



# Форма контура квази-изолированных линий $\text{CO}_2$ полосы 30013-00001

Осипов К.Ю., Капитанов В.А., Протасевич А.Е., Понуровский Я.Я.

[osipov@iao.ru](mailto:osipov@iao.ru)

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН



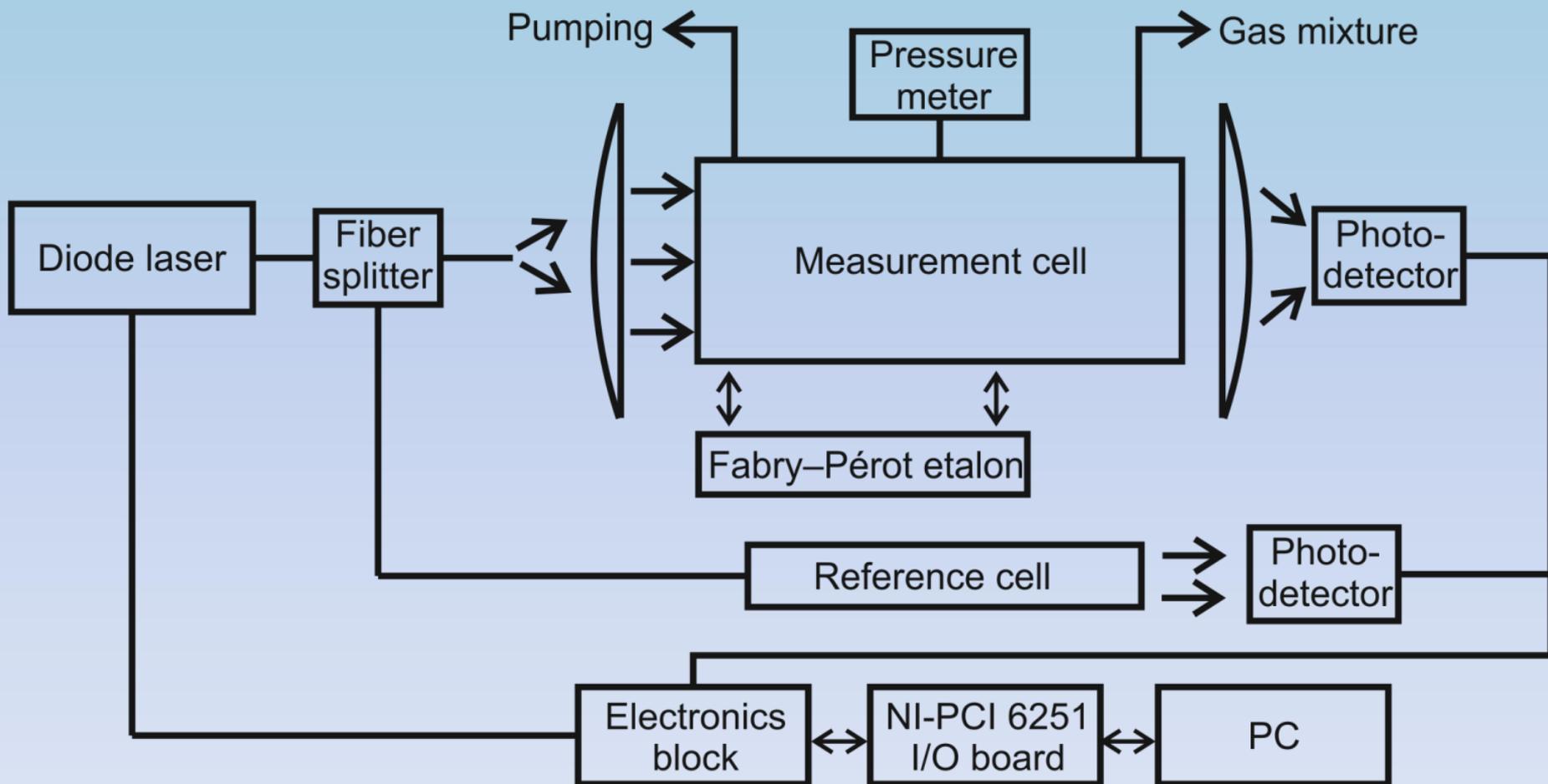
# Цели и задачи

- Тестирование и сравнение общепринятых и современных моделей формы контура изолированной спектральной линии в широком диапазоне давлений (**до 1 атм**)\* при анализе спектров с высоким отношением сигнал-шум ( $S/N > 2 \cdot 10^{-3}$ )
- Оценка влияния слабых ( $S_{\text{small}}/S_{\text{measured}} \sim 1 \cdot 10^{-3}$ ) линий и базовой линии на подгоняемые параметры
- Критерии оценки адекватности модели :
  - Величина и форма residuals
  - Линейная зависимость параметров модели от давления (приближение бинарных столкновений)

\* В настоящее время фактически все статьи, посвященные тестированию формы контура изолированной линии ограничиваются диапазоном давлений не превышающем 0.3 атм.

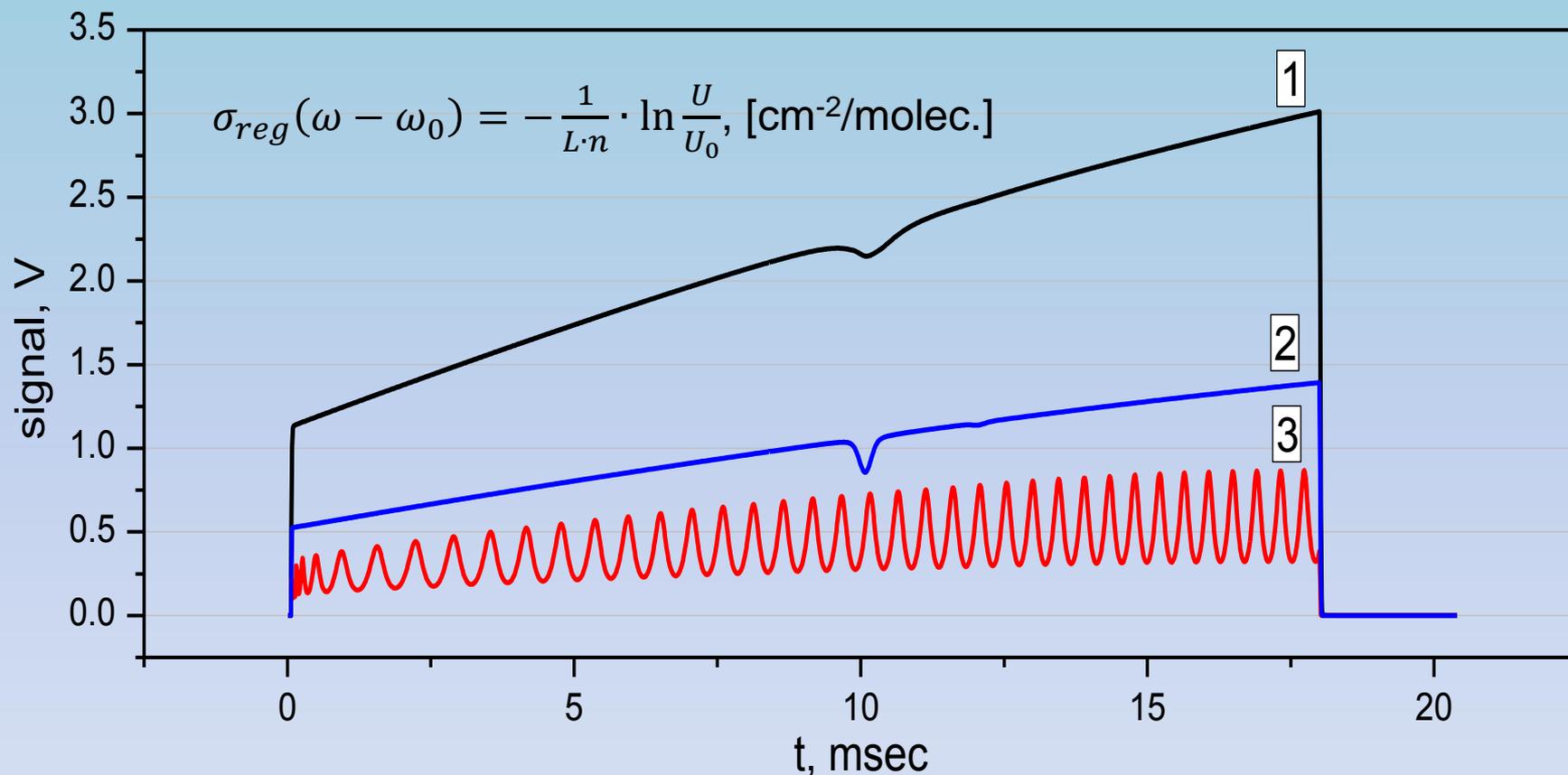


# Диодный лазерный спектрометр, отдел ДЛС ИОФАН, г. Москва





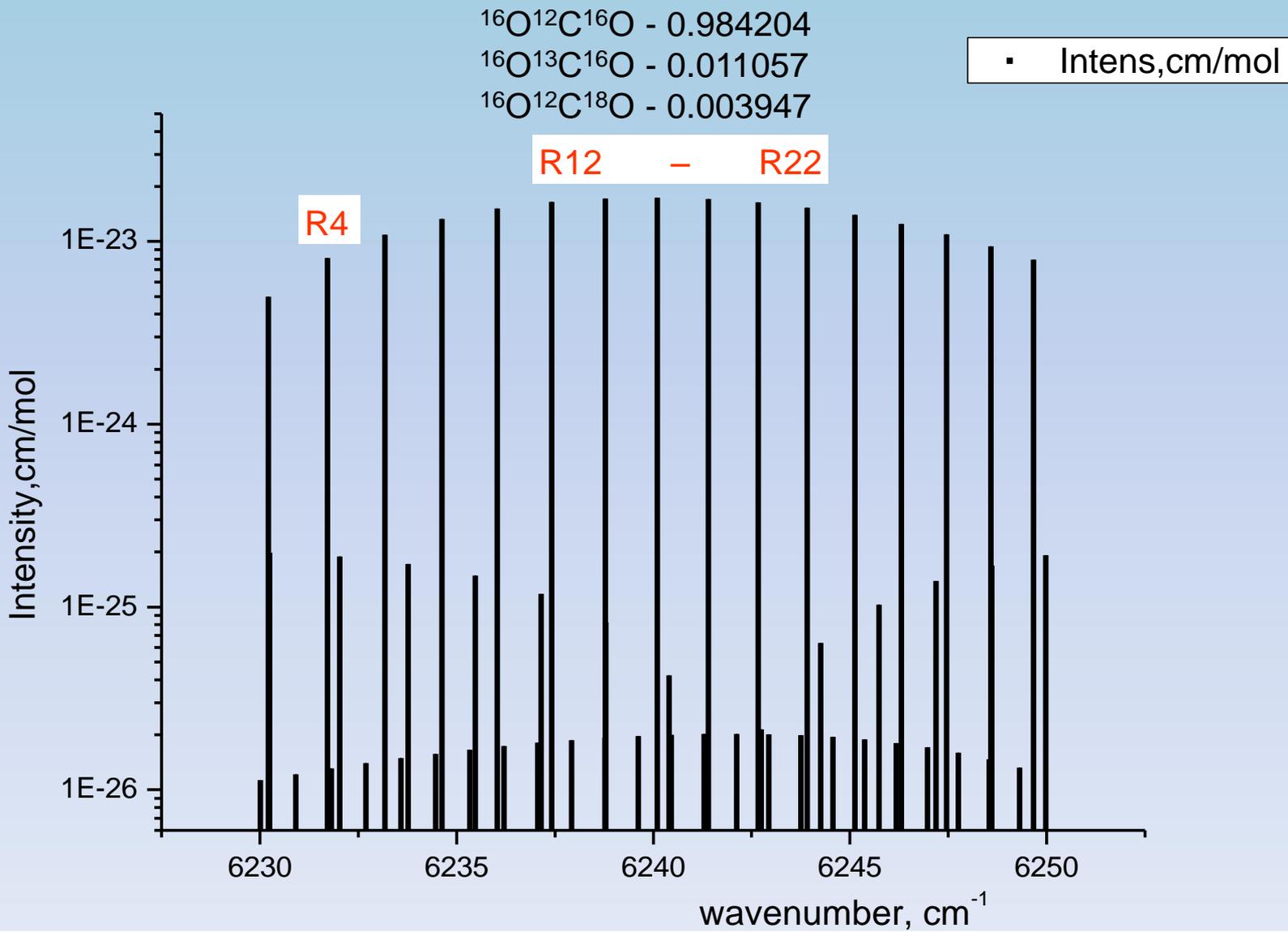
# Работа системы регистрации спектрометра



При тестировании шумов оптоэлектронно тракта с помощью процедуры Аллана было получено, что при времени накопления 5 сек минимальная величина поглощения достигает значения  $4 \cdot 10^{-6}$ , при этом нестабильность температуры равна  $2 \cdot 10^{-5}$  °C.

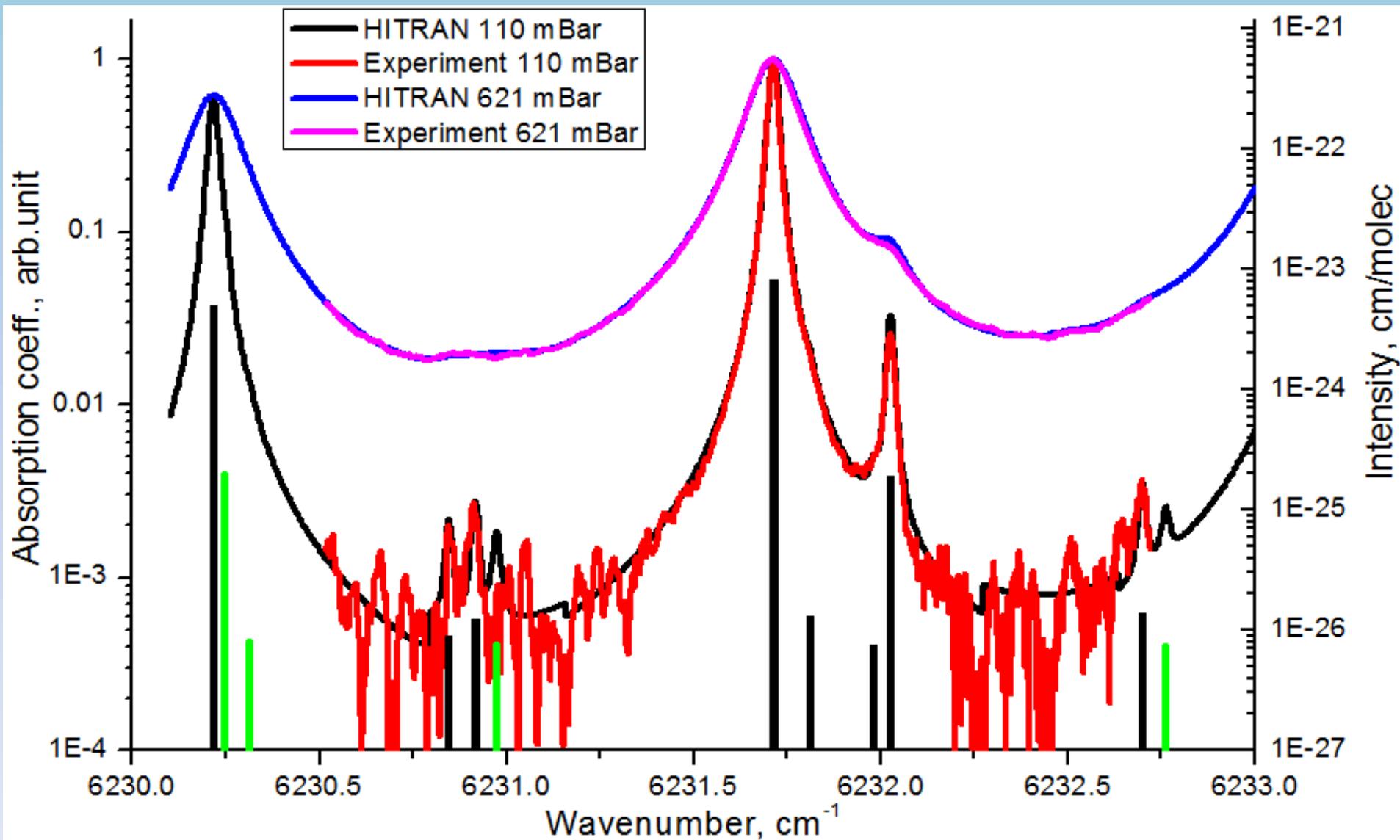


Выбранный диапазон для исследований. Спектральные линии CO<sub>2</sub> (полоса 30013-00001) в области излучения диодного лазера (1.6 мкм).





# Линия R4, $\omega_0 = 6231.713421$





Для обработки линий CO<sub>2</sub> как изолированных, необходимо учесть в экспериментальном спектре все остальные известные линии.

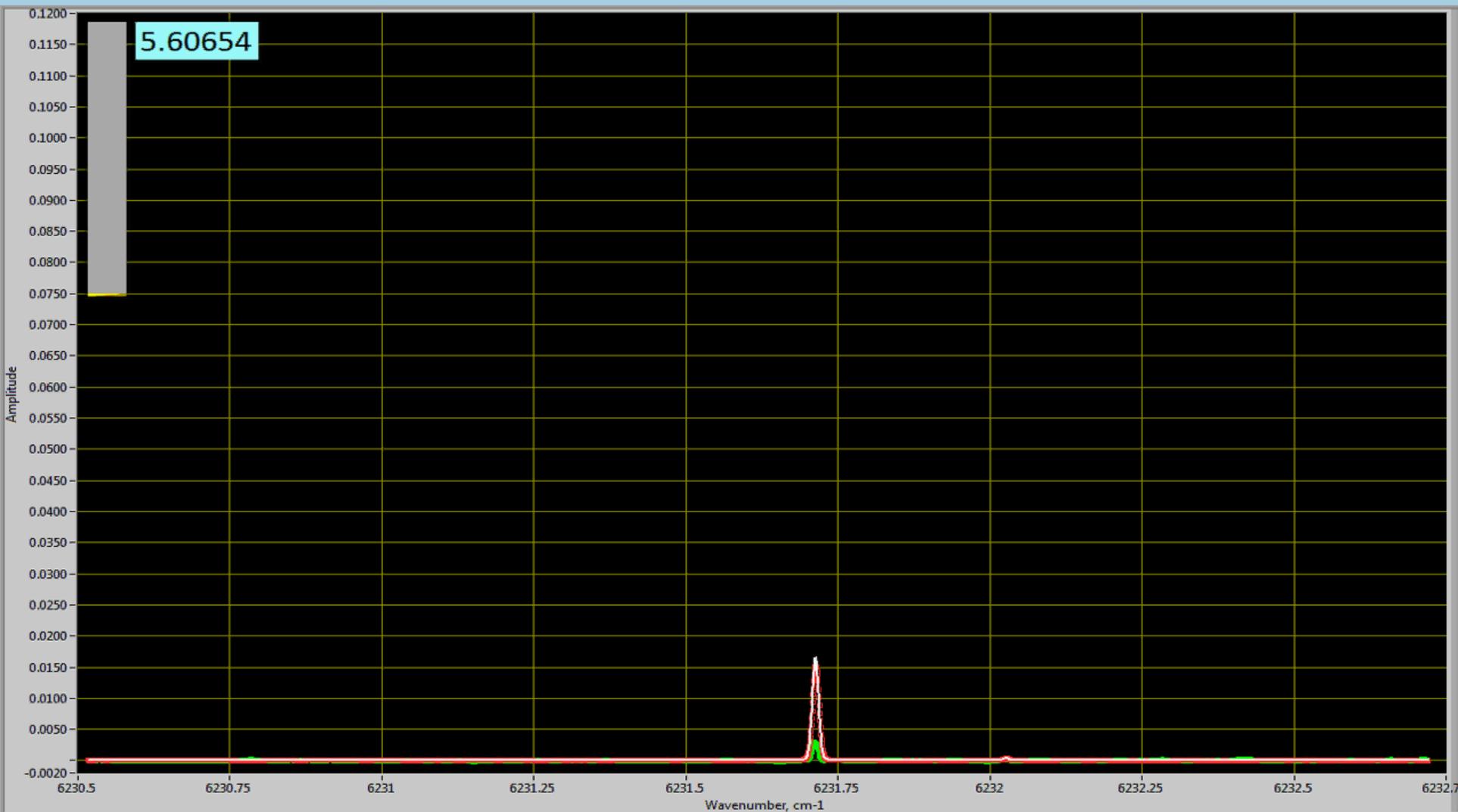
Наиболее правильным способом это сделать, будет «вычесть» из эксперимента модельный спектр HITRAN, смоделированный для тех же условий, НО без тех линий, которые будут обрабатываться на тестирование формы контура и их определение зависимости их параметров от давления

$$\sigma_{reg}(\omega - \omega_0) = A_0 + A_1\omega + S_{reg} \cdot g_{test}(\omega - \omega_0) + \sum S_n \cdot g_{VP}(\omega - \omega_0)$$

В итоге для обработки останется только экспериментально зарегистрированная линия (линии), и шумы эксперимента.



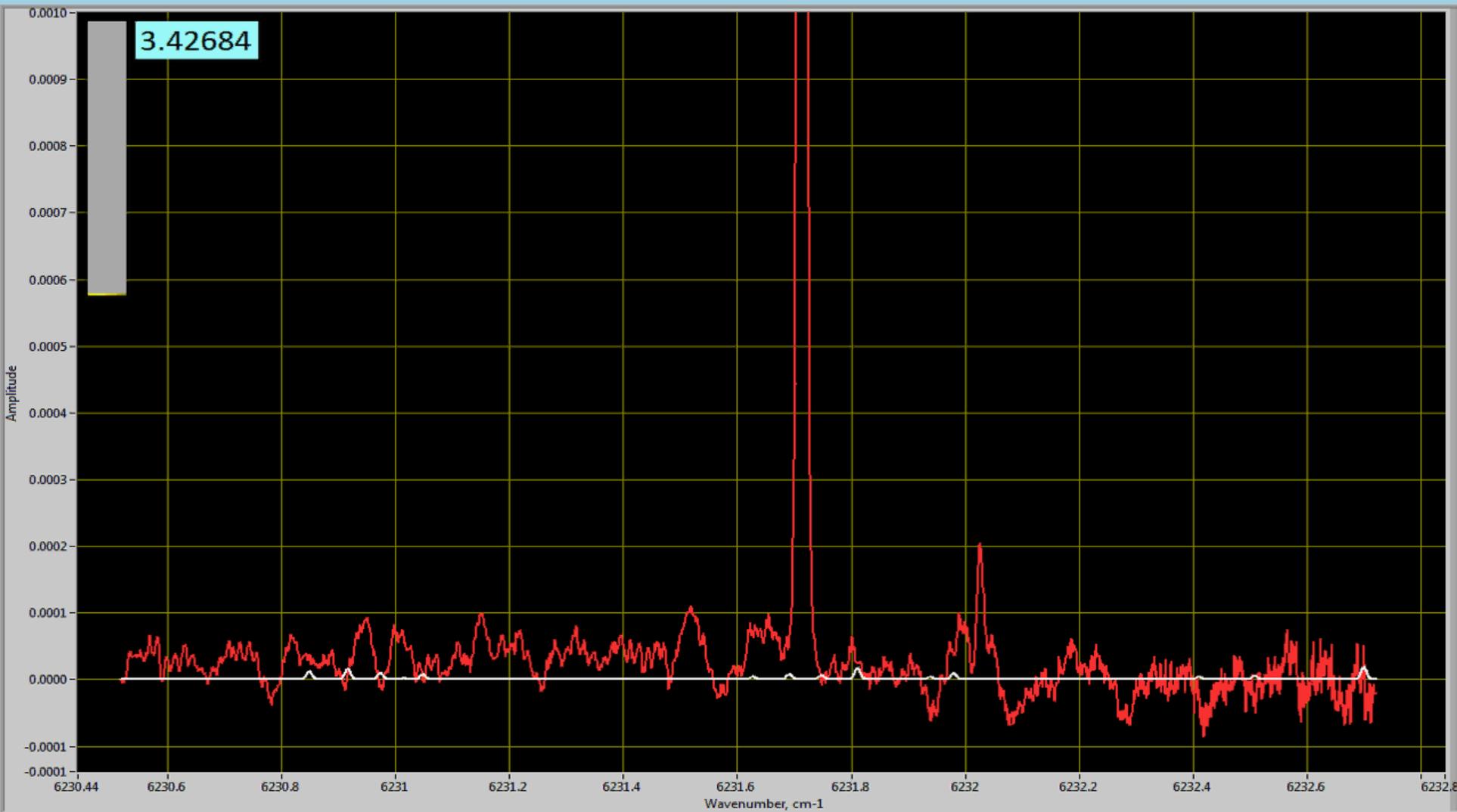
# Сравнение экспериментального спектра и модельного HITRAN-2012 (добавлен сдвиг для большой линии R4 (30013-00001)!) во всем диапазоне давлений чистого CO<sub>2</sub>





$$S_{reg} \cdot g_{test}(\omega - \omega_0) \text{ --- red line}$$

$$\sum S_n \cdot g_{VP}(\omega - \omega_0) \text{ --- white line}$$





# Модели контура спектральной линии и их параметры

[1] J. Tennyson, P. Bernath, A Campargue and etc. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC Technical Report). 10.2014

Abstract: ... The Task Group recommends that the partially Correlated quadratic-Speed-Dependent Hard-Collision (pCqSDHC) should be adopted as the appropriate model for high resolution spectroscopy.

Acronym	Profile name	Parameters	Mechanism		
		$N$	SD <sup>a</sup>	VC <sup>a</sup>	Correlation
DP	Doppler	1 $\Gamma_D$	No	No	No
LP	Lorentz	2 $\Gamma, \Delta$	No	No	No
VP	Voigt	3 $\Gamma_D, \Gamma, \Delta$	No	No	No
GP	Galatry	4 $\Gamma_D, \Gamma, \Delta, \nu_{VC}$	No	Soft	No
RP	Rautian	4 $\Gamma_D, \Gamma, \Delta, \nu_{VC}$	No	Hard	No
NGP	Nelkin-Ghatak	4 $\Gamma_D, \Gamma, \Delta, \nu_{VC}$	No	Hard	No
SDVP <sup>b</sup>	speed-dependent Voigt	5 $\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2$	Yes	No	No
SDGP <sup>b</sup>	speed-dependent Galatry	6 $\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{VC}$	Yes	Soft	No
SDNGP <sup>b</sup>	speed-dependent Nelkin-Ghatak	6 $\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{VC}$	Yes	Hard	No
SDRP <sup>b</sup>	speed-dependent Rautian	6 $\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{VC}$	Yes	Hard	No
HTP	Hartmann-Tran	7 $\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{VC}, \eta$	Yes	Hard	Yes
CSDaRSP <sup>b</sup>	correlated SD asymmetric Rautian-Sobelman	8 $\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{VC}, \chi, \eta$	Yes	Combination	Yes
pCSDKS <sup>b</sup>	partially correlated SD Keilson-Storer	8 $\Gamma_D, \Gamma_0, \Delta_0, \Gamma_2, \Delta_2, \nu_{VC}, \gamma_{KS}, \eta$	Yes	Combination	Yes

<sup>a</sup> SD = speed-dependent; VC = velocity changes due to collisions.

Параметры  $\Gamma_2, \Delta_2$ , «отвечают» за зависимость от скорости столкновительной ширины и сдвига. А параметр  $\nu_{VC}$  за изменение скорости молекул из-за межмолекулярных столкновений.



Within the partially-Correlated Speed-Dependent Hard-Collision model, the spectral profile of an isolated line is given by [10-12]:

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left\{ \frac{\int d\vec{v} f_{\text{MB}}(\vec{v}) / [i(\omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v} - \Delta(v)) + \Gamma(v) + \tilde{\nu}_{\text{VC}}(v)]}{1 - \int d\vec{v} \tilde{\nu}_{\text{VC}}(v) f_{\text{MB}}(\vec{v}) / [i(\omega - \omega_0 - \vec{k} \cdot \vec{v} - \Delta(v)) + \Gamma(v) + \tilde{\nu}_{\text{VC}}(v)]} \right\} \quad (1)$$

where  $\omega_0$  is the unperturbed angular frequency of the optical transition and  $f_{\text{MB}}(\vec{v})$  is the Maxwell-Boltzmann distribution,  $\Gamma(v)$  and  $\Delta(v)$  are the speed-dependent collisional width and shift while  $\vec{k} \cdot \vec{v} = (\omega_0/c) \vec{Z} \cdot \vec{v}$  is due to Doppler effect.  $\tilde{\nu}_{\text{VC}}(v)$  is the speed-dependent velocity-changing collision frequency, given by [13,14]:

$$\tilde{\nu}_{\text{VC}}(v) = \nu_{\text{VC}} - \eta \{ \Gamma(v) - i\Delta(v) \}, \quad (2)$$

with  $\eta$  the correlation parameter and  $\nu_{\text{VC}}$  the frequency of velocity-changing collisions when assuming no correlation between velocity and rotational-state changes. Using quadratic dependences [15,16] of the line width and shift on the speed  $v$ , i.e.:

$$\begin{aligned} \Gamma(v) - i\Delta(v) &= (\Gamma_0 - i\Delta_0) + (\Gamma_2 - i\Delta_2) \left\{ \left( \frac{v}{\tilde{v}} \right)^2 - \frac{3}{2} \right\} \\ &= C_0 + C_2 \left\{ \left( \frac{v}{\tilde{v}} \right)^2 - \frac{3}{2} \right\}, \end{aligned} \quad (3)$$

the line-shape can be written as [10]:

$$I^{\text{pCqSDHC}}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left\{ \frac{A(\omega)}{1 - [\nu_{\text{VC}} - \eta(C_0 - 3C_2/2)]A(\omega) + (\eta C_2 / \tilde{v}^2)B(\omega)} \right\} \quad (4)$$

The  $A(\omega)$  and  $B(\omega)$  terms can be expressed as combination of the complex probability function  $w(z)$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi} A(\omega) &= \frac{c}{\sqrt{\pi} \omega_0 \tilde{v}} [w(iZ_1) - w(iZ_2)], \\ B(\omega) &= \frac{\tilde{v}^2}{\tilde{C}_2} \left[ -1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Y}} (1 - Z_1^2) w(iZ_1) - \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Y}} (1 - Z_2^2) w(iZ_2) \right], \end{aligned} \quad (5)$$

with  $w(z)$  given by [17]:

$$w(z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2} dt}{z - t} = e^{-z^2} \text{erfc}(-iz), \quad (6)$$

and

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sqrt{X + Y} - \sqrt{Y} \\ &= \sqrt{[i(\omega - \omega_0) + \tilde{C}_0] / \tilde{C}_2 + \left( \frac{\omega_0 \tilde{v}}{2c\tilde{C}_2} \right)^2} - \frac{\omega_0 \tilde{v}}{2c\tilde{C}_2}, \\ Z_2 &= \sqrt{X + Y} + \sqrt{Y} \\ &= \sqrt{[i(\omega - \omega_0) + \tilde{C}_0] / \tilde{C}_2 + \left( \frac{\omega_0 \tilde{v}}{2c\tilde{C}_2} \right)^2} + \frac{\omega_0 \tilde{v}}{2c\tilde{C}_2}, \end{aligned} \quad (7)$$

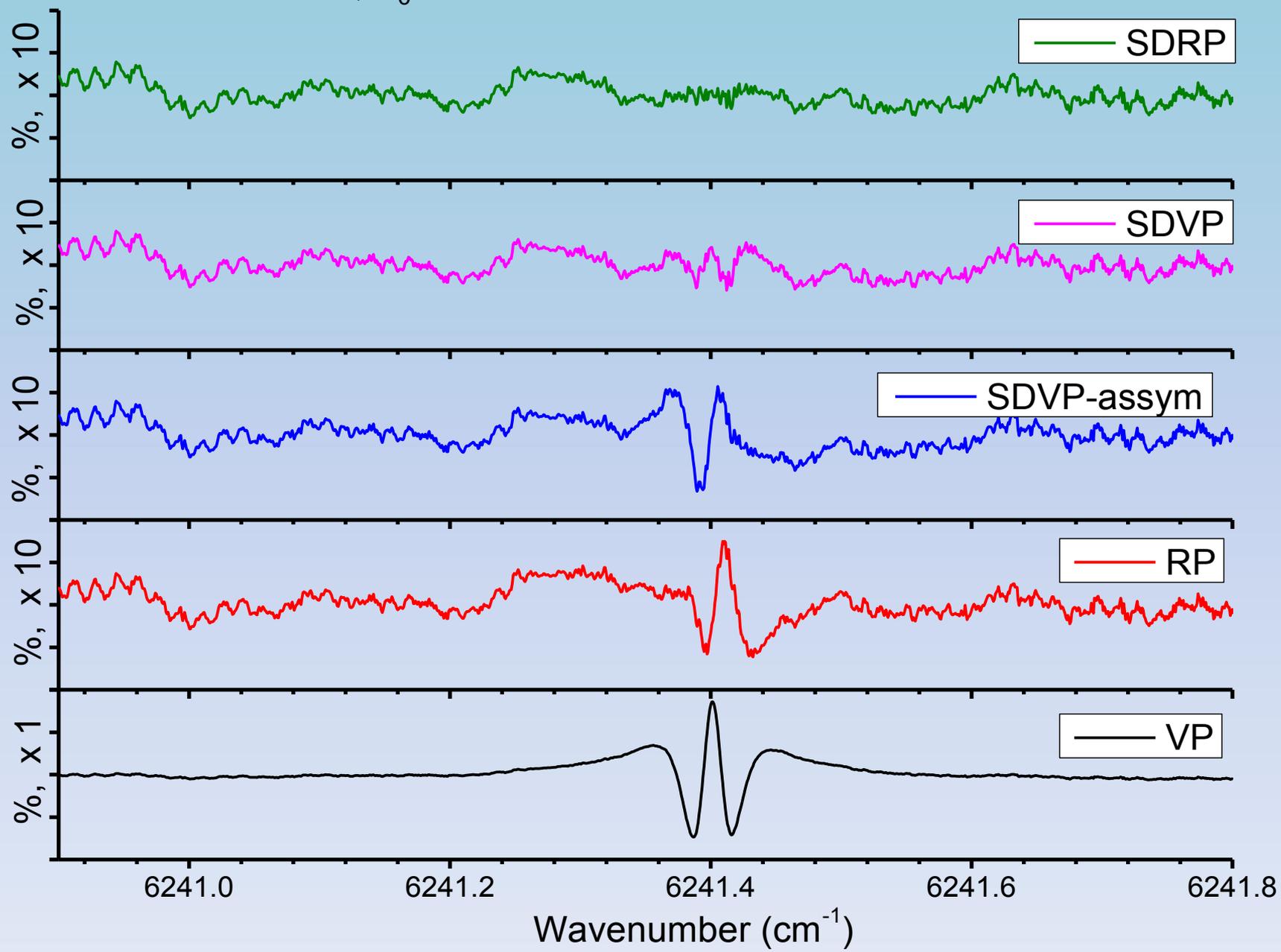
where

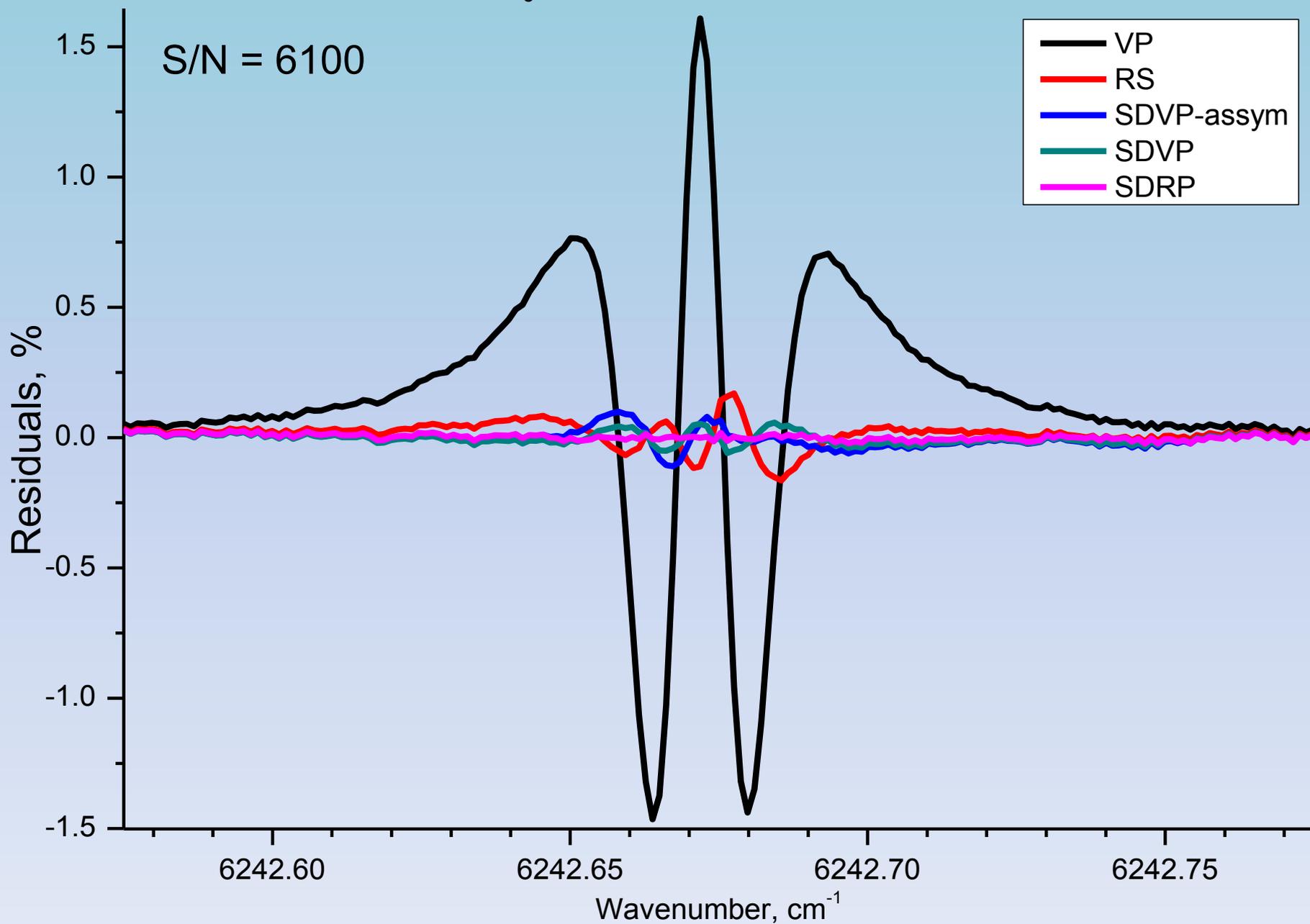
$$X = [i(\omega - \omega_0) + \tilde{C}_0] / \tilde{C}_2 \quad \text{and} \quad Y = \left( \frac{\omega_0 \tilde{v}}{2c\tilde{C}_2} \right)^2 \quad (8)$$

In Eqs. (4)–(8),  $\tilde{C}_0 = (1 - \eta)(C_0 - 3C_2/2) + \nu_{\text{VC}}$  and  $\tilde{C}_2 = (1 - \eta)C_2$ ,  $\tilde{v}$  is the most probable speed  $\tilde{v} = \sqrt{2k_B T/m}$  with  $m$  the molecular mass, so that one has the relation  $\frac{\omega_0 \tilde{v}}{c} = \frac{\Gamma_D}{\sqrt{\ln 2}}$  with  $\Gamma_D$  the Doppler width.



Сравнение residuals для различных контуров. Линия  
R18,  $\omega_0 = 6241.402828$ . P = 211 mBar



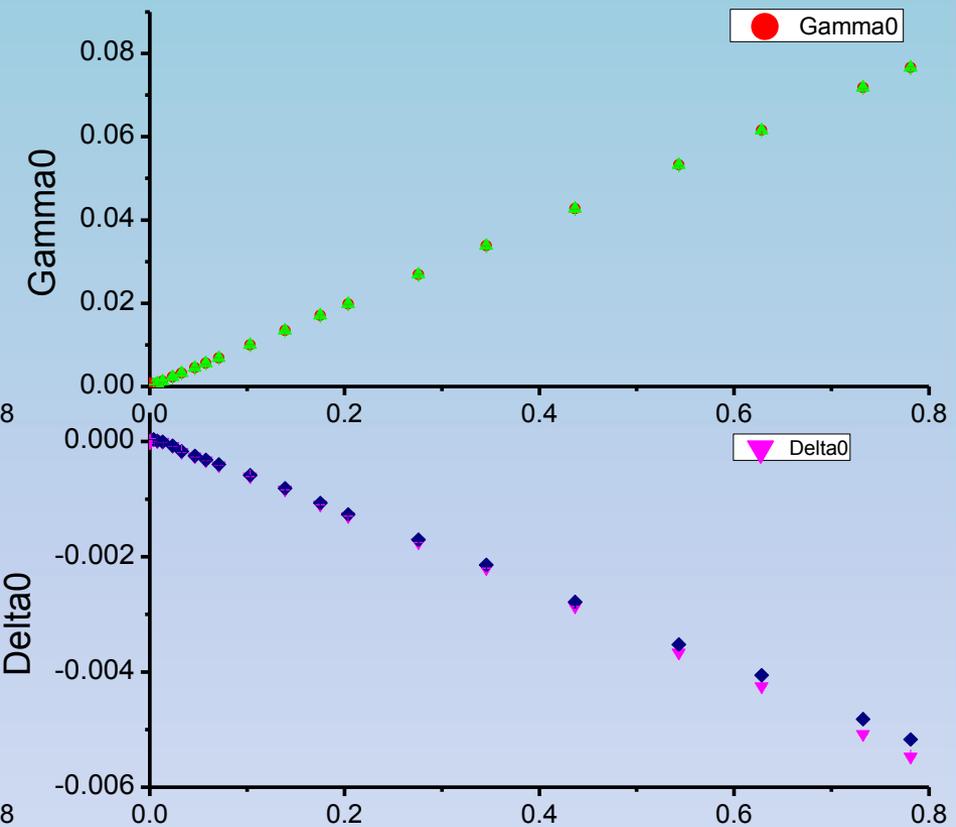
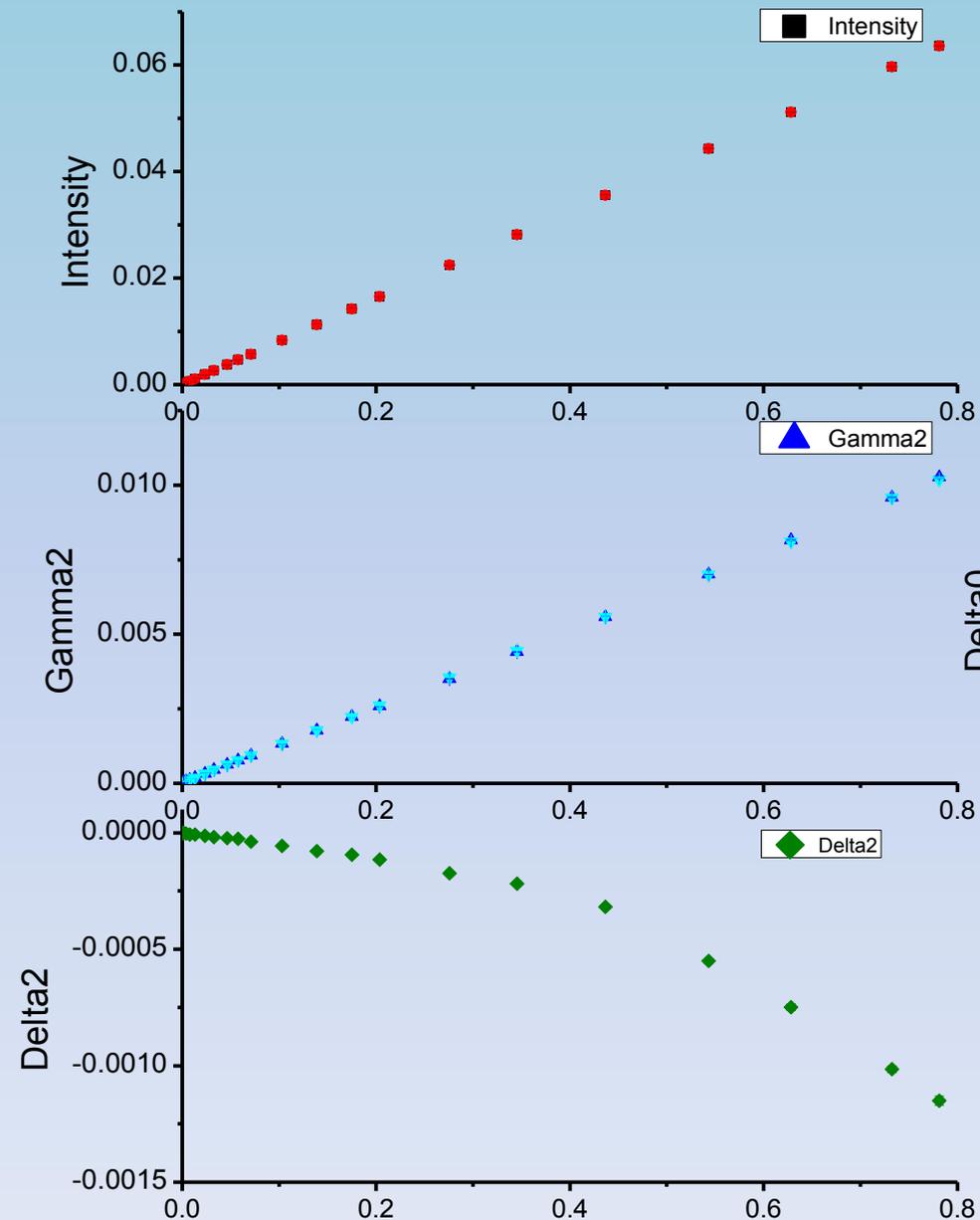




# Анализ зависимостей параметров моделей от давления

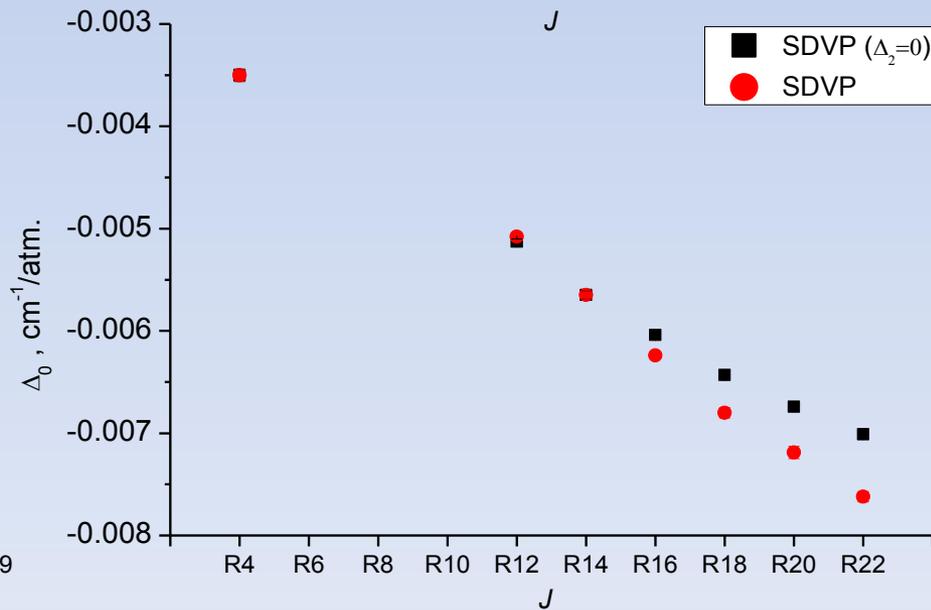
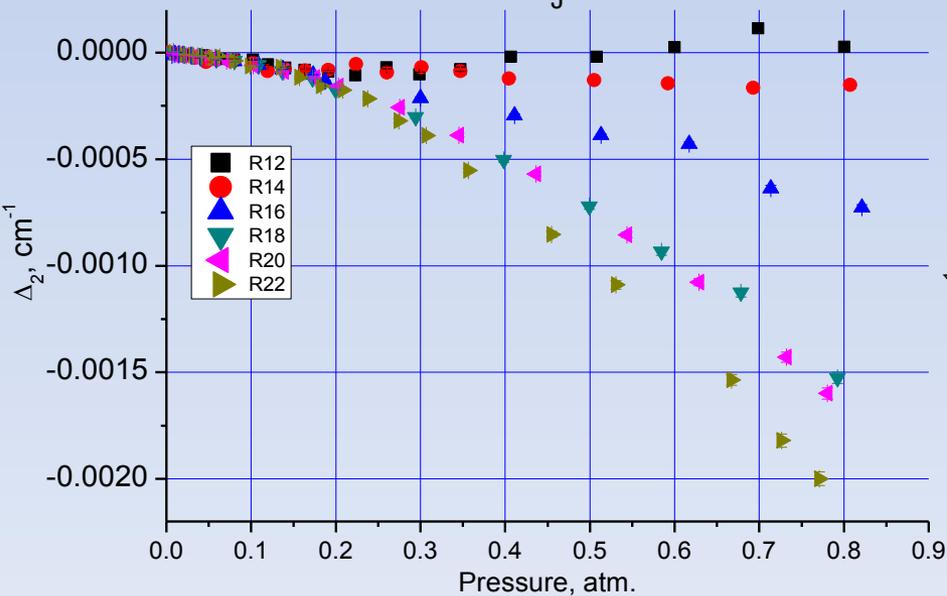
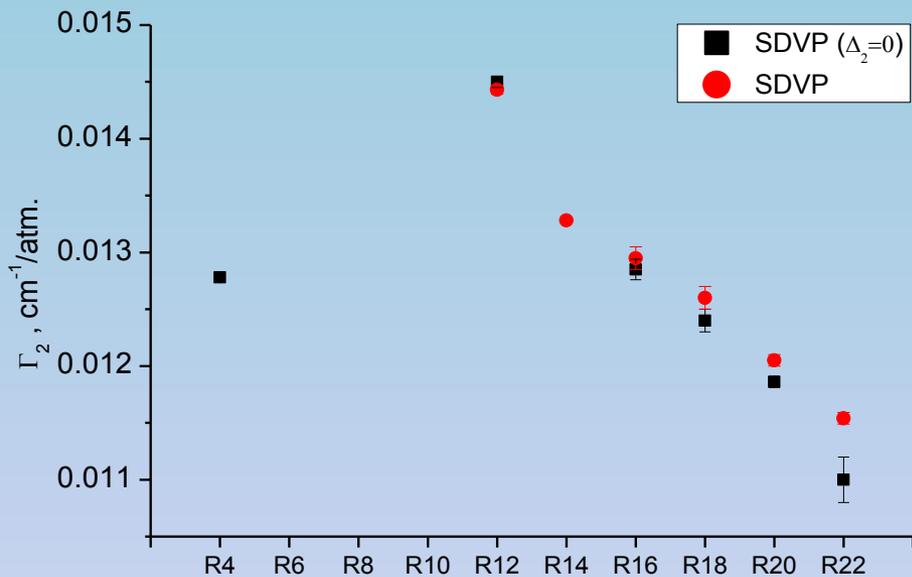
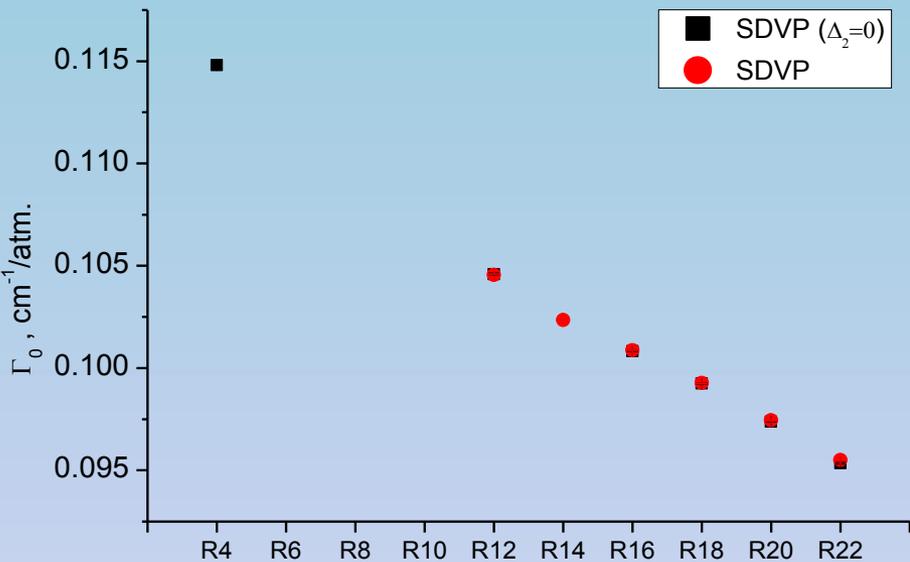


# Зависимость параметров модели SDVP( $\Delta_2=0$ ) и SDVP от давления

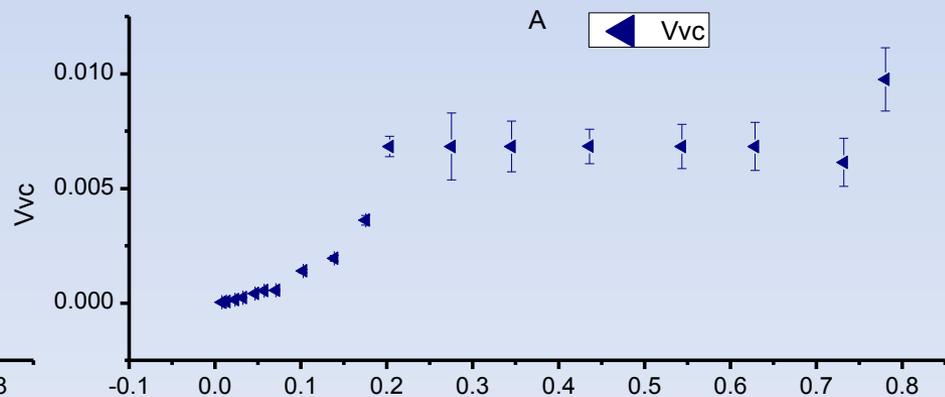
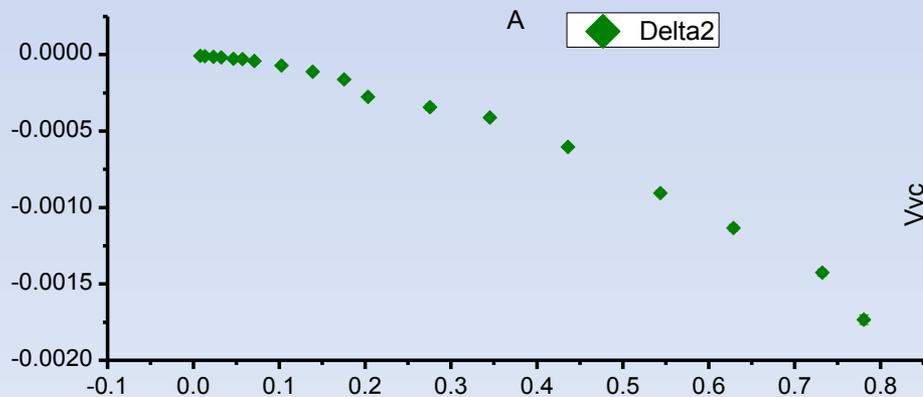
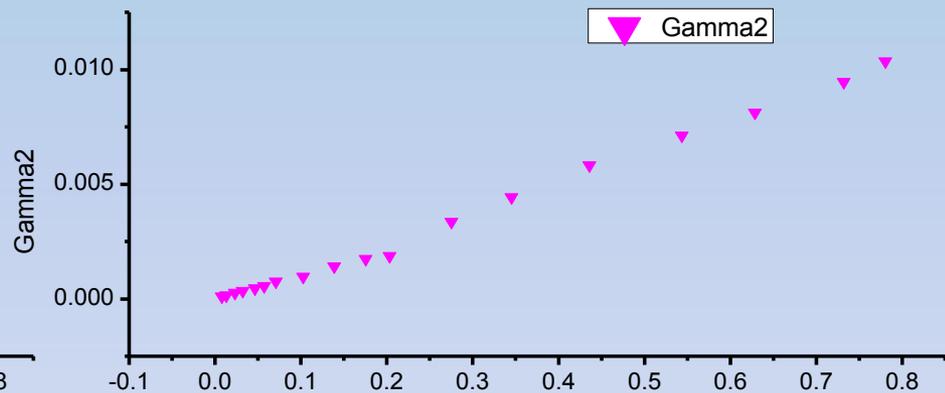
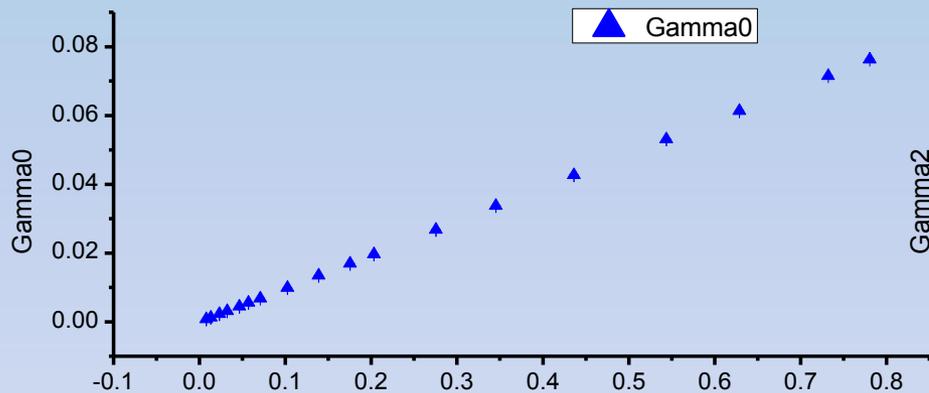
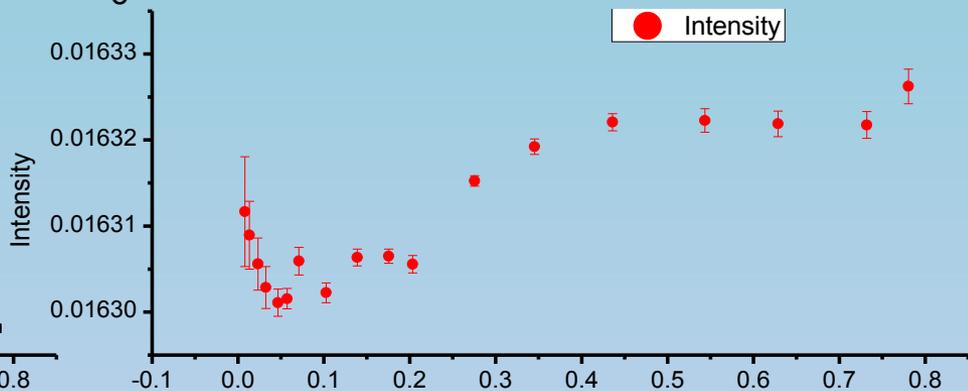
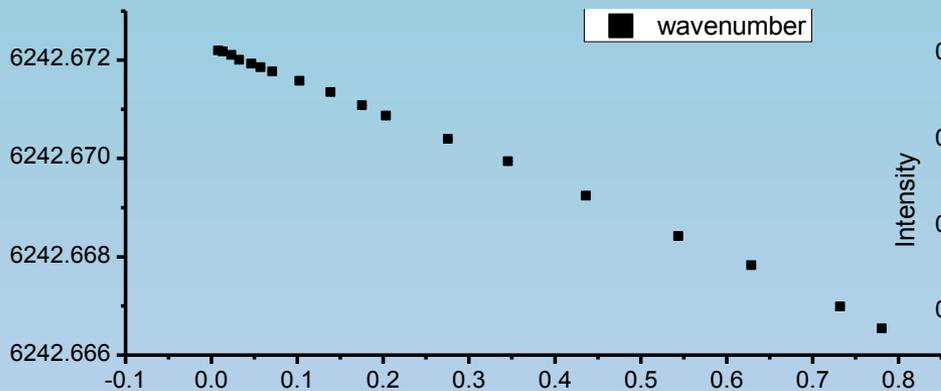


Parameter	SDVP(D2=0)	SDVP
Intensity (отн.ед.)	0.08141(3)	0.08142(3)
Gamma0 (cm <sup>-1</sup> /atm.)	0.09794(5)	0.0979(1)
Gamma2 (cm <sup>-1</sup> /atm.)	0.01296(3)	0.01300(3)
Delta0 (cm <sup>-1</sup> /atm.)	-0.00665(3)	-0.00693(5)
Delta2	Fixed=0	нелинейная

# Параметры контура SDVP ( $\Delta_2=0$ ) и SDVP



# Параметры контура SDRP. Линия R20 $\omega_0 = 6242.67219$





# Выводы

- Выбор модели контура линии определяется в основном значением отношения сигнал-шум (S/N ratio). Чем выше отношение сигнал-шум, тем более сложные модели необходимо использовать.  $S/N < 500$  – VP;  $S/N > 500$  – SDVP( $\Delta_2=0$ );  $S/N > 2000$  – SDVP;  $S/N > 4000$  – SDRS;
- Параметр  $v_{vc}$  в контуре RS линейно зависит от давления до 0.03 атм. и его значение совпадает с расчетным с использованием коэффициента диффузии. С ростом давления зависимость  $v_{vc}$  становится нелинейной, и в области давлений ( $> 0.2$  атм.) параметр не определяется и не имеет смысла.
- SDVP( $\Delta_2=0$ ,  $S/N \sim 500 \div 2000$ ) - максимальное значение residuals  $< 0.2$  %; параметры контура сохраняют линейную зависимость
- SDVP ( $S/N \sim 2000 \div 4000$ ) - значение residuals  $< 0.1$  %; параметр  $\Delta_2$ , отвечающий за асимметрию контура принимает положительное значение для линий с  $J < 14$ , и характеризуется нелинейной зависимостью для линий с  $J > 14$ , что противоречит предположению о бинарности столкновений
- SDRS описывает контур изолированной линии с экспериментальной точностью; взаимозависимые параметры  $\Gamma_2$ ,  $v_{vc}$  и  $\Delta_2$  характеризуются нелинейными зависимостями от давления.



# ОСНОВНОЙ ВЫВОД

- Наиболее оптимальным для атмосферных приложений представляется использование модели контура изолированной линии SDVP ( $\Delta_2=0$ ):
  1. Модель может быть легко встроена в существующие базы данных - добавляется всего лишь один параметр, модель легко алгоритмируется, расчет занимает минимум компьютерного времени
  2. По сравнению с более сложными контурами ошибка оценки наиболее важного параметра – интенсивности составляет 0.02 %
  3. Зависимость параметров модели от давления носит линейный характер, что позволяет использовать широко распространённую в настоящее время процедуру многоспектральной подгонки