частоты ДЛ при стабилизации циклов сканирования (черные кружки) и основные механизмы, определяющие работу системы.



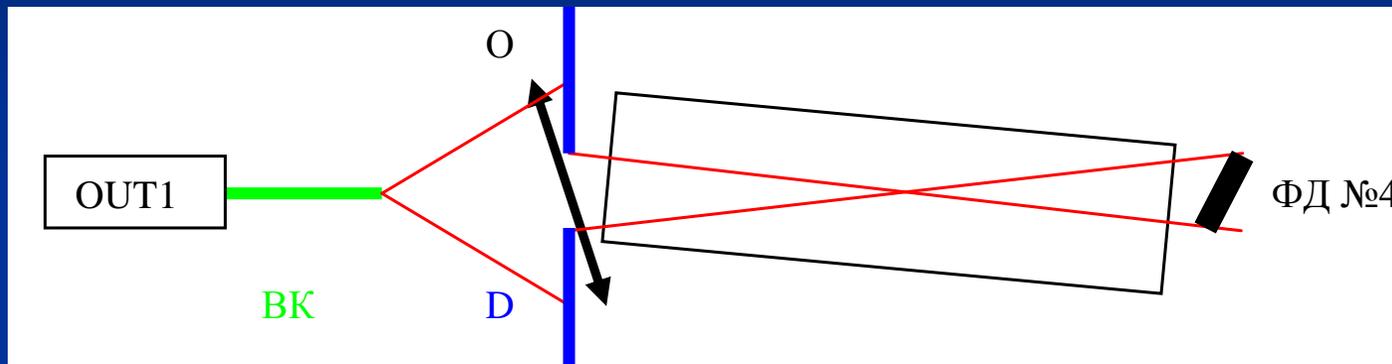
Синяя линия – Фликкерный шум частоты ДЛ.  
Зеленая линия – подавление шума за счет стабилизации циклов сканирования.  
Красная линия – квантовые шумы частоты ДЛ.  
**Продемонстрирована стабилизация частоты ДЛ на уровне 1 кГц, которая определяется квантовыми шумами ДЛ.**

Для времени усреднения 1 сек воспроизводимость частотной шкалы ДЛ составляет  $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ . Очень хорошо для высокоточной ДЛС.

# Аналитический канал

Приходится делать выбор между точностью измерения длины (параллельный пучок, окна кюветы перпендикулярны) и подавлением интерференции.

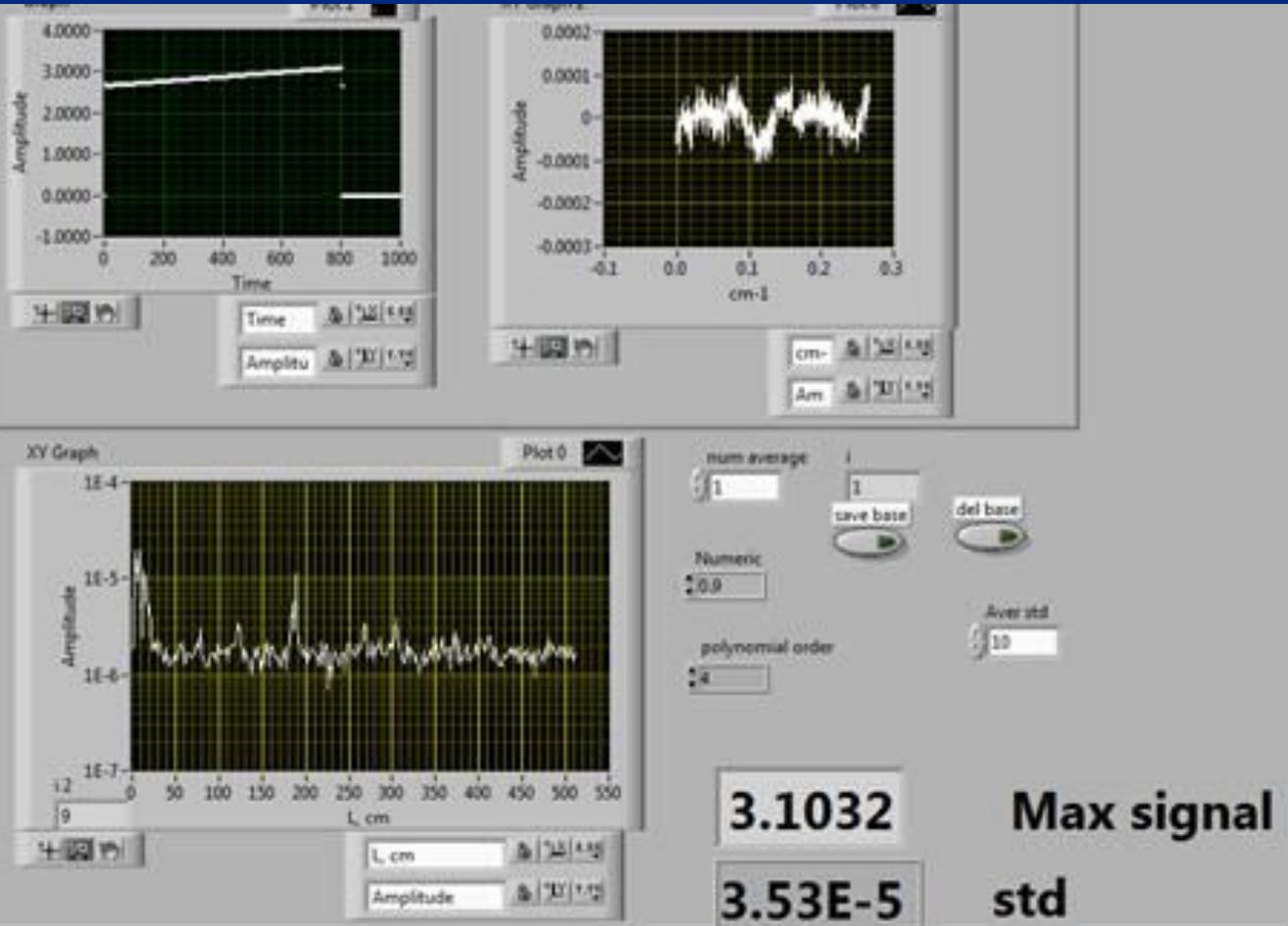
Оптическая блок-схема аналитического канала с кюветой №2.



Выход OUT1 ВО модуля с помощью волоконного кабеля ВК подается на вход аналитического канала. Это излучение с помощью объектива О фокусируется между объективом и ФД №4. Между ними установлена кювета №2. Для подавления интерференции отражений на поверхностях, все элементы установлены под значительными углами к направлению распространения излучения ( $\sim 20^\circ$  для объектива и ФД). Для подавления оболочечных мод волокна используется диафрагма объектива (D) диаметром 2.8 мм.

В этой схеме, длина аналитической кюветы №2 составляет  $L_2 = 183.50(4)$  см, что достаточно для высокоточной ДЛС. Подобные меры предосторожности приняты и для аналитического канала с многоходовой кюветой №3.

# Базовая линия аналитического канала



Базовая линия для рассмотренной выше оптической схемы.

Интерференция на длине кюветы  $\sim 10^{-5}$ .

Std =  $3.5 \cdot 10^{-5}$  по сравнению с типичной для ДЛС величиной  $\sim 10^{-3}$ .

Соответствует требованиям высокоточной ДЛС.

# Спектр излучения ДЛ

Теперь поговорим о ДЛ. Спектр излучения ДЛ состоит из широкополосного спонтанного излучения и когерентной компоненты. Все это приводит к искажению регистрируемого спектра поглощения молекул.

Спонтанное излучение проявляется в эффекте оптического "0" (см. ниже).

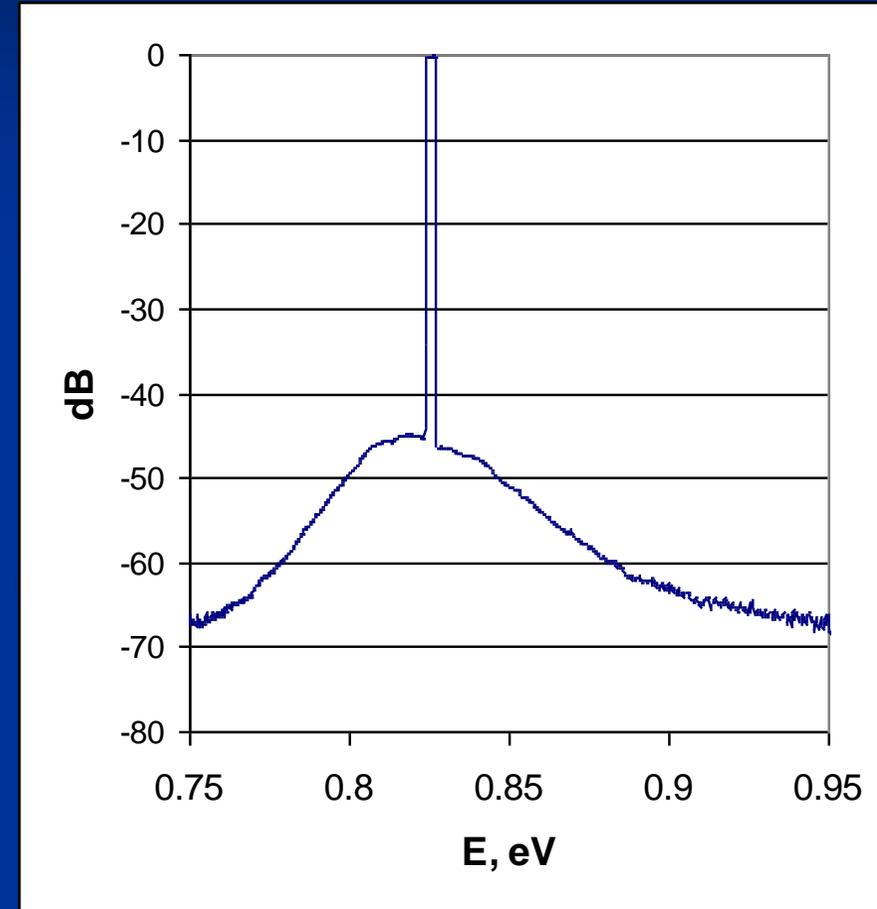
Спектр когерентной компоненты определяет аппаратную функцию спектрометра.

Регистрируемый сигнал есть свертка спектра ДЛ с истинным спектром пропускания.

Спектр когерентной компоненты излучения ДЛ описывается контуром Фойгта.

Гауссова ширина этого контура определяется нормальными шумами частоты ДЛ (нужно подавить шумы тока накачки).

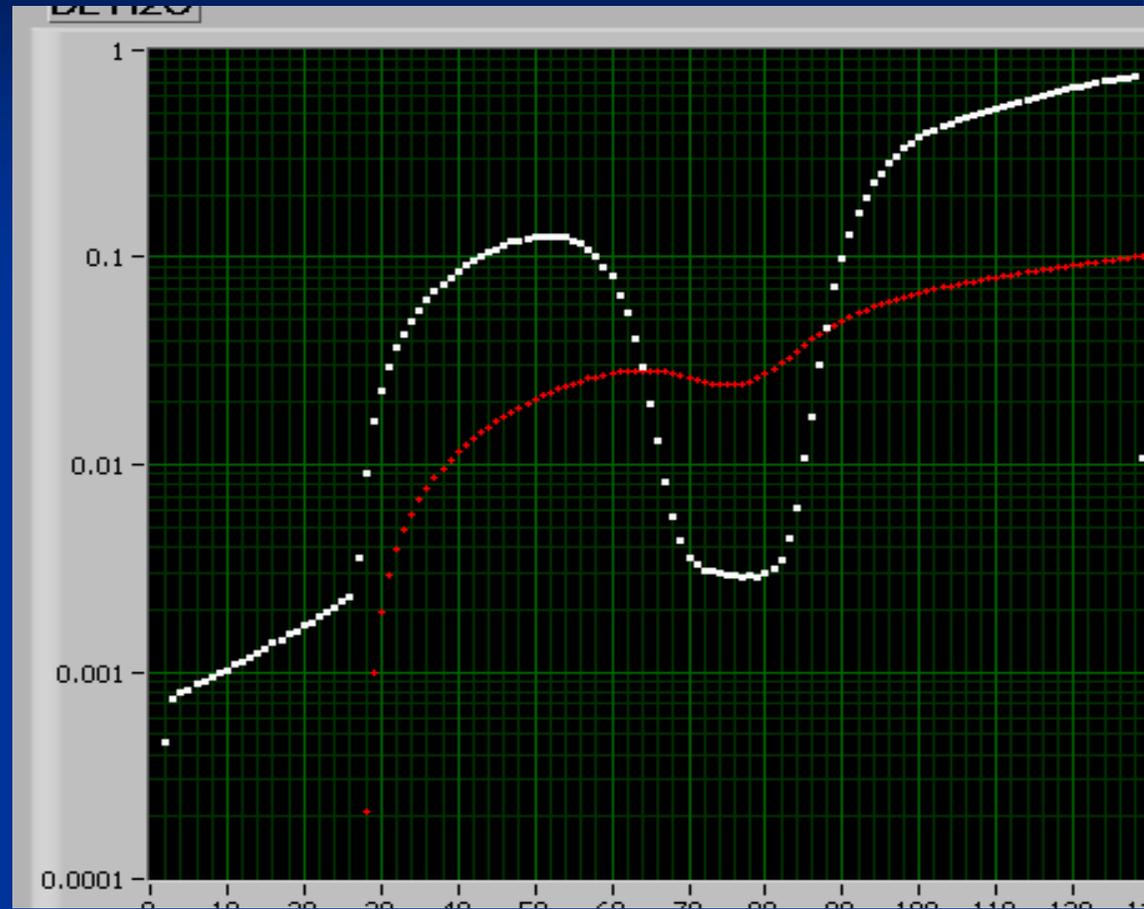
Ширина Лоренца обусловлена квантовыми шумами частоты ДЛ. Изменяется от 10 МГц до 100 кГц с ростом превышения порога.



# Оптический “0”

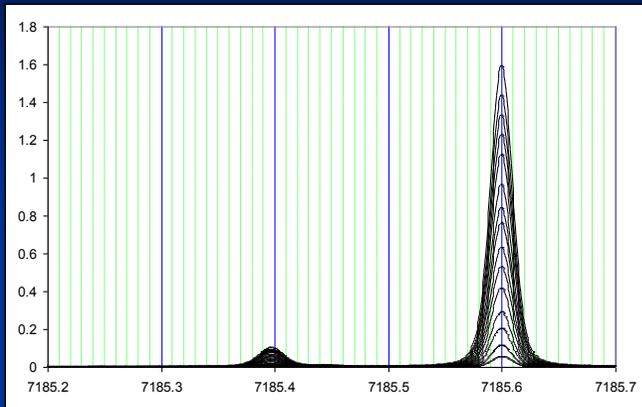
Зависимость регистрируемого сигнала от тока накачки при наличии насыщенной линии поглощения.

Виден порог. Линия наблюдается при трехкратном превышении порога. Сигнал в насыщенной линии равен значению на пороге (свойство ДЛ). Спонтанное излучение 0.1 - 1 % (Оптический “0”) регистрируется даже для насыщенной линии. Это слишком много для высокоточной ДЛС. Эта величина может быть снижена до уровня 0.01 %, что достаточно для высокоточной ДЛС. Однако это требует проведения достаточно трудоемкой дополнительной калибровки.

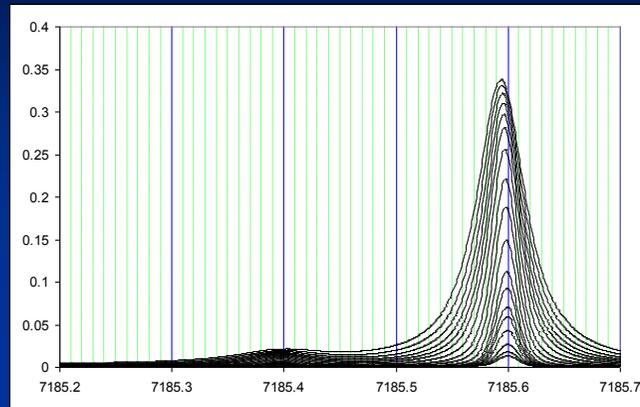


# Контур спектральной линии

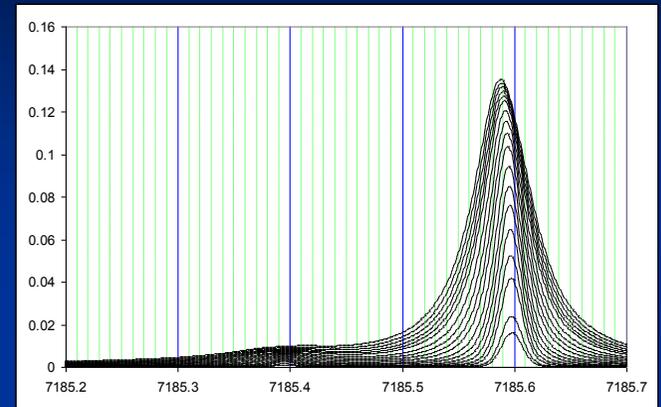
Контур спектральной линии является объектом высокоточных измерений.



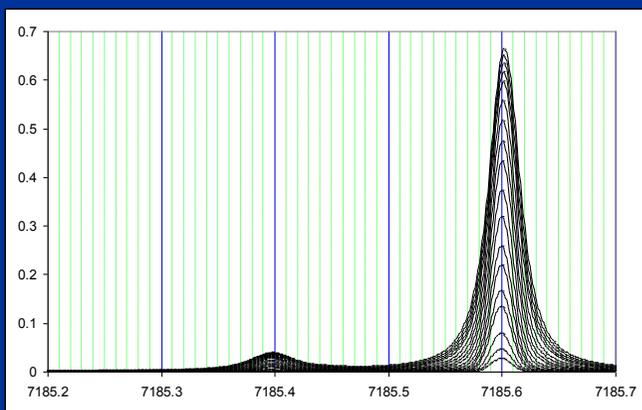
H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>O



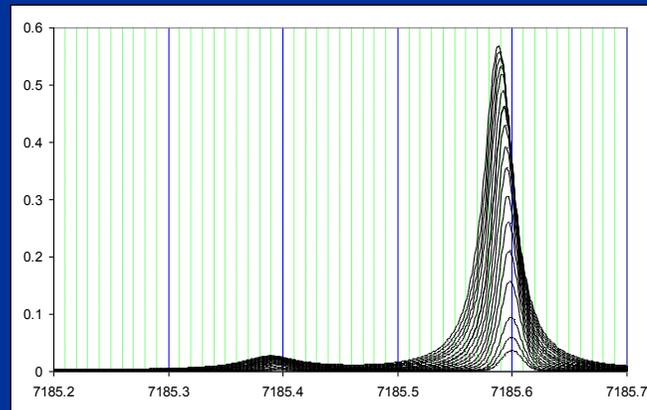
H<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub>



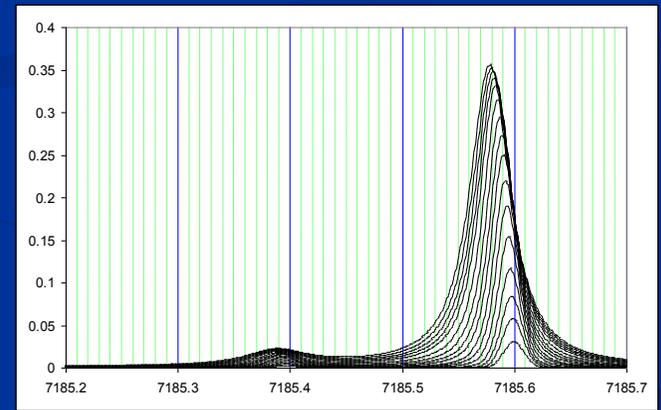
H<sub>2</sub>O:air



H<sub>2</sub>O:He



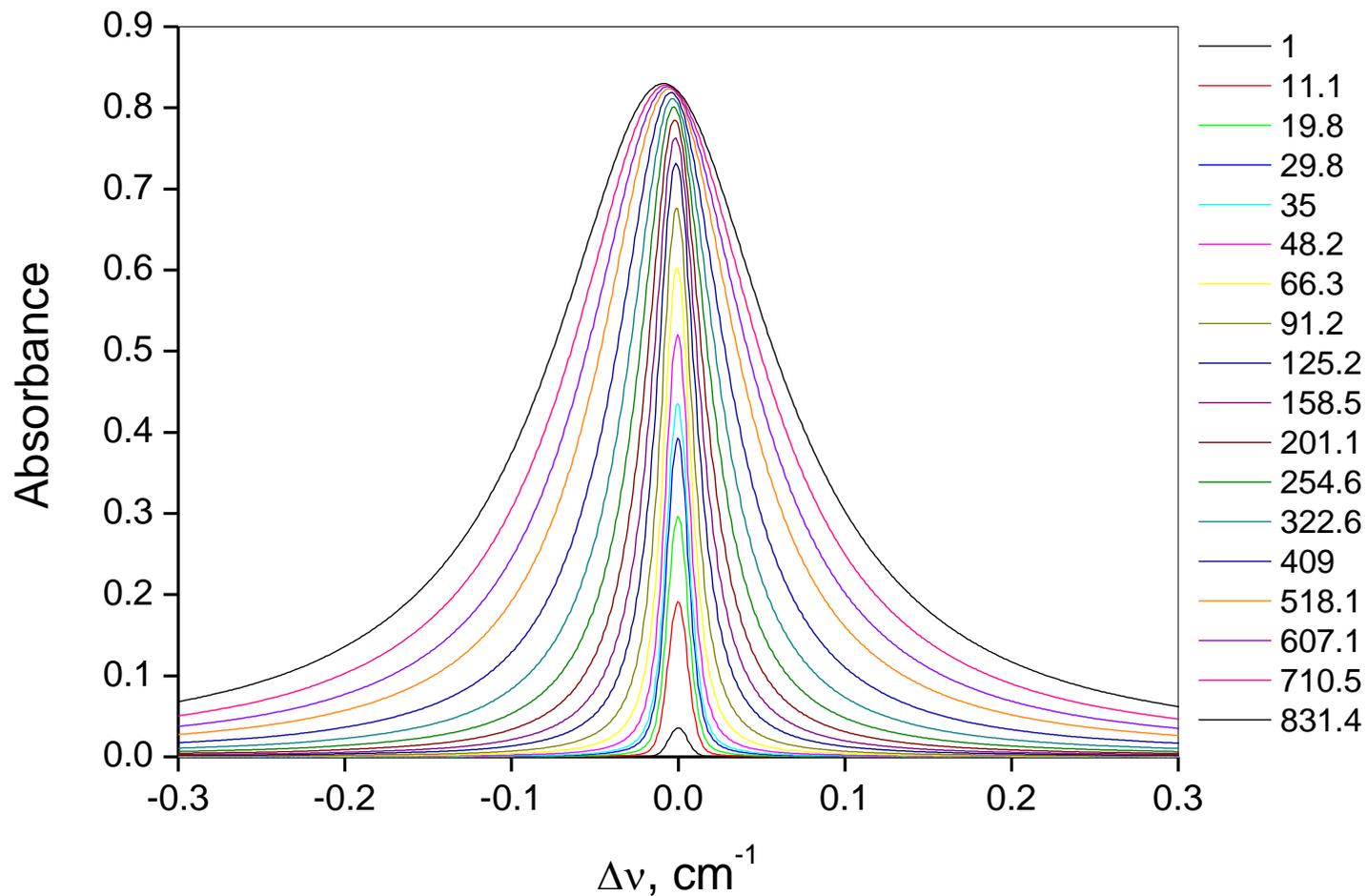
H<sub>2</sub>O:Ar



H<sub>2</sub>O:Xe

Поведение одних и тех же спектральных линий (уширение и сдвиг) сильно отличаются для разных партнеров столкновения.

# Экспериментальный контур



Регистрация контура линии.

Одновременно регистрируются также показания датчиков давления и температур кювет.

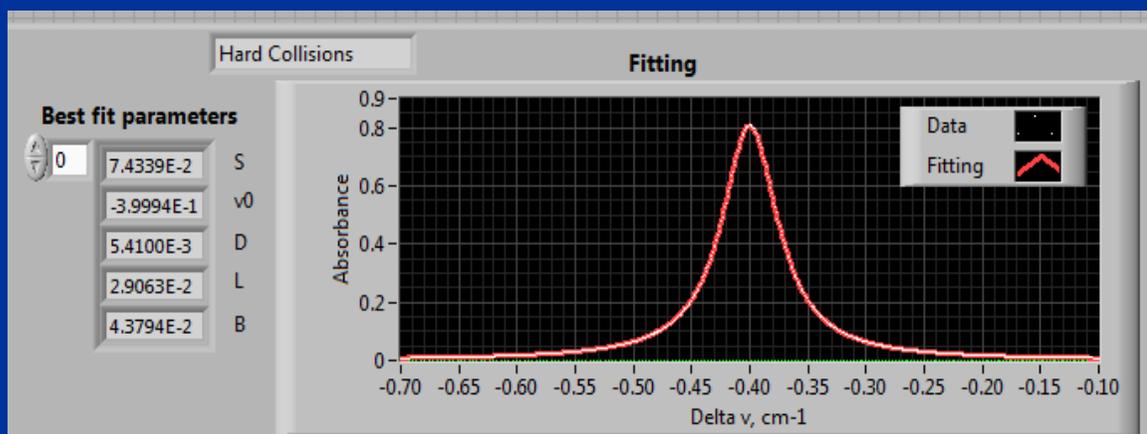
Контур аналитической линии  $\text{CO}_2$  при разных давлениях. Видны уширение и сдвиг линии.

# Подгонка контура

Контур спектральной линии есть свертка контура Доплера с ударным контуром. И.И.Собельман показал, что при учете столкновений Доплеровский контур линии определяется решением кинетического уравнения и нашел два предельных решения этого уравнения: soft и hard.

Soft (мягкие столкновения) – релаксация скорости происходит за много столкновений (диффузионное приближение кинетического уравнения).

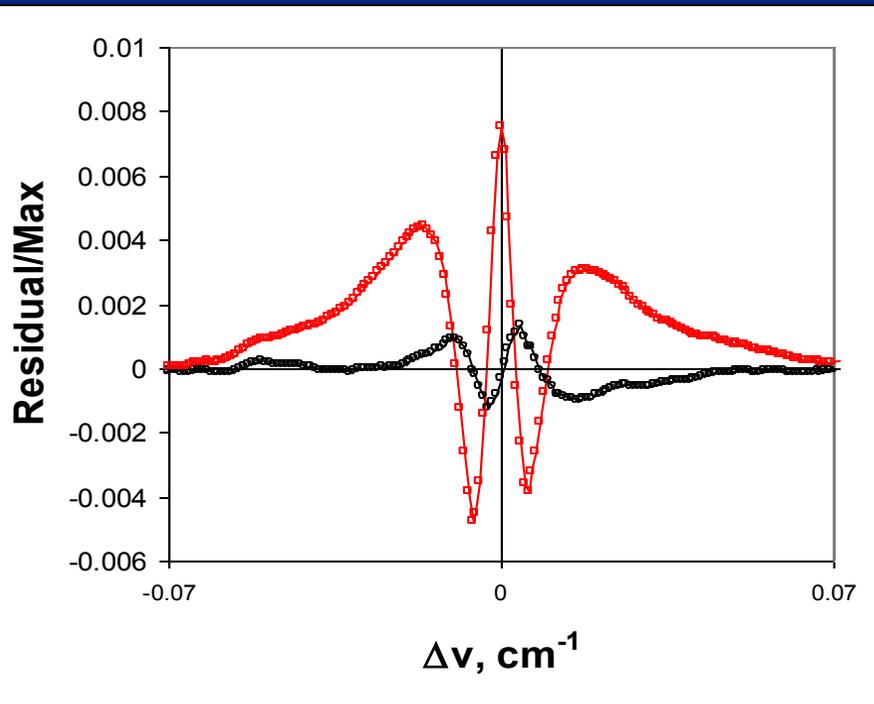
Hard (модель жестких столкновений) – релаксация скорости происходит за одно столкновение.



Для анализа результатов прецизионных измерений контуров линий разработана программа подгонки, использующая модели soft и hard с параметрами: интегральная интенсивность – S, центр линии –  $\nu_0$ , ширины Доплера (D), Лоренца (L) и сужения (B). Впервые все параметры моделей могли быть зафиксированы или участвовать в подгонке.

# Качество подгонки

Качество подгонки определяется невязкой (residual), описывающей с какой точностью используемая модель описывает эксперимент.



Подгонка линии  $\text{CO}_2$   $6953.46708 \text{ cm}^{-1}$ ,  $P = 29.49 \text{ мБар}$ .  
Красный – традиционный подход, используемый сейчас в мире. Модель “hard”, ширина Доплера фиксирована:  $D = D_0$  (расчетное значение). Невязка находится на уровне 0.8 %, что слишком много для высокоточных измерений.  
Черный – впервые в процесс подгонки включена ширина Доплера –  $D$ .

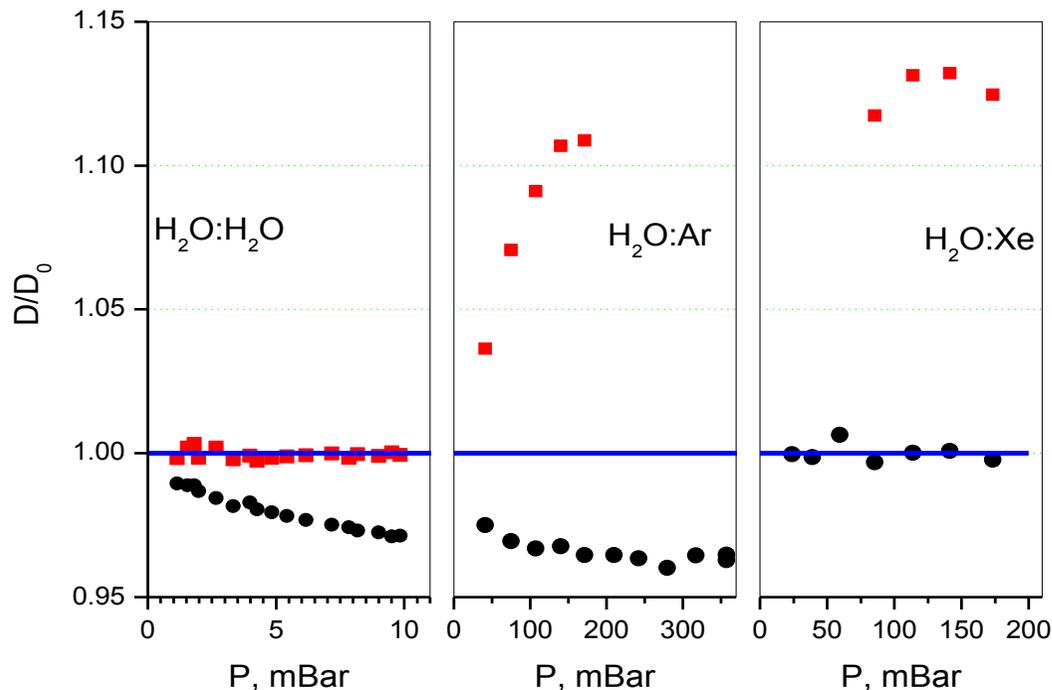
Качество подгонки улучшилось на порядок. Невязка имеет вид третьей производной контура – это асимметрия линии.

**Вывод: проведенное впервые включение в процесс подгонки ширины Доплера на порядок улучшило качество подгонки.**

**Вопрос: что означает подгонка расчетного параметра?**

# Контур Доплера

Расчетная ширина Доплера -  $D_0$  определяется распределением Максвелла молекул по скоростям в отсутствии столкновений ( $P = 0$ ). Результаты подгонки: красный и черный - soft и hard, соответственно.



Обе модели дают  $D_0$  при  $P=0$ . Правильная модель дает  $D_0$  для всех давлений. В случае  $H_2O:H_2O$  - диполь - дипольное взаимодействие: амплитуда рассеяние имеет полюс в 0 (рассеяние на малые углы) - модель soft.  $H_2O:Ar$  – между soft и hard.  $H_2O:Xe$  близко к hard (есть релаксация по направлению, нет релаксации по величине).

**Вывод: Впервые реализована возможность экспериментального определения правильной модели контура Доплера. Только для корректной модели, параметры подгонки имеют физический смысл.**

# Оценка точности

Итоговая оценка точности ДЛ спектрометра для высокоточных измерений при определении интегральной интенсивности спектральной линии.

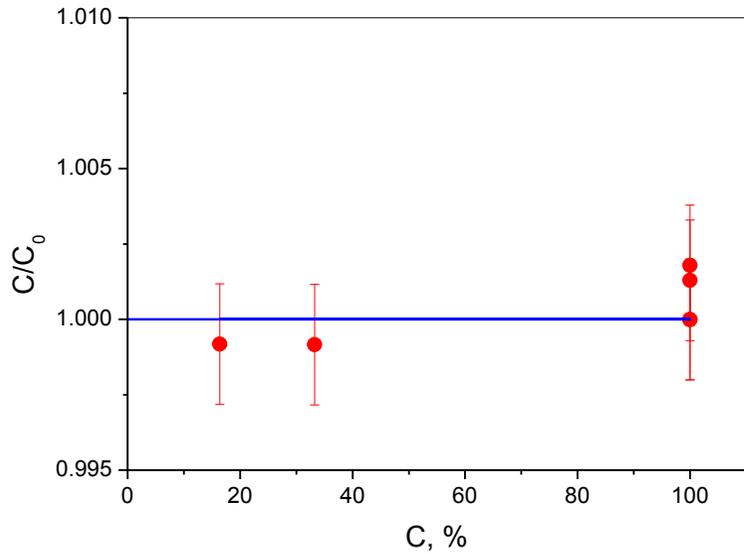
	Value	Error %
L, cm	183.5	0.022
T, °C	20 - 25	0.017
P, mBar	1000	0.020
CO <sub>2</sub> sample purity, %	99.98	0.020
<b>Subtotal</b>		<b>0.040</b>
PD non-linearity	0.023	0.023
$\Delta\nu$ , 10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup>	0.8	0.012
Baseline	0.0001	0.010
Optical zero	0.001	0.100
DL Spectrum, MHz	2.5	0.070
<b>Subtotal</b>		<b>0.125</b>
<b>Total</b>		<b>0.131</b>

В результате проведенных калибровок параметров исследуемой газовой смеси уровень погрешности доведен до 0.04 %.

Проведены калибровки и измерение ряда параметров спектрометра, лимитирующих точность. Проведено моделирование их влияния. Доминирует погрешность, обусловленная спектром ДЛ.

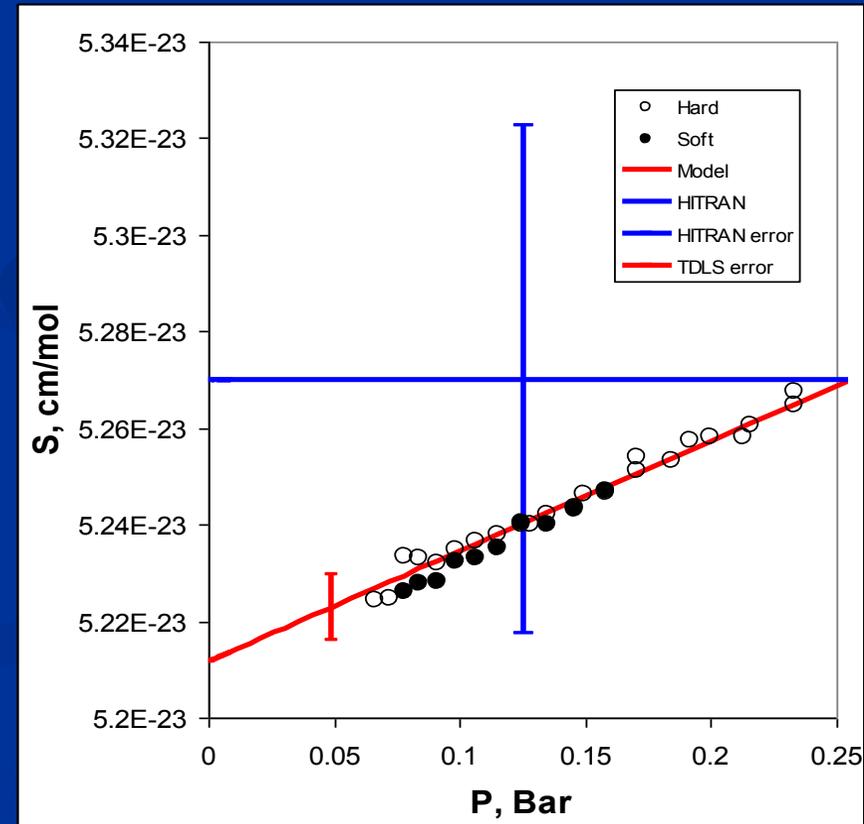
Итоговая точность ДЛ спектрометра для высокоточных измерений при определении интегральной интенсивности спектральной линии составляет 0.13 % и определяется погрешностью, обусловленной спектром ДЛ.

# Проверка точности измерений



Для проверки точности измерений были приготовлены калиброванные образцы смесей  $\text{CO}_2:\text{N}_2$  ( $C_0$ ). Концентрация этих образцов была измерена ( $C$ ). Полученное  $\text{std } 0.11 \%$  находится в согласии с оценкой точности  $0.13 \%$ , проведенной выше.

Аналогичная точность была получена при измерениях интегральной интенсивности –  $S$  (кружки). Полученные данные находятся в согласии с HITRAN (синяя константа) в пределах его точности (синий отрезок). Достигнутая точность (красный отрезок) на порядок лучше сегодняшнего уровня эксперимента в мире (синий отрезок).



# Заключение

Создан ДЛ спектрометр для проведения высокоточных измерений спектральных линий молекул.

Проведена калибровка подсистем спектрометра.

Проанализированы возможные источники погрешности измерений и проведено их исследование.

Проведено моделирование влияния этих источников на точность определения параметров спектральных линий молекул.

Достигнута точность определения интегральной интенсивности линии на уровне 0.13 %, что на порядок лучше того, что имеется сейчас в мире.

Тестовые измерения находятся в согласии с оценкой точности.

Доминирующие в настоящее время источники погрешности обусловлены спектром излучения ДЛ (спонтанное излучение и спектр генерации ДЛ).

Их анализ и подавление являются первоочередными для дальнейшего повышения точности.