

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Каширский Данила Евгеньевич

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕОДНОРОДНЫХ
ГАЗОВЫХ СРЕД ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

01.04.05 – оптика

Диссертация на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор О.К. Войцеховская

Томск – 2014

Оглавление

Введение	4
1 Анализ существующих методов диагностики термодинамически неоднородных газовых сред	14
1.1 Прямые и обратные задачи оптики газовых сред	15
1.2 Методики расчета спектральных характеристик газовых сред	18
1.3 Программные комплексы для моделирования пропускания и радиации газовых сред	20
1.4 Современное состояние оптических дистанционных методов исследования характеристик газовых сред	27
1.5 Выводы.....	32
2 Модель распространения излучения в газовой-аэрозольных средах	34
2.1 Физико-математическая модель	35
2.2 Программное обеспечение «TRAVA»	44
2.2.1 Блок-схема ПО «TRAVA».....	45
2.2.2 Архитектура ПО «TRAVA»	46
2.2.3 Интерфейс ПО «TRAVA»	47
2.3 Тестовое численное моделирование спектральных характеристик	55
2.4 Сравнение ПО «TRAVA» с Интернет-ресурсом «SPECTRA».....	65
2.5 Выводы.....	68
3 Определение прецизионных значений центров линий излучения лазеров на двухатомных молекулах в ИК диапазоне	69
3.1 Общая схема определения энергетического спектра двухатомных молекул.....	69
3.2 Описание программы «ДАНХЕМ»	72
3.3 Анализ результатов расчета энергетического спектра СО	76
3.4 Анализ рассчитанных значений центров линий излучения СО-лазера	80

3.5 Контроль спектральной ширины линии генерации лазера.....	84
3.5.1 Влияние спектральной ширины лазерной линии излучения.....	84
3.6 Методика определения спектральной ширины линии генерации лазера	86
3.6.1 Выводы.....	91
4 Определение температуры и парциальных давлений составляющих газовой среды ...	93
4.1 Описание методики определения θ и ρ	94
4.2 Реализация методики для квазимонохроматического лазерного излучения	98
4.2.1 Решение прямой задачи.....	98
4.2.2 Влияние молекулярной и аэрозольной составляющих атмосферы	99
4.2.3 Влияние спектральной ширины линии генерации лазера на величину функции пропускания.....	101
4.2.4 Получение полиномов для описания зависимости функции пропускания от температуры и парциального давления газа	102
4.2.5 Решение обратной задачи.....	104
4.3 Реализация методики определения термодинамических параметров газовых сред для случая широкополосного излучения.....	106
4.4 Апробация методики на реальном эксперименте	111
4.4.1 Описание экспериментальной установки.....	112
4.4.2 Методика измерения и расчета функции пропускания.....	113
4.4.3 Обработка записанных спектров	116
4.5 Выводы.....	124
Заключение	126
Список сокращений и условных обозначений.....	128
Список литературы	129
Приложение А. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ ..	147

Введение

Актуальность темы исследования

Источниками высокотемпературных газовых сред являются объекты природного (вулканы, гейзеры) и антропогенного происхождения (двигатели авиа и ракетно-космической техники, турбины ТЭЦ, металлургические заводы и т.д.), знание свойств которых необходимо для решения экологических задач и предотвращения чрезвычайных ситуаций. Для таких сред характерны значительные диапазоны изменения температуры и концентраций газовых компонентов, приводящие к широким интервалам изменения величины оптической толщины в неоднородной среде.

В газовых средах имеют место процессы молекулярного поглощения, рассеяния и переизлучения. Интенсивность излучения в таких средах в конкретной пространственной точке описывается уравнением переноса. Решение этого уравнения в общем виде известно, однако обратная задача по определению характеристик ядер этого уравнения требует разработки соответствующего математического аппарата. Существующие в настоящее время математические методы обработки данных по спектральным характеристикам не позволяют определить концентрационные поля компонентов таких сред, поскольку экспоненциальные зависимости пропускания и поглощения, определяемые законом Бугера, не информативны в случаях оптически тонких или плотных сред. Вместе с тем разнообразие в спектральных распределениях коэффициентов поглощения, функций пропускания и излучательной способности газов позволяет предлагать их использование для анализа изучаемых газовых сред.

Имеющиеся в настоящий момент способы обращения данных позволяют определять либо концентрацию компонентов газовой среды либо ее температуру. Существующие методики также имеют привязку к конкретному типу метода измерения (пассивному или активному) и измерительной аппаратуре.

Поэтому наиболее актуальной является разработка математического аппарата решения обратной задачи оптики газовых сред – одновременного определения пространственных распределений температуры и концентраций газовых компонентов в смеси из измерений собственного или зондирующего излучения – для дистанционного анализа термодинамически неоднородных газовых сред с значительными градиентами

температуры и парциальных давлений составляющих, включая наземный и космический мониторинг атмосферы и возмущающих ее процессов (лесные пожары, выбросы промышленных предприятий и двигателей и т.д.). При этом он должен быть ориентирован как на пассивный способ исследования газовой смеси, когда регистрируется собственное излучение газового объема, так и на активный способ, при котором регистрируется прошедшее через исследуемый объект излучение от какого-либо дополнительного источника (в основном лазера) при комплексном учете характеристик триады – «источник-среда-приемник» при выборе наиболее эффективного алгоритма диагностики исследуемого объекта (высокотемпературного газового объема). Требуется разработать общую схему, приводящую к аргументированному численному ответу о температуре и концентрации каждой составляющей рассматриваемого газового облака, с учетом теоретически обоснованных пределов в задаче дистанционной диагностики излучающего объекта.

Ориентация исследования на оба дистанционных метода (активный и пассивный) приводит к разделению работы на три части. Первая заключается в построении физико-математических моделей описания спектральных характеристик нагретых газовых сред. Вторая состоит в изучении влияния внешних параметров лазерного излучения (центра и спектральной ширины линии) на результат взаимодействия с рассматриваемой средой. Третья посвящена конкретному решению задачи по определению термодинамических характеристик сред.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью работы является разработка методики дистанционного определения термодинамических параметров (температуры и парциальных давлений компонентов) неоднородной газовой среды по измеренным спектральным характеристикам излучения или поглощения.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Предложить физико-математическую модель распространения излучения в газовой-аэрозольной среде.
2. Разработать алгоритмы и многофункциональное программное обеспечение (ПО), реализующие точные расчеты коэффициентов и функций поглощения, пропускания и излучательной способности газовой-аэрозольных сред.

3. Проанализировать влияние на результаты моделирования спектрального центра и ширины лазерной линии излучения.

4. Предложить методику для определения численных значений температуры и парциальных давлений компонентов нагретой неоднородной газовой среды из данных измерений ее спектральной зависимости излучения или поглощения.

Методы исследования

Физико-математическая модель распространения излучения в газовой-аэрозольной среде основана на первых физических принципах (законе Ламберта-Бугера-Бера и теории Ми) и использовании метода прямого расчета (line-by-line).

Разработка программного обеспечения, реализующего расчеты спектральных характеристик газовой-аэрозольных сред, расчеты энергий и центров колебательно-вращательных переходов гетероядерных двухатомных молекул, а также решение обратной задачи оптики газовых сред, производится в среде разработки ПО Microsoft Visual Studio 2012 на языке программирования C#.

При выполнении работы, носящей мультидисциплинарный характер, применялись спектроскопические и математические методы изучения состава газовой-аэрозольных сред, включая нелинейный метод наименьших квадратов, математической статистики, линейной алгебры, а также информационные технологии и программирование.

Положения, выносимые на защиту

I. Использование набора энергий уровней E_{VJ} для двухатомной гетероядерной молекулы угарного газа, рассчитанных для всех значений колебательного квантового числа $V \leq 20$ и вращательного квантового числа $J \leq 60$ по стандартной формуле $E_{VJ} = G_V + B_V J(J+1) - D_V J^2(J+1)^2 + H_V J^3(J+1)^3 + \dots$, где G_V – энергия колебательного уровня, B_V , D_V , H_V – эффективные вращательная и центробежные константы, для определения констант Данхема Y_{kl} в формуле

$$E_{VJ}^{\text{Данхем}} = \sum_{k,l} Y_{kl} \left(V + \frac{1}{2} \right)^k [J(J+1)]^l \quad \text{с максимальными значениями } k=4 \text{ и } l=3,$$

предсказывает значения центров линий генерации СО-лазера $\nu^{\text{Данхем}}$ для переходов с $20 < V < 40$.

II. Измерение ослабления интенсивности лазерного излучения с центром ν и шириной $\Delta\nu$, прошедшего через газовый объем при фиксированных значениях давления P и температуры θ , при условии $|\nu - \nu^{заз}| \leq 2\Delta\nu^{заз}$, где $\nu^{заз}$, $\Delta\nu^{заз}$ – центр и ширина спектральной линии поглощения газа, и использование полиномиальной зависимости $\Delta\nu$ от функции пропускания T вида: $\Delta\nu = \sum_i a_i T^i$, где a_i – коэффициенты,

найденные методом наименьших квадратов по набору значений обратной зависимости

$$T(\Delta\nu) = \frac{\int A(\nu, \Delta\nu) \exp[-f(\theta, P, \nu, L)] d\nu}{\int A(\nu, \Delta\nu) d\nu}, \quad \text{где } A(\nu, \Delta\nu) \text{ – контур линии генерации,}$$

$f(\theta, P, \nu, L)$ – оптическая толщина газового объема, дает значение спектральной ширины лазерной линии $\Delta\nu$.

III.1 Функции пропускания (излучения) F температурно- и концентрационно-пространственно неоднородных газовых смесей в выбранных спектральных интервалах $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n$ в диапазоне температур $\theta = 300\text{--}2500$ К и парциальных давлений $p = 1,013 \cdot 10^{-2}\text{--}1,013 \cdot 10^2$ кПа аппроксимируются степенным полиномом вида $F = \sum_i \sum_j a_{ij} p^i \theta^j$, где a_{ij} – коэффициенты, определяемые для одного из компонентов смеси методом наименьших квадратов по результатам расчетов спектральных характеристик по методике line-by-line с учетом спектрального контура и ширины лазерной линии, параметров и контура спектральных линий поглощения анализируемого газового компонента среды, а также спектральной характеристики и обнаружительной способности фотоприемника.

III.2 Численное решение системы уравнений $F_1 = F_1^{эксн}$, $F_2 = F_2^{эксн}$, ... $F_n = F_n^{эксн}$, где F_i – функция пропускания (излучения), соответствующая i -му спектральному интервалу ν_i , $F_i^{эксн}$ – экспериментальное значение для i -го спектрального интервала, дает искомые значения температуры θ и парциального давления p .

Достоверность научных положений и других результатов

Достоверность положения I подтверждается согласием рассчитанных значений энергий некоторых колебательно-вращательных (КВ) уровней молекулы СО и центров линий генерации СО-лазера с их значениями из других работ. Расхождение со значениями энергий уровней из [1, 2] для $V < 20$ и $J < 20$ не превышает $0,02 \text{ см}^{-1}$.

Отличие от значений центров линий излучения лазера из [1, 2, 3], а также полученными данными из интерпретации эксперимента [4] не превышает $0,02 \text{ см}^{-1}$. Для перехода $V''=35 \rightarrow V'=33$ различие предсказанных значений центров с данными [5, 6] и данными, полученными из интерпретации эксперимента [7], составляет менее 1 см^{-1} .

Обоснованность положений II и III опирается на тестирование предложенных методик по замкнутой схеме: предварительные результаты расчетов спектральных характеристик по прямой задаче служат исходными данными в обратной задаче, и оценка справедливости предложенных методик гарантируется сравнением входных данных прямой задачи с данными, найденными из решения обратной.

Например, при определении спектральной ширины $\Delta\nu$ линий излучения СО-лазера 17P(14) и 17P(20) по предложенной методике (положение II) с использованием в качестве газа водяного пара расхождение между исходными и найденными значениями $\Delta\nu$ составляет не более 3,5%. А в случае использования квазимонохроматического излучения двух линий генерации СО-лазера 7P(20) и 8P(26) для определения термодинамических параметров водяного пара расхождение между исходными значениями температуры θ и парциального давления $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и найденными по предложенной методике (положение III) составляет не более 0,16 % и 0,57 % соответственно.

Достоверность положения III также подтверждается апробацией предложенной методики на интерпретации реального эксперимента по измерению оптических характеристик факела, полученного в результате сжигания этилового спирта, находящегося в неподвижной емкости, помещенной над крыльчаткой, воздушный поток от которой ускорял течение нагретых газов. Найденные по предложенной методике значения температуры факела не противоречат данным показаний термопар. Например, в случае проведения измерений на высоте $h = 5 \text{ см}$ от емкости и частоте вращения крыльчатки $\omega = 8 \text{ Гц}$ определенное значение средней температуры составило 1097 К, а измеренные значения температуры лежат в пределах $(1098 \pm 60) \text{ К}$. Расхождение между значениями функции пропускания, измеренными и рассчитанными с использованием найденных значений температуры и парциальных давлений горячих газов H_2O и CO_2 в факеле, на длинах волн, использованных для решения обратной задачи, составило менее 3,5 %.

Научная новизна

Новизна положения I обусловлена использованием набора энергий E_{VJ} колебательно-вращательных уровней молекулы CO, рассчитанных для всех значений колебательного квантового числа $V \leq 20$ и вращательного квантового числа $J \leq 60$ по формуле $E_{VJ} = G_V + B_V J(J+1) - D_V J^2(J+1)^2 + H_V J^3(J+1)^3 + \dots$, где G_V – энергия колебательного уровня, B_V , D_V , H_V – эффективные вращательная и центробежные константы, для определения констант Данхема Y_{kl} , вместо ограниченного из-за отсутствия данных для уровней со значениями $J > 30$ массива экспериментальных значений энергий колебательно-вращательных уровней.

Положение II формулирует методику определения спектральной ширины лазерной линии излучения, отличающуюся от гетеродинных и интерферометрических измерений использованием зависимости ширины лазерной линии от функции пропускания лазерного излучения газовым объемом.

Новизна положения III обусловлена оригинальностью описания зависимости спектральных характеристик пропускания (излучения) компонента газовых сред от парциального давления ρ и температуры θ полиномом вида $F = \sum_i \sum_j a_{ij} \rho^i \theta^j$. В этом контексте предложена методика определения численных значений термодинамических параметров газовой среды.

Разработанное ПО «TRAVA» отличается от известного ПО, например от ПО [8], учетом параметров триады «источник-среда-приемник» (спектральный контур и ширины лазерной линии, параметры и контур спектральных линий поглощения анализируемого газового компонента среды, характеристики аэрозольных сферических частиц, спектральная характеристика и обнаружительная способность фотоприемника), расширенными функциональными возможностями (использование различных баз данных параметров спектральных линий поглощения молекул, формирование произвольных неоднородных газовой-аэрозольных сред в виде набора однородных слоев, в частности атмосферы Земли, расчет регистрируемой приемным устройством величины излучения нагретого газового объема, ослабленного при прохождении через газовой-аэрозольную среду) и реализацией прямой методики расчетов спектральных характеристик газовых сред с применением распараллеленных вычислительных алгоритмов.

Научная ценность

Согласно положению I, для двухатомных гетероядерных молекул применение полного набора значений энергий КВ уровней (для всех значений колебательного квантового числа $V \leq 20$ и вращательного квантового числа $J \leq 60$), как исходной информации при определении констант Данхема, улучшает экстраполяционные свойства формулы Данхема.

Положение III обладает высоким уровнем обобщения, так как справедливо для любого молекулярного газа, а полином вида $F = \sum_i \sum_j a_{ij} \rho^i \theta^j$ указывает связь спектральных характеристик пропускания (излучения) компонента газовой среды с ее температурой θ и его парциальным давлением ρ .

Практическая значимость

Положение I дает возможность повысить точность значений предсказанных энергий уровней молекулы СО и центров линий генерации СО-лазера для высоковозбужденных КВ состояний при использовании формулы Данхема. Например, для колебательных уровней энергий с V в диапазоне 17–22, среднее отклонение от экспериментальных значений [9] составляет $0,17 \text{ см}^{-1}$, в то время как для работы [10] это отклонение равно 2 см^{-1} . Предложенный подход может быть использован для расчета энергий уровней и центров линий двухатомных гетероядерных молекул, таких как HF, HBr, HCl и др.

Изложенная в Положении II методика обладает относительной простотой и экономической эффективностью, так как затраты на используемое оборудование несоизмеримы по сравнению с затратами, например при интерферометрических и гетеродинных методах. Она позволяет определить спектральную ширину $\Delta\nu$ лазерной линии излучения, влияние которой на величину измеряемой функции пропускания обычно не учитывается в экспериментах, что позволяет повысить точность обработки результатов измерений. Например, на линии 9R(30) CO₂ лазера ($1084,6352 \text{ см}^{-1}$) при ее ширине $\Delta\nu = 0,15 \text{ см}^{-1}$ коэффициент поглощения NH₃ $k_\nu = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}\text{Па}^{-1}$, а при $\Delta\nu = 0,025 \text{ см}^{-1}$ $k_\nu = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}\text{Па}^{-1}$, что приводит к расхождению значений определяемых концентраций в 1,5 раза.

Изложенная в положении III методика обеспечивает одновременное определение *in situ* температуры и парциальных давлений компонентов газовых сред и применима

как для пассивных, так и активных дистанционных методов для широкополосных и квазимонохроматических спектральных интервалов. Ее математический аппарат позволяет добиваться погрешностей определения термодинамических параметров газовых сред не более 1 % в случае квазимонохроматических спектральных участков, а в случае широкополосных спектральных интервалов – не более 10 %. Аналогичные универсальные методики в литературе не описаны.

Созданное программное обеспечение «TRAVA» является надежной основой для проведения моделирования в задачах дистанционного зондирования газовых сред и формулировки требований к характеристикам существующих или вновь разрабатываемых приемных устройств.

Внедрение результатов работы и рекомендации по их использованию

Полученные результаты были использованы при выполнении научно-исследовательских работ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (государственный контракт № 14.514.11.4050), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (аспирантский проект, соглашение № 14.132.21.1586) и проекта РФФИ (№ 13-07-98027).

Разработанное программное обеспечение использовалось на кафедре квантовой электроники и фотоники Томского государственного университета в учебном процессе при выполнении пяти курсовых работ, трех бакалаврских работ и трех магистерских диссертаций и продолжается его использование при выполнении НИПС студентов.

Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, использованы Томским государственным университетом, Томским политехническим университетом, Институтом оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, что подтверждается совместными публикациями, а также могут использоваться организациями, проводящими научно-исследовательские работы по тематике данной диссертации.

Апробация результатов исследования

Основные результаты работы обсуждались на двух всероссийских симпозиумах с привлечением иностранных ученых «Контроль окружающей среды и климата» (Томск, 2010 и 2012), двух всероссийских конференциях с участием зарубежных ученых «Математическое и физическое моделирование опасных природных явлений и техногенных катастроф» (Томск, 2010 и 2012), двух международных симпозиумах

«Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» (Томск, 2011; Новосибирск, 2014), международной конференции «Atomic and Molecular Pulsed Lasers» (Томск, 2011), международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2012), трех международных научно-практических конференциях «Актуальные проблемы радиофизики» (Томск, 2010, 2012 и 2013).

Публикации.

Основные результаты диссертации опубликованы в 25 печатных работах, среди которых 15 публикаций в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в действующем перечне ВАК (из них 6 статей в журналах, включенных в библиографические базы Web of Science и Scopus), 9 публикаций в материалах международных, всероссийских и научно-практических конференциях и симпозиумах и 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Личное участие автора.

Результаты диссертационной работы были получены автором лично или в ходе совместной работы автора с научным руководителем и другими соавторами (см. список публикаций в конце автореферата). При проведении расчетов спектральных характеристик высокотемпературных газовых сред использовались базы данных параметров спектральных линий поглощения H_2O , SO_2 и H_2S , сформированные при участии О.В. Егорова. В диссертационной работе использовались данные эксперимента, проведенного в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук Р.Ш. Цвыком, В.М. Сазанович и М.В. Шерстобитовым. При определяющем участии автора были сформулированы модели изучаемых в данной диссертации физических процессов, самостоятельно реализованы алгоритмы и программное обеспечение, и проведено численное моделирование. Автор принимал участие в постановке задач, обсуждении полученных результатов и их сопоставлении с экспериментальными данными, также в подготовке и представлении статей и докладов.

Структура и объём диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, 1 приложения и списка литературы. Материал изложен на 147 страницах, содержит 62 рисунка, 29 таблиц и библиографический список из 198 наименований.

Краткое содержание диссертации.

Во введении содержится описание области научных исследований, к которой относится данная работа. Обоснована актуальность выбранного направления исследования, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, представлено краткое содержание диссертации.

Первая глава посвящена краткому обзору литературы, отражающему современное состояние проблем, касающихся темы исследования.

Вторая глава посвящена описанию физико-математической модели распространения излучения в газовой-аэрозольных средах, учитывающей параметры и характеристики источника излучения (центр, форма контура, спектральная ширина линии генерации лазера и др.), среды распространения излучения (молекулярное и аэрозольное ослабление) и приемного устройства (аппаратная функция, разрешающая способность), а также ее программной реализации.

Третья глава посвящена рассмотрению роли внешних параметров лазерного излучения: спектральных центров и ширин лазерных линий.

В четвертой главе рассматривается предложенная методика одновременного определения температуры и парциальных давлений составляющих газовых сред с значительным градиентом искомых параметров.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

В приложении содержится документ об официальной государственной регистрации программы для ЭВМ.

1 Анализ существующих методов диагностики термодинамически неоднородных газовых сред

Определение качественного и количественного состава газовой смеси, а также ее температуры, является актуальной практической задачей в областях: экологического [11, 12] и климатического мониторинга [13-15], исследования состава атмосфер планет солнечной системы [16, 17], медицинской диагностики [18, 19], исследования выхлопов двигателей самолетов [20], общественной безопасности [21] и др. В настоящее время известно большое количество методов селективной диагностики газовых сред. По принципам функционирования их можно разделить на два класса: контактные и бесконтактные.

Контактные методы используют информацию, полученную от физических устройств, имеющих непосредственный контакт с газовыми объемами. Например, для определения состава исследуемой среды используют: газовую хроматографию, основанную на разделении составных частей газовой пробы между подвижной (газовой) фазой и неподвижной (твердой или жидкой) фазой [22, 23]; масс-спектрометрию, основанную на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации представляющих интерес компонентов пробы [24-26]; методы, основанные на применении электрохимических сенсоров, основной функцией которого является преобразование концентрации анализируемого вещества в электрический или какой-либо другой сигнал, позволяющий регистрацию и визуализацию этого сигнала [27]. Для измерения температуры применяют термометры расширения, термопреобразователи сопротивления и термоэлектрические преобразователи.

Контактные методы измерения более просты, чем бесконтактные. Но из-за необходимости непосредственного контакта с исследуемой средой возникают искажения параметров среды в месте измерения. Кроме того далеко не любой сенсор способен работать в условиях высоких температур (1000 К и более). Проведение измерений параметров высокотемпературных газовых сред такими методами также может создавать опасность для здоровья и жизни человека.

В случае бесконтактных методов исследования газовой среды информация о ее параметрах извлекается из измерений ее собственного излучения или излучения внешнего источника, которое прошло через исследуемый объект.

Далее в главе приводится краткий обзор литературных источников по дистанционным оптическим методам исследования термодинамически неоднородных газовых сред.

1.1 Прямые и обратные задачи оптики газовых сред

В работах [28-33] проведено подробное рассмотрение прямых и обратных задач оптики газовых сред и предложены основные понятия, необходимые для понимания решаемых задач. Опиерируют следующими параметрами и характеристиками:

а) Параметры физического состояния среды X ,. Это могут быть, например, температура и концентрации поглощающих и рассеивающих компонентов среды (газов, аэрозолей), размеры и форма аэрозольных частиц, давление и т.п.

б) Характеристики взаимодействия электромагнитного излучения (ЭМ) со средой B . К ним можно отнести, например, коэффициенты поглощения и рассеяния, интенсивности и полуширины спектральных линий поглощения и т.д.

в) Характеристики поля ЭМ излучения J . К ним относятся потоки излучения, интенсивность излучения и т.п.

В случае прямых задач предполагается, что параметры физического состояния среды X и характеристики взаимодействия излучения со средой B известны, а те или иные характеристики поля излучения требуется найти. Для решения этой задачи в случае дистанционного исследования газовых сред (определения концентраций компонентов и температуры) строятся различные физико-математические модели описания их спектральных характеристик, а также разрабатывается программное обеспечение для проведения численного моделирования. Об этом подробнее будет изложено в подразделах 1.2 и 1.3.

Для обратных задач формулируется два варианта. В обоих случаях предполагается, что те или иные характеристики поля излучения J известны. В одном случае также известны параметры физического состояния среды X , и необходимо найти

какие-либо характеристики взаимодействия радиации со средой B . Такой подход используется в исследованиях различных количественных характеристик (например, коэффициентов поглощения) взаимодействия ЭМ излучения с газовыми средами. В другом случае наоборот известны характеристики взаимодействия радиации со средой B , а параметры физического состояния среды X необходимо определить. К такому типу обратных дистанционных задач и относятся дистанционные оптические методы измерений.

Дистанционные методы измерений термодинамических параметров газовой среды помимо измерительного оборудования включают в себя также определенный объем априорной информации и алгоритм получения искомого решения.

Большинство обратных задач оптики газовых сред являются некорректными в классическом смысле, так как они описываются уравнениями Фредгольма первого рода. Некорректность проявляется в отсутствии определенного соотношения между погрешностью правой части и точностью восстановления, иначе говоря, сколь угодно малым значениям погрешности могут соответствовать сколь угодно большие ошибки восстановления [34]. Прямой задаче – вычисление интеграла, входящего в уравнение переноса излучения – соответствует вполне непрерывный оператор. Известно, что обратный ему оператор неограничен [33]. Этот факт требует применения существующей априорной информации о свойствах точного решения, от вида которой будет зависеть выбор алгоритма решения задачи.

При решении обратных задач также должна учитываться модель измерительных устройств. Она включает в себя спектральное и угловое разрешение, шумовые характеристики приемника, систематические погрешности измерений и т.п. Поэтому важно проведение лабораторных исследований и испытаний приборов дистанционного зондирования с последующим контролем их характеристик во время проведения измерений [33].

Методы определения газового состава термодинамически неоднородных сред можно классифицировать по нескольким признакам. Одним из них является спектральный интервал, выбор которого обычно обусловлен наличием соответствующих технических средств. Условно выделяют три спектральных участка. Первый диапазон включает в себя ультрафиолетовую (УФ), видимую и ближнюю инфракрасную (ИК) области и соответствует электронно-колебательно-вращательным

переходам молекул. Второй спектральный участок состоит из средней и дальней ИК области и соответствует колебательно-вращательным переходам молекул. Третий интервал содержит микроволновую область и соответствует вращательным переходам молекул.

Другим признаком является источник поля излучения. Так, в случае использования собственного излучения газовой среды методы считаются пассивными. Если же используется излучение какого-либо дополнительного источника (например, лазера), то методы называются активными.

Используемая модель исследуемой среды определяет математический аппарат решения обратной задачи, поскольку задает матрицу оператора прямой задачи. Самой простой моделью неоднородной газовой среды состоит в ее замене на однородную среду со средними параметрами (например, в случае горизонтальной трассы в атмосфере). Обычно среда представляется в виде набора однородных слоев.

Методы делят по способу разделения сигнала от различных пространственных точек среды. Существуют методы с временным разделением сигнала. К ним, например, относятся методы, основанные на использовании сигнала обратного рассеяния. Возможны методы, базирующиеся на пространственном разделении сигнала. Например, спутниковые методы, для которых угол поля зрения оптической системы определяет их разрешение.

Методы решения обратной задачи также разделяются по выбранному алгоритму обращения данных. Применяется непосредственно прямое решение интегрального уравнения. Другим вариантом является подбор искомых параметров, при которых теоретические данные прямой задачи наилучшим образом согласовывались бы с экспериментальными результатами. Иной способ заключается в замене интегрального уравнения на систему линейных или нелинейных уравнений. Еще один подход – это нахождение малых вариаций искомого решения от некоторого модельного профиля [33].

1.2 Методики расчета спектральных характеристик газовых сред

В настоящее время существующие модели описания спектральных характеристик газовой-аэрозольных сред можно разделить на две группы: основанные на алгоритмах полинейного счета (line-by-line) и на приближенных методах [35].

Наиболее достоверные результаты по прямой задаче оптики газовых сред дает первая группа моделей, основанных на прямом методе (line-by-line) вычисления спектральных характеристик нагретых газов, при котором в качестве исходных данных используются параметры спектральных линий (ПСЛ) поглощения газов. Такие модели используются для расчета пропускания с высоким спектральным разрешением и предназначены, прежде всего, для обеспечения информацией наземных и спутниковых систем зондирования газового состава атмосферы.

Точность вычислений спектральных характеристик line-by-line методом напрямую зависит от достоверности используемых входных данных. Существует два подхода к получению величин, необходимых для проведения line-by-line вычислений спектральных характеристик газовой среды. Первый – это непосредственный расчёт тонкой структуры молекулы, исходя из ее математической модели. Второй подход предполагает использование баз данных (БД) ПСЛ.

Неоспоримым преимуществом второго подхода является огромный список газов, для которых можно производить расчёты. Большинство линий идентифицированы (найлены переходы, вызывающие излучение на данной частоте с данной интенсивностью и полушириной). Для построения таких баз данных производится оцифровка спектра различными методами с максимально возможной точностью и чувствительностью. Далее, используя предыдущий материал, накопленный по этому газу, производится сопоставление и уточнение результатов. В случае нахождения новых линий производится поиск соответствующих переходов. В итоге получают огромные базы данных с хорошей точностью, позволяющие производить расчёты, максимально приближенные к эксперименту. Недостатком данного подхода является то, что спектры найлены для каких-то фиксированных значений температуры и давления (в большинстве случаев это 296 К и 101,3 кПа соответственно), и, следовательно, расчёты при других температурах и давлениях невозможны. Выходом из данной ситуации

являются формулы перевода интенсивностей и полуширин спектральных линий поглощения от одних значений температуры и давления к другим.

Спектры поглощения большинства контролируемых газов довольно хорошо изучены при нормальных температурах. Ряд ведущих научных центров из России, США, Франции, Великобритании, Швейцарии и других стран занимается компиляцией этих спектров в базы данных параметров спектральных линий, среди которых можно выделить следующие БД: HITRAN [36-38], JPL [39, 40], GEISA [41, 42], CDMS [43], BEAMCAT [44, 45], VALD [46], MIPAS [47], CDSO [48]. Как было отмечено выше, большинство из них сформировано для температуры 296 К. С помощью переводных формул из них удастся получить базы данных, справедливые для температур менее 1000 К.

Открывшийся в 2010 году доступ к высокотемпературной (более 1000 К) БД ПСЛ HITEMP [49, 50], содержащей параметры спектральных линий пяти газов (CO , CO_2 , H_2O , NO , OH) для высоких колебательно-вращательных состояний показал, что эта база данных не только требует разработки собственного программного обеспечения для расчета спектральных характеристик, но и нуждается в полном тестировании и верификации данных. Количество молекул, параметры спектральных линий которых внесены в БД, незначительно и ограничено основными продуктами процесса горения. Таким образом, необходимо проводить дополнительные исследования спектров поглощения высокотемпературных газовых сред.

Можно выделить три признака, по которым различаются алгоритмы line-by-line расчета спектральных характеристик газовых сред. Во-первых, они отличаются по используемым аппроксимациям контура линии поглощения. Во-вторых, по методам экономии времени счета (предварительный отбор линий поглощения, выбор частотной сетки, способ интегрирования по частоте и др.). В-третьих, по учету вкладов различных физических эффектов (интерференция линий, континуальное поглощение и др.).

Вторая группа моделей используется для решения задач зондирования температуры подстилающей поверхности, агропочвенных ресурсов и др. Приближенные модели можно условно разделить на две группы: узкополосные модели и широкополосные [35, 51]. В узкополосных моделях весь спектральный интервал делится на подынтервалы такой ширины, для которой функция Планка принимается постоянной. В этом случае интегрирование по спектру должно проводиться только для функции

пропускания, которую можно определить тремя способами. В первом подходе используются модели с параметрами, полученными либо расчетным путем, либо подгонкой к лабораторным или line-by-line данным. Во втором подходе функция пропускания (ФП) определяется при помощи преобразования Лапласа. Третий подход связан с использованием эмпирических функций.

На данный момент в литературе описаны разнообразные методики и комплексы программ для количественного моделирования сложных задач спектроскопии атмосферы, о которых пойдет речь в следующем подразделе. В то же время до сих пор остаются неясными многие важные вопросы спектроскопических проявлений внутри- и межмолекулярных взаимодействий [105].

Ряд процессов трактуется упрощенно, что ведет к систематическим ошибкам при решении прямых и обратных задач. Большинство работ посвящено поиску новых эффектов и выяснению соответствующих им качественных закономерностей, количественные же результаты носят приблизительный оценочный характер [105]. Иногда отсутствует даже полная физическая картина явления. В силу всех этих причин моделирование процессов взаимодействия ЭМ излучения с температурно-неоднородными газовыми средами до сих пор не стало стандартной вычислительной процедурой, что значительно ограничивает возможности практических методов, использующих спектральную информацию в качестве исходной. В частности, это касается области диагностики многокомпонентных газовых сред с температурными и концентрационными пространственными полями.

1.3 Программные комплексы для моделирования пропускания и радиации газовых сред

Численное моделирование как метод исследования широко используется в оптике газовых сред. В настоящее время созданы многочисленные пакеты программ для расчетов пропускания и радиации газовых объемов, которые используются для интерпретации данных по зондированию атмосферы, спутниковых измерений, исследования подстилающей поверхности планет, при решении задач климатологии и др. [35].

Ниже приведено краткое описание наиболее известных пакетов программ, широко освещенных в литературе. Конечно же, обсудить весь список пакетов не представляется возможным. Во-первых, по причине их большого количества. Во-вторых, по причине того, что любая научная группа, занимающаяся исследованиями переноса радиации или моделированием климата, создает свой собственный пакет программ, который, как правило, используется внутри группы. Поэтому авторы этих пакетов не описывают их в литературе подробно.

С другой стороны, все созданные компьютерные модели, как представленные в литературе, так и не описанные в научной печати, имеют много общих фрагментов в структуре, блок-схемах, алгоритмах, используемых приближениях и т.д. Поэтому представленные ниже компьютерные коды показываются как примеры пакетов, предназначенных для моделирования пропускания и радиации.

Большая доля ПО, известного из литературных данных, приходится на США. Одной из первых компьютерных программ была «LOWTRAN», разработанная в Кембриджской научно-исследовательской лаборатории Военно-воздушных сил (BBC) США в 1972 году [52]. Далее программа многократно подвергалась доработке, и выпускались последующие ее версии.

Последняя версия программы «LOWTRAN 7» [53] позволяет рассчитывать пропускание и собственное излучение атмосферы, однократно рассеянную солнечную и лунную радиацию, прямую солнечную радиацию и многократно рассеянное солнечное и тепловое излучение. Спектральное разрешение модели 20 см^{-1} , шаг 5 см^{-1} в диапазоне спектра от 0 до 50000 см^{-1} . В программе используется однопараметрическая модель для молекулярного поглощения и учитываются континуальное поглощение, молекулярное рассеяние и аэрозольное ослабление [35, 51]. В случае наклонных трасс учитываются рефракция и кривизна Земли. В программу встроены шесть моделей высотного распределения метеорологических параметров (давление, температура, влажность, концентрация озона) для: субарктических широт (зима, лето), умеренных широт (зима, лето), тропических широт (среднегодовая) и стандартная модель США [35, 51]. В программе также имеются аэрозольные модели, модели облаков и дождя. В пакете предусмотрена возможность ввода произвольной метеомодели и профиля аэрозольного коэффициента ослабления [35, 51].

В настоящее время модель «LOWTRAN» не используется, а ее дальнейшим развитием стала программа «MODTRAN», которая является стандартной моделью переноса излучения BBC США. Детальное описание первой версии пакета дано в отчете [54]. Последняя вышедшая версия компьютерной модели – «MODTRAN 5» [55].

Программа «MODTRAN» дает возможность моделировать атмосферу при различных атмосферных условиях. В нее включены шесть климатических моделей для различных географических широт и сезонов, а также шесть типов аэрозолей. Каждую климатическую модель можно комбинировать с разными аэрозолями. Программа помогает предсказывать свойства атмосферы, включая пространственное распределение интенсивности рассеянного излучения, пространственное распределение пропускания, светимость неба и достигающие поверхности солнечное и лунное излучение для диапазона от 0 до 50000 см^{-1} со спектральным разрешением 15 см^{-1} , 5 см^{-1} , 1 см^{-1} и 0,1 см^{-1} .

В MODTRAN применяется трехпараметрическая модель полосы поглощения. В качестве параметров используются: коэффициент поглощения, плотность линии и полуширина. Они рассчитаны на основе атласа параметров спектральных линий HITRAN 2008 [36]. Для молекул водяного пара и углекислого газа учитывается континуальное поглощение.

Другой моделью, разработанной в США объединенным авторским коллективом из трех фирм (Spectral Sciences Inc, Phillips Laboratory, Yap Analytics) является «Strategic High-Altitude Radiance Code» («SHARC»). Она является стандартом Министерства обороны США для расчета инфракрасной радиации при нарушении локального термодинамического равновесия, а также излучения северного сияния. Последняя версия этой программы приведена в [56].

Радиация и пропускание могут быть рассчитаны в спектральном диапазоне от 250 до 5000 см^{-1} с разрешением 0,5 см^{-1} для произвольной геометрии трассы, лежащей в области высот от 30 до 300 км. Учитываются механизмы химической кинетики. В программу включен генератор стандартной атмосферы, который строит высотные профили температуры и концентрации газовых компонентов, которые, в свою очередь, используются в других программах. Учитываются дневные и ночные условия состояния атмосферы.

В модели «SHARC» используется формализм эквивалентной ширины для расчета общего пропускания для каждой линии, что позволяет избежать обычного численного интегрирования по контуру линии [35, 51].

Стандартным эталоном для тестирования программ основанных на модели полосы поглощения является пакет программ «Fast Atmosphere Signature Code FASCOD» («FASCOD»), разработанный в геофизической лаборатории BBC США. Первая версия пакета описана в [57], а последняя – «FASCODE 3» [58].

В «FASCODE» применяется метод полинейного счета (line-by-line). В качестве источника входных данных по параметрам спектральных линий выступает база HITRAN. В общем случае используется фойгтовский контур линии, но могут быть выбраны лоренцевский и доплеровский контуры.

Пакет позволяет рассчитывать коэффициенты пропускания и собственное излучение для произвольных атмосферных трасс в слое от 0 до 120 км для 6 метеомоделей, заложенных в пакет, а также для произвольной метеомодели [35, 51]. Спектральный диапазон – от средней ультрафиолетовой до микроволновой области. Высокая разрешающая способность (до $1/4$ полуширины линии поглощения). Предусмотрен учет аэрозольного ослабления и молекулярного рассеяния, а также нарушения локального термодинамического равновесия в верхних слоях атмосферы.

На основе FASCODE группой из Atmospheric and Environment Research, Inc. (США) разработана точная line-by-line модель «Line-By-Line Radiative Transfer Model» («LBLRTM») [58] для моделирования восходящего и нисходящего излучения и прозрачности.

Спектральный интервал от ультрафиолетового до микроволнового диапазона. Используется база параметров спектральных линий HITRAN и контур спектральных линий Фойгта. Включены модели континуального поглощения для молекул H_2O , O_2 , N_2 , CO_2 , модель излучения поверхности моря. Возможен учет поглощения за счет облаков и аэрозолей. Могут задаваться произвольные высотные профили атмосферы. Для тяжелых молекул с неразрешенной структурой используются сечения поглощения, взятые из HITRAN.

Еще одна программа «HITRAN-PC», появившаяся в 1991 г., разработана в Университете Южной Флориды (США) и предназначена для расчетов спектров пропускания высокого разрешения (менее $0,01\text{ см}^{-1}$) атмосферы и выбранных газов [59].

Спектры пропускания (поглощения) атмосферы могут быть рассчитаны во всем спектральном диапазоне длин волн для заданной длины трассы, используя готовые модели атмосферы или определенные пользователем. Геометрия трассы может быть горизонтальной или наклонной.

Используется база данных HITRAN, экспериментальная база данных PNNL, сечения поглощения, взятые из HITRAN. Включены модели континуума H_2O , CO_2 и N_2 . Может быть учтено ослабление аэрозолями, для чего в программу включены модели из «LOWTRAN 7».

В Оксфордском университете (Великобритания) разработана line-by-line модель переноса излучения "Reference Forward Model» («RFM») [60] на основе пакета «GENLN2» [61]. Она предназначена для расчета спектров излучения, пропускания, поглощения, оптической толщи и яркостной температуры.

Используются различные контуры линий Фойгта, Доплера, Лоренца, Ванфлека-Хьюбера. Возможен учет континуума для H_2O , O_2 , N_2 и CO_2 . Применяется модель нарушения локального термодинамического равновесия. Учитывается влияние аппаратной функции прибора, а также отражения от поверхности. Используется сферическая или плоскопараллельная модель атмосферы. Возможны различные геометрии наблюдений с земли, спутника и самолета или шара-зонда.

В Лулео Технологическом Университете (Швеция) для моделирования переноса длинноволновой радиации, с ориентацией на пассивные микроволновые наблюдения, создан программный комплекс «The Atmospheric Radiative Transfer Simulator» («ARTS»). Описание последней версии программы дано в [62].

Для вычисления поглощения газов используется метод line-by-line, но также включено несколько предопределенных моделей полного поглощения и континуального поглощения для H_2O , O_2 , N_2 , CO_2 . Включены модели облаков и дождя. Может быть учтено состояние поляризации излучения, рассеяние радиации, а также отражение от поверхности. Программный пакет позволяет использовать различные каталоги спектральных линий, среди которых наиболее известные JPL, HITRAN, SAO, GEISA. Для расчетов используются следующие формы контуров спектральных линий: Доплера, Лоренца, Фойгта-Кунца, Фойгта-Дрейсона, Розенкранца-Фойгта-Дрейсона и Розенкранца-Фойгта-Кунца.

Модель атмосферы может быть одномерной, двумерной или трехмерной. Возможны различные геометрии наблюдений с земли, спутника и самолета или шара-зонда с учетом или без рефракции радиации в атмосфере.

Аналогичные модели разрабатываются и в Российской Федерации. Например, ПО «Fine Infrared Explorer for Atmospheric Radiation Measurements» ("FIRE-ARMS"), которое разработано в Уральском государственном университете им. А.М. Горького для различных задач в области дистанционного зондирования атмосферы в инфракрасном диапазоне [63].

В программу заложен метод быстрых line-by-line вычислений, использующий спектроскопические параметры, получаемые из базы данных HITRAN. «FIRE-ARMS» дает возможность моделировать спектры яркости и пропускания атмосферы с любым разрешением в спектральном диапазоне от 0 до 15000 см⁻¹. Может быть учтено ослабление аэрозольными компонентами и континуальное поглощение водяным паром, а также влияние инструментальной функции спектрометра (функции Лоренца, Гаусса, треугольная функция и др.).

Кроме этого программа может работать в режиме восстановления вертикальных профилей атмосферных параметров и полного содержания в атмосферном столбе поглощающих газов из ИК спектров высокого разрешения. В качестве исходного профиля используются модели стандартной атмосферы либо задаваемые пользователем.

В Институте оптики атмосферы Сибирского отделения Российской академии наук (ИОА СО РАН) работы по созданию информационных систем по молекулярной спектроскопии и оптике газовых сред ведутся с начала 80-х годов [64]. Проблемы переноса широкополосного и монохроматического оптического излучения в атмосфере обсуждены в монографиях [35, 65-69].

В последнее время для разработчиков программ ИОА СО РАН приоритетной задачей является создание Интернет ориентированных информационных систем по молекулярной спектроскопии и атмосферной оптике.

Доступный информационный ресурс «SPECTRA» [8] опирается на известные БД ПСЛ HITRAN и GEISA и заимствует структуру их данных. Большая часть, решаемых в информационно-вычислительной системе «SPECTRA» задач связана с поиском параметров спектральных линий в базе данных и созданием интерфейса, удобного для пользователя. Также она позволяет строить частотные профили диаграмм

интенсивностей, коэффициентов поглощения, спектров пропускания, поглощения и излучения для произвольных однородных одно- и многокомпонентных газовых сред.

Распределенная информационно-вычислительная система «Атмосферная радиация» («Atmospheric Radiation», «ATRAD») [70], разработанная в ИОА СО РАН, основное назначение которой – расчет атмосферного переноса теплового и солнечного излучения с учетом аэрозольного и молекулярного рассеяния, газового поглощения для произвольных атмосферных трас.

Молекулярное газовое поглощение рассчитывается методом «к-распределения» на основе спектроскопической базы параметров спектральных линий HITRAN в спектральном диапазоне от 0 до 3000 см^{-1} со спектральным разрешением 20 см^{-1} для атмосферных высот от 0 до 100 км. Включено: пять моделей континуума H_2O , а также модели аэрозоля и облачности. Может быть выбрана метеомодель AFGL [71], ИОА [72] или задана произвольная на базе модели AFGL.

Совместно с другими научными организациями (Томским государственным университетом, Санкт-Петербургским университетом, Институтом прикладной физики РАН, Волгоградским и Уральским университетами) создаются Интернет-доступные информационно-вычислительные системы [73-76], как для расчета более 70 параметров, характеризующих состояние атмосферы в Западной Сибири на различных высотах, так для сбора и обработки первичной информации об измеренных и вычисленных спектральных характеристиках молекул атмосферных и примесных газов. Особое внимание уделяется представлению знаний об источниках информации в молекулярной спектроскопии с целью получения информации, как о параметрах молекул, так и об источниках информации о них.

Из недавних разработок ИОА СО РАН стоит упомянуть Интернет-систему «HITRAN on the WEB» [77]. Эта система предоставляет пользователям следующие возможности: подготовка пользовательских газовых смесей, т.е. задание молекулярного состава смеси; просмотр параметров спектральных линий из БД HITRAN; визуализация интенсивностей линий поглощения в выбранном спектральном интервале; расчет спектральных значений встроенных функций (коэффициентов поглощения, функций пропускания, поглощения или излучения) для смеси с учетом встроенных аппаратных функций для различных физических (температура, давление, длины пути) условий.

1.4 Современное состояние оптических дистанционных методов исследования характеристик газовых сред

Первоначально измерения характеристик поглощения или излучения применялись для анализа общего содержания компонентов газовой среды по всей ее толщине [33]. Для определения пространственного распределения составляющих газовой среды использовался в основном подбор ее модельных профилей. Определение общего содержания малых газовых составляющих, например, осуществлялось использованием наземных методов измерения спектров прямого солнечного излучения [78-81].

Появлением аппаратуры высокого и сверхвысокого спектрального разрешения [82, 83] позволило выделять из спектров излучения Солнца отдельные линии поглощения молекул атмосферы, характеристики которых несут информацию о высотном распределении концентраций газов. Работы [84-91] посвящены разработке методов, позволяющих определять пространственное распределение концентраций компонентов газовой среды из измерений солнечного излучения.

Помимо солнечной радиации, для нахождения общего содержания газовых составляющих или их пространственного распределения широко используется собственное излучение газов [92-95]. Методы селективного поглощения излучения также используется для определения газового состава неоднородных сред [96, 97].

Развитие лазерной техники также стимулирует развитие работ в рассматриваемом направлении. Когерентность лазерного излучения позволяет получать высокое спектральное разрешение (порядка 10^{-5} см^{-1}). Высокие мощности дают возможность регистрации рассеянного сигнала [98-104], а также излучения, прошедшего через оптически плотную среду [33]. При исследовании сред с быстро изменяющимися параметрами, к которым относятся неоднородные среды, важную роль играют возможность генерации коротких импульсов и их синхронизация.

Значительный объем работ [105-113] по применению лазеров (в основном СО-лазера) для количественного газоанализа многокомпонентных смесей выполнен в Институте проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук, что привело к следующим результатам:

а) Разработаны алгоритмы и компьютерные программы, предназначенные для оптимизации выбора аналитических лазерных частот, пригодных для спектроскопического газоанализа смесей.

б) Определены аналитические частоты для обнаружения примесей H_2O , CO_2 , N_2O , CO , NO , SO_2 , NO_2 , NH_3 , HNO_3 , OH , H_2CO , HCN , H_2O_2 , H_2S , HO_2 , C_2H_4 , C_2H_2 , NO^+ с помощью спектроскопической базы данных высокого разрешения HITRAN и C_6H_6 , C_7H_8 , $p\text{-C}_8\text{H}_{10}$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ с помощью атласа спектров низкого разрешения.

в) Для ряда молекулярных ИК лазеров вычислены и сопоставлены количественные параметры, характеризующие чувствительность и селективность детектирования конкретного газа: минимально обнаружимая концентрация, парциальная чувствительность, парциальная селективность, перекрестная чувствительность.

г) Проведено сравнение детектирующих возможностей CO_2 и CO лазеров при ИК диагностике газов, содержащихся в выхлопе самолетного двигателя.

д) Продемонстрировано, что широкодиапазонный CO лазер (одновременная генерация на фундаментальных ($\Delta V = 1$, $\lambda = 4,9\text{--}7,5$ мкм) и обертоновых ($\Delta V = 2$, $\lambda = 2,5\text{--}4,2$ мкм) переходах) имеет уникальные возможности в количественном спектроскопическом газоанализе многокомпонентных смесей.

Были выполнены также расчеты коэффициентов поглощения в среде выхлопа двигателя на частотах излучения CO_2 -лазера и широкодиапазонного CO -лазера. На многих линиях генерации CO -лазера наблюдается очень слабое поглощение во влажном загрязненном воздухе (значительно ниже, чем для линий CO_2 -лазера). На некоторых других частотах излучения CO -лазера, наоборот, наблюдается очень большое поглощение. Данное обстоятельство является преимуществом широкодиапазонных CO лазеров, делающее их многофункциональными устройствами. Они могут применяться не только для мониторинга загрязнений в окнах прозрачности атмосферы, но также и для обнаружения очень малых концентраций водяного пара и углекислого газа.

Недостатком этих работ является отсутствие тщательного анализа значений параметров спектральных линий в зарубежной БД HITRAN. В нашей работе [114] показано, что в таком случае возможны значительные погрешности в расчетах коэффициентов поглощения газов. В первую очередь это связано с тем, что БД ПСЛ HITRAN содержит параметры спектральных линий для нормальных температур (296 К),

в то время как выхлопы двигателей имеют широкий диапазон изменения температуры от 500 К до 3000 К и даже выше. Поскольку с ростом температуры газовой смеси заселяются все более высокие уровни, то линии поглощения с нижних уровней становятся мало интенсивными, и наибольший вклад в поглощение дают линии переходов между высоко возбужденными уровнями.

Нужно отметить также, что знание прецизионных значений внешних параметров излучения газовых лазеров (центров и полуширин линий генерации) на двухатомных молекулах необходимо для правильной интерпретации результатов экспериментов с помощью рассматриваемых лазеров. Это позволяет улучшить точность, пределы чувствительности и провести сравнение с результатами контактных методов измерения. Такие исследования требуют уже применения спектроскопических методов определения энергетической структуры колебательно-вращательных уровней двухатомных молекул.

На современном этапе развития оптики газовых сред и спектроскопии высокого разрешения одной из ключевых задач является повышение точности расчетов ПСЛ поглощения газов – центров, интенсивностей и полуширин. Это обусловлено развитием техники эксперимента, которая позволяет измерить центры линий в ряде случаев с точностью до $0,0001 \text{ см}^{-1}$. Достоверные значения ПСЛ являются основой для решения широкого круга прикладных задач, поскольку моделирование процессов лучистого теплообмена в неоднородных газовых смесях требует знаний о колебательно-вращательной структуре спектров [115].

Ранее спектр угарного газа исследовался во многих работах, обширная библиография которых приведена в [64, 116-126]. Численные значения параметров спектральных линий поглощения содержатся в [38, 40, 42]. В результате были созданы программные комплексы, генерирующие БД по ПСЛ угарного газа до температур порядка 3000 К, что предполагает расчет значений параметров спектральных линий до больших значений колебательных и вращательных квантовых чисел [123, 124].

Однако исследования высокотемпературных газовых сред, в частности, астрофизические задачи, требуют знания энергетической структуры молекулы СО вплоть до диссоциационного предела ($(89595 \pm 30) \text{ см}^{-1}$ [125], $(90674 \pm 15) \text{ см}^{-1}$ [126]). Кроме того, в современных лабораториях лазерной физики получена генерация на КВ переходах с квантовыми числами $V = 36$, и, соответственно, необходимо знание их центров.

В этом направлении существенным продвижением являются работы [1, 2]. В [1] с высоким разрешением были измерены центры линий основного изотопа угарного газа и определены эффективные вращательные и центробежные константы, которые неплохо согласуются с аналогичными постоянными, рассчитанными в [2]. Процедуре обработки в [1] подвергались линии КВ переходов с максимальными значениями колебательных и вращательных квантовых чисел, равными $V_{\max} = 17$ и $J_{\max} = 60$. В [2] пределы значений квантовых чисел много выше, $V_{\max} = 41$ и $J_{\max} = 120$.

Вместе с тем сравнение данных по центрам спектральных линий, приводимых различными авторами как экспериментальных, так и теоретических работ, демонстрирует расхождения, достигающие 1 см^{-1} и более для переходов с значениями вращательного квантового числа $J \approx 50$ для высоких колебательных состояний. Например, сравнение значений центров линий, рассчитанных по данным [127], показывает расхождение на величину $\approx 0,54 \text{ см}^{-1}$ с результатами, полученными в [1].

Кроме того, отсутствие контроля спектральной ширины линии излучения лазера может вносить значительную погрешность в измерения спектральных характеристик газовых сред методом дистанционного зондирования. Именно этим в ряде случаев объясняются расхождения в значениях коэффициентов поглощения газов, измеряемых на одной и той же лазерной линии [128].

Спектральная ширина линии лазера определяется многими факторами. Вариации ширины линии излучения возникают из-за различия в условиях генерации и могут быть условно разделены на две группы – физические и технологические. Первая группа соответствует эффектам уширения в активной среде лазера, а именно столкновительным процессам и доплеровскому уширению. Другая группа обусловлена аппаратным воздействием – характеристиками резонатора и другими эффектами, например, дрожанием зеркал и т.п. Однако форма контура линии выходного излучения лазера во многих случаях не определена, так как высокая монохроматичность излучения не позволяет прописать спектральную зависимость линии излучения.

Значительное место в исследованиях атмосферы занимают спутниковые методы измерения [129-134]. Информация может извлекаться из: спектров поглощения солнечного излучения; измерений отраженного и рассеянного солнечного излучения; измерений спектральной или угловой зависимости собственного излучения атмосферы [33].

Результаты многолетних экспериментальных исследований высокотемпературных газовой-аэрозольных сред и методы моделирования их спектральных характеристик изложены в публикациях [135-147]. Исследованы закономерности переноса излучения в газовой-аэрозольных средах, получены данные о спектрах высокотемпературных газов, представляющие интерес при интерпретации данных разнообразных оптико-физических экспериментах. Проведены комплексные исследования характеристик молекулярного поглощения газовых компонентов и их спектров высокого и низкого разрешения, разработаны алгоритмы и схемы численного моделирования переноса излучения в средах. Показано, что современные сведения по оптическим характеристикам газовых и аэрозольных компонентов выбросов промышленного происхождения позволяют адекватно интерпретировать результаты измерений радиационных полей газовой-аэрозольных сред.

В работах [20, 148-153] были применены различные спектроскопические методы для обнаружения газов и измерения их концентраций: Фурье спектроскопия, метод дифференциального поглощения, узкополосная спектроскопия, лазерная спектроскопия с помощью диодного перестраиваемого лазера. Этот цикл работ [20, 148-153] посвящен неразрушающим методам контроля факелов ракет и самолетов. Информация о характеристиках выхлопа авиационного двигателя как функции от возраста машины, качества обслуживания, циклов полета наземной организации движения самолета, также как от погодных условий, не доступна, но такие данные необходимы для осуществления качественной работы двигателей. Дистанционные измерения излучения факелов двигателей или ракет практически не выполняются. Но детектирование выхлопа неразрушающими методами требуется для предотвращения химических изменений, которые могут произойти во время работы двигателя, для предотвращения повреждения самолета также как в бесспорном случае изучения выхлопа ракеты, при котором о контактных исследованиях речи не идет.

В практике для определения температурных полей в нагретых средах используются фотоприемники видимого диапазона: видикон, ПЗС матрицы, ФЭУ и фотодиоды; приемники ИК диапазона: фотодиоды, радиационные ИК пирометры, тепловизионные устройства на основе одноэлементных и многоэлементных приборов [154-159]. Применяются также контролирующие устройства, основанные на измерении поглощения ультрафиолетового излучения газоразрядной лампы или иных источников

излучения в видимой и ближней ИК областях спектра с частотой до нескольких сотен Гц. Для регистрации сигнала применяются как одиночные, так и матричные приемники, причем приемники в матрице группируют в чередующиеся линии, подсоединяемые через одну к входам дифференциального каскада. Далее сигнал поступает на пороговый элемент, срабатывающий при превышении разностным сигналом заданного уровня, что гарантирует стабильность работы контролируемой аппаратуры.

1.5 Выводы

Выполнен анализ существующих методов решения прямых задач оптики газовых сред и оптических методов определения характеристик неоднородных газовых сред.

Выявлено, что точность определения центров генерационных переходов газовых лазеров на двухатомных молекулах (CO), широко применяемых в научно-исследовательских и прикладных задачах диагностики газовых сред, не достаточна для применения их в диагностических целях. Поэтому поиск новых возможностей снижения погрешностей центров линий лазеров остается актуальным. Спектральная ширина лазерной линии излучения в большинстве экспериментов не известна, что вызвано с одной стороны отсутствием дорогостоящего измерительного оборудования, с другой стороны невозможностью определить ширину линии из-за малости ее значения.

Дан краткий анализ существующих в Российской Федерации и за рубежом баз данных по параметрам спектральных линий атмосферных и примесных газов и программных комплексов по расчету характеристик поглощения/излучения газовых сред. Компьютерные модели позволяют рассчитывать вверх- и нисходящие потоки излучения и пропускание атмосферы с учетом различных эффектов (молекулярное и континуальное поглощение, аэрозольное ослабление и др.). Но при этом рассматриваются газовые среды при нормальных температурах (порядка 300 К). Отсутствует возможность моделирования произвольных газовых сред как однородных, так и неоднородных, включая высокотемпературные. Таким образом, в настоящее время большинство современных программных средств являются узкоспециализированными с ограниченными возможностями, и универсальное программное обеспечение

отсутствует. В данной работе сделана попытка объединить весь накопленный материал в одной системе, что изложено в следующей главе диссертации.

Отмечено, что количественные модели решения обратных задач спектроскопическими и лазерными методами разработаны недостаточно и необходима разработка новых алгоритмов обращения данных дистанционных измерений с целью получения количественных данных о термодинамических параметрах высокотемпературных неоднородных газовых сред.

2 Модель распространения излучения в газовой-аэрозольных средах

Решение прямой задачи исследования газовых смесей заключается в определении их поглотительных или излучательных спектральных характеристик. В первом случае источником излучения выступает вспомогательное устройство, чаще всего лазер, излучение которого, проходя сквозь среду, изменяет свои характеристики, и является, таким образом, источником информации о ее физико-химических характеристиках. Во втором случае осуществляют регистрацию излучения, которое испускается возбужденными молекулами, что не требует применения вспомогательных источников излучения. Оба этих метода являются связанными между собой, и согласие в получаемых с их помощью данных обеспечивает максимальную достоверность экспериментальных спектральных характеристик.

Для успешного решения прямой задачи необходимо построение теоретических моделей, описывающих процесс переноса излучения, и реализация их в программных кодах для возможности проведения моделирования экспериментов, связанных с диагностикой газовых сред.

В данной главе проводится рассмотрение физико-математической модели распространения излучения в газовой-аэрозольной среде, которая за счет учета параметров и характеристик триады «источник-среда-приемник» позволяет получать теоретические результаты, максимально приближенные к экспериментальным измерениям в широких интервалах изменения температуры и давления смеси. А также приведено описание созданного программного обеспечения «TRAVA», предназначенного для информационной поддержки исследований лучистого теплообмена в газовой-аэрозольных средах, включая атмосферу Земли, возмущенную процессами антропогенного или природного происхождения (выхлопы двигателей, лесные пожары, извержение вулканов, выбросы промышленных предприятий и т.д.)

2.1 Физико-математическая модель

Рассмотрим принцип распространения излучения сквозь газовой-аэрозольный объем. Возьмем элемент среды в виде цилиндра единичного сечения (рисунок 2.1). Пусть луч в направлении $\vec{n}$, которое совпадает с осью цилиндра, пересекает перпендикулярные ему основания в точках с координатами $\vec{r}$ и $\vec{r}'$, находящихся друг от друга на расстоянии dl . Интенсивность излучения в этих точках равна $I(\vec{r}, \vec{n})$ и $I(\vec{r}', \vec{n}) = I(\vec{r}, \vec{n}) + \frac{\partial I}{\partial l} dl$ соответственно.

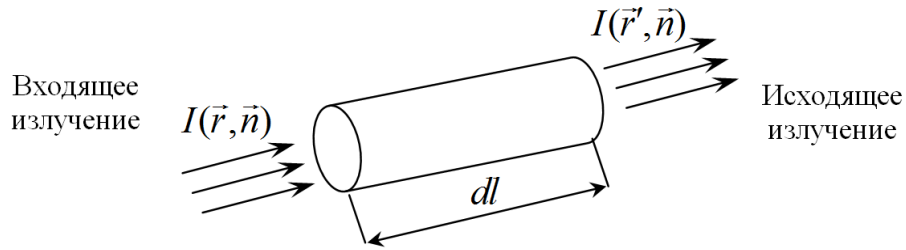


Рисунок 2.1 – Схема, поясняющая геометрию распространения излучения

Изменение интенсивности излучения при прохождении его через рассматриваемую среду определяет уравнение переноса излучения [160]:

$$\frac{\partial I(\vec{r}, \vec{n})}{\partial l} = \kappa(\vec{r}) I^0[\theta(\vec{r})] - [\kappa(\vec{r}) + \sigma(\vec{r})] I(\vec{r}, \vec{n}) + \frac{\sigma(\vec{r})}{4\pi} \int_{\Omega} I(\vec{r}, \vec{n}') \chi(\vec{r}, \vec{n}, \vec{n}') d\Omega', \quad (2.1)$$

где $I(\vec{r}, \vec{n})$ – интенсивность излучения, $\kappa(\vec{r})$ – показатель поглощения среды, $I^0[\theta(\vec{r})]$ – интенсивность излучения абсолютно чёрного тела, $\theta(\vec{r})$ – температура, $\sigma(\vec{r})$ – показатель рассеяния среды, $I(\vec{r}, \vec{n}')$ – интенсивность излучения, рассеянного в направлении наблюдения, $\chi(\vec{r}, \vec{n}, \vec{n}')$ – индикатриса рассеяния среды.

Соотношение (2.1) учитывает различные процессы, характеризующие взаимодействие радиации со средой и приводящие к изменению её интенсивности.

Первое слагаемое описывает увеличение интенсивности излучения за счёт собственного излучения среды, т.е. процесса, связанного с переходом энергии возбуждённых атомов и молекул в энергию излучения.

Второе слагаемое описывает ослабление интенсивности, связанное с поглощением и рассеянием излучения. Поглощение заключается в изменении энергии фотонов и переходом её в кинетическую, потенциальную и химическую энергию среды. Рассеяние происходит на оптических неоднородностях среды и проявляется в изменении направления распространения фотонов.

Третье слагаемое описывает усиление интенсивности вследствие рассеяния в направлении наблюдения излучения от лучей всевозможных направлений, проходящих через рассматриваемый элементарный объём среды.

При выполнении численного моделирования переноса радиации в неоднородной газовой-аэрозольной среде обычно применяют процедуру стратификации, суть которого состоит в аппроксимации неоднородного пространства дискретным набором однородных слоев, в каждом из которых выполняется условие локального термодинамического равновесия. На рисунке 2.2 проиллюстрирован случай разбиения среды на M слоев. Излучение от источника природного или антропогенного происхождения последовательно проходит через каждый слой разбиения пространства и регистрируется приемным устройством.

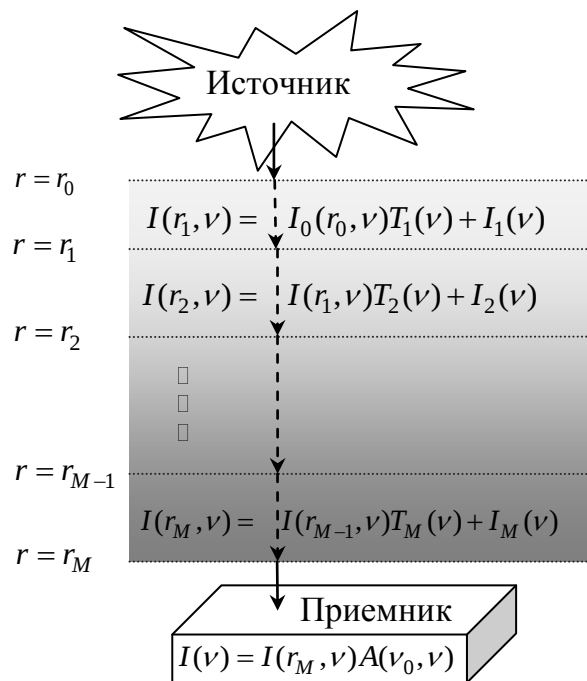


Рисунок 2.2 – Схема переноса лучистой энергии

Выражение для спектральной интенсивности излучения, зафиксированного приемным устройством на частоте ν_0 , в рамках рассматриваемой модели имеет следующий вид

$$I(\nu_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \left([I_0(\nu)T_1(\nu) + I_1(\nu)]T_2(\nu) + \dots \right) T_M(\nu) + I_M(\nu) \right\} A(\nu_0, \nu) d\nu,$$

где $I_0(\nu)$ – интенсивность излучения источника, $T_i(\nu)$ и $I_i(\nu)$ – соответственно функция пропускания и интенсивность собственного излучения i -го слоя ($i=1..M$), $A(\nu_0, \nu)$ – спектральная функция приемника.

Спектральная интенсивность излучения i -го слоя определяется выражением

$$I_i(\nu) = L(\nu, \theta) \varepsilon_i(\nu),$$

где $L(\nu, \theta)$ – формула Планка, записанная в следующем виде

$$L(\nu, \theta) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp(h\nu / k\theta) - 1}, \quad (2.2)$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света в вакууме, k – постоянная Больцмана, θ – температура; $\varepsilon_i(\nu)$ – излучательная способность слоя (равная функции поглощения), связанная с функцией пропускания $T_i(\nu)$ следующим соотношением

$$\varepsilon_i(\nu) = 1 - T_i(\nu). \quad (2.3)$$

Функция пропускания представляет собой отношение радиации, прошедшей слой среды, к падающей на этот слой. В соответствии с определением и законом Бугера-Ламберта-Бера расчет спектральной функции пропускания термодинамически однородного слоя проводится по формуле

$$T_i(\nu) = e^{\tau_{mol} + \tau_{aer}}, \quad (2.4)$$

где

$$\tau_{mol} = (\alpha_{sel}(\nu, \theta, P) + \alpha_{cont}(\nu, \theta, P))l$$

– оптическая толщина, обусловленная молекулярным поглощением;

$$\tau_{aer} = \alpha_{aer}(\nu)l$$

– оптическая толщина, обусловленная аэрозольным ослаблением; $\alpha_{sel}(\nu, \theta, P)$, $\alpha_{cont}(\nu, \theta, P)$, $\alpha_{aer}(\nu)$ – коэффициенты селективного, континуального и аэрозольного ослабления газовой-аэрозольной смеси соответственно; θ и P – температура и давление среды; l – длина оптического пути, проходимого излучением в слое.

Функция пропускания для многослойной модели определяется формулой

$$T(\nu) = \prod_{i=1}^M T_i(\nu),$$

т.е. функция пропускания неоднородной среды есть произведение функций пропускания M однородных слоёв (формула (2.4)), на которые она разбивается.

Вычисление коэффициента селективного поглощения осуществляется наиболее точным line-by-line методом, согласно которому производится суммирование вкладов отдельных спектральных линий поглощения газовых составляющих среды, т.е.

$$\alpha_{sel}(\nu, \theta, P) = \sum_i \rho_i \sum_j S_{ij}(\theta) F(\nu_{ij}, \nu, \theta, P), \quad (2.5)$$

где ρ_i – парциальное давление i -го газа, входящего в состав слоя; $S_{ij}(\theta)$ – интенсивность j -ой линии поглощения i -го газа; $F(\nu_{ij}, \nu, \theta, P)$ – форма контура (профиль) спектральной линии поглощения. Суммирование в (2.5) можно ограничить пределами $\pm 15 \text{ см}^{-1}$ около частоты ν , поскольку более далёкие спектральные линии поглощения не вносят сколько-нибудь значительного вклада.

Выражение для коэффициента поглощения в случае неоднородной среды имеет вид

$$\alpha_{sel}(\nu, \theta, P) = \sum_{i=1}^M \alpha_{sel}^i(\nu, \theta, P),$$

где $\alpha_{sel}^i(\nu, \theta, P)$ – коэффициент поглощения i -го слоя определяемый по формуле (2.5).

Форма контура отдельной спектральной линии определяется процессами радиационного затухания, эффектом Доплера и эффектами столкновений молекул [35, 51, 66].

Радиационное или естественное уширение спектральных линий связано с конечностью времени жизни состояний, между которыми могут происходить переходы. Естественное уширение тесно связано с принципом неопределенности Гейзенберга. Квантовая механика дает следующее выражение для естественного контура спектральной линии [65]:

$$F_N(\nu_{ij}, \nu, \theta, P) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_N}{(\nu - \nu_{ij})^2 + \gamma_N^2},$$

где γ_N – естественная ширина линии; ν_{ij} – частота центра спектральной линии.

Уширение спектральной линии за счет эффекта Доплера обусловлено тем, что частота ν_{ij} квантового перехода в движущейся молекуле, проекция скорости которой в направлении луча зрения равна u , в соответствии с принципом Доплера смещена на величину $\Delta\nu = \nu_{ij}u/c$, где c – скорость света в вакууме. При максвелловском распределении молекул доплеровский контур имеет вид гауссовского распределения

$$F_D(\nu_{ij}, \nu, \theta, P) = \frac{1}{\gamma_D \sqrt{\pi}} \exp \left(-\frac{(\nu - \nu_{ij})^2}{\gamma_D^2} \right), \quad (2.6)$$

где

$$\gamma_D = \nu_{ij} \sqrt{\frac{2k\theta}{mc^2}}$$

– доплеровская полуширина линии; m – масса молекулы; k – постоянная Больцмана.

При высоких давлениях и температурах основным механизмом уширения является столкновительное уширение. Взаимодействие поглощающей свет молекулы с соседними молекулами (поглощающими и непоглощающими) приводит к деформации энергетических уровней и переходам на другие близкие уровни, что, естественно ограничивает время жизни [35, 51]. Эффект столкновительного уширения зависит от частоты столкновений и, значит, от давления смеси газов. Центральная часть спектральной линии для инфракрасного диапазона описывается хорошо известным лоренцевским контуром

$$F_L(\nu_{ij}, \nu, \theta, P) = \frac{\gamma_L / \pi}{(\nu - \nu_{ij})^2 + \gamma_L^2}, \quad (2.7)$$

где γ_L – лоренцевская полуширина линии.

Контур Лоренца является частным случаем более общего профиля Ван Флека-Вайскопфа, который справедлив не только для ИК диапазона, но и для микроволновой области спектра

$$F_{VW}(\nu_{ij}, \nu, \theta, P) = (\nu / \nu_{ij})^2 [F_L(\nu_{ij}, \nu, \theta, P) + F_L(-\nu_{ij}, \nu, \theta, P)].$$

Совместное действие эффектов Доплера и столкновений молекул, которые в атмосфере действуют одновременно, но с разным вкладом для различных высот, приводит к фойгтовскому контуру линии поглощения

$$F_V(\nu_{ij}, \nu, \theta, P) = \frac{y}{\pi^{3/2} \gamma_D} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{(x-t)^2 + y^2} dt, \quad (2.8)$$

где $x = |\nu - \nu_0| / \gamma_D$, $y = \gamma_L / \gamma_D$ [35, 51]. Для вычисления контура Фойгта используется алгоритм, предложенный Р.Дж. Веллсом [161].

Для перевода интенсивностей и полуширин колебательно-вращательных линий поглощения газов, представленных в БД ПСЛ, таких как HITRAN, от одних значений температуры и давления к другим используются следующие формулы:

$$S = S_0 \frac{Q_v(\theta_0)}{Q_v(\theta)} \left[\frac{\theta_0}{\theta} \right]^n \exp \left(E \frac{hc}{k} \left[\frac{1}{\theta_0} - \frac{1}{\theta} \right] \right) \frac{1 - \exp(-h\nu c/k\theta)}{1 - \exp(-h\nu c/k\theta_0)}, \quad (2.9)$$

$$\gamma = \gamma_0 \frac{P}{P_0} \left[\frac{\theta_0}{\theta} \right]^m, \quad (2.10)$$

где S_0 , γ_0 – интенсивность и лоренцевская полуширина линии, определенные при температуре θ_0 и давлении P_0 ; θ , P – температура и давление, для которых осуществляется перевод; $Q_v(\theta)$ – КВ статистическая сумма; E – энергия нижнего состояния перехода; n , m – температурные коэффициенты; h – постоянная Планка; c – скорость света в вакууме; k – постоянная Больцмана.

Расчет континуального поглощения водяного пара в области 8–12 мкм ведется по предложенной В.Н. Арефьевым [162] полуэмпирической формуле

$$\alpha_{cont}(\lambda, \theta, P) = f(\lambda) k_1 \rho \theta^n (1 + \alpha P) + k_2 \rho^2 \exp(H/\theta)$$

где P – общее давление в атм, $k_1 = 0,22 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ г}^{-1} \text{ град}^{-3/2} \text{ км}^{-1}$, ρ – абсолютная влажность в г/м^3 , $k_2 = 0,82 \cdot 10^{-6} \text{ м}^6 \text{ г}^{-2} \text{ км}^{-1}$, $\alpha = 1,95$, $H = 2066 \text{ К}$, $n = 1,5$. Для описания спектральной зависимости используется формула

$$f(\lambda) = b_0 \exp \left(\frac{\lambda^3}{b_1 + b_2 \lambda^3} \right),$$

где $b_0 = 0,297$, $b_1 = 800$, $b_2 = 0,15$, λ – длина волны, мкм.

Рассеяние света однородной сферической частицей согласно теории Ми [29, 163–166] характеризуется тремя параметрами: отношением $x = 2\pi r/\lambda$, r – радиусом частицы

и $\tilde{n} = n + i\chi$ – комплексным показателем преломления вещества частицы, где n определяет преломление, а χ – поглощение частицы.

Коэффициент аэрозольного ослабления определяется следующим выражением

$$\alpha_{aer} = N\sigma_{ext} = N(\sigma_{sca} + \sigma_{abs}),$$

где N – концентрация частиц в единице объема, а σ_{ext} – сечение ослабления, σ_{sca} – сечение рассеяния, σ_{abs} – сечение поглощения. Следует отметить, что рассеяние на частицах происходит во всех возможных направлениях, а ослабление определяется амплитудной матрицей рассеяния строго в направлении вперед.

Сечение экстинкции в решении Ми вычисляется по формуле [165]

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i+1) \operatorname{Re}(a_i + b_i),$$

где k – волновое число, a_i и b_i – коэффициенты, которые определяются через функции Рикки-Бесселя.

Сечение рассеяния для сферической частицы определяется следующей формулой

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i+1) (|a_i|^2 + |b_i|^2).$$

Выражение для фактора поглощения при условии, если показатель преломления среды равен единице, может быть представлено следующим соотношением

$$Q_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{S_{sq}} = 4x \operatorname{Im} \left(\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} \right) + \left\{ 1 - \frac{4x^3}{3} \operatorname{Im} \left(\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} \right) \right\},$$

где S_{sq} – площадь геометрической тени частицы.

Конечная величина зарегистрированного излучения зависит от характеристик приемного устройства. Одной из них является спектральная характеристика фотоприемного устройства (ФПУ), которая определяет отклик на входящее излучение и

разрешающую способность γ ФПУ. Подробное описание влияния приемных устройств на регистрируемый сигнал представлено в [167]. Поскольку термин «спектральная характеристика» зарезервирован в нашей работе для определения оптических свойств молекулярных газов, в дальнейшем используем термин «аппаратная функция ФПУ». Можно выделить следующие варианты спектральной характеристики ФПУ:

а) Прямоугольная аппаратная функция

$$A(v_0, v) = \begin{cases} \frac{1}{\gamma}, & |v - v_0| \leq \frac{\gamma}{2} \\ 0, & |v - v_0| > \frac{\gamma}{2} \end{cases}. \quad (2.11)$$

б) Треугольная аппаратная функция

$$A(v_0, v) = \begin{cases} \frac{1}{\gamma} \left(1 - \frac{|v - v_0|}{\gamma} \right), & |v - v_0| \leq \gamma \\ 0, & |v - v_0| > \gamma \end{cases}. \quad (2.12)$$

в) Гауссова аппаратная функция

$$A(v_0, v) = \frac{1}{\varphi \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{|v - v_0|^2}{2\varphi^2} \right), \quad (2.13)$$

где $\varphi = \gamma / 2\sqrt{2\ln 2}$;

г) Лоренцовская аппаратная функция

$$A(v_0, v) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma/2}{(v - v_0)^2 + (\gamma/2)^2}. \quad (2.14)$$

д) Экспоненциальная аппаратная функция

$$A(v_0, v) = \frac{\ln 2}{\gamma} \exp\left(-\frac{2 \ln 2 |v - v_0|}{\gamma}\right). \quad (2.15)$$

е) Дифракционная аппаратная функция

$$A(v_0, v) = \begin{cases} \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\sin\left[\frac{\pi(v - v_0)}{\gamma}\right]}{\pi(v - v_0)/\gamma} \right)^2, & |v - v_0| \neq 0 \\ \frac{1}{\gamma}, & |v - v_0| = 0 \end{cases}. \quad (2.16)$$

ж) Аппаратная функция интерферометра

$$A(v_0, v) = \begin{cases} \frac{\sin\left[2\pi(v - v_0)/\gamma\right]}{\pi(v - v_0)/\gamma}, & |v - v_0| \neq 0 \\ \frac{2}{\gamma}, & |v - v_0| = 0 \end{cases}. \quad (2.17)$$

2.2 Программное обеспечение «TRAVA»

На основе изложенной в разделе 2.1 физико-математической модели были созданы программные модули, обеспечивающие формирование для различных значений температуры и давления баз данных параметров спектральных линий поглощения молекул и расчет различных спектральных характеристик газовой-аэрозольных сред: коэффициентов поглощения газов, коэффициентов аэрозольного ослабления, оптических толщин, функций пропускания, функций поглощения, энергетической яркости. Эти модули составили основу программного обеспечения «TRAVA». Программа для моделирования процессов переноса излучения в однородных и неоднородных газовой-аэрозольных средах», которая прошла государственную регистрацию в Реестре программ для ЭВМ (Приложение А).

2.2.1 Блок-схема ПО «TRAVA»

На рисунке 2.3 приведена блок-схема ПО «TRAVA». В верхней части блок-схемы показаны элементы, отвечающие за входные данные, необходимые для проведения моделирования. Заданные параметры передаются в вычислительный блок. Выходными данными являются спектральные характеристики газовой-аэрозольных сред.

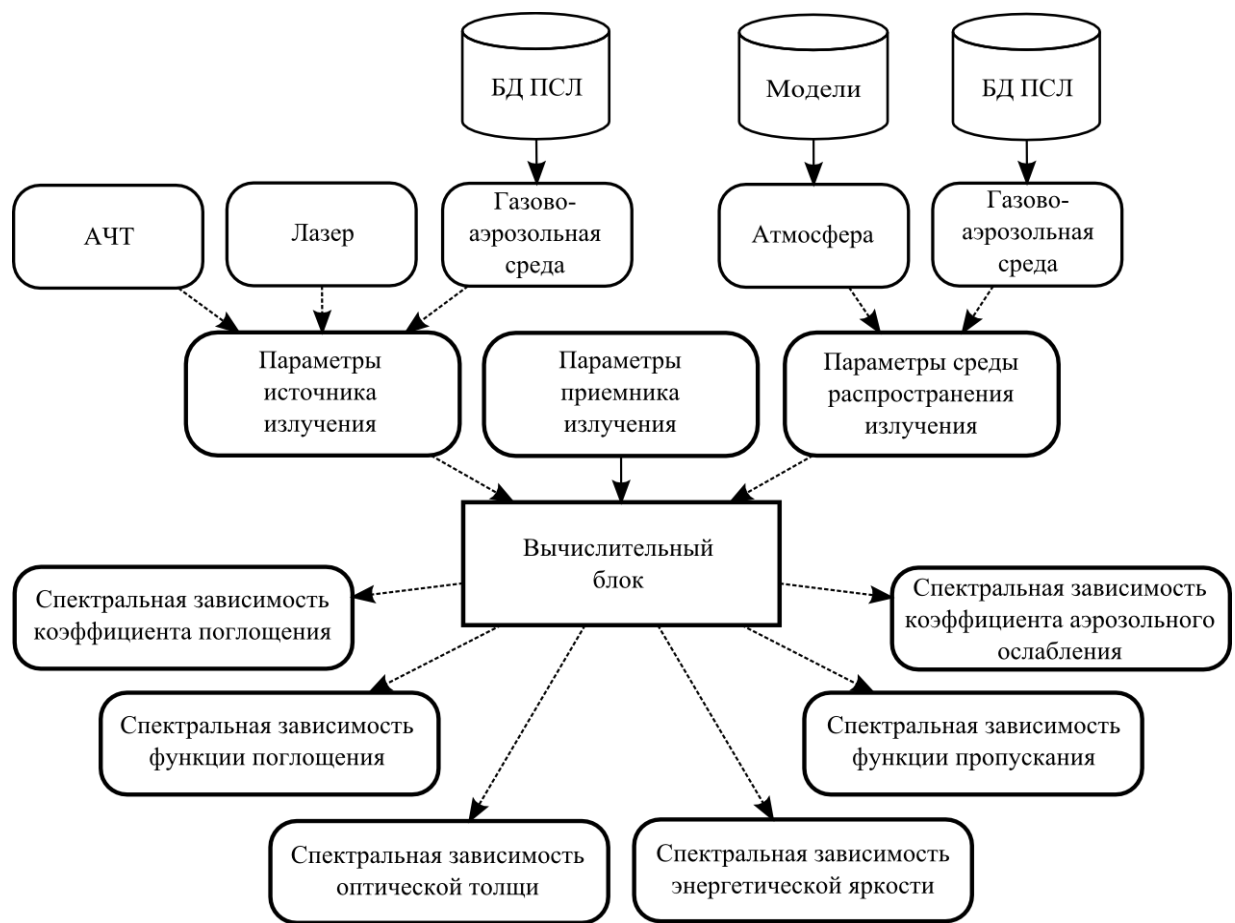


Рисунок 2.3 – Блок-схема ПО «TRAVA»

Реализация в программе триады «источник-среда-приемник» дала возможность не только рассчитывать всевозможные спектральные характеристики однородных и неоднородных газовой-аэрозольных сред, но и проводить анализ переноса излучения в таких средах с учетом параметров источника и влияния приемного устройства.

2.2.2 Архитектура ПО «TRAVA»

ПО «TRAVA» создано в среде разработки Microsoft Visual Studio Professional 2012 на языке программирования высокого уровня C# [168], на основе интерфейса программирования приложений WPF [169, 170]. Язык программирования C# является полностью объектно-ориентированным, что позволяет максимально эффективно использовать как знания предметной области, так и ресурсы вычислительных комплексов [171]. Интерфейс программирования приложений WPF представляет собой систему для построения клиентских приложений Windows с визуально привлекательными возможностями взаимодействия с пользователем. Графический интерфейс программы реализован на языке разметки для декларативного программирования приложений XALM.

Для построения архитектуры ПО «TRAVA» применен шаблон проектирования «модель-представление-модель представления» (Model-View-ViewModel, MVVM) [172], который делится на три логические части:

- а) Модель (Model) – фундаментальные данные, необходимые для работы приложения.
- б) Представление (View) – графический интерфейс.
- в) Модель представления (ViewModel) – преобразованная к Представлению Модель.

Классы, в которых реализованы разработанные вычислительные алгоритмы, не зависят от ПО «TRAVA» и могут быть использованы в других программах. Остальные части программы служат для максимально удобного управления классами, принимающими участие в расчетах. Нужно отметить также, что вычислительные алгоритмы были распараллелены, что в свою очередь обеспечивает уменьшение временных затрат моделирования на современных многоядерных процессорах персональных компьютеров.

2.2.3 Интерфейс ПО «TRAVA»

Внешний вид главного окна ПО «TRAVA» проиллюстрирован на рисунке 2.4.

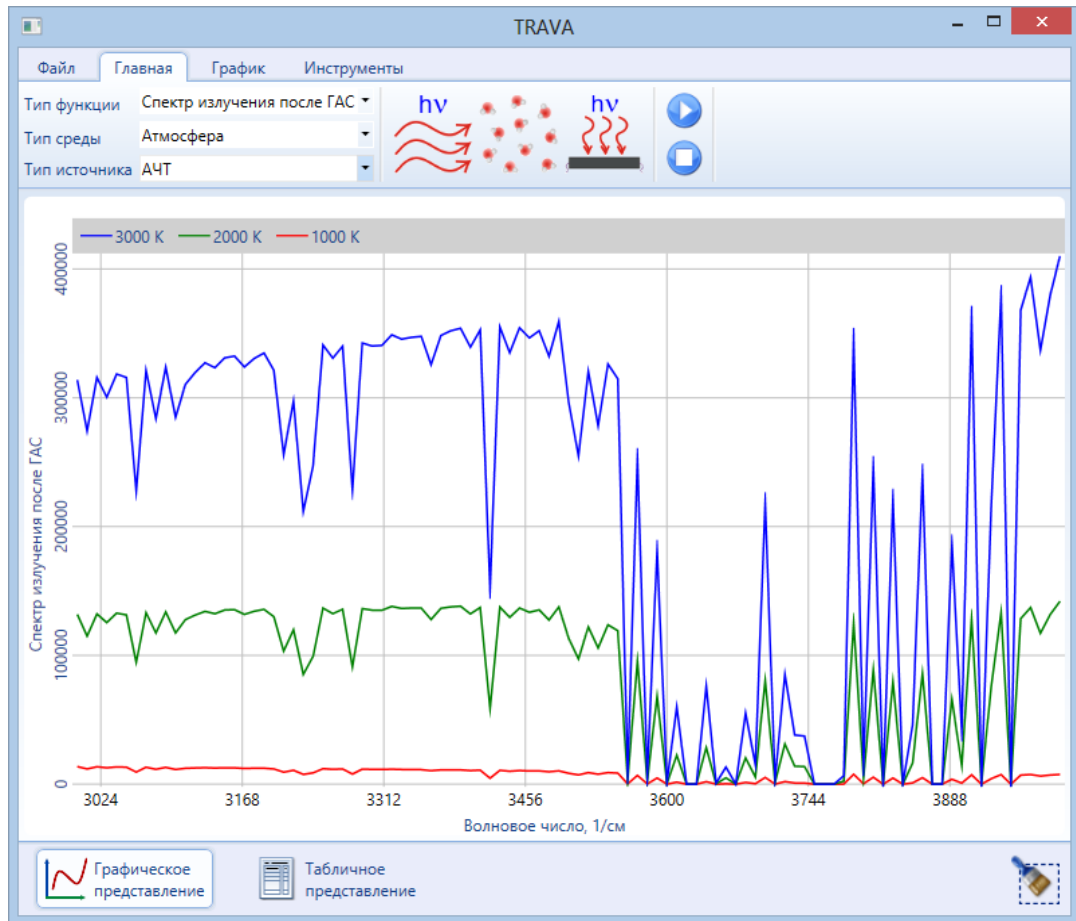


Рисунок 2.4 – Главное окно ПО «TRAVA»

В верхней части окна расположено меню программы, состоящее из четырех вкладок:

а) «Файл» – вкладка, предназначенная для открытия и сохранения файлов проекта, содержащих введенные пользователем в окна программы данные, и сохранения результатов расчета в виде графических или текстовых файлов (рисунок 2.5).

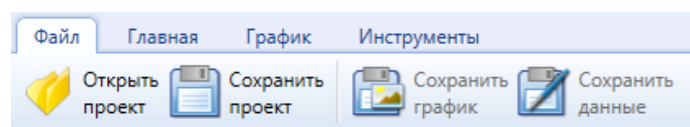


Рисунок 2.5 – Вкладка меню программы «Файл»

б) «Главная» – вкладка, предназначенная для: задания типа рассчитываемой функции, модели среды распространения излучения и типа источника излучения; вызова окон, в которых задаются параметры источника излучения, среды распространения излучения и приемника излучения; запуска и остановки расчетов; отображения процесса расчета (рисунок 2.4).

Вид вкладки «Главная» изменяется в зависимости от выбранного типа рассчитываемой спектральной характеристики. В таблице 2.1 перечислены варианты рассчитываемых функций и элементы вкладки «Главная» (знак «+» – элемент отображается, знак «–» – элемент скрыт).

Таблица 2.1 – Варианты рассчитываемых спектральных функций

Тип функции	Элемент вкладки «Главная»				
	Выпадающий список «Тип среды»	Выпадающий список «Тип источника»	Кнопка «Источник»	Кнопка «Среда»	Кнопка «Приемник»
Коэффициент поглощения	–	–	–	+	+
Коэффициент аэрозольного ослабления	–	–	–	+	+
Оптическая толщина	+	–	–	+	+
Спектр пропускания	+	–	–	+	+
Спектр поглощения	+	–	–	+	+
Спектр излучения	–	+	+	–	+
Спектр излучения после ГАС	+	+	+	+	+

в) «График» – вкладка, предназначенная для настройки графического отображения результатов расчетов (рисунок 2.6).

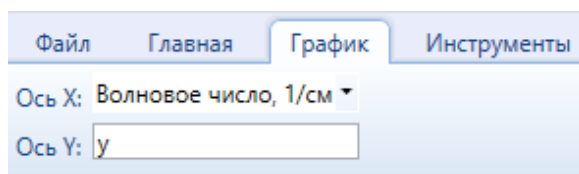


Рисунок 2.6 – Вкладка меню программы «График»

Здесь задается откладываемая по оси абсцисс величина (волновое число в см^{-1} или длина волны в мкм) от которой зависит рассчитываемая спектральная характеристика. Есть также возможность модификации данных результатов расчета (ось ординат) некоторой функцией.

г) «Инструменты» – вкладка, предназначенная для запуска вспомогательных инструментов (окно просмотра БД ПСЛ) (рисунок 2.7).

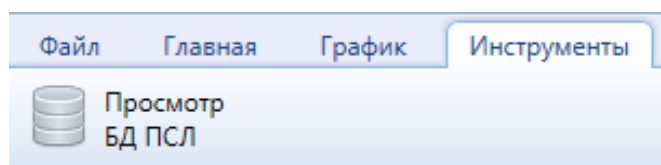


Рисунок 2.7 – Вкладка меню программы «Инструменты»

В центральной части главного окна отображаются данные результатов расчетов, которые могут быть представлены в графическом или табличном виде. При проведении серии вычислений данные их результатов отображаются на одном графике, что дает возможность проводить сравнение рассчитанных с различными входными параметрами спектральных характеристик газовой-аэрозольных сред.

Задание параметров источника излучения, среды распространения излучения и приемника излучения осуществляется во вспомогательном окне, вид которого изменяется в соответствии с типом объекта.

На рисунке 2.8 показаны окна задания параметров абсолютно черного тела (АЧТ) и лазера, в которых задается температура АЧТ и такие параметры линии генерации лазера как контур, центр и полуширина.

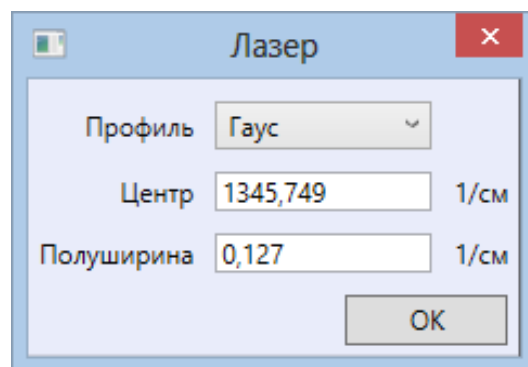
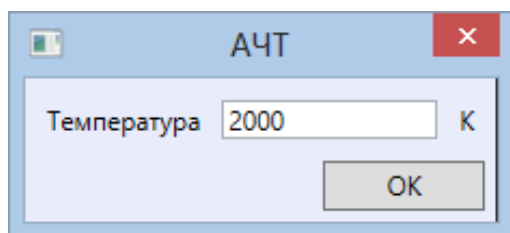


Рисунок 2.8 – Окна задания параметров АЧТ и лазера

Окно задания параметров однородной однокомпонентной газовой среды имеет вид, проиллюстрированный на рисунке 2.9.

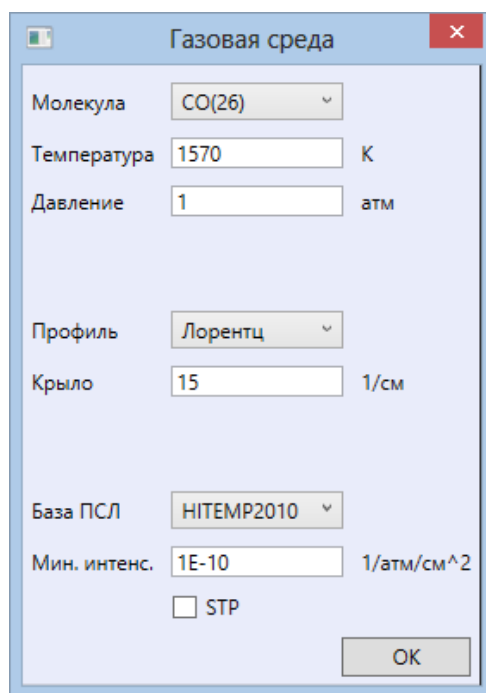


Рисунок 2.9 – Окно задания параметров газовой среды

В данном окне осуществляется выбор составляющей газовую среду молекулы, температуры и давления среды, базы данных параметров спектральных линий, задание профиля, крыла и минимальной интенсивности спектральной линии поглощения.

Для задания параметров аэрозольной среды (показатель преломления среды и частиц, показатель поглощения частиц, радиус частиц, концентрация частиц) используется окно, показанное на рисунке 2.10.

Рисунок 2.10 – Окно задания параметров аэрозольной среды

Модель газовой-аэрозольной среды в общем случае, сочетая в себе параметры газовой и аэрозольной среды, является многопараметрической. Задания необходимых параметров осуществляется в окне, проиллюстрированном на рисунке 2.11.

Рисунок 2.11 – Окно задания параметров ГАС

Если рассматривается случай неоднородной среды, то выполняется ее разбиение на ряд слоев (однородных сред), каждый из которых обладает своими индивидуальными значениями следующих параметров: учет селективного поглощения, учет континуального поглощения, учет аэрозольного ослабления, оптический путь, температура, давление, профиль спектральной линии поглощения, ограничение крыла спектральной линии поглощения, база данных параметров спектральных линий, минимальная интенсивность спектральной линии поглощения, показатель преломления

среды, показатель преломления частиц, показатель поглощения частиц, радиус частиц, концентрация частиц, парциальные давления молекулярных газов, составляющих среду.

Если в выпадающем списке «Тип среды» выбрано значение «Атмосфера», то окно задания параметров «Среда» принимает вид, проиллюстрированный на рисунке 2.12.

Рисунок 2.12 – Окно задания параметров атмосферы

В левой части окна задаются параметры для формирования модели атмосферы. В правой части окна расположен список слоев, описывающих параметры атмосферы вдоль заданной трассы.

Применяется трехмерная сферическая модель атмосферы. Атмосфера Земли разбивается на ряд концентрических сферических слоёв. Каждый слой характеризуется своей температурой, давлением и концентрацией газовых компонентов. Данное разбиение проводится согласно моделям высотного распределения давления, температуры и газовых компонентов атмосферы.

В программе используются представленные в [35] 5 моделей атмосферы: модели для лета и зимы субарктических и средних широт, модель для тропических широт. Каждая из них содержит 50 однородных вертикальных слоёв с высотным шагом: 1 км от

0 до 25 км; 2,5 км от 25 до 50 км; 5 км от 50 до 120 км. В каждом слое заданы температура, давление и концентрации основных атмосферных газов [33, 35].

Возможны различные геометрии трасс: горизонтальная, вертикальная, наклонная. В случае горизонтальной трассы предполагается, что излучение распространяется в пределах одного слоя атмосферы (на одной высоте), т.е. среда является однородной. Если же рассматривается вертикальная или наклонная трасса, то радиация, в общем случае, проходит через ряд слоёв, заключённых между двумя высотами, т.е. имеем дело с неоднородной средой. Причём в случае наклонной трассы излучение может проходить через один и тот же слой дважды, а также разные участки трассы могут попадать в разные широтные модели.

Внешний вид окна для задания параметров приемника излучения проиллюстрирован на рисунке 2.13.

Рисунок 2.13 – Окно задания параметров приемника

Основными параметрами для приемного устройства являются спектральный интервал, в котором производится регистрация излучения, и аппаратная функция, определяющая отклик прибора на приходящее излучение. В программу заложены различные варианты аппаратной функции: Дирак, Прямоугольная, Треугольная, Гауссова, Дисперсионная, Экспоненциальная, Дифракционная, Sinc.

Помимо окон, предназначенных для задания параметров, необходимых для проведения моделирования, в ПО «TRAVA» заложен вспомогательный инструмент, обеспечивающий формирование и просмотр БД ПСЛ, внешний вид которого проиллюстрирован на рисунке 2.14.

Центр, 1/см	Интенсивность, 1/атм/см ²	Полуширина, 1/см	Энергия, 1/см	Темпер. коэффициент	Идентификация
1629,3184	1,1373E-10	0,018579	17727,1195	0,67	1 0 P 97
1635,8586	1,8716E-10	0,018579	17376,2198	0,67	1 0 P 96
1638,5309	1,4597E-10	0,018579	17997,9704	0,67	2 1 P 92
1642,3772	3,0638E-10	0,018579	17028,4947	0,67	1 0 P 95
1644,9269	2,3353E-10	0,018579	17666,3022	0,67	2 1 P 91
1646,9114	1,2384E-10	0,018579	18354,5643	0,67	3 2 P 87
1648,8738	4,9943E-10	0,018579	16683,9575	0,67	1 0 P 94
1651,3006	3,7154E-10	0,018579	17337,8398	0,67	2 1 P 90
1653,1599	1,9248E-10	0,018579	18042,1023	0,67	3 2 P 86
1655,3485	8,1024E-10	0,018579	16342,6219	0,67	1 0 P 93
1657,6517	5,8897E-10	0,018579	17012,5962	0,67	2 1 P 89
1659,3853	2,9789E-10	0,018579	17732,8741	0,67	3 2 P 85
1660,5417	1,245E-10	0,018579	18502,6375	0,67	4 3 P 81
1661,8011	1,3076E-09	0,018579	16004,5011	0,67	1 0 P 92
1663,9803	9,2818E-10	0,018579	16690,5841	0,67	2 1 P 88
1665,5877	4,5875E-10	0,018579	17426,8921	0,67	3 2 P 84
1666,6157	1,8722E-10	0,018579	18212,5985	0,67	4 3 P 80

Рисунок 2.14 – Окно просмотра БД ПСЛ

В левой части окна задается база данных, с которой необходимо взять попадающие в заданный спектральный интервал ПСЛ выбранной молекулы, а также определяются термодинамические параметры, для которых необходимо сформировать ПСЛ. В правой части окна отображается сформированная БД ПСЛ. В столбцах таблицы выводятся следующие ПСЛ: центр линии, интегральная интенсивность линии, полуширина линии, энергия нижнего уровня перехода, температурный коэффициент уширения воздухом и идентификация перехода.

Файлы БД ПСЛ могут иметь формат строки записи данных как у БД HITRAN [37] или проиллюстрированный в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Формат строки записи данных пользовательской БД ПСЛ

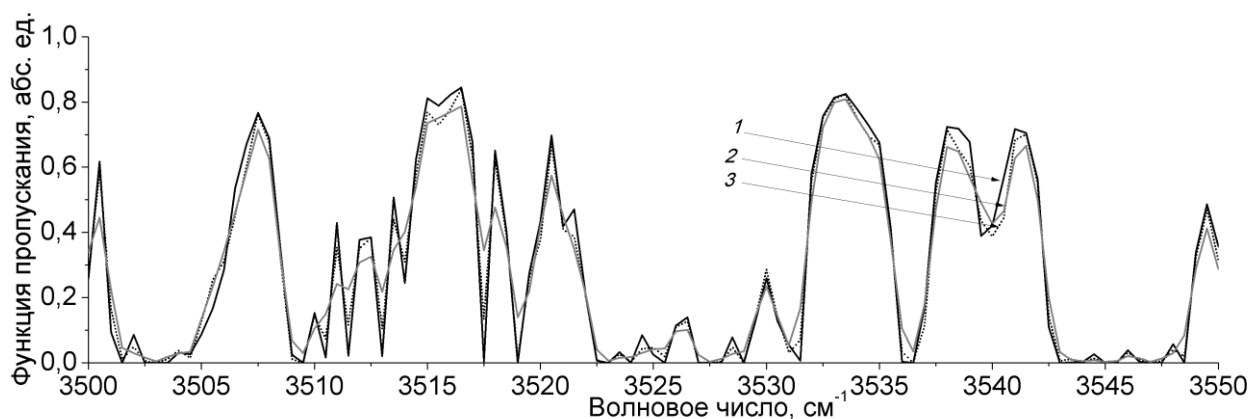
Наименование параметра спектральной линии	Единица измерения	Тип данных
Индекс молекулы	—	Integer
Индекс изотопа	—	Integer
Центр	см ⁻¹	Double
Интегральная интенсивность	атм ⁻¹ см ⁻²	Double
Полуширина	см ⁻¹	Double
Энергия нижнего уровня	см ⁻¹	Double
Температурный коэффициент уширения воздухом	—	Double
Идентификация перехода	—	String

2.3 Тестовое численное моделирование спектральных характеристик

Для демонстрации возможностей ПО «TRAVA» и подтверждения корректности используемых физико-математических моделей был проведен ряд тестовых расчетов, а также смоделированы результаты нескольких экспериментов.

Для проведения численных моделирований, максимально приближенных к экспериментальным измерениям в ПО «TRAVA» реализована возможность учета влияния спектрального прибора. Конечность размера входной щели спектрометра неизбежно приводит к уширению и «размазыванию» спектральных линий в пределах определенного спектрального интервала. Для учета искажений спектра, вносимых приемным устройством, используют его аппаратную функцию, которая описывает то распределение интенсивности, которое реально регистрируется детектором при освещении его монохроматическим светом.

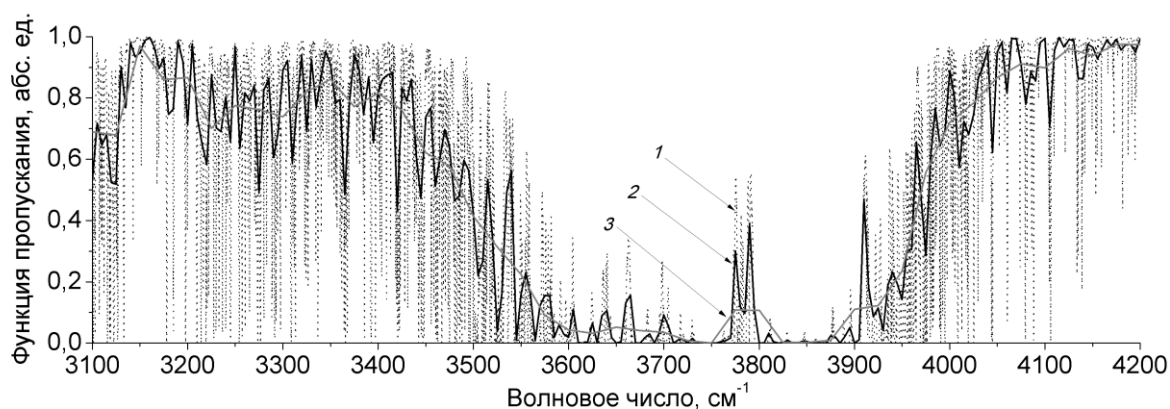
На рисунке 2.15 представлены результаты расчета функции пропускания H_2O в спектральном участке $3500\text{--}3550\text{ см}^{-1}$ при условии искажения, регистрируемого спектра, различными типами аппаратных функций ФПУ. Из данного рисунка видно, что аппаратная функция влияет на регистрируемый спектр, что обуславливает необходимость ее учета при описании экспериментальных спектральных зависимостей.



Форма аппаратной функции: 1 – без аппаратной функции, 2 – прямоугольная аппаратная функция, 3 – гауссова аппаратная функция.

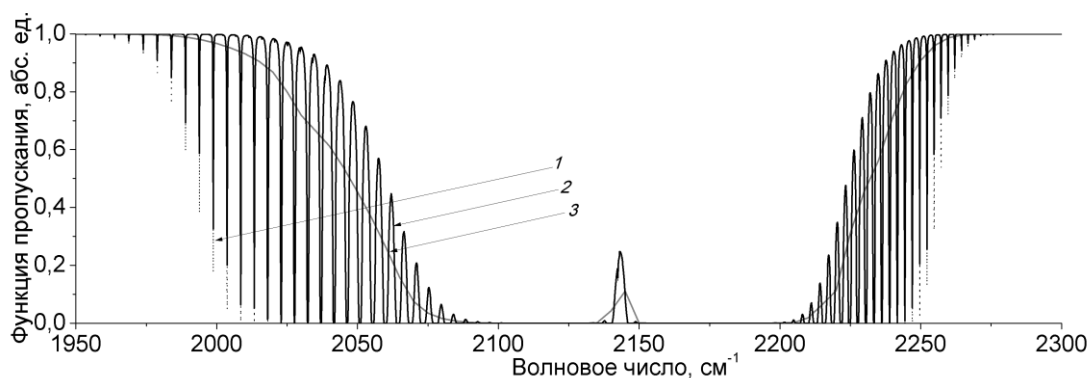
Рисунок 2.15 – Функция пропускания H_2O в спектральном интервале $3500\text{--}3550\text{ см}^{-1}$

Аппаратная функция спектрального прибора определяет его разрешающую способность, т.е. минимальное расстояние между пиками спектральных линий, при котором еще возможна их идентификация. Следовательно, чем выше разрешающая способность, тем большее количество изолированных пиков, являющихся строго индивидуальными для каждого газа, способно зарегистрировать приемное устройство. Современные приборы высокого разрешения позволяют таким образом определять газовый состав смеси, посредством исследования ее спектральных характеристик в малых по диапазону участках спектра. На рисунках 2.16–2.18 представлены результаты вычисления функции пропускания H_2S , CO и SO_2 , выполненные с различными значениями разрешающей способности приемного устройства для трассы длиной $l = 100$ см при температуре $\theta = 300$ К и давлении $P = 101,32$ кПа.



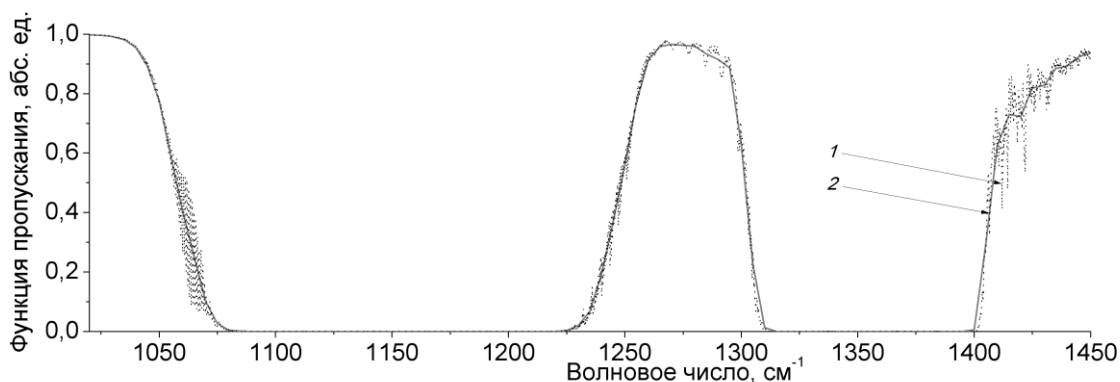
Разрешение приемного устройства: 1 – $0,1 \text{ см}^{-1}$, 2 – 5 см^{-1} , 3 – 25 см^{-1} .

Рисунок 2.16 – Функция пропускания H_2O в спектральной области 2,7 мкм



Разрешение приемного устройства 1 – $0,01 \text{ см}^{-1}$, 2 – $0,1 \text{ см}^{-1}$, 3 – 5 см^{-1} .

Рисунок 2.17 – Функция пропускания CO в спектральной области 4,6 мкм



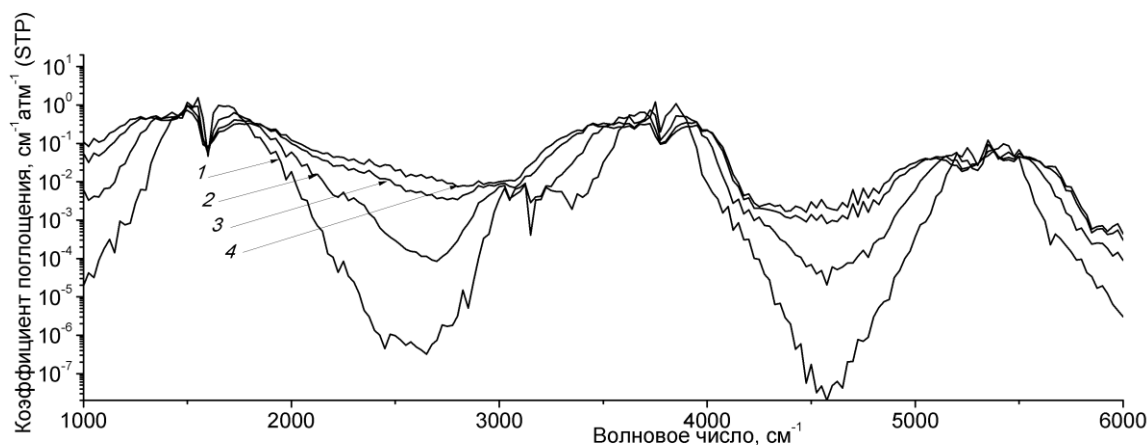
Разрешение приемного устройства: 1 – $0,01 \text{ см}^{-1}$, 2 – 5 см^{-1} .

Рисунок 2.18 – Функция пропускания SO_2 в спектральных областях 8,7 и 7,4 мкм

Как следует из рисунка 2.16, для случая низкой разрешающей способности – 25 см^{-1} , полученная кривая имеет вид, близкий к плавной функции, не имеющей четко выраженных пиков. Это вызвано тем, что интенсивности отдельных спектральных линий усредняются в широком (по сравнению с расстоянием между ними) спектральном интервале, вследствие чего теряется информация о значениях характеристик каждой из них в отдельности. Увеличение разрешающей способности приводит к уменьшению интервала усреднения, вследствие чего лучше проявляются свойства отдельных линий, входящих в каждый из интервалов, на которые разбивается исходный спектральный диапазон. Выбор разрешающей способности при проведении эксперимента должен осуществляться в опоре на специфику спектров каждой из молекул. Например, для случая угарного газа (рисунок 2.17) значения разрешения $0,01 \text{ см}^{-1}$ уже достаточно для обнаружения изолированных пиков в спектре. С другой стороны, для таких тяжелых молекул как SO_2 (рисунок 2.18), у которых энергетический спектр состоит из большого числа близко расположенных энергетических уровней, при аналогичной величине разрешения ($0,01 \text{ см}^{-1}$) отдельных пиков в спектре не наблюдается.

Термодинамические условия, при которых осуществляется регистрация спектральных характеристик, приводят к их качественному и количественному изменению в сравнении с зависимостями, полученными при нормальных условиях, когда $\theta = 296 \text{ К}$, $P = 101,32 \text{ кПа}$. Именно это свойство позволяет определять термодинамические свойства высокотемпературного газового объема по анализу его спектральных характеристик. Важным термодинамическим параметром является температура газового объема. Согласно традиционному методу вычисления параметров

спектральных линий молекул, предполагается, что молекулы газа подчиняются распределению Максвелла-Больцмана, что приводит к зависимости значения интенсивности линий от величины температуры. Таким образом, с ростом температуры возрастают населенности уровней энергий, соответствующих возбужденным состояниям молекул, что, следовательно, приводит к увеличению вероятности квантовых переходов с них. Как следствие этого возрастают интенсивности линий, вызванные переходами такого типа, которые принято называть «горячими». Перераспределение значений интенсивностей линий внутри конкретной полосы приводит к качественным и количественным изменениям характера спектральных характеристик: происходит «прогиб» спектральной области, соответствующей центру полосы, который компенсируется «подъемом» ее крыльев. Описанные закономерности демонстрируются рисунками 2.19–2.21, на которых представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения H_2O (рисунок 2.19), CO_2 (рисунок 2.20), CO (рисунок 2.21), вычисленные при различных температурах. В случае газа CO наиболее ярко прослеживается рост «горячих» пиков в крыльях спектра при увеличении температуры газового объема. Данные пики хорошо прописываются при разрешении равном 1 см^{-1} .



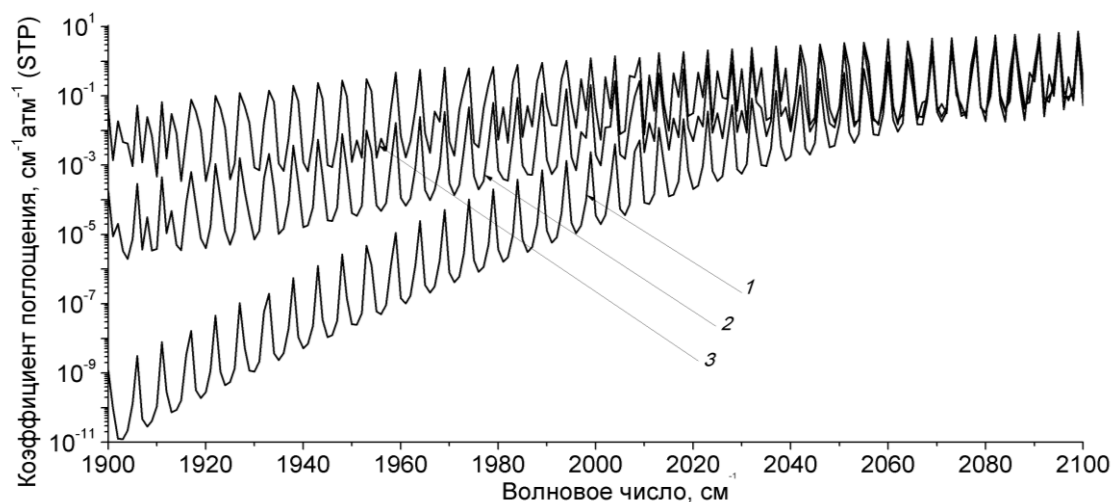
Температура: 1 – 300 К, 2 – 800 К, 3 – 1500 К, 4 – 2000 К. Шаг расчета 25 см^{-1} .

Рисунок 2.19 – Коэффициент поглощения H_2O в спектральных областях 6,3 мкм, 2,7 мкм и 1,8 мкм



Температура: 1 – 300 К, 2 – 600 К, 3 – 900 К, 4 – 1200 К. Шаг расчета 25 см^{-1} .

Рисунок 2.20 – Коэффициент поглощения CO_2 в спектральной области 4,7 мкм



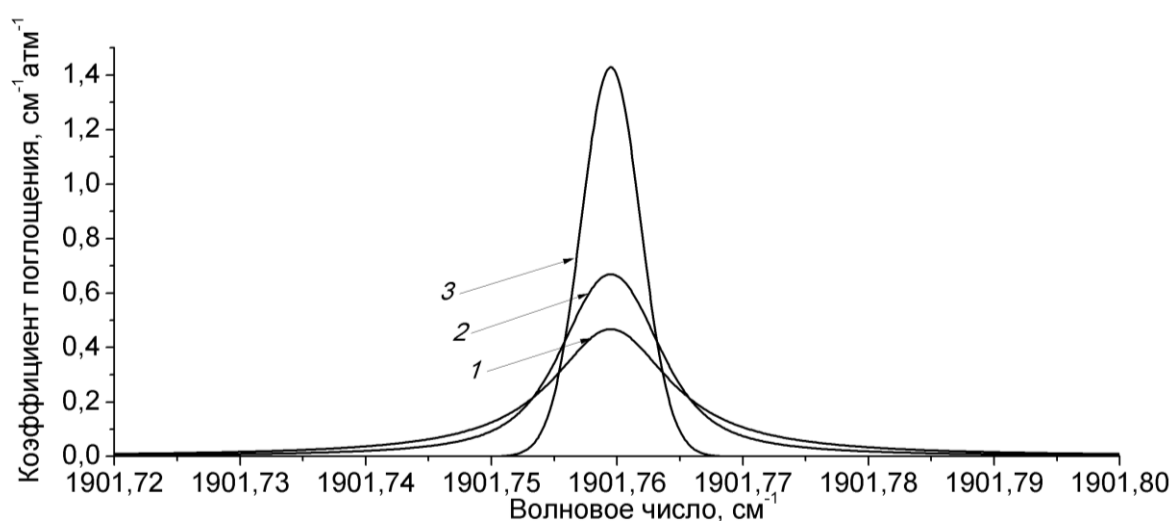
Температура: 1 – 300 К, 2 – 600 К, 3 – 1200 К. Шаг расчета 1 см^{-1} .

Рисунок 2.21 – Коэффициент поглощения CO в крыле спектральной области 4,6 мкм

Необходимо заметить, что моделирование спектральных зависимостей при различных температурах в рамках прямой методике (line-by-line) их расчета требует использования ПСЛ, определенных для каждой из рассматриваемых температур в отдельности. Для этой цели применяются переводные формулы (2.9) и (2.10) для значения интенсивности линии и величины ее полуширины соответственно. Однако использование этих формул возможно только в том случае, если известны исходные значения интенсивностей и полуширин, определенные при какой-то конкретной температуре. Специфика высокотемпературных спектральных характеристик

предполагает, что соответствующая база данных по ПСЛ, включает в себя линии, интенсивности которых пренебрежимо малы при нормальных температурах, но являются доминирующими при высоких. В том случае, если таких линий нет в базе данных по ПСЛ, то моделирование спектральных характеристик соответствующих газов, приводит к теоретически неверным результатам, при которых не наблюдается перераспределение доминирующих значений интенсивностей линий внутри полосы.

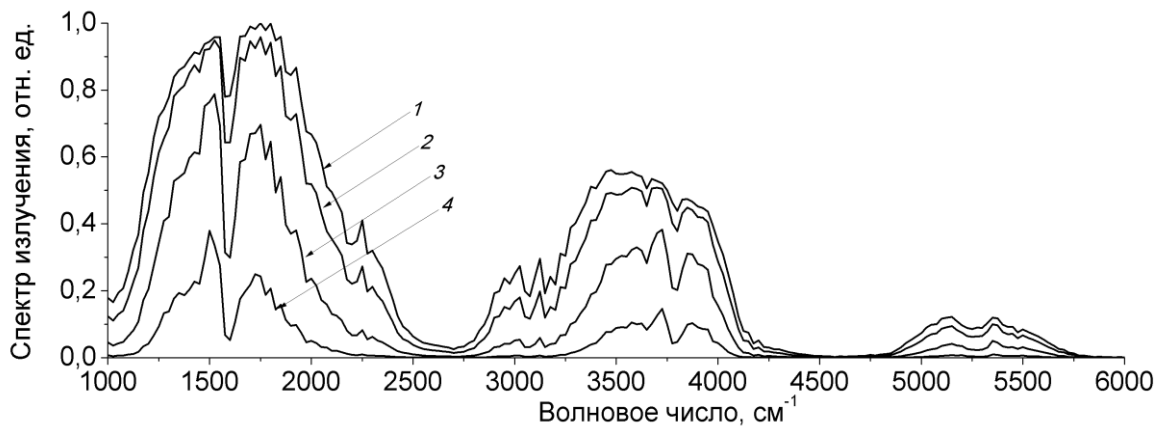
От величин термодинамических параметров газового объема, в частности от давления, также зависит уширение спектральных линий. При этом в зависимости от величины давления, в условиях которого находятся молекулы газа, используются различные математические модели для описания контура спектральной линии (рисунок 2.22). Контур Доплера (выражение (2.6)) применяется в случаях малых давлений (менее 133,32 Па). Данный контур характеризуется узким пиком с малой полушириной, дает большое преимущество при регистрации спектров высокого разрешения, так как перекрывание соседних спектральных линий в этом случае минимально. При значениях давления больше 40– 53 кПа экспериментальный контур спектральной линии описывается лоренцевским контуром (выражение (2.7)), пик которого более размазан в сравнении с контуром Доплера, вследствие учета влияния столкновений между молекулами. В области промежуточных давлений, характер контура экспериментальной спектральной линии может быть описан контуром Фойгта (выражение (2.8)).



Контур: 1 –Лоренца, 2 – Фойгта, 3 – Доплера

Рисунок 2.22 – Контур спектральной линии H_2O с центром $1901,758 \text{ см}^{-1}$

Прямая задача исследования спектральных характеристик включает в себя также регистрацию спектров излучения, испускаемого возбужденными под действием высокой температуры молекулами газов. На рисунке 2.23 представлен спектр излучения H_2O , рассчитанный для спектрального интервала $1000\text{--}6000\text{ см}^{-1}$, где локализованы известные спектральные области поглощения H_2O : 6,3 мкм, 2,7 мкм и 1,8 мкм. Вычисления проведены при фиксированных значениях температуры $\theta = 1000\text{ К}$ и оптического пути $l = 100\text{ см}$, но при различных величинах парциального давления H_2O . Это демонстрирует зависимости количественных свойств спектра излучения не только от температуры, но и концентрации газа, что также необходимо учитывать при описании экспериментальных спектральных характеристик.



Парциальное давление H_2O : 1 – 1 атм, 2 – 0,5 атм, 3 – 0,1 атм, 4 – 0,01 атм.

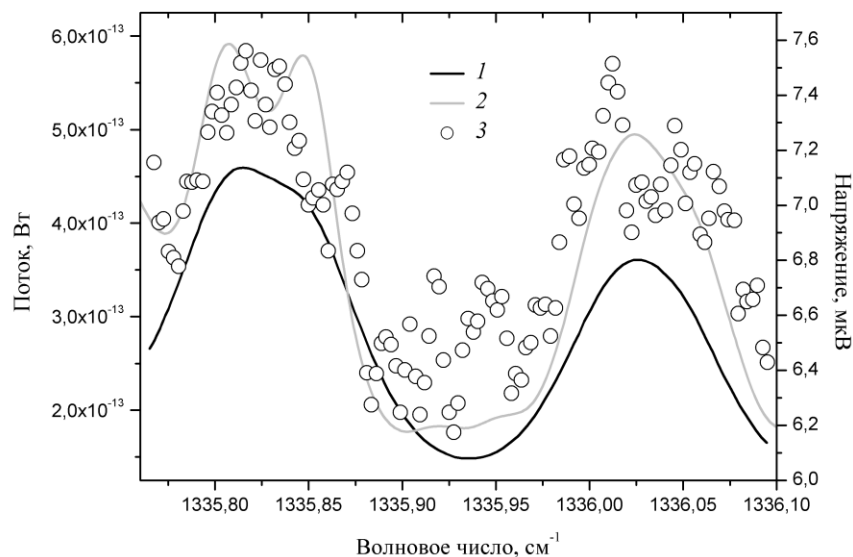
Рисунок 2.23 – Спектр излучения H_2O

В работе Д. Вайдмана и Д. Куртуа [173] рассмотрены вопросы дистанционного детектирования SO_2 в камере сгорания. Излучение нагретого SO_2 измерялось гетеродинным приемником на основе перестраиваемого диодного лазера. Для сравнения с результатами работы [173] было произведено моделирование регистрируемого приемником потока излучения по формуле:

$$\Phi = \lambda^2 B \int_{\nu_0 - B/2}^{\nu_0 + B/2} \varepsilon(\nu) L_{\nu}^0(\theta) A(\nu - \nu_0) d\nu,$$

где B – полоса пропускания прибора, $\varepsilon(\nu) = 1 - e^{-k_\nu(P, \theta) \rho l}$ – излучательная способность в приближении локального термодинамического равновесия, $k_\nu(P, \theta)$ – коэффициент поглощения газа, ρ – парциальное давление газа, l – протяженность газового слоя, $L_\nu^0(\theta)$ – формула Планка, $A(\nu - \nu_0)$ – аппаратная функция приемника. Расчет излучения горячего SO_2 проведен для следующих аналогичных экспериментальным условиям: воздушный слой длиной $l = 2$ см с давлением $P = 13,3$ кПа, парциальное давление SO_2 $\rho = 6,67 \cdot 10^2$ Па, температура $\theta = 900$ К, спектральный интервал $1335,7\text{--}1336,1$ см^{-1} , приемник с прямоугольной аппаратной функцией и разрешающей способностью $0,023$ см^{-1} . Источником входных данных при расчете спектральных характеристик SO_2 послужила БД ПСЛ SO_2 формируемая ПО «TRAVA».

Результаты вычислений продемонстрированы на рисунке 2.24. Видно, что полученная при указанных условиях зависимость, имеет качественно большее совпадение с экспериментом по сравнению с аналогичной из работы [173] на основе БД HITRAN [174].

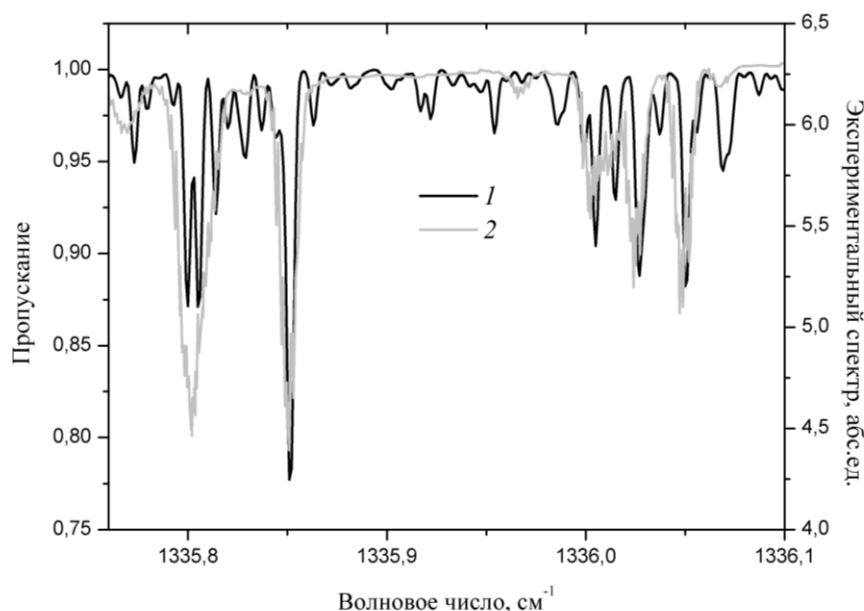


1 – расчет [173], 2 – расчет, 3 – эксперимент [173].

Рисунок 2.24 – Спектр излучения SO_2

На рисунке 2.25 приведена спектральная зависимость функции пропускания SO_2 . Моделирование осуществлялось согласно экспериментальным условиям, заявленным в

работе [173]: парциальное давление SO_2 , находящегося в кювете с длиной $l = 2$ см при температуре $\theta = 900$ К равнялось 66,7 Па; параметры регистрирующего устройства аналогичны предыдущему эксперименту.



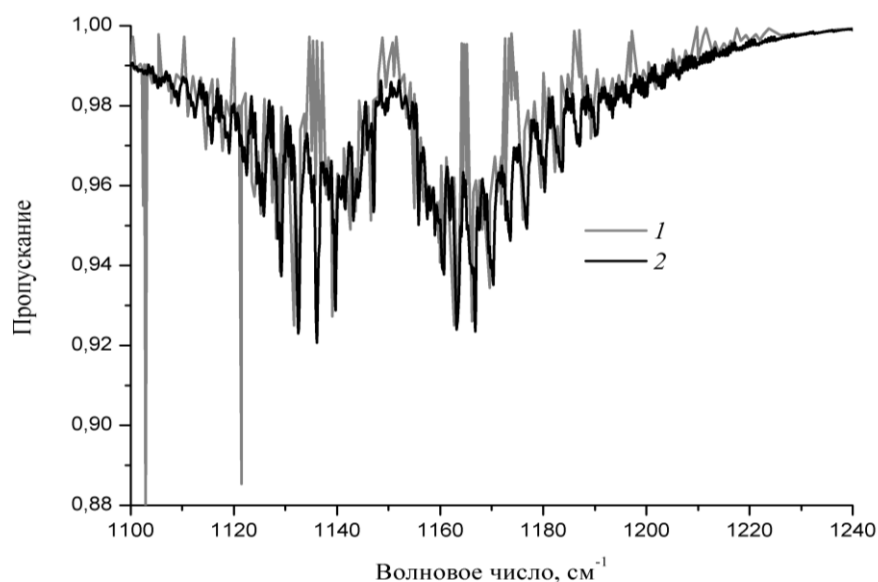
1 – расчет, 2 – эксперимент [173]

Рисунок 2.25 – Спектр пропускания SO_2

Рассчитанный спектр пропускания в целом совпадает с экспериментальным. Однако на расчетной кривой прописывается большее число линий и можно предположить, что их отсутствие в экспериментальных данных объясняется или чувствительностью регистрации излучения или особым видом аппаратной функции.

Результаты расчетов ФП SO_2 по данным [175] приведены на рисунке 2.26 и иллюстрируют заметное поглощение этим газом (дополнительные линии обусловлены другими примесными газами).

Спектральная зависимость ФП согласно условиям [175] рассчитана в интервале $1100\text{--}1240$ см^{-1} с шагом $0,1$ см^{-1} для слоя длиной 200 см с добавленным SO_2 в количестве 25,3 Па, при температуре 308 К; приемник с прямоугольной формой аппаратной функции и разрешающей способностью $0,2$ см^{-1} . Из рисунка 2.26 следует, что такое содержание SO_2 может быть уверенно зарегистрировано по изменению ФП.



1 – эксперимент [175], 2 – расчет

Рисунок 2.26 – Функция пропускания SO_2 в области полосы ν_1 (8,7 мкм)

С.П. Бхарадвай и М.Ф. Модест для температур до 1550 К с разрешением 4 см^{-1} измерили спектры пропускания CO_2 в полосах 2,0 мкм, 2,7 мкм, 4,3 мкм и 15 мкм [176]. На рисунке 2.27 проиллюстрирован экспериментальный и рассчитанный спектр функции пропускания CO_2 для полосы 2,7 мкм при температуре 1000 К и давлении 101,32 кПа. В качестве источника высокотемпературных ПСЛ использовалась база данных NITEMP [49].

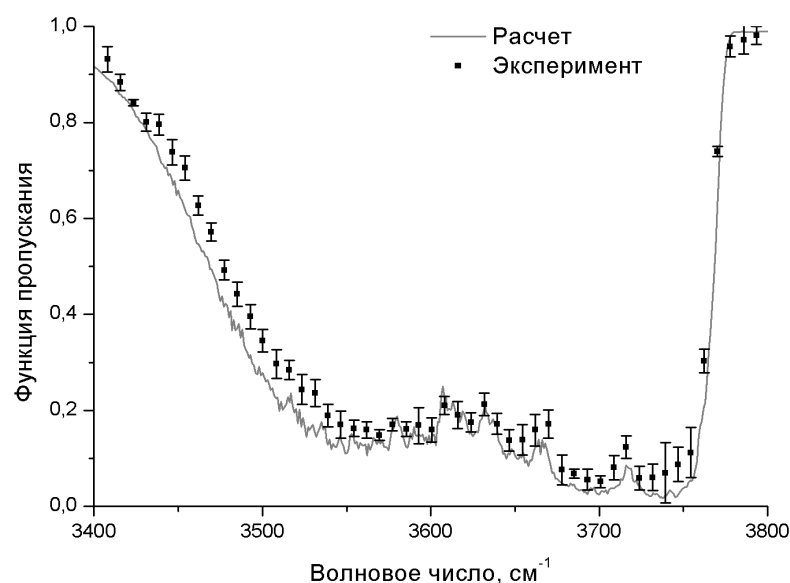


Рисунок 2.27 – Экспериментальный и рассчитанный спектр функции пропускания CO_2

Как видно из рисунка 2.27 наблюдается хорошее согласие рассчитанного и экспериментального спектра функции пропускания CO_2 . Расхождение спектров в интервале $3450\text{--}3550\text{ см}^{-1}$ с одной стороны может быть вызвано неточностью параметров спектральных линий в БД HITEMP, так как приведенный в [176] расчет авторов с использованием БД CDSD [177] лучше описывает экспериментальные данные. Необходимо отметить, что БД CDSD создана для описания тонкой структуры только молекулы CO_2 в отличие от БД HITEMP, содержащей данные ПСЛ для пяти молекул. С другой стороны расхождение может объясняться особенностями экспериментальной установки и погрешностями измерений, что было отмечено авторами [176].

2.4 Сравнение ПО «TRAVA» с Интернет-ресурсом «SPECTRA»

Рассмотрим интерфейс и функциональные возможности Интернет-ресурса «SPECTRA» [8] в части проведения расчетов спектральных характеристик газовых сред. На рисунке 2.28 приведено меню задания входных параметров для проведения расчетов в «SPECTRA».

Задание параметров моделируемого спектра	
Параметры спектра	Режимы отображения
Смесь газов: Pure Water (natural concentration of 5 major sp ▾)	☐ Разделять молекулы
Тип функции: Спектр пропускания ▾	Шкала диаграммы интенсивностей
Общие параметры:	☒ Естественная ☐ Логарифмическая
$WN_{\min}, \text{ см}^{-1}$ 1000 $WN_{\max}, \text{ см}^{-1}$ 1100 T, K 296 P, атм 1 $I_{\text{cut}}, \text{ см}^2/\text{мол}$ 1E-28	
Параметры контура:	
Форма: Фойгт ▾ $WN_{\text{шаг}}, \text{ см}^{-1}$ 0.01 Крыло, HW 50	
Параметры функций:	
Апп. функ. (АФ): Прямоугольная ▾ Опт. путь, м 1 Апп. разрешение (АР), см^{-1} 0.1 Крыло АФ, АР 50	
Получить спектр	

Рисунок 2.28 – Меню « SPECTRA»

Интернет-ресурс «SPECTRA» обладает меньшими функциональными возможностями, чем ПО «TRAVA». Так, например, нет возможности провести моделирование спектральных характеристик газовой среды представленной

несколькими слоями, а также смоделировать регистрируемый ФПУ спектр прошедшего через слой атмосферы излучения высокотемпературного газового объема. Одним из важных недостатков «SPECTRA» можно считать отсутствие возможности использования для расчетов различных БД ПСЛ. Отсутствие индикации состояния вычислительного процесса приводит к невозможности оценить время его завершения и выявить сбои при вычислении.

Нужно отметить также ряд особенностей задания параметров в «SPECTRA». Для проведения корректных вычислений необходимо задавать спектральный интервал шире хотя бы на величину разрешения ФПУ. Шаг расчета должен принимать значения, попадающие в интервал $(0,000001 - 0,1) \text{ см}^{-1}$, и при этом по величине быть меньше чем разрешение ФПУ.

Для сравнения результатов расчетов было проведено моделирование спектра H_2O (рисунок 2.29) согласно условиям из работы [178]: общее давление $P = 99,98 \text{ кПа}$, парциальное давление водяного пара $p = 2,40 \text{ кПа}$, температура $T = 299 \text{ К}$.

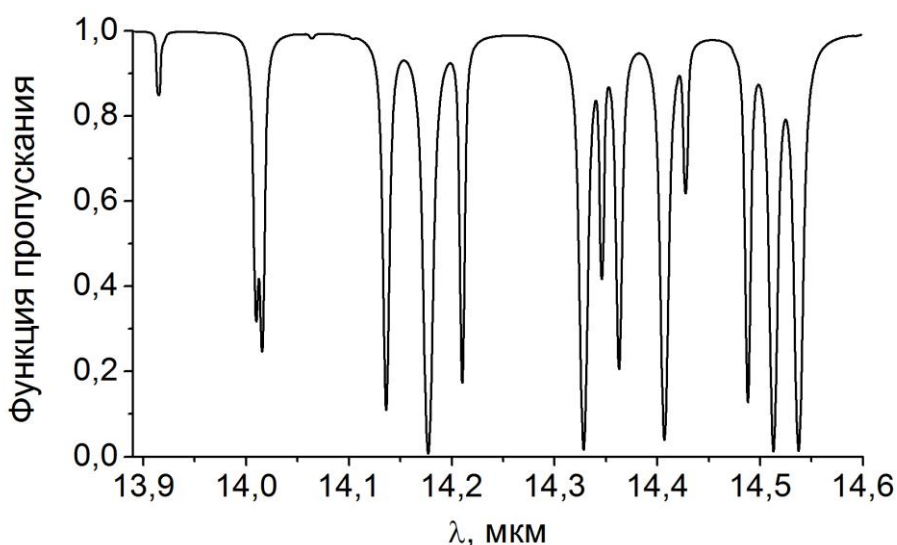


Рисунок 2.29 – Рассчитанный спектр пропускания H_2O

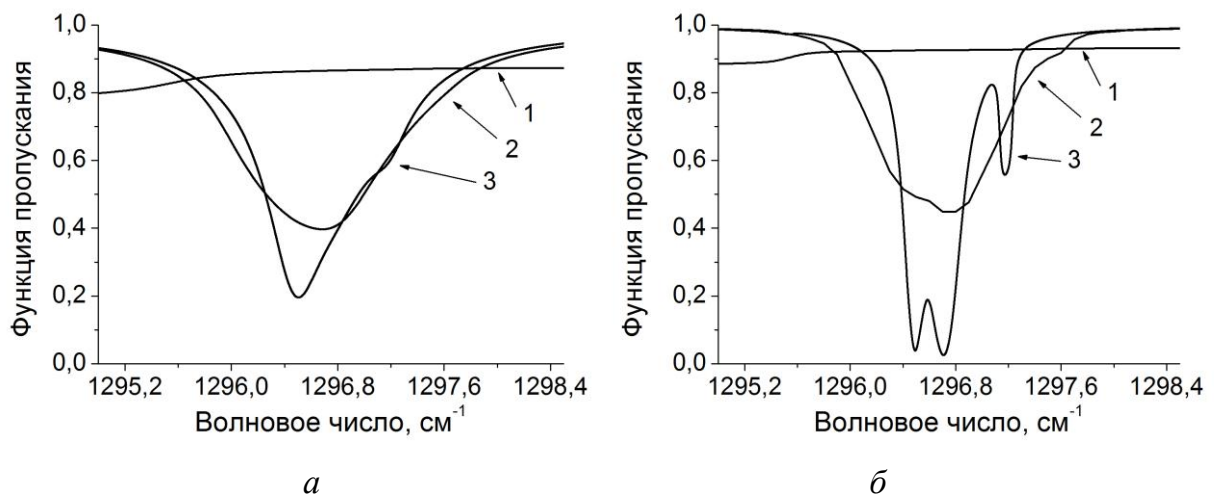
В таблице 2.3 приведены экспериментальные значения ФП из [178] и рассчитанные при помощи ПО «TRAVA» и Интернет-ресурса «SPECTRA». Видно что величина рассчитываемой функции для одного и того же значения волнового числа в «SPECTRA» зависит от значения спектрального шага расчета. Такого поведения не должно быть, так как величина ФП для конкретного значения волнового числа

определяется только свойствами рассматриваемой среды и параметрами приемного устройства.

Таблица 2.3 – Сравнение результатов расчета ФП

Волновое число, см^{-1}	T [178]	T_{TRAVA}	T_{SPECTRA} для различных значений шага расчета ($WN_{\text{step}}, \text{см}^{-1}$)			
			0,1	0,01	0,001	0,0001
705,1	0,44	0,44	0,20	0,39	0,41	0,42
705,6	0,38	0,39	0,57	0,39	0,37	0,37
707,5	0,28	0,28	0,54	0,31	0,28	0,28
708,3	0,96	0,96	0,97	0,96	0,96	0,96
713,3	0,70	0,71	0,41	0,67	0,69	0,69
718,6	0,85	0,86	0,90	0,86	0,86	0,86

На рисунке 2.30 приведены спектры пропускания водяного пара, рассчитанные в обеих программах при давлении 101,32 кПа и температуре 296 К для различных спектральных разрешений.



a – Интернет-ресурс «SPECTRA», *б* – ПО «TRAVA».

Спектральное разрешение: 1 – 10 см^{-1} , 2 – 1 см^{-1} , 3 – $0,1 \text{ см}^{-1}$.

Рисунок 2.30 – Спектры пропускания водяного пара

При разрешениях 10 см^{-1} и 1 см^{-1} спектры качественно совпадают на рисунках 2.30 *a* и *б*. При более высоком разрешении $0,1 \text{ см}^{-1}$ в спектре пропускания, рассчитанном при помощи «SPECTRA» не прописываются близкие линии. Хотя такого разрешения достаточно, чтобы пронаблюдать в спектре сильные по сравнению с другими в этом спектральном участке линии поглощения водяного пара, которые отстоят друг от друга

на расстоянии приблизительно $0,2\text{--}0,5\text{ см}^{-1}$. Так на рисунке 2.30 *б* пик, расположенный слева, образован линиями с центрами $1296,49001\text{ см}^{-1}$ и $1296,49054\text{ см}^{-1}$. Правее него располагается пик спектральной линии поглощения с центром $1296,70935\text{ см}^{-1}$. Линии с центрами $1297,1811\text{ см}^{-1}$ и $1297,18372\text{ см}^{-1}$ образуют правый пик в спектре пропускания водяного пара. Отсутствие этих пиков на рисунке 2.30 *а* вызвано, скорее всего, использованием в алгоритмах расчета усреднения коэффициентов поглощения, что с другой стороны приводит к уменьшению времени, требуемого для вычисления спектра.

2.5 Выводы

Построена физико-математическая модель распространения излучения в газовой-аэрозольной среде, которая за счет учета параметров и характеристик триады «источник-среда-приемник» позволяет получать теоретические результаты максимально приближенные к экспериментальным измерениям в широких интервалах изменения температуры и давления смеси.

Создано программное обеспечение «TRAVA. Программа для моделирования процессов переноса излучения в однородных и неоднородных газовой-аэрозольных средах», обеспечивающее формирование для различных значений температуры и давления баз данных параметров спектральных линий поглощения молекул и расчет различных спектральных характеристик газовой-аэрозольных сред: коэффициентов поглощения газов, коэффициентов аэрозольного ослабления, оптических толщ, функций пропускания, функций поглощения, энергетической яркости. Программное обеспечение прошло государственную регистрацию в Реестре программ для ЭВМ (Приложение А).

Для демонстрации возможностей ПО «TRAVA» и подтверждения корректности используемых физико-математических моделей было проведен ряд тестовых расчетов, а также смоделированы результаты нескольких экспериментов. Расчеты показали хорошее согласие с экспериментальными данными. Наблюдаемые расхождения объясняются либо неточностью параметров спектральных линий, используемых при вычислениях, либо особенностями экспериментальных установок и погрешностями измерений.

3 Определение прецизионных значений центров линий излучения лазеров на двухатомных молекулах в ИК диапазоне

3.1 Общая схема определения энергетического спектра двухатомных молекул

Энергия КВ уровня двухатомной молекулы в синглетном электронном состоянии может быть рассчитана по традиционной формуле [117, 118]:

$$E_{VJ} = G_V + B_V J(J+1) - D_V J^2(J+1)^2 + H_V J^3(J+1)^3 + \dots \quad (3.1)$$

где G_V – энергия колебательного уровня, B_V , D_V , H_V – эффективные вращательная и центробежные константы, и по формуле Данхема [179]:

$$E_{VJ} = \sum_{k,l} Y_{kl} \left(V + \frac{1}{2} \right)^k [J(J+1)]^l, \quad (3.2)$$

где Y_{kl} – коэффициенты Данхема – определяемые в данной работе величины, V и J – колебательное и вращательное квантовые числа. Известны и другие формы записи КВ энергии двухатомных молекул [180], но формула (3.2) наиболее употребима.

Формула (3.2) получена в [179] из решения задачи с гамильтонианом, описывающим КВ движение молекул в основном электронном состоянии, при этом адиабатический потенциал представлялся в виде

$$U_n(R) = A \xi^2 \left(1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + \dots \right),$$

где $\xi = \frac{r - r_e}{r_e}$, r_e – равновесное межъядерное расстояние, A – множитель, связанный с

спектроскопическими константами. Физический смысл постоянных Данхема изложен в [121, 179], и теоретически расчет отдельных констант можно осуществить по соответствующим формулам, связывающим коэффициенты Данхема с параметрами

потенциала при разложении его в ряд Данхема, но такой метод требует точных значений параметров потенциала.

Формула (3.2) более предпочтительна по сравнению с (3.1), так как допускает возможность экстраполяции данных на большие значения колебательных и вращательных квантовых чисел и, соответственно, позволяет найти уровни энергии высоковозбужденных состояний.

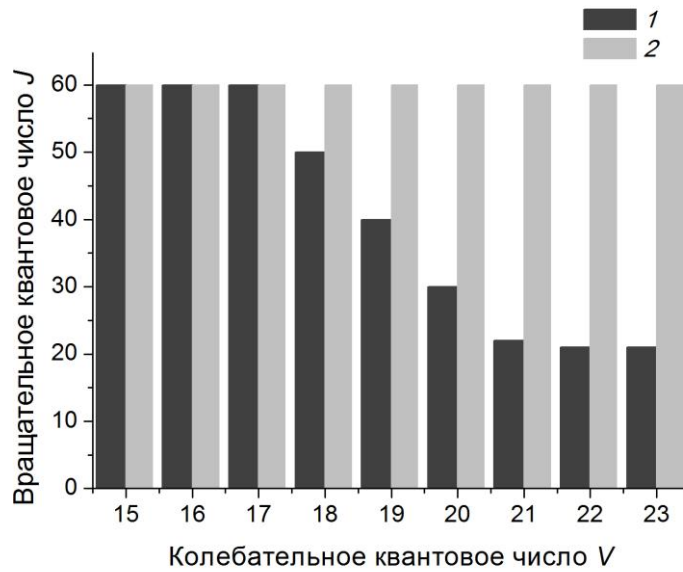
В литературе значения этих констант определяются минимизацией функционала

$$F = \sum \left(Y_{kl} \left(V + \frac{1}{2} \right)^k [J(J+1)]^l - E_{VJ} \right)^2$$

или же непосредственно из центров линий [181]. Расхождения в численных значениях Y_{kl} определяются размерами массива экспериментальных данных и спектральным разрешением, точностью интерпретации и идентификации спектра, граничными значениями колебательных и вращательных квантовых чисел включаемых в обработку переходов, числом определяемых констант, а также использованными методами минимизации, вариаций которых достаточно много [181-183]. Отметим, что в работе традиционно принимается $Y_{00} = 0$, так как из экспериментальных значений центров колебательно-вращательных переходов определить его значение невозможно.

В данной работе особенностью подхода является то, что исходные значения энергии рассчитывались по формуле (3.1) с использованием двух вариантов значений эффективных вращательных и центробежных постоянных из работ [1, 2]. Преимуществом такого подхода является обработка полного набора уровней до максимальных значений колебательных и вращательных чисел, указанных авторами [1, 2], хотя риск увеличения погрешности определяемых констант Данхема возрастает за счет погрешности определения эффективных постоянных. Но авторы [1] указывают точность восстановления экспериментальных значений уровней по формуле (3.1) не ниже $0,02 \text{ см}^{-1}$.

На рисунке 3.1 проиллюстрирована зависимость максимального значения вращательного квантового числа от колебательного квантового числа. Видно, что с ростом V число известных из экспериментов КВ уровней энергий уменьшается. А использование формулы (3.1) обеспечивает до-определение недостающих уровней.



1 – экспериментальные данные, 2 – расчет по формуле (3.1).

Рисунок 3.1 – Зависимость максимального значения вращательного квантового числа от колебательного квантового числа

Схема определения значений констант традиционна – задача сводится к решению системы алгебраических уравнений

$$AX = B,$$

где B – вектор-столбец свободных членов формируется из значений КВ энергий E_{VJ} , рассчитанных по формуле (3.1) с использованием данных из [1] или [2], а вектор-столбец X состоит из неизвестных Y_{kl} . Матрица A состоит из элементов

$\left(V + \frac{1}{2}\right)^k [J(J+1)]^l$. Неизвестные находятся по формуле [181-183]:

$$X = (A^T A)^{-1} A^T B. \quad (3.3)$$

Значения индексов k и l варьировались в интервалах от нуля до девяти и от нуля до четырех соответственно, максимальные значения k и l были выбраны ориентировочно для формирования исходной матрицы коэффициентов.

3.2 Описание программы «ДАНХЕМ»

Программа предназначена для нахождения коэффициентов Данхема для различных электронных состояний гетероядерных двухатомных молекул методом фитинга. Исходными данными являются либо эффективные вращательные и центробежные спектроскопические константы молекулы либо значения энергий колебательно-вращательных уровней. Константы Данхема вычисляются путем решения системы уравнений (формула (3.3)) с проведением статистического анализа данных.

На рисунке 3.2 изображено окно программы с заданием условий для вычисления, а рисунок 3.3 иллюстрирует результаты проведенных вычислений.

В левой части окна (рисунок 3.2) расположена таблица, отображающая матрицу A из выражения (3.3). Размер матрицы определяется заданием максимальных степеней k и l полинома (3.2) и максимальных значений колебательного V и вращательного J квантовых чисел. В правой части окна отображается вектор B из выражения (3.3), содержащий входные значения энергий уровней E_{VJ} . Кнопка «Load» позволяет загрузить значения E_{VJ} из текстового файла, а кнопка «Generate» обеспечивает загрузку из текстового файла значений центробежных и вращательных констант и расчет значений энергий уровней молекулы по формуле (3.1).

The screenshot shows the 'Form1' window of the 'DANHEM' program. It features two main data areas: 'Matrix A' and 'Matrix B'. 'Matrix A' is a 15x15 grid of numerical values, with input fields for K=4, L=3, V=16, and J=60 above it. 'Matrix B' is a single column of 15 numerical values, with 'Generate' and 'Load' buttons above it. A 'Calculate' button is located at the bottom center, and a 'new' checkbox is at the bottom right.

Рисунок 3.2 –Задания условий для вычисления

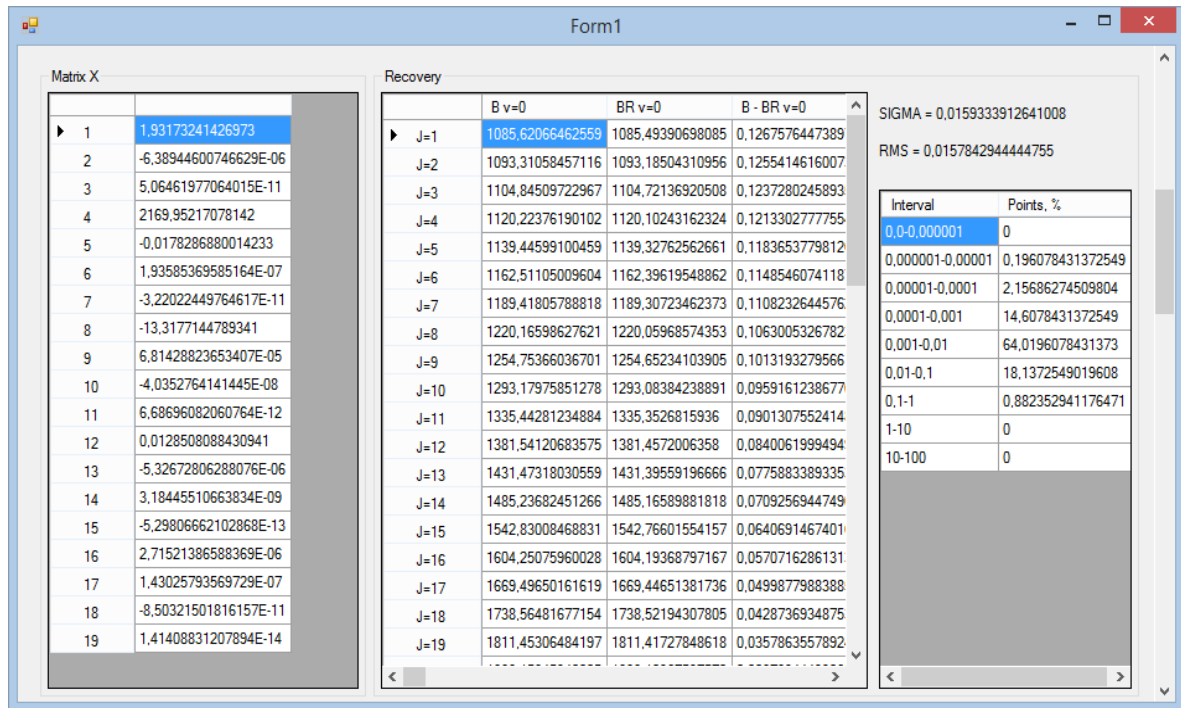


Рисунок 3.3 – Результаты вычислений констант Данхема и статистическая оценка результатов восстановления энергий уровней с найденными константами

В левой части окна отображается вектор X из выражения (3.3), т.е. найденные значения коэффициентов Данхема Y_{kl} для формулы (3.2). Таблица в центре содержит значения исходных и рассчитанных уровней энергий, а также их разницу. Столбцы соответствуют колебательному квантовому числу, а строки вращательному квантовому числу. В правой части окна выводится значение среднеквадратической ошибки, стандартного отклонения, а также процентное распределение количества рассчитанных с найденными коэффициентами Данхема уровней энергий по величине абсолютной погрешности.

На рисунке 3.4 показано окно программы с таблицей, содержащей в себе исходные и рассчитанные центры линий излучения основной полосы ($\Delta V = 1$) СО-лазера. Справа расположена таблица с процентным распределением количества центров линий, рассчитанных с определенными коэффициентами Данхема, по величине абсолютной погрешности. Аналогичные данные приводятся и для обертоновых переходов ($\Delta V = 2$)

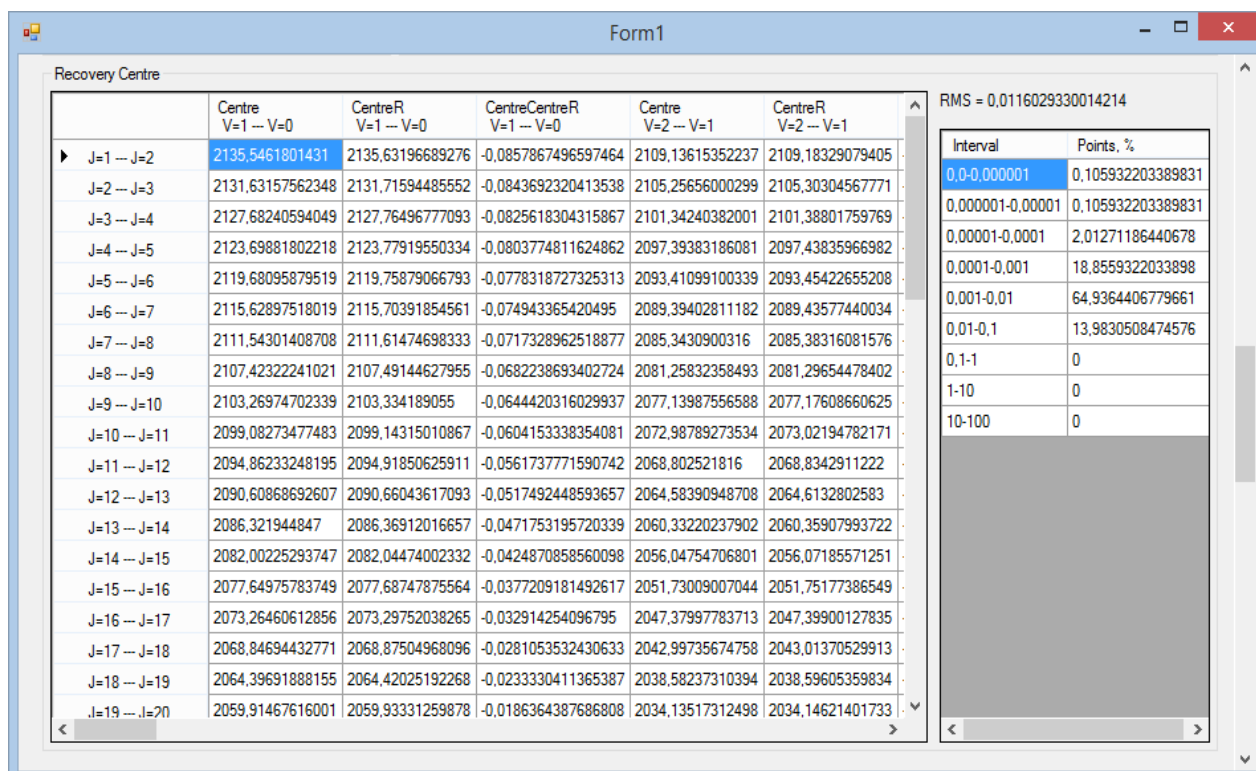


Рисунок 3.4 – Анализ восстановления исходных центров линий излучения основной полосы ($\Delta V = 1$) СО-лазера

В программе есть возможность проводить предсказание значений уровней энергий (рисунок 3.5) и центров линий (рисунок 3.6) молекулы для уровней, не принимавших участие в обработке. Для этого в окне программы задается интервал колебательных и вращательных чисел и кнопкой «Predict» запускается вычислительная процедура, результат выполнения которой отображается в табличном виде, удобном для проведения дальнейшего анализа рассчитанных значений энергий уровней и центров линий двухатомной молекулы.

Form1

Prediction

V 17 25 J 1 60 Predict

	V = 17	V = 18	V = 19	V = 20	V = 21	V = 22	V = 23	V = 24
J = 1	33967,9907963431	35671,0284028201	37348,868442052	39001,5893234696	40629,2695285259	42231,9876106959	43809,822195477	45362,85191
J = 2	33974,4924575828	35677,461197821	37355,2328992124	39007,8861035967	40635,4994385008	42238,1516171393	43815,9214384142	45368,88771
J = 3	33984,2445733805	35687,1100053975	37364,7791865827	39017,3308562127	40644,8438596278	42247,3971482311	43825,0697794894	45377,94091
J = 4	33997,2466925062	35699,9743637314	37377,5068262829	39029,9230804981	40657,3022597185	42259,7236302892	43837,2665915596	45390,01061
J = 5	34013,4982133929	35716,0536572173	37393,4151814142	39045,6621091428	40672,8739298791	42275,1302994148	43852,5110398579	45405,09611
J = 6	34032,9983841998	35735,3471165938	37412,5034562934	39064,5471087315	40691,5579851017	42293,6162023578	43870,802083214	45423,19611
J = 7	34055,7463028907	35757,8538191063	37434,7706967471	39086,5770802253	40713,3533650045	42315,1801975999	43892,1384755785	45444,30931
J = 8	34081,7409173283	35783,5726887032	37460,2157904641	39111,7508595394	40738,2588347189	42339,8209566533	43916,5187678543	45468,43411
J = 9	34110,981025384	35812,5024962649	37488,8374674064	39140,0671182177	40766,2729859258	42367,536965576	43943,9413100314	45495,56861
J = 10	34143,4652750639	35844,6418598647	37520,6343002799	39171,5243642029	40797,3942380387	42398,3265267042	43974,4042536276	45525,71081
J = 11	34179,1921646498	35879,9892450631	37555,6047050623	39206,1209427034	40831,6208395355	42432,1877606006	44007,9055544338	45558,85851
J = 12	34218,1600428564	35918,5429652342	37593,7469415911	39243,8550371566	40868,9508694376	42469,1186082193	44044,4429755646	45595,00921
J = 13	34260,3671090042	35960,3011819254	37635,0591142101	39284,724670288	40909,3822389378	42509,1168332875	44084,0140908144	45634,16021
J = 14	34305,8114132079	36005,2619052492	37679,5391724739	39328,7277052674	40952,9126931754	42552,1800249033	44126,6162883172	45676,30871
J = 15	34354,4908565806	36053,4229943081	37727,184911912	39375,8618469606	40999,5398131594	42598,3056003506	44172,2467745133	45721,45161
J = 16	34406,4031914537	36104,7821576517	37777,9939748511	39426,1246432779	41049,2610178402	42647,4908081295	44220,9025784193	45769,58571
J = 17	34461,5460216125	36159,3369537668	37831,9638512969	39479,5134866186	41102,0735663284	42699,7327312041	44272,5805562044	45820,70751

Рисунок 3.5 – Предсказание энергий уровней, не участвующих в обработке (для более высоких КВ состояний)

Form1

J = 16	34406,4031914537	36104,7821576517	37777,9939748511	39426,1246432779	41049,2610178402	42647,4908081295	44220,9025784193	45769,58571
J = 17	34461,5460216125	36159,3369537668	37831,9638512969	39479,5134866186	41102,0735663284	42699,7327312041	44272,5805562044	45820,70751

	Centre V=18 — V=17	Centre V=19 — V=18	Centre V=20 — V=19	Centre V=21 — V=20	Centre V=22 — V=21	Centre V=23 — V=22	Centre V=24 — V=23	Centre V=25 — V=24
J=1 — J=2	1696,5359452373	1671,40724423107	1646,35642425723	1621,38342492923	1596,48817219504	1571,67057833761	1546,93054197446	1522,15191
J=2 — J=3	1693,21662444042	1668,12289381493	1643,10691701401	1618,1685822881	1593,30775751157	1568,52429018311	1543,81800742552	1519,15191
J=3 — J=4	1689,86331289128	1664,80482285129	1639,82402992981	1614,92077912962	1590,09488851262	1565,34614920014	1540,67432537287	1516,15161
J=4 — J=5	1686,47615033848	1661,45316906556	1636,50789908399	1611,64015057567	1586,84970041014	1562,1362921448	1537,49963602463	1512,15121
J=5 — J=6	1683,05527301755	1658,06806482034	1633,15865284947	1608,32682114759	1583,57231431305	1558,89483750014	1534,29405641885	1509,15091
J=6 — J=7	1679,60081370314	1654,6496371871	1629,77641198442	1604,98090487647	1580,26283735334	1555,621885614	1531,05768056616	1506,15061
J=7 — J=8	1676,11290177802	1651,19800804387	1626,3612897612	1601,60250546508	1576,92136288105	1552,31751892519	1527,79057970405	1503,15031
J=8 — J=9	1672,59166331922	1647,71329419912	1622,91339213294	1598,19171650121	1573,54797072747	1548,98180227829	1524,4928026632	1500,15001
J=9 — J=10	1669,03722120103	1644,1956075417	1619,43281793778	1594,74862172297	1570,14272753727	1545,61478332723	1521,16437634566	1496,14961
J=10 — J=11	1665,44969521495	1640,64505521685	1615,91965914058	1591,27329533536	1566,70568716873	1542,21649302705	1517,80530631509	1493,14931
J=11 — J=12	1661,82920220666	1637,06173982812	1612,37400111224	1587,76580237892	1563,23689116299	1538,7869462145	1514,41557749845	1490,14901
J=12 — J=13	1658,1758622993	1633,4457596658	1608,79592294643	1584,22619914958	1559,73636928149	1535,32614227719	1510,99515500022	1486,14861
J=13 — J=14	1654,48976871742	1629,7972089609	1605,18549781409	1580,65453367035	1556,2041401121	1531,83406591104	1507,54398502783	1483,14831
J=14 — J=15	1650,7710486686	1626,11617816579	1601,54279335546	1577,05084621476	1552,64021174391	1528,31068796659	1504,06199592957	1479,14791
J=15 — J=16	1647,01980285443	1622,40275426029	1597,86787210945	1573,41516988158	1549,04458251035	1524,7559663838	1500,54909334402	1476,14761
J=16 — J=17	1643,23613603921	1618,65702108439	1594,16079198092	1569,74753122168	1545,41724180106	1521,16984721516	1497,0051914616	1472,14721
J=17 — J=18	1639,4201512192	1614,87905969677	1590,42160674513	1566,04795091604	1541,75817094221	1517,55226573774	1493,43015439771	1469,14691

Рисунок 3.6 – Предсказание центров линий

Таким образом, созданная программа применима для получения энергетического спектра и центров линий гетероядерных двухатомных молекул с суммарным электронным спином, равным нулю (HF, HBr, HCl и т.п.).

3.3 Анализ результатов расчета энергетического спектра CO

В работе [184] подробно рассмотрены вопросы, связанные с получением информации о молекулярных и спектроскопических константах из экспериментальных данных. Подчеркнуто, что при ориентации решения на наилучшее предсказание длина ряда должна быть небольшой, поскольку при определении констант полиномиальных многочленов приходится учитывать факт, что чем лучше описание (восстановление) исходного массива данных, тем хуже предсказание. Этот вывод подтверждается нашими расчетами.

Оценка точности восстановления исходных значений уровней энергии проводилась расчетом стандартного отклонения

$$\Delta_{CT} = \sqrt{\frac{\sum (E_{исх} - E_{восст})^2}{(N - M)}},$$

и среднеквадратического отклонения

$$\Delta_{CKO} = \sqrt{\frac{\sum (E_{исх} - E_{восст})^2}{N}},$$

где N – число уровней, M – количество определяемых констант Данхема. Поэтому общее число постоянных, подстановка которых в формулу (3.2) дает приемлемое расхождение в значениях энергии молекулы при восстановлении массива входных данных по КВ энергиям, определялось по значению величины Δ_{CT} . Результаты с $\Delta_{CT} < 0,1 \text{ см}^{-1}$ для различных предельных значений вращательного квантового числа уровней, участвующих в обработке, представлены в таблице 3.1 (всего восемь вариантов комбинаций k_{max} и l_{max}).

Таблица 3.1 – Анализ восстановления исходных данных по КВ уровням энергий при различных предельных значениях степеней полинома (3.2)

J_{max}	k_{max}	4	4	4	5	5	6	6	7
	l_{max}	2	3	4	2	3	2	3	2
	M	15	20	25	18	24	21	28	32
40	$\Delta_{CT} \cdot 10^2$	1.20	1.21	1.21	1.18	1.21	1.16	2.14	2.29
50		3.18	3.18	3.19	3.12	3.13	2.99	4.36	3.25
60		6.88	6.89	6.91	6.76	6.77	6.48	6.98	5.70

В таблице 3.2 приведены значения энергии КВ состояния с $V = 40$ и $J = 0$ и $J = 60$, предсказываемые с каждым набором. Как следует из таблицы 3.1, вариации в значениях k_{max} и l_{max} не приводят к серьезным отличиям в восстановлении данных, но достигаются значительные расхождения в предсказании уровней (таблица 3.2). Случай $k_{max} = 7$, $l_{max} = 2$ вообще не пригоден для предсказания. Очевидно, повышение степени полинома приводит к росту расходимости ряда и развитию неустойчивости решения (3.3).

Таблица 3.2 – Значения энергии КВ состояний с $V = 40$, предсказываемые с различными предельными значениями степеней полинома

J	k_{max}	4	4	5	5	6	7
	l_{max}	3	4	2	3	3	2
0	E_{VJ}	66960,628	66960,627	66989,867	66975,050	67266,785	68885,972
60		71378,823	71426,610	72494,504	72495,117	85896,732	223817,265

В таблице 3.3 приведены численные значения полученных постоянных Данхема для варианта ($k = 0-4$, $l = 0-3$) и известные из литературы [10, 121, 116, 185]. Отметим, что основные константы определяются с высокой устойчивостью (см. таблицу 3.3, равновесные постоянные), значения остальных коэффициентов значительно варьируют в зависимости от максимальной степени полинома.

Анализ точности восстановления исходных значений энергий КВ уровней по набору найденных значений коэффициентов приводится в таблице 3.4. Показано, что 80 % общего числа уровней восстанавливаются с полученными значениями констант с точностью в пределах погрешности эксперимента ($0,02 \text{ см}^{-1}$). Интервалу отклонений более $0,02 \text{ см}^{-1}$ соответствуют значения энергий высоковозбужденных состояний с $J > 40$, однако, в работе [186] подчеркнуто, что экспериментальные данные для таких уровней в [1] определены с погрешностью, превышающей указанную авторами.

Таблица 3.3 – Полученные постоянные Данхема ($k_{\max} = 4$, $l_{\max} = 3$, см^{-1}) и сравнение с другими авторами

Y_{kl}	Источник				
	[185]	[10]	Данная работа ($k_{\max} = 4$, $l_{\max} = 3$)	[116]	[121]
$Y_{01} \approx B_e$	1,9313	1,9313	1,9313	1,9313	1,9313
$Y_{02} \cdot 10^6 \approx D_e$	-6,1216	-6,1207	-6,1326	-6,1025	-6,1214
$Y_{03} \cdot 10^{12}$	5,8860	5,5555	7,4972		
$Y_{10} \cdot 10^{-3} \approx \omega_e$	2,1697	2,1698	2,1698	2,1698	2,1698
$Y_{11} \cdot 10^2 \approx \alpha_e$	-1,7504	-1,7504	-1,7512	-1,7505	-1,7504
$Y_{12} \cdot 10^9$	1,0188	0,9450	9,9316	1,3900	
$Y_{13} \cdot 10^{12}$	-0,1434	-0,1512	0,4394		
$Y_{20} \cdot 10^{-1} \approx \omega_e \chi_e$	-1,3287	-1,3288	-1,3288	-1,3285	-1,3288
$Y_{21} \cdot 10^7$	6,2380	5,4221	19,2589	1,8110	
$Y_{22} \cdot 10^9$	-0,1820	-0,1451	-1,8688		
$Y_{23} \cdot 10^{14}$	-0,1042	-0,1471	-41,3264		
$Y_{30} \cdot 10^2$	1,0430	1,0414	1,0430	1,0013	
$Y_{31} \cdot 10^9$	-7,0546	13,1184	-140,2203		
$Y_{32} \cdot 10^{10}$	0,0177	-0,0293	1,5249		
$Y_{33} \cdot 10^{14}$			4,0778		
$Y_{40} \cdot 10^5$	6,7462	6,9216	6,9162		
$Y_{41} \cdot 10^9$	3,4921	1,4011	4,3478		
$Y_{42} \cdot 10^{13}$	-1,0435	1,6605	-11,4175		
$Y_{43} \cdot 10^{15}$			-1,1552		

Таблица 3.4 – Общий анализ восстановления исходных значений энергий КВ уровней с найденными значениями коэффициентов Данхема ($k_{\max} = 4$, $l_{\max} = 3$)

Интервал погрешностей (δ , см^{-1})	Доля уровней, %
$0 < \delta < 0,02$	80
$0,02 < \delta < 0,1$	14
$\delta > 0,1$	6

Преимущество предложенного подхода демонстрирует сравнение с данными из [9], в которой приведены экспериментально измеренные значения чисто колебательных термов до $V = 22$ из работы [187]. В таблице 3.5 приведены разности экспериментальных и предсказанных значений колебательных термов СО для различных наборов

коэффициентов Данхема (k и l – максимальные степени полинома). Набор $k = 4$, $l = 3$ дает наилучший результат. Для этого же набора на рисунке 3.7 представлена разность исходных и рассчитанных значений КВ энергий в зависимости от колебательного квантового числа для фиксированных значений вращательного квантового числа. Как и следует ожидать, точность вычислений КВ энергий падает с ростом числа J .

Таблица 3.5 Сравнение разностей предсказанных значений колебательных термов с экспериментом для различных наборов коэффициентов Данхема (k и l – максимальные степени полинома)

V	$E_{\text{экс}} [187], \text{см}^{-1}$	$E_{\text{экс}} - E_{[10]}, \text{см}^{-1}$	$E_{\text{экс}} - E, \text{см}^{-1}$				
			$k = 4, l = 3$	$k = 5, l = 2$	$k = 5, l = 3$	$k = 6, l = 2$	$k = 6, l = 3$
17	33964.8091	1.8489	0.1670	0.1560	0.1603	0.1384	0.7414
18	35667.9611	1.9218	0.1209	0.0931	0.1035	0.0320	0.0143
19	37345.9524	1.9924	0.0482	-0.0108	0.0126	-0.1579	-0.1989
20	38998.8673	2.0586	-0.0608	-0.1700	-0.1251	-0.4717	-0.5562
21	40626.7898	2.1238	-0.2179	-0.4036	-0.6185	-0.9642	-1.1811
22	42229.8026	2.1850	-0.4378	-0.7344	-1.7012	-1.7012	-1.2118

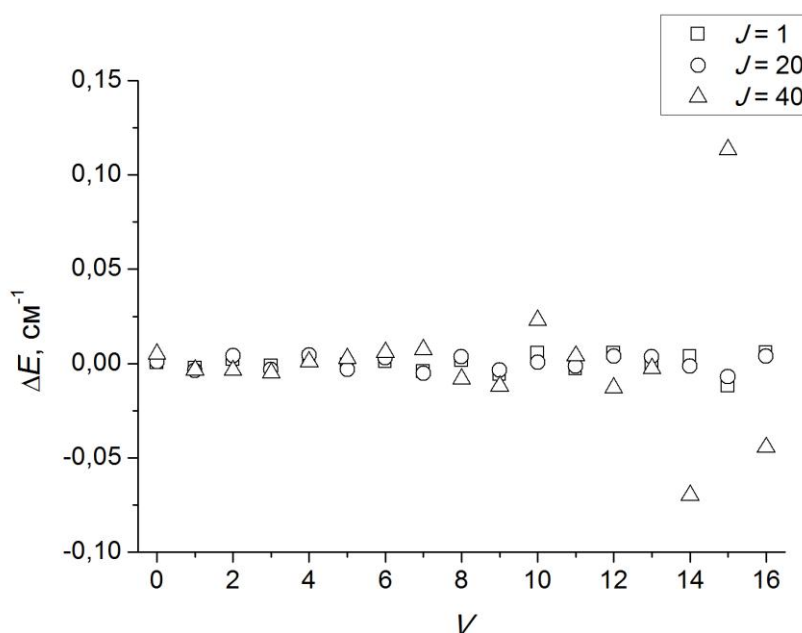


Рисунок 3.7 Разность исходных и рассчитанных с использованием полученного набора коэффициентов Данхема ($k_{\text{max}} = 4$, $l_{\text{max}} = 3$) значений КВ энергий в зависимости от колебательного квантового числа для фиксированных значений вращательного квантового числа

3.4 Анализ рассчитанных значений центров линий излучения СО-лазера

В предыдущем подразделе анализировались значения энергий КВ уровней молекулы СО в основном электронном состоянии. Но не меньший интерес представляет анализ массива центров линий СО лазера, сформированных после вышеописанного расчета энергий уровней. В таблице 3.6 приведены статистические данные определения центров линий СО-лазера, с использованием наборов вращательных и центробежных постоянных из работ [1] и [2]. В первом столбце указан источник входных данных для определения констант Данхема. Третий столбец содержит среднеквадратические отклонения ошибок. Последующие столбцы – процентная доля восстановленных центров с ошибкой (%), попадающей в заданный интервал значений.

Таблица 3.6 – Статистические данные определения центров линий СО-лазера

Работа	ΔV	Δ_{CKO}	Процентная доля восстановленных центров с ошибкой (%) в интервале					
			10^{-6} - 10^{-5}	10^{-5} - 10^{-4}	10^{-4} - 10^{-3}	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-2} - 10^{-1}	10^{-1} - 10^0
[1]	1	0,0208	0,00	0,64	1,76	80,29	15,86	1,44
	2	0,0112	0,17	1,70	23,93	60,17	13,85	0,17
[2]	1	0,0096	0,48	2,08	21,47	66,03	9,94	0,00
	2	0,0162	0,00	3,08	16,41	60,51	19,32	0,68

Интересно отметить что данные [2] были получены из полос с разностью колебательных квантовых чисел $\Delta V = 1$, а данные [1] из полос с $\Delta V = 2$, что немедленно отражается на значениях среднеквадратического отклонения Δ_{CKO} : для полосы с $\Delta V = 1$ Δ_{CKO} меньше у [2], для полосы с $\Delta V = 2$ Δ_{CKO} меньше у [1]. В целом Δ_{CKO} показывает высокую степень достоверности данных.

Основной вопрос заключается в выборе критериев достоверности значений энергий КВ уровней угарного газа. На наш взгляд наиболее адекватный ответ можно ожидать из анализа экспериментальных значений ослабления излучения СО-лазера газовыми средами с различными термодинамическими условиями в сравнении с расчетными значениями.

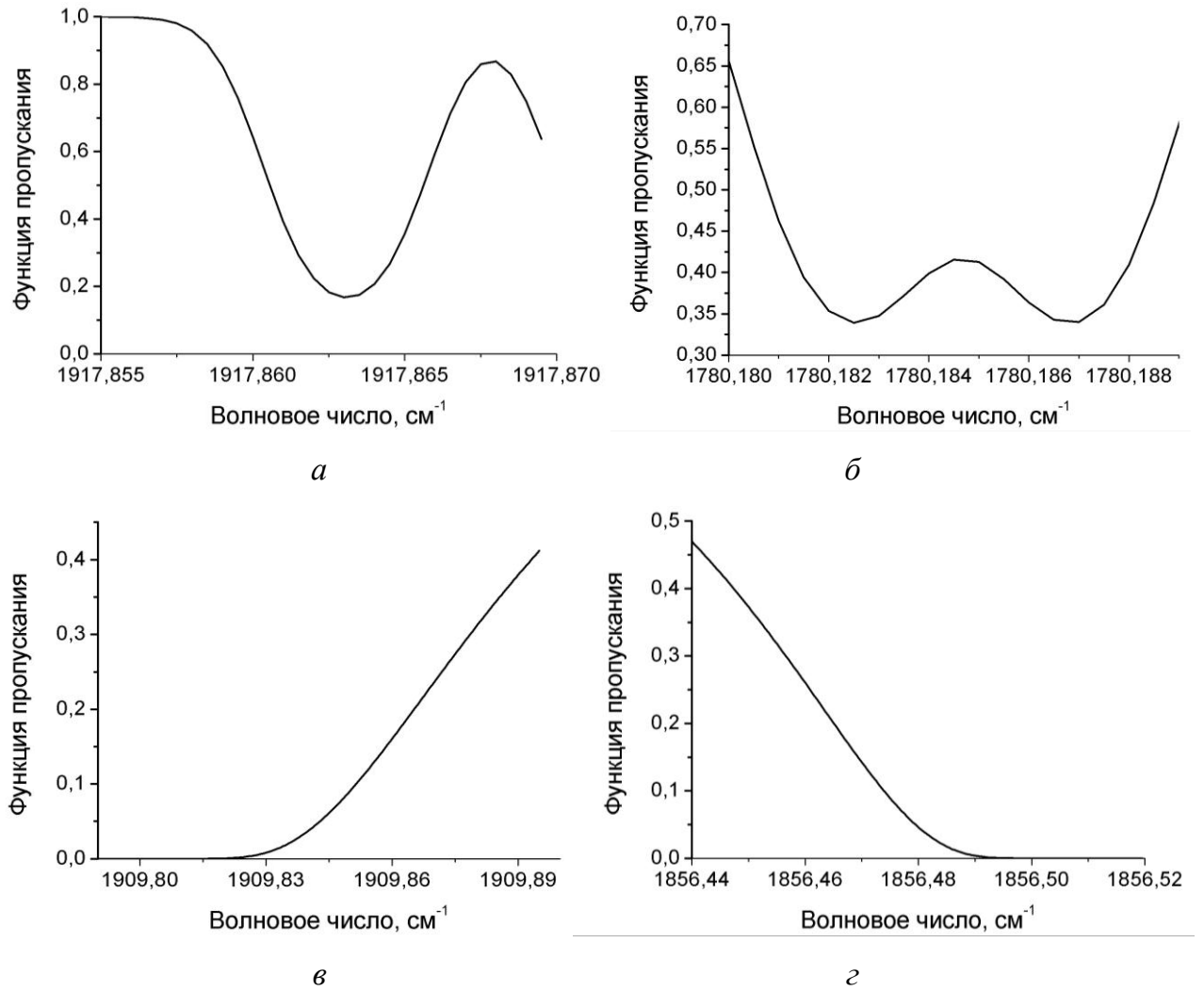
Однако при таком подходе появляются иные трудности. Предлагаемый способ предъявляет высокие требования к точности значений параметров спектральных линий поглощающих газов. С другой стороны, отсутствие контроля ширины линии излучения

лазера в конкретном эксперименте вносит свою неопределенность в измеряемую спектральную характеристику (коэффициент поглощения или функцию пропускания), так как существует зависимость ее от ширины линии лазера, воздействующего на газовую среду [128]. Кроме того, неизбежные погрешности измерений давления, температуры, длины оптического пути, отношения сигнал/шум снижают точность эксперимента. Соответственно моделирование экспериментов, описанных в литературе, по воздействию излучения СО-лазера на ряд газообразных соединений практически невозможно без параллельного проведения эксперимента со строгим контролем всей необходимой информации.

Примером такого моделирования служит интерпретация эксперимента [4], в котором измерялось поглощение на линиях генерации СО-лазера оксидом азота при разных парциальных давлениях в кювете в районе основной полосы поглощения газа при котором интенсивность излучения СО-лазера ослабляется в e раз на пути длиной 1 м, то есть функция пропускания при таких значениях показателя экспоненты равна 0,37. На рисунке 3.8 и в таблице 3.7 приведены результаты расчетов по условиям эксперимента [4] с использованием базы данных «NITRAN2012» при ширине линии излучения лазера, равной $0,0005 \text{ см}^{-1}$.

Рисунок 3.8 иллюстрируют разнообразное поведение ФП в окрестностях значений центров лазерных линий. На рисунке 3.8 *а* возможное экспериментальное значение пропускания достигается на двух значениях волновых чисел, на рисунке 3.8 *б* – на четырех значениях, а на рисунках 3.8 *в* и *г* центр лазерной линии определяется однозначно.

В таблице 3.7 представлены центры линий, рассчитанные по рассматриваемой методике, а также данные других работ. Предпоследний столбец содержит найденные из интерпретации эксперимента [4] центры линий генерации СО-лазера. Из таблицы следует, что рассчитанные в данной работе значения центров линий хорошо согласуются с данными других работ и результатами [4]. Расхождение в значениях центров составляет менее $0,02 \text{ см}^{-1}$.



Лазерная линия: а – 8Р(10), б – 14Р(6), в – 8Р(12), г – 11Р(6).

Рисунок 3.8 – Поведение функции пропускания в районе значений центров линий генерации СО-лазера

Таблица 3.7 – Рассчитанные и определяемые из эксперимента центры линий генерации СО-лазера

Идентификация	ν , см^{-1}	ν [188], см^{-1}	ν [2], см^{-1}	ν [1], см^{-1}	Ослабление излучения в е раз [4]	Парциальное давление [4], Па
$V'' = 8 J'' = 10 \rightarrow V' = 7 J' = 11$	1917,855	1917,861	1917,861	1917,866	1917,865	7,9
$V'' = 14 J'' = 6 \rightarrow V' = 13 J' = 7$	1780,188	1780,185	1780,185	1780,189	1780,189	159,1
$V'' = 7 J'' = 12 \rightarrow V' = 6 J' = 13$	1935,476	1935,482	1935,482	1935,473	1935,483	1466,2
$V'' = 7 J'' = 14 \rightarrow V' = 6 J' = 15$	1927,292	1927,296	1927,296	1927,286	1927,292	1598,9
$V'' = 9 J'' = 8 \rightarrow V' = 8 J' = 9$	1900,040	1900,043	1900,043	1900,033	1900,045	1332,4
$V'' = 11 J'' = 5 \rightarrow V' = 10 J' = 6$	1860,153	1860,147	1860,147	1860,136	1860,147	1999,1
$V'' = 8 J'' = 12 \rightarrow V' = 7 J' = 13$	1909,874	1909,877	1909,877	1909,883	1909,887	6265,9
$V'' = 11 J'' = 6 \rightarrow V' = 10 J' = 7$	1856,452	1856,445	1856,445	1856,434	1856,452	4399,5

В таблице 3.8 приведены центры линий излучения СО-лазера на колебательном переходе $V'' = 35 \rightarrow V' = 33$. Можно видеть, что различие в предсказанных значениях центров с данными [5, 6] составляет менее 1 см^{-1} . В то же самое время расхождение с данными [2] достигает нескольких обратных сантиметров.

В таблице 3.8 также представлены значения центров линий генерации СО-лазера, полученные из интерпретации эксперимента [7]. Приведенный в [7] спектр поглощения N_2O был просчитан при парциальном давлении N_2O равном 101,3 Па, общем давлении 1,01 кПа и температуре 296 К. Другие параметры расчета следующие: контур линии излучения СО-лазера выбран гауссовским, ширина линии излучения равнялась $0,0005 \text{ см}^{-1}$, шаг по спектру составлял $0,001 \text{ см}^{-1}$, длина оптического пути – 61 см.

Таблица 3.8 – Центры линий генерации СО-лазера (переход $V'' = 35 \rightarrow V' = 33$)

J	Центр, см^{-1}			
	Данная работа	[5, 6]	[2]	Интерпретация эксперимента [7]
4	2584,398	2584,714	2581,000	–
5	2581,389	2581,711	2577,959	–
6	2578,320	2578,715	2574,847	2578,670
7	2575,192	2575,594	2571,666	–
8	2572,005	2572,413	2568,416	2572,115
9	2568,759	2569,175	2565,096	2569,009
10	2565,452	2565,879	2561,707	2565,672
11	2562,086	2562,460	2558,249	–
12	2558,658	2559,050	2554,723	2559,077
13	2555,169	2555,519	2551,127	–
14	2551,618	2551,932	2547,463	2551,910
15	2548,005	2548,290	2543,731	–
16	2544,328	2544,529	2539,930	–

Значения центров линий, полученных из эксперимента [7], близки к данным [5, 6], а расхождение с значениями центров предсказанных в данной работе составляет менее 1 см^{-1} .

Отметим, что число публикаций, в которых описаны реальные эксперименты по воздействию излучения СО-лазера на различные среды достаточно велико, но недостаток информации по условиям эксперимента создает трудности в его интерпретации.

3.5 Контроль спектральной ширины линии генерации лазера

3.5.1 Влияние спектральной ширины лазерной линии излучения

Влияние ширины линии излучения лазера на значение функции пропускания может быть описано соотношением

$$T = \frac{\int A(\nu, \Delta\nu) \exp(-f(\theta, P, \nu, L)) d\nu}{\int A(\nu, \Delta\nu) d\nu},$$

где $\Delta\nu$ – спектральная ширина лазерной линии, $A(\nu, \Delta\nu)$ является контуром линии генерации, $f(\theta, P, \nu, L)$ – оптическая толщина газа в кювете, θ и P – температура и давление поглощающего газа в кювете, L – длина кюветы.

Конкретное значение ширины линии излучения редко обсуждается в работах по взаимодействию лазерного излучения с веществом. Если физическую ширину линии лазера можно вычислить, опираясь на разработанные теоретические методы расчета ширины спектральных линий газов, то параметры резонатора индивидуальны в исследовательских проектах.

Но в задаче дистанционного газоанализа первоначальным этапом должно быть определение спектральной ширины лазерной линии для правильной обработки результатов эксперимента. Для газовых лазеров, работающих на малых давлениях активной среды, контур можно аппроксимировать гауссовской зависимостью от волнового числа. Рисунок 3.9 иллюстрирует зависимость величины коэффициента поглощения от различных значений ширины лазерной линии, что подчеркивает важность определения этой характеристики в задаче газоанализа.

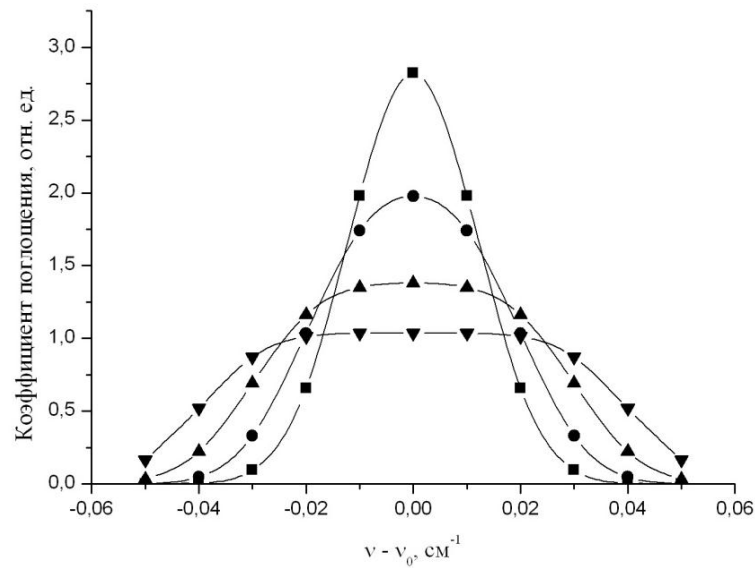
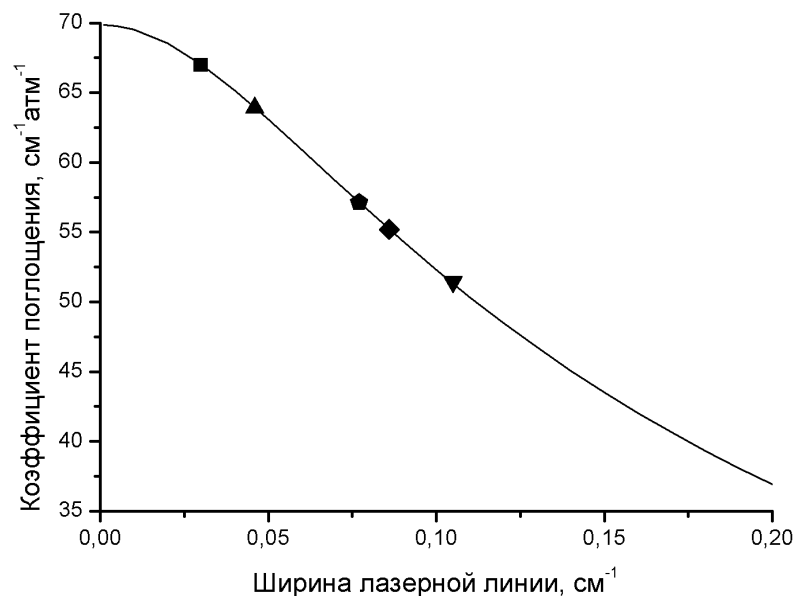


Рисунок 3.9 – Влияние ширины лазерной линии на величину измеряемого коэффициента поглощения

Для подтверждения факта роли спектральной ширины линии генерации лазера, были рассмотрены экспериментальные работы по измерению ослабления излучения CO_2 -лазера аммиаком. Работ, посвящённых данной тематике достаточно много, например [189-193], но расхождения в значениях экспериментальных данных значительны, что проиллюстрировано на рисунке 3.10 для линии генерации CO_2 -лазера 9R(30) со значением центра $1084,6352 \text{ см}^{-1}$.



Экспериментальные значения: ■ – [189], ▲ – [190], ◆ – [191], ▼ – [192], ● – [193].

Рисунок 3.10 Коэффициент поглощения NH_3 на линии излучения CO_2 -лазера 9R(30)

Проведенный расчет коэффициента поглощения NH_3 в зависимости от величины спектральной ширины лазерной линии объясняет это расхождение. Рисунок 3.10 показывает, что имеющиеся экспериментальные данные полностью совпадают с расчетными значениями коэффициента поглощения аммиака.

Следует отметить, что подобные зависимости, например, для коэффициента поглощения O_3 не наблюдаются, что объясняется высокой плотностью линий поглощения озона.

Таким образом, значение спектральной ширины линии генерации лазера и ее влияние на значение измеряемой величины должно определяться в каждом конкретном эксперименте.

3.6 Методика определения спектральной ширины линии генерации лазера

Существующие методы определения спектральной ширины лазерной линии сложны и дороги в реализации. Это интерферометрические методы, методы гетеродинамирования, методы, базирующиеся на измерении статистических характеристик лазерного шума. Но эти методы относятся к исследовательским и требуют дополнительных приборных устройств, в то время как измерения состава и концентраций газов, например в атмосфере Земли или в иных газовых объемах можно считать рутинными.

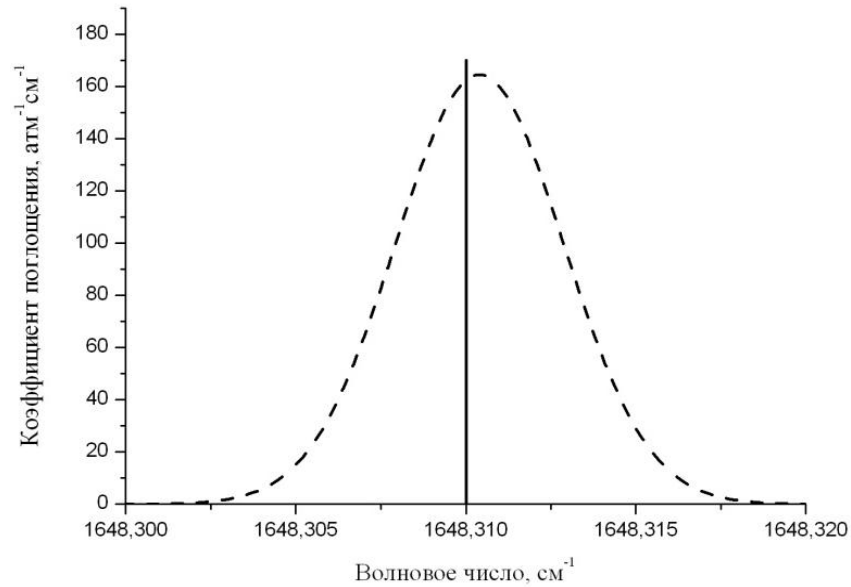
В данном подразделе описывается простой способ определения ширины лазерной линии. Предлагается использовать газовый объем с фиксированным парциальным давлением и температурой для определения спектральной ширины лазерной линии по измеренной функции пропускания излучения лазера на основе предварительно рассчитанной теоретической зависимости ФП от спектральной ширины линии излучения лазера.

В литературе метод, основанный на измерении ФП газовой среды при модуляции ее оптической толщины либо давления, применен для экспериментального определения спектральной формы линии излучения перестраиваемого трассового абсорбционного лазерного газоанализатора трехмикронного диапазона ($\lambda = 2,5 - 4,5$ мкм) [105, 194]. Форма контура в центральной части линии предполагалась лоренцевской. Аналогичное

предложение использования кювет с газом с известными термодинамическими параметрами, только для измерения разностной длины волны излучения Nd:YAG лазера после прохождения через нелинейный кристалл LiNbO_3 , сделано в работе [195]. В качестве газов-контролеров использовались метан и формальдегид. Были построены с высоким разрешением теоретические частотные зависимости функции пропускания этих газов в кювете с сухим воздухом, и по измеряемому поглощению в кювете определялась длина волны источника.

Предлагаемый подход рассматривается на конкретном примере по оценке влияния ширины излучения СО-лазера на поглощение водяным паром. Изложим схему построения зависимости ФП от ширины лазерной линии для СО-лазера. Из двух массивов данных по центрам линий излучения лазера и параметрам спектральных линий водяного пара, простым сравнением находятся близкие к частотам лазерных линий КВ переходы водяного пара. Используя разработанное ПО «TRAVA», вычисляется ФП H_2O для различных значений ширины линии лазера при фиксированных значениях температуры и парциального давления газа. Для линии излучения лазера использовался гауссовский контур, для линии поглощения – Фойхта.

Ниже приведены результаты расчетов функции пропускания водяного пара в зависимости от спектральной ширины излучения СО-лазера для двух линий генерации. Рисунки 3.11 и 3.12 иллюстрируют вариант для линий излучения СО-лазера и поглощения водяного пара с практически совпадающими центрами: значение центра линии поглощения H_2O на КВ переходе полосы ν_2 $J'' = 2 \ K''_a = 2 \ K''_c = 0 \leftarrow J' = 2 \ K'_a = 1 \ K'_c = 1$ равно $1648,3104 \text{ см}^{-1}$, центр линии генерации СО-лазера с идентификацией $V'' = 17 \ J'' = 22 \rightarrow V' = 16 \ J' = 21 - 1648,310 \text{ см}^{-1}$.



Параметры: давление 0,001 атм, температура $\theta = 296$ К, длина оптического пути 5 см.

Центр линии генерации ($V'' = 17 \ J'' = 22 \rightarrow V' = 16 \ J' = 21$) СО-лазера - $1648,310 \text{ см}^{-1}$

(вертикальная прямая). КВ переход полосы ν_2 H_2O

$J'' = 2 \ K''_a = 2 \ K''_c = 0 \leftarrow J' = 2 \ K'_a = 1 \ K'_c = 1$ с центром $1648,3104 \text{ см}^{-1}$.

Рисунок 3.11 – Спектральная зависимость коэффициента поглощения H_2O

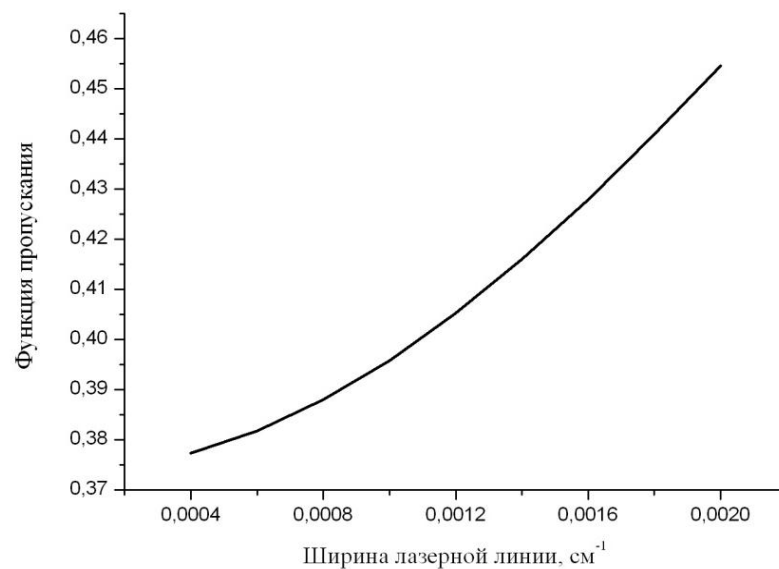


Рисунок 3.12 – Зависимость функции пропускания от спектральной ширины линии излучения

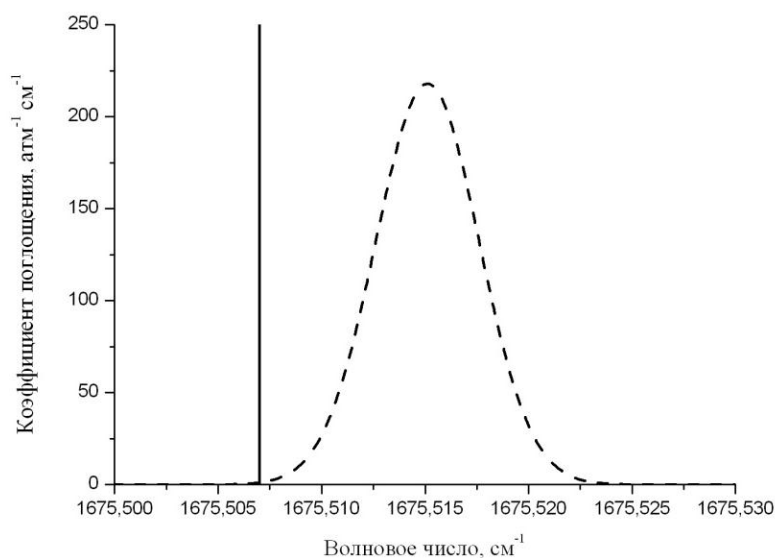
Для этого случая зависимость ширины лазерной линии гауссовой формы от функции пропускания при длине оптического пути 5 см, аппроксимируется полиномом

$$y = -0,21135 + 1,446 \cdot x - 3,30398 \cdot x^2 + 2,54189 \cdot x^3, \quad (3.4)$$

где x – функция пропускания, y – ширина лазерной линии (см^{-1}).

Таким образом, когда лазерная линия практически попадает на пик линии поглощения газа контролера, наблюдается рост пропускания зондируемого газа. С увеличением ширины лазерной линии, спектр излучения расширяется с пика поглощения на крылья линии поглощения, тем самым увеличивая пропускание газовой среды.

В случае, когда же центр линии излучения попадает на край линии поглощения, с ростом спектральной ширины линии генерации лазера ФП газа-контролера уменьшается, наблюдается обратная ситуация (рисунки 3.13 и 3.14).



Параметры: давление 0,1 атм, температура $\theta = 296$ К, длина оптического пути 10 см.

Центр линии генерации ($V'' = 17 \ J'' = 14 \rightarrow V' = 16 \ J' = 15$) СО-лазера - $1675,507 \text{ см}^{-1}$

(вертикальная прямая). КВ переход полосы ν_2 H_2O

($J'' = 5 \ K''_a = 1 \ K''_c = 4 \leftarrow J' = 5 \ K'_a = 0 \ K'_c = 5$) с центром $1675,5151 \text{ см}^{-1}$.

Рисунок 3.13 – Спектральная зависимость коэффициента поглощения H_2O

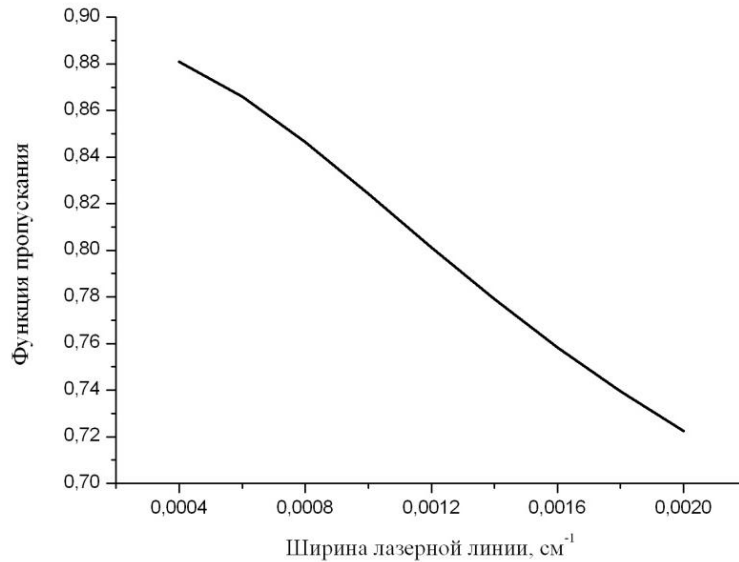


Рисунок 3.14 – Зависимость функции пропускания от спектральной ширины линии излучения

На рисунке 3.13 представлена спектральная зависимость коэффициента поглощения H_2O на КВ переходе полосы ν_2 ($J'' = 5 \ K''_a = 1 \ K''_c = 4 \leftarrow J' = 5 \ K'_a = 0 \ K'_c = 5$) с центром $1675,5151 \text{ см}^{-1}$ при давлении 0,1 атм и температуре $\theta = 296 \text{ K}$, длина оптического пути 10 см (центр линии генерации СО-лазера $1675,507 \text{ см}^{-1}$, $V'' = 17 \ J'' = 14 \rightarrow V' = 16 \ J' = 15$). Соответствующий полином имеет вид

$$y = 0,1301 - 0,46477 \cdot x + 0,56854 \cdot x^2 - 0,2362 \cdot x^3, \quad (3.5)$$

где x – функция пропускания, y – ширина лазерной линии (см^{-1}).

Максимальная погрешность аппроксимаций (3.4) и (3.5) составляет 3,5 %.

В целом можно сформулировать критерии подбора контрольных газов и их реперных линий поглощения для определения ширины излучения лазеров. Во-первых, значение центра излучения лазера должно быть известно с достаточной точностью ($0,001 \text{ см}^{-1}$) и при этом нужна стабильность излучения по частоте. В противном случае вариация расстояния между центром линии поглощения и лазерной линией будет менять значение функции пропускания. Во-вторых, термодинамические условия в кювете должны быть постоянными, поскольку параметры зависимости находятся для конкретной температуры и концентрации газового объема.

Предлагаемый способ предъявляет также высокие требования к точности значений параметров спектральных линий поглощающих газов. Кроме того, газ-контролер должен обладать относительно простым спектром, с минимальным перекрыванием линий и в принципе «легким в эксперименте», то есть не дорогим, доступным и не взаимодействующим с материалом кюветы. Преимущество водяного пара в данной задаче заключается в изученности спектра H_2O в ИК области и достигнутых высоких точностях определения центров линий поглощения (метод Фурье спектроскопии позволяет измерять центры линий с точностью до 10^{-6} см^{-1}).

Современные технологии регистрации излучения вносят свои ограничения в применение этой методики. Необходимость комплексного учета характеристик триады – «источник-среда-приемник» при выборе наиболее эффективного алгоритма для диагностики ширины линии заставляет варьировать термодинамические условия среды, чтобы обеспечить максимальное разрешение по значению ширины линии, которое способен зарегистрировать приемник.

Неизбежные погрешности измерений давления, температуры, длины оптического пути, отношения сигнал/шум снижают точность определяемой ширины линии лазера, но учитывая трудности измерений параметров лазерных линий [196], этот вариант можно рекомендовать как альтернативный.

3.6.1 Выводы

Предложена методика определения прецизионных значений центров линий излучения лазеров на двухатомных молекулах в ИК диапазоне на примере СО-лазера.

Проведен анализ влияния спектральной ширины линии излучения лазера на измеряемые коэффициенты поглощения и функции пропускания газов. Показано, что величина ширины линии излучения оказывает сильное влияние на измеряемые величины.

Предложен простой способ определения спектральной ширины лазерной линии, который предполагает использование газового объема (при фиксированных давлении и температуре) для определения спектральной ширины лазерной линии по измеренной

функции пропускания излучения лазера на основе ранее рассчитанной теоретической зависимости функции пропускания от спектральной ширины линии излучения лазера.

4 Определение температуры и парциальных давлений составляющих газовой среды

Разнообразные задачи, связанные с экологическими проблемами, контролем функционирования двигательных установок и топок, выбросов различных заводов и др. требуют дистанционного определения термодинамических параметров (качественный и количественный состав, температура) газовых сред. Результатом исследований, описываемых в главе, является возможность создания инженерной методики определения термодинамических параметров излучающих / поглощающих высокотемпературных газовых сред.

Для решения обратной задачи в работе предложена следующая схема. Для конкретной аппаратуры с определенными рабочими характеристиками, функционирующей в заданном спектральном диапазоне проводится точный расчет интенсивности регистрируемого излучения (пассивный способ) или поглощения лазерного излучения (активный способ) для различных термодинамических условий с последующей аппроксимацией этой величины полиномом по значениям концентрации и температуры во всех диапазонах их возможных значений. С помощью полученных соотношений оба параметра среды (температура и концентрация газового компонента) определяются одновременно из результатов измерений интегральной интенсивности излучения (поглощения) как минимум в двух спектральных участках. Проанализировано определение этих параметров в указанных диапазонах температур и концентраций.

Предложенная схема решения обратной задачи, и разработанная соответствующая математическая модель обеспечивает степень совпадения исходных значений параметров объекта и значений тех же параметров, найденных с помощью модели не ниже 90 % в результате проведенных компьютерных экспериментов.

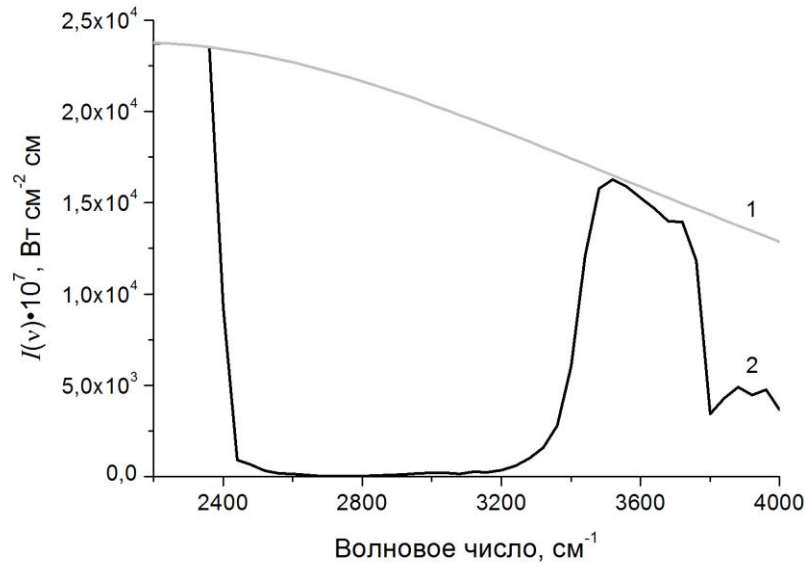
4.1 Описание методики определения θ и p

Процедуру получения пригодных для решения обратной задачи (определения θ и p) теоретических зависимостей функции пропускания или функции излучения (ФИ) F от температуры и парциального давления можно условно разделить на следующие этапы.

Первый этап состоит в выборе подходящих спектральных участков, оценке диапазонов изменения температуры и парциального давления рассматриваемого компонента газовой смеси и расчете зависимостей спектральных характеристик пропускания или излучения среды от θ и p с учетом параметров и характеристик экспериментального оборудования.

Так как искомым величин две, то для их определения необходимо проведение измерений спектральных характеристик как минимум в двух спектральных участках. При выборе спектральных участков необходимо учитывать существование верхней и нижней границы величины измеряемых спектральных характеристик. В роли верхней границы выступает величина излучения АЧТ, при достижении которой извлечь информацию об искомым параметрах становится невозможным. Нижняя граница определяется обнаружительной способностью приемного устройства, т.е. минимальным значением измеряемой величины, которое может быть зарегистрировано приемником излучения.

Наглядным примером является спектральная зависимость интенсивности излучения смеси H_2O и CO_2 , проиллюстрированная на рисунке 4.1. Так в спектральных участках $2200\text{--}2360\text{ см}^{-1}$ и $3500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ функции излучения смеси и АЧТ близки по величине, а в спектральном интервале $2600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ величина излучения близка к нулю, что приводит к их непригодности для извлечения данных о параметрах среды.



1 – АЧТ, 2 – смесь $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$.

Рисунок 4.1 – Спектральные зависимости функции излучения

Второй шаг состоит в получении относительно простой аналитической формулы, описывающей рассчитанные спектральные характеристики. С одной стороны, формула должна позволять аппроксимировать зависимости F от температуры и парциального давления газа различного вида и наиболее точно восстанавливать исходные значения во всем рассматриваемом интервале значений температуры и парциального давления. С другой стороны, формула должна обеспечивать возможность решения обратной задачи по определению параметров среды.

Было рассмотрено несколько вариантов формул для проведения аппроксимации:

$$F(\rho, \theta) = \sum_i \alpha_i \rho^i + \sum_j \beta_j \theta^j, \quad (4.1)$$

$$F(\rho, \theta) = \sum_i \alpha_i (\rho \theta)^i, \quad (4.2)$$

$$F(\rho, \theta) = \sum_{i=0}^N \left(\sum_{j=0}^M a_{ij} \rho^j \right) \theta^i. \quad (4.3)$$

Первый вариант (формула (4.1)) оказался не применим, поскольку диапазоны парциальных давлений и температур содержат слишком разновеликие значения, что приводит к невозможности определить константы полиномов, дающие приемлемую точность восстановления исходных данных. Следующий вариант (формула (4.2)) также оказался не пригодным вследствие однозначности значений произведения $\rho\theta$, а, следовательно, и величины пропускания или излучения для различных комбинаций температуры и парциального давления газового компонента.

В результате для проведения аппроксимации данных была выбрана формула (4.3), которая лишена перечисленных недостатков двух других вариантов. Варьируя максимальную степень полиномов, удается описать зависимости $F(\rho, \theta)$ различного вида с требуемой точностью.

Оценка точности восстановления исходных значений пропускания или излучения полиномом (4.3) проводилась расчетом относительных ошибок и их среднеквадратического отклонения

$$\delta = \frac{F^{исх} - F^{восст}}{F^{исх}} \cdot 100\%, \quad (4.4)$$

$$\Delta_{CKO} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{F_i^{исх} - F_i^{восст}}{F_i^{исх}} \right)^2}{N}} \cdot 100\%, \quad (4.5)$$

где $F^{исх}$ и $F^{восст}$ – соответственно исходное и восстановленное полиномом значения ФП или ФИ, N – число участвующих в обработке значений.

Последний этап заключается в оценке ошибок нахождения термодинамических параметров газовой среды. Процедура определения температуры и парциального давления сводится к решению СНАУ следующего вида

$$\begin{cases} F_1(\rho, \theta) = F_1^{эксн} \\ F_2(\rho, \theta) = F_1^{эксн} \\ \vdots \\ F_n(\rho, \theta) = F_n^{эксн} \end{cases}, \quad (4.6)$$

где $F_1(\rho, \theta)$, $F_2(\rho, \theta)$, ..., $F_n(\rho, \theta)$ – полиномы вида (4.3) для n спектральных участков, $F_1^{эксн}$, $F_2^{эксн}$, ..., $F_n^{эксн}$ – экспериментальные значения функции пропускания или излучения газовой среды.

Для поиска решения СНАУ использовался алгоритм оптимизации Левенберга-Марквардта (Levenberg-Marquardt Algorithm, LMA) [197], который является комбинацией простейшего градиентного метода и метода Гаусса-Ньютона. LMA превосходит по производительности метод наискорейшего спуска и другие методы сопряженных градиентов в различных задачах. В LMA решается задача нелинейной минимизации методом наименьших квадратов. Это означает, что функция, которую необходимо минимизировать, выглядит следующим образом

$$F(\mathbf{x}) = \left(F_1(\mathbf{x}) - F_1^{эксн}\right)^2 + \left(F_2(\mathbf{x}) - F_2^{эксн}\right)^2 + \dots + \left(F_n(\mathbf{x}) - F_n^{эксн}\right)^2 = \\ = r_1^2(\mathbf{x}) + r_2^2(\mathbf{x}) + \dots + r_n^2(\mathbf{x}) = \|\mathbf{r}(\mathbf{x})\|^2,$$

где $\mathbf{x} = (\rho, \theta)$ – вектор искомых, $\mathbf{r}(\mathbf{x}) = (r_1(\mathbf{x}), r_2(\mathbf{x}), \dots, r_n(\mathbf{x}))$ – вектор невязки. Вычисление $\mathbf{x}$ на очередном шаге осуществляется следующим образом

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i - (\mathbf{H} + \lambda \mathbf{I})^{-1} \nabla \mathbf{r}(\mathbf{x}_i),$$

где $\mathbf{H}$ – матрица Гессе, вычисленная в точке $\mathbf{x}_i$; λ – параметр, $\mathbf{I}$ – единичная матрица, $\nabla \mathbf{r}(\mathbf{x}_i)$ – градиент функции.

Расчеты проводились по замкнутой схеме, т.е. рассчитанные значения ФП или ФИ с заданными значениями температуры и парциального давления служили входными данными для системы уравнений (4.6). Такой подход дает возможность проводить анализ достоверности решения обратной задачи путем сравнения исходных и найденных значений температуры и парциального давления.

Оценка ошибок нахождения термодинамических параметров газовой среды проводилась по формулам (4.4) и (4.5), в которых вместо значений ФП или ФИ использовались значения температуры и парциального давления.

Таким образом, проведя измерения функции пропускания или излучения газовой среды в нескольких спектральных участках и воспользовавшись полученными

аппроксимационными соотношениями, определяются искомые термодинамические характеристики исследуемой газовой смеси.

4.2 Реализация методики для квазимонохроматического лазерного излучения

4.2.1 Решение прямой задачи

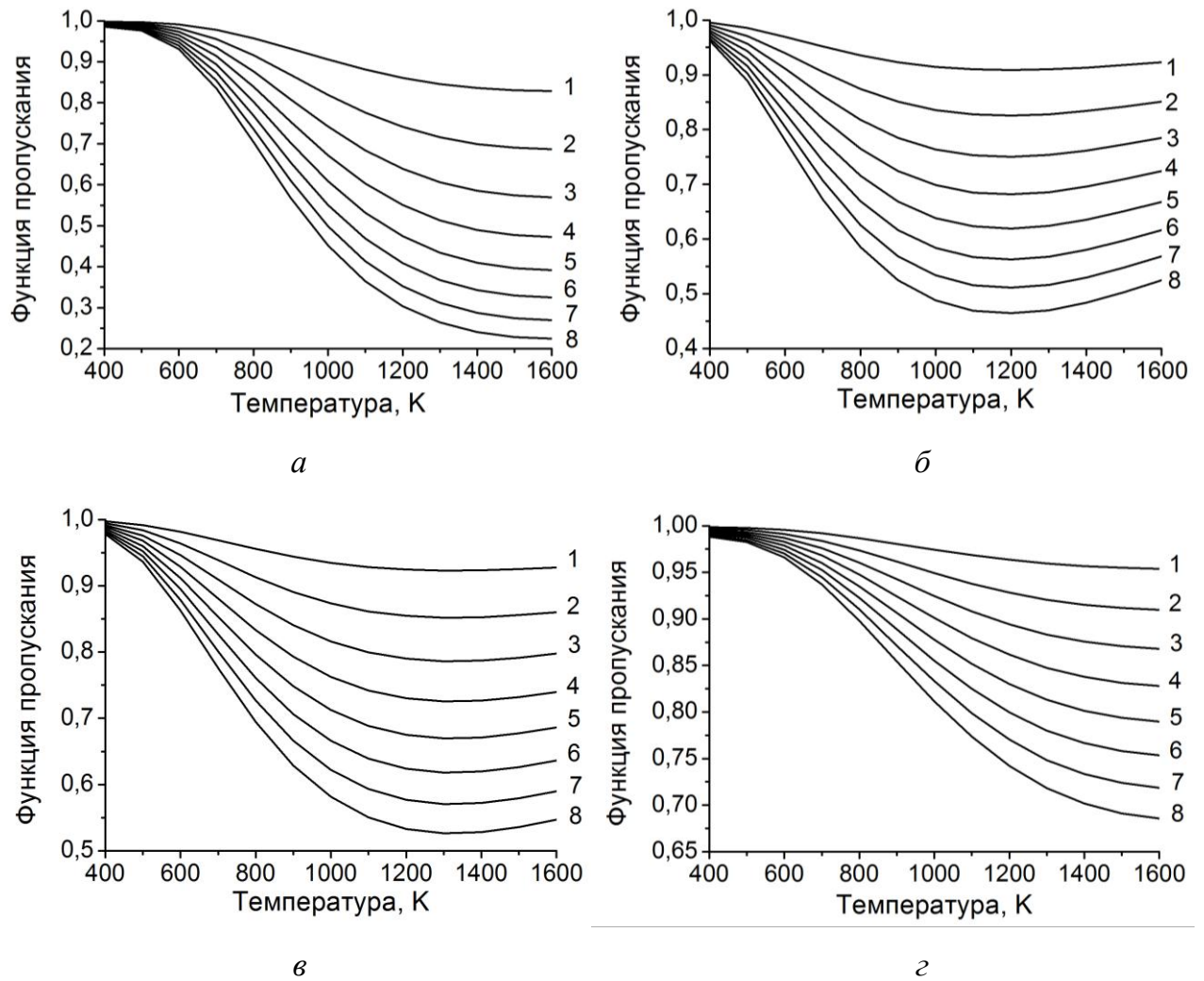
Первым этапом является формирование массива данных по поглощению падающего лазерного излучения газовым объемом при варьировании термодинамических условий в объеме. В качестве предполагаемого источника излучения был взят СО-лазер, поглощающим газом выбран водяной пар, который является одним из основных продуктов сгорания и имеет хорошо изученный спектр.

Предварительно был проведен анализ спектральных линий поглощения H_2O и лазерных линий излучения на совпадение их центров. Как отмечалось в предыдущем подразделе главы, для однозначного определения температуры и парциального давления водяного пара необходимо использовать как минимум две линии генерации лазера.

Для линий генерации СО-лазера, имеющих гауссову форму и спектральную ширину равную $0,0035 \text{ см}^{-1}$, в широком диапазоне изменения температуры от 400 К до 1600 К с шагом 100 К и парциального давления H_2O от 2,53 кПа до 20,27 кПа с шагом 2,53 кПа был произведен расчет значений функции пропускания водяного пара.

Проанализировав полученные данные, было найдено несколько подходящих линий генерации СО-лазера, для которых наблюдается отчетливая зависимость функции пропускания от температуры и парциального давления. Например, таковыми являются линии излучения СО-лазера 7P(20), 7P(27), 8P(26), 9P(20) со значениями центров $1906,260 \text{ см}^{-1}$, $1875,467 \text{ см}^{-1}$, $1854,812 \text{ см}^{-1}$ и $1855,618 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

Зависимости функции пропускания от температуры и парциального давления водяного пара для этих линий продемонстрированы на рисунке 4.2.



Линия генерации СО-лазера: *a* – 7P(20), *б* – 7P(27), *в* – 8P(26), *г* – 9P(20).

Парциальное давление H₂O: 1 – 2,53 кПа, 2 – 5,07 кПа, 3 – 7,60 кПа,

4 – 1,01 кПа, 5 – 12,67 кПа, 6 – 15,20 кПа, 7 – 17,73 кПа, 8 – 20,30 кПа

Рисунок 4.2 – Температурные зависимости функции пропускания

Как можно видеть из этого рисунка, изменение значения ФП составляет более 0,3, что может быть успешно зарегистрировано современными приемными устройствами.

4.2.2 Влияние молекулярной и аэрозольной составляющих атмосферы

Оценка влияния атмосферы проведена путем расчета ее ФП для трассы протяженностью от одного до 100 м. При расчете использовалась модель приземного

слоя атмосферы для лета средних широт. В таблице 4.1 приведены результаты расчетов ФП газовой составляющей атмосферы для ряда линий генерации СО-лазера.

Таблица 4.1 – ФП газовой составляющей атмосферы

Лазерная линия	Протяженность трассы, м					
	1	5	10	25	50	100
7P(20)	1,00	0,98	0,97	0,92	0,85	0,72
8P(26)	1,00	0,99	0,98	0,94	0,89	0,79
7P(27)	1,00	0,99	0,97	0,93	0,87	0,75
9P(20)	1,00	0,99	0,98	0,94	0,89	0,79

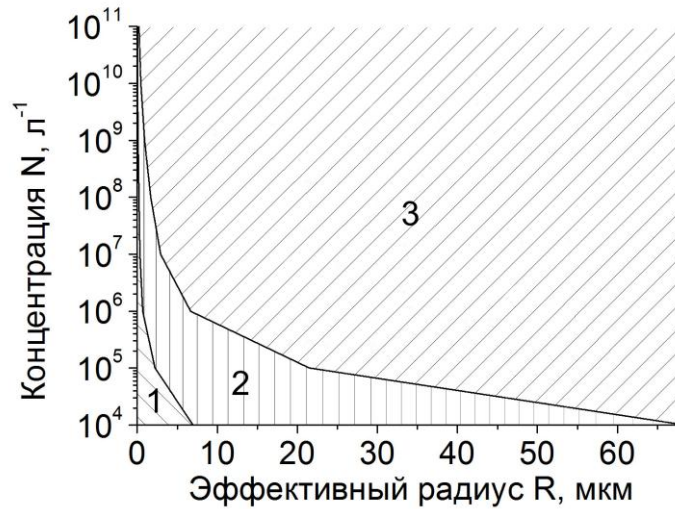
Из таблицы 4.1 следует, что для трассы протяженностью до десяти метров влияние атмосферы незначительно и пропускается не менее 97 % лазерного излучения для первых четырех линий. На трассе протяженностью 100 м ослабление излучения атмосферой уже более 20 %.

Известно, что в реальной атмосфере на ослабление излучения оказывает в той или иной степени, как молекулярное поглощение, так и аэрозольное ослабление. При этом наибольший интерес представляет определение границ, при которых следует учитывать обе эти составляющие.

В качестве критерия учета только одной составляющей ослабления было выбрано условие изменения менее чем на 5% общей функции пропускания при не учете одного из эффектов.

На рисунке 4.3 приведены граничные условия для эффективных радиусов и концентрации частиц, иллюстрирующие области учета молекулярного поглощения и аэрозольного ослабления при $n=1,5$, $\chi=0,1$ для интервала длин волн от 1 мкм до 12 мкм.

На рисунке 4.3 область 1 содержит точки, координаты которых представляют значения концентрации и эффективного радиуса, когда влиянием аэрозоля можно пренебречь с погрешностью не более 5 %. Область 3 демонстрирует случай, когда влияние молекулярной компоненты среды с ошибкой менее 5 % можно не учитывать. Оставшаяся область 2, содержит в себе точки, показывающие множество значений N и R при которых учет обеих составляющих ослабления средой является обязательным.



Области: 1 – $T > 0,95$; 2 – $0,05 \leq T \leq 0,95$; 3 – $T < 0,05$.

Рисунок 4.3 – Пропускание среды в зависимости от размера и концентрации частиц

4.2.3 Влияние спектральной ширины линии генерации лазера на величину функции пропускания

Для анализа роли ширины лазерной линии при оценке функции пропускания был проведен расчет функции пропускания с вариацией спектральной ширины линии излучения лазера. В таблице 4.2 показано максимальное изменение функции пропускания в процентах при отклонении спектральной ширины линии генерации от ее исходного значения $0,0035 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 4.2 – Влияние спектральной ширины лазерной линии на ФП

Лазерная линия	Отклонение от исходной ширины, см^{-1}	
	$\pm 0,001$	$\pm 0,003$
7P(20)	1,43	5,17
8P(26)	0,21	0,76
7P(27)	0,75	2,70
9P(20)	0,07	0,25

Видно, что наименьшая зависимость ФП от спектральной ширины линии излучения наблюдается для линии генерации СО-лазера 9P(20). Обеспечить полное отсутствие зависимости ФП от ширины лазерной линии излучения не представляется

возможным. Поэтому в общем случае теоретические зависимости ФП от температуры и парциального давления газа должны строиться с учетом спектральных ширин линий реализуемых в конкретном лазере, используемом в эксперименте.

4.2.4 Получение полиномов для описания зависимости функции пропускания от температуры и парциального давления газа

Рассмотрение процедуры получения полиномов (4.3) проведем на примере линий генерации СО-лазера 7P(20) и 8P(26). Аналогично можно получить полиномы и для двух других линий, рассмотренных выше.

В таблицах 4.3 и 4.4 приведены среднеквадратические отклонения относительных ошибок и максимальные относительные ошибки описания исходных значений ФП полиномом (4.3) с различными максимальными степенями для двух рассматриваемых лазерных линий.

Таблица 4.3 – Среднеквадратические отклонения относительных ошибок (Δ_{CKO} , %)

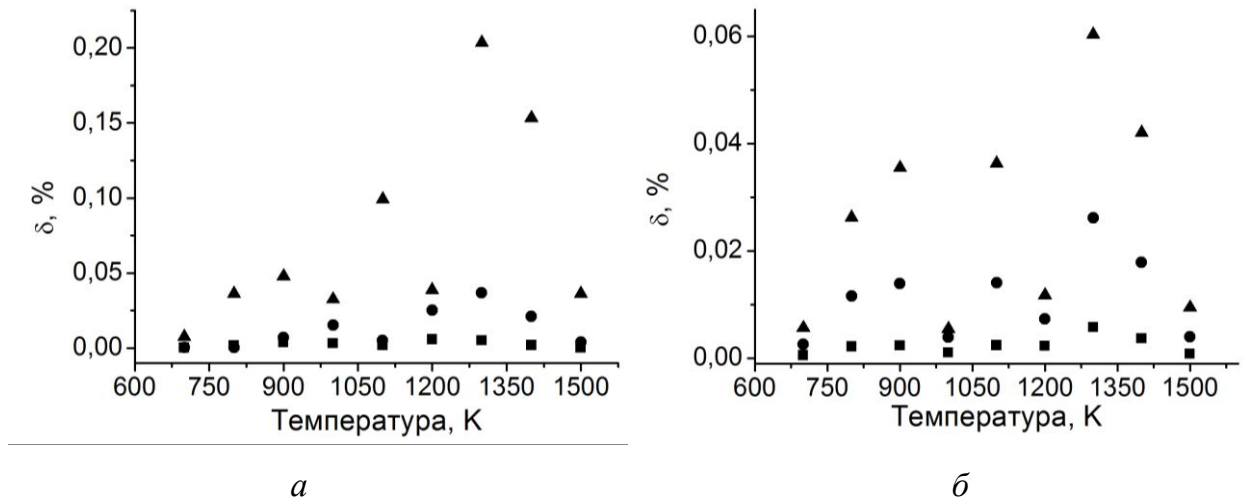
Лазерная линия		7P(20)	8P(26)
Степень полинома	3	0,735	0,087
	4	0,230	0,048
	5	0,070	0,030

Таблица 4.4 – Максимальные относительные ошибки (δ , %)

Лазерная линия		7P(20)	8P(26)
Степень полинома	3	2,252	0,220
	4	1,020	0,192
	5	0,4404	0,145

В анализе ошибок использовались как значения ФП, применявшиеся для аппроксимации, так и интерполяционные значения ФП, рассчитанные для случайно сгенерированных пар значений парциального давления и температуры. Общее число участвующих в обработке значений ФП составило 1072.

Рисунок 4.4 иллюстрирует зависимость относительных ошибок восстановления исходных данных от температуры и парциального давления. Видно, что величина ошибки растет с повышением парциального давления.



Лазерная линия: $a - 7P(20)$, $b - 8P(26)$.

Парциальное давление H_2O : ■ – 2,53 кПа, ● – 1,01 кПа, ▲ – 20,27 кПа.

Рисунок 4.4 – Температурные зависимости относительных ошибок восстановления исходных данных

В таблице 4.5 приведено число значений ФП, описываемых полиномом (4.3) со значением относительной ошибки, попадающей в различные интервалы ее изменения.

Таблица 4.5 – Распределение числа значений ФП, по величине ошибки их описания полиномом (4.3)

Интервал δ , %	Лазерная линия	
	7P(20)	8P(26)
$0,000001 \leq \delta < 0,000001$	0	1
$0,00001 \leq \delta < 0,0001$	1	2
$0,0001 \leq \delta < 0,001$	38	27
$0,001 \leq \delta < 0,01$	311	385
$0,01 \leq \delta < 0,1$	604	641
$0,1 \leq \delta < 1$	118	16

Из таблицы 4.3 видно, что Δ_{CKO} для полиномов степенью от трех до пяти менее одного процента. Наибольшая зависимость величины ошибок от степени полинома наблюдается для линии 7P(20). Анализ относительных ошибок показывает, что наилучшее описание ФП обеспечивают полиномы пятой степени, для которых максимальные относительные ошибки менее одного процента для всех рассматриваемых лазерных линий. Коэффициенты этих полиномов представлены в таблицах 4.6 и 4.7.

Таблица 4.6 – Коэффициенты a_{ij} полинома (4.3) для линии генерации СО-лазера 7P(20)

a_{ij}	$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$
$j = 0$	$1,026 \cdot 10^0$	$-1,927 \cdot 10^{-1}$	$-1,763 \cdot 10^{-2}$	$5,760 \cdot 10^{-2}$	$6,475 \cdot 10^{-2}$	$-3,017 \cdot 10^{-3}$
$j = 1$	$-1,271 \cdot 10^{-4}$	$8,018 \cdot 10^{-2}$	$1,000 \cdot 10^0$	$-2,948 \cdot 10^0$	$-3,391 \cdot 10^0$	$1,526 \cdot 10^1$
$j = 2$	$2,378 \cdot 10^{-7}$	$-1,086 \cdot 10^{-4}$	$-2,176 \cdot 10^{-3}$	$5,759 \cdot 10^{-3}$	$7,197 \cdot 10^{-3}$	$-3,037 \cdot 10^{-2}$
$j = 3$	$-2,166 \cdot 10^{-10}$	$4,613 \cdot 10^{-8}$	$2,236 \cdot 10^{-6}$	$-5,281 \cdot 10^{-6}$	$-7,789 \cdot 10^{-6}$	$2,981 \cdot 10^{-5}$
$j = 4$	$9,624 \cdot 10^{-14}$	$4,444 \cdot 10^{-13}$	$-1,067 \cdot 10^{-9}$	$2,231 \cdot 10^{-9}$	$4,264 \cdot 10^{-9}$	$-1,445 \cdot 10^{-8}$
$j = 5$	$-1,673 \cdot 10^{-17}$	$-2,909 \cdot 10^{-15}$	$1,919 \cdot 10^{-13}$	$-3,493 \cdot 10^{-13}$	$-9,148 \cdot 10^{-13}$	$2,754 \cdot 10^{-12}$

Таблица 4.7 – Коэффициенты a_{ij} полинома (4.3) для линии генерации СО-лазера 8P(26)

a_{ij}	$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$
$j = 0$	$9,543 \cdot 10^{-1}$	$-3,476 \cdot 10^0$	$-5,627 \cdot 10^1$	$1,039 \cdot 10^3$	$-5,374 \cdot 10^3$	$9,961 \cdot 10^3$
$j = 1$	$2,228 \cdot 10^{-4}$	$2,636 \cdot 10^{-2}$	$2,871 \cdot 10^{-1}$	$-5,110 \cdot 10^0$	$2,622 \cdot 10^1$	$-4,852 \cdot 10^1$
$j = 2$	$-4,248 \cdot 10^{-7}$	$-6,141 \cdot 10^{-5}$	$-5,963 \cdot 10^{-4}$	$9,858 \cdot 10^{-3}$	$-5,008 \cdot 10^{-2}$	$9,252 \cdot 10^{-2}$
$j = 3$	$3,964 \cdot 10^{-10}$	$5,289 \cdot 10^{-8}$	$6,230 \cdot 10^{-7}$	$-9,322 \cdot 10^{-6}$	$4,683 \cdot 10^{-5}$	$-8,637 \cdot 10^{-5}$
$j = 4$	$-1,813 \cdot 10^{-13}$	$-1,980 \cdot 10^{-11}$	$-3,151 \cdot 10^{-10}$	$4,313 \cdot 10^{-9}$	$-2,146 \cdot 10^{-8}$	$3,952 \cdot 10^{-8}$
$j = 5$	$3,252 \cdot 10^{-17}$	$2,729 \cdot 10^{-15}$	$6,118 \cdot 10^{-14}$	$-7,816 \cdot 10^{-13}$	$3,859 \cdot 10^{-12}$	$-7,099 \cdot 10^{-12}$

Таким образом, для двух лазерных линий получены полиномиальные формулы, описывающие теоретические значения ФП водяного пара в широких интервалах изменения парциального давления H_2O от 2,53 кПа до 20,27 кПа и температуры от 700 К до 1500 К с погрешностью, не превышающей 1 %.

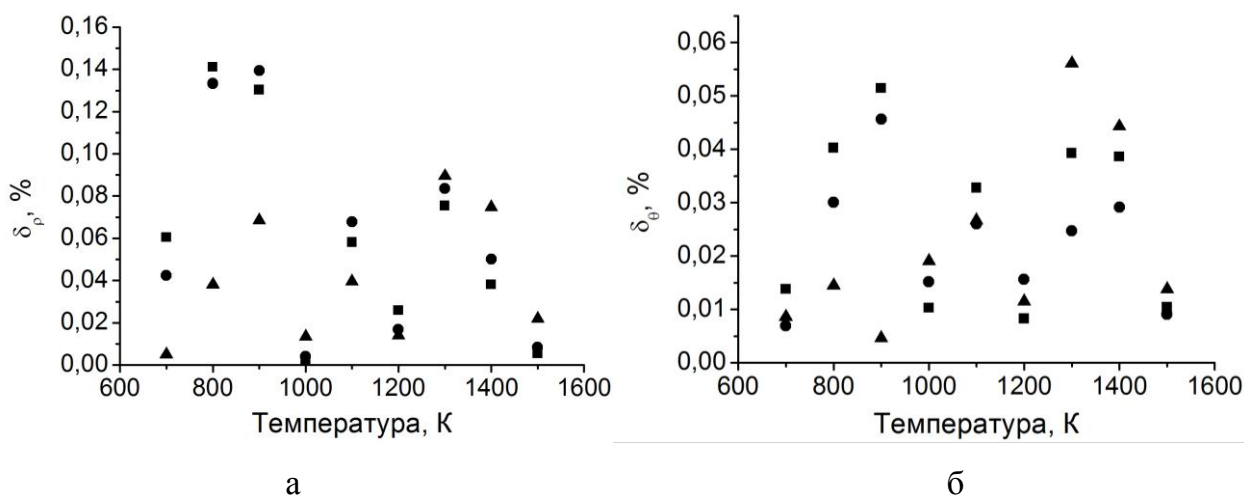
4.2.5 Решение обратной задачи

Для определения температуры и парциального давления водяного пара решается СНАУ, составленная из полученных полиномов для двух лазерных линий излучения. Достоверность получаемых данных, как уже говорилось ранее, проверялась с использованием замкнутой схемы расчета.

В анализе ошибок определения θ и p принимали участие значения ФП, применявшиеся для аппроксимации и рассчитанные для случайно сгенерированных пар значений парциального давления и температуры. Общее число участвующих в обработке значений ФП составило 1072.

Зависимости относительных ошибок определения p и θ от температуры для значений ФП, использованных для получения коэффициентов полиномов (4.3) приведены на рисунках 4.5 а и б соответственно. Из рисунков видно, что относительная

ошибка определения температуры δ_θ не превышает 0,06 %. Парциальное же давление водяного пара определяется с ошибкой δ_p в пределах 0,15 %.



Парциальное давление H_2O : ■ – 2,53 кПа, ● – 1,01 кПа, ▲ – 20,27 кПа.

Рисунок 4.5 – Температурные зависимости относительных ошибок определения p и θ

В таблице 4.8 приведено распределение числа найденных из решения СНАУ аппроксимационных и случайно сгенерированных значений p и θ по величине относительной ошибки их определения. Максимальная ошибка определения парциального давления составила 0,57 %, а температуры – 0,16 %.

Таблица 4.8 – Распределение числа найденных из решения СНАУ значений p и θ по величине относительной ошибки их определения

Интервал δ , %	Число значений p	Число значений θ
$0,00001 \leq \delta < 0,0001$	1	2
$0,0001 \leq \delta < 0,001$	7	14
$0,001 \leq \delta < 0,01$	62	210
$0,01 \leq \delta < 0,1$	629	795
$0,1 \leq \delta < 1$	373	51

Таким образом, используя значения ФП измеренные на лазерных линиях 7P(20) и 8P(26) и полиномы (4.3) с коэффициентами из таблиц 4.6 и 4.7 удастся определять парциальное давление H_2O в интервале от 2,53 кПа до 20,27 кПа и температуру – от 700 К до 1500 К, причем математический аппарат обеспечивает ошибку определения p и θ менее 1 %.

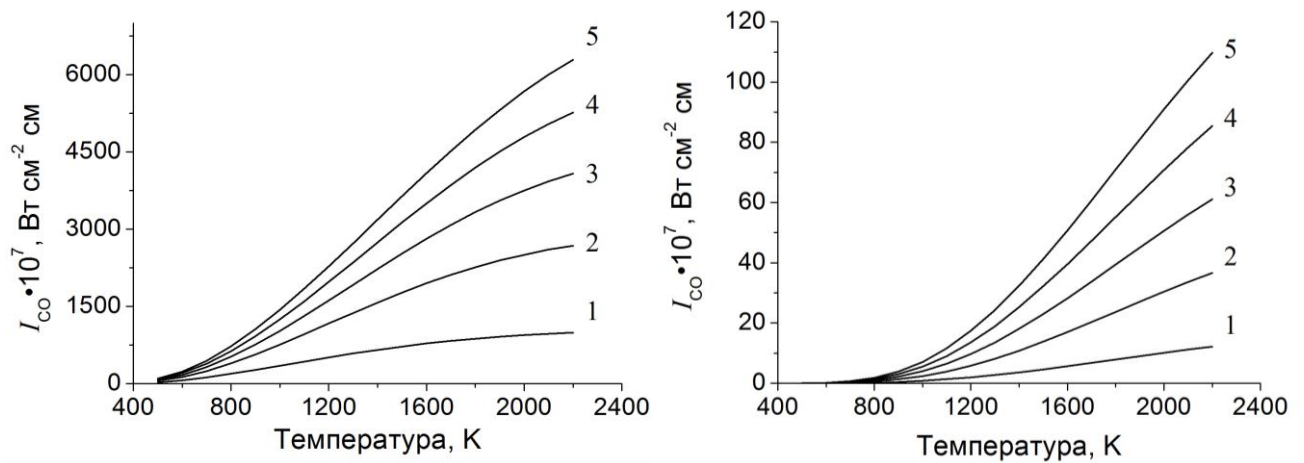
4.3 Реализация методики определения термодинамических параметров газовых сред для случая широкополосного излучения

Реализация методики проведена на примере излучающих молекулярных оксидов углерода и азота (СО и NO). Для каждого конкретного газа необходимо выделить спектральный диапазон с максимальной величиной прошедшего через атмосферу Земли излучения. Молекула СО обладает интенсивными излучательными полосами в областях 2,32 мкм и 4,58 мкм, а молекула NO – в областях 2,67 мкм и 6,62 мкм.

Однако выбор спектрального диапазона не ограничивается только критерием величины прошедшего излучения. Необходимо учитывать характеристики приемного устройства, осуществляющего селективное детектирование сигнала. Перспективное фотоприемное устройства может быть реализовано в двух вариантах, различающихся конструкционными и материальными подходами. Первый вариант – в виде многослойной структуры со слоями различного состава, обеспечивающих фоточувствительность в требуемых спектральных интервалах, причем предыдущий слой является оптическим окном для последующего слоя. Второй – в виде квантово-размерных наноструктур, реализующих селективность приема за счет межподзонных оптических переходов.

Рассматриваемый пример реализации методики приводится только для демонстрации ее работоспособности. Поэтому спектральные интервалы были выбраны исходя из наличия в них сильных линий излучения рассматриваемых молекул. Для СО в качестве таких спектральных диапазонов взяты $(2180 \pm 120) \text{ см}^{-1}$ и $(4300 \pm 240) \text{ см}^{-1}$, а для NO – $(1820 \pm 90) \text{ см}^{-1}$ и $(3740 \pm 190) \text{ см}^{-1}$. Для них в широком интервале температур от 400 К до 2200 К с шагом 100 К и парциальных давлений газа от 0,1 Па до 101 кПа рассчитаны более 1000 значений $I(\Delta\nu, \rho, \theta)$. Этот массив чисел использовался в качестве исходных данных для получения аппроксимационных соотношений зависимости функции излучения от термодинамических параметров газов.

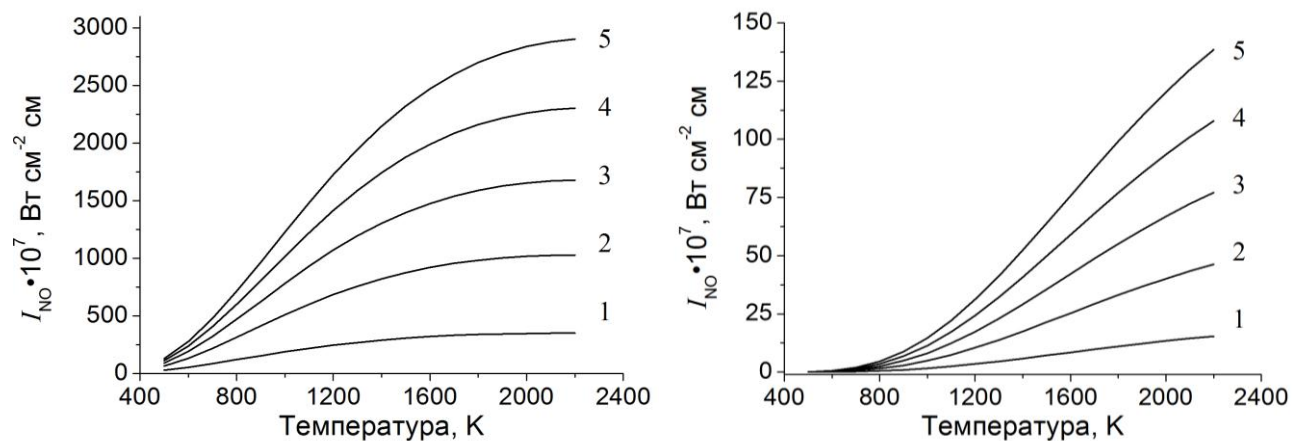
Температурные зависимости функции излучения молекул СО и NO для каждого рассматриваемого спектрального диапазона и нескольких парциальных давлений: представлены на рисунках 4.6 и 4.7.



Спектральный интервал с центром: $a - 2180 \text{ см}^{-1}$, $b - 4300 \text{ см}^{-1}$.

Парциальное давление: 1 – 10 кПа, 2 – 30 кПа, 3 – 50 кПа, 4 – 71 кПа, 5 – 91 кПа.

Рисунок 4.6 – Поведение функции излучения CO



Спектральный интервал с центром: $a - 1820 \text{ см}^{-1}$, $b - 3740 \text{ см}^{-1}$.

Парциальное давление: 1 – 10 кПа, 2 – 30 кПа, 3 – 50 кПа, 4 – 71 кПа, 5 – 91 кПа.

Рисунок 4.7 – Поведение функции излучения NO

Найденные коэффициенты полиномов (4.3) для описания функций излучения, проиллюстрированных на рисунках 4.6 и 4.7, в четырех спектральных интервалах приведены в таблицах 4.9–4.12.

Таблица 4.9 – Коэффициенты a_{ij} полинома (4.3) для расчета ФИ молекулы СО в спектральном интервале $(2180 \pm 120) \text{ см}^{-1}$

a_{ij}	$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$
$j = 0$	$-5,632 \cdot 10^0$	$5,476 \cdot 10^3$	$-1,933 \cdot 10^4$	$3,260 \cdot 10^4$	$-2,490 \cdot 10^4$	$7,172 \cdot 10^3$
$j = 1$	$1,792 \cdot 10^{-2}$	$-3,077 \cdot 10^{-1}$	$1,183 \cdot 10^{-2}$	$-2,139 \cdot 10^{-2}$	$1,752 \cdot 10^{-2}$	$-5,415 \cdot 10^{-1}$
$j = 2$	$-1,101 \cdot 10^{-5}$	$5,732 \cdot 10^{-2}$	$-2,485 \cdot 10^{-1}$	$4,776 \cdot 10^{-1}$	$-4,112 \cdot 10^{-1}$	$1,325 \cdot 10^{-1}$
$j = 3$	$-3,552 \cdot 10^{-9}$	$-3,780 \cdot 10^{-5}$	$2,042 \cdot 10^{-4}$	$-4,200 \cdot 10^{-4}$	$3,757 \cdot 10^{-4}$	$-1,243 \cdot 10^{-4}$
$j = 4$	$4,653 \cdot 10^{-12}$	$1,135 \cdot 10^{-8}$	$-7,398 \cdot 10^{-8}$	$1,610 \cdot 10^{-7}$	$-1,485 \cdot 10^{-7}$	$5,012 \cdot 10^{-8}$
$j = 5$	$-1,001 \cdot 10^{-15}$	$-1,323 \cdot 10^{-12}$	$9,975 \cdot 10^{-12}$	$-2,273 \cdot 10^{-11}$	$2,148 \cdot 10^{-11}$	$-7,360 \cdot 10^{-12}$

Таблица 4.10 – Коэффициенты a_{ij} полинома (4.3) для расчета ФИ молекулы СО в спектральном интервале $(4300 \pm 240) \text{ см}^{-1}$

a_{ij}	$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$
$j = 0$	$-1,201 \cdot 10^{-4}$	$-2,815 \cdot 10^{-1}$	$3,825 \cdot 10^{-1}$	$4,915 \cdot 10^{-2}$	$-3,915 \cdot 10^{-2}$	$1,433 \cdot 10^{-2}$
$j = 1$	$6,941 \cdot 10^{-7}$	$1,628 \cdot 10^{-1}$	$1,661 \cdot 10^{-3}$	$-2,836 \cdot 10^{-4}$	$2,316 \cdot 10^{-4}$	$-8,501 \cdot 10^{-5}$
$j = 2$	$-1,468 \cdot 10^{-9}$	$-3,451 \cdot 10^{-4}$	$-2,285 \cdot 10^{-6}$	$5,954 \cdot 10^{-7}$	$-5,010 \cdot 10^{-7}$	$1,843 \cdot 10^{-7}$
$j = 3$	$1,344 \cdot 10^{-12}$	$3,173 \cdot 10^{-7}$	$1,040 \cdot 10^{-9}$	$-5,400 \cdot 10^{-10}$	$4,677 \cdot 10^{-10}$	$-1,722 \cdot 10^{-10}$
$j = 4$	$-4,773 \cdot 10^{-16}$	$-1,130 \cdot 10^{-10}$	$-1,556 \cdot 10^{-13}$	$1,927 \cdot 10^{-13}$	$-1,666 \cdot 10^{-13}$	$6,124 \cdot 10^{-14}$
$j = 5$	$5,975 \cdot 10^{-20}$	$1,418 \cdot 10^{-14}$	$-5,326 \cdot 10^{-19}$	$-2,440 \cdot 10^{-17}$	$2,080 \cdot 10^{-17}$	$-7,623 \cdot 10^{-18}$

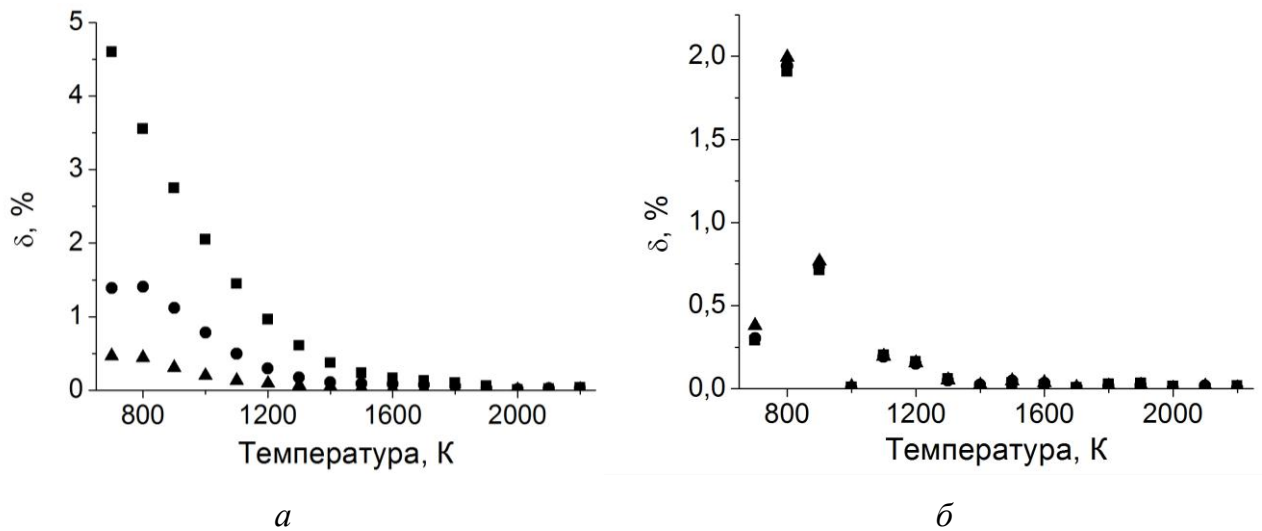
Таблица 4.11 – Коэффициенты a_{ij} полинома (4.3) для расчета ФИ молекулы NO в спектральном интервале $(1820 \pm 90) \text{ см}^{-1}$

a_{ij}	$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$
$j = 0$	$-4,917 \cdot 10^{-2}$	$8,493 \cdot 10^2$	$2,864 \cdot 10^3$	$-5,062 \cdot 10^3$	$3,524 \cdot 10^3$	$-9,498 \cdot 10^2$
$j = 1$	$3,658 \cdot 10^{-4}$	$-7,244 \cdot 10^{-0}$	$-1,039 \cdot 10^1$	$2,286 \cdot 10^1$	$1,711 \cdot 10^1$	$4,812 \cdot 10^0$
$j = 2$	$-6,932 \cdot 10^{-7}$	$1,795 \cdot 10^{-2}$	$9,151 \cdot 10^{-3}$	$-3,285 \cdot 10^{-2}$	$2,695 \cdot 10^{-2}$	$-7,893 \cdot 10^{-3}$
$j = 3$	$5,781 \cdot 10^{-10}$	$-1,347 \cdot 10^{-5}$	$-2,770 \cdot 10^{-6}$	$2,164 \cdot 10^{-5}$	$-1,934 \cdot 10^{-5}$	$5,862 \cdot 10^{-6}$
$j = 4$	$-2,210 \cdot 10^{-13}$	$4,436 \cdot 10^{-9}$	$5,330 \cdot 10^{-12}$	$-6,811 \cdot 10^{-9}$	$6,570 \cdot 10^{-9}$	$-2,049 \cdot 10^{-9}$
$j = 5$	$3,174 \cdot 10^{-17}$	$5,572 \cdot 10^{-13}$	$9,123 \cdot 10^{-14}$	$8,333 \cdot 10^{-13}$	$-8,597 \cdot 10^{-13}$	$2,747 \cdot 10^{-13}$

Таблица 4.12 – Коэффициенты a_{ij} полинома (4.3) для расчета ФИ молекулы NO в спектральном интервале $(3740 \pm 190) \text{ см}^{-1}$

a_{ij}	$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$
$j = 0$	$-4,854 \cdot 10^{-5}$	$-1,870 \cdot 10^1$	$-4,093 \cdot 10^{-1}$	$1,675 \cdot 10^{-2}$	$-1,560 \cdot 10^{-2}$	$6,202 \cdot 10^{-3}$
$j = 1$	$3,974 \cdot 10^{-7}$	$1,376 \cdot 10^{-1}$	$2,017 \cdot 10^{31}$	$-1,498 \cdot 10^{-4}$	$1,412 \cdot 10^{-4}$	$5,458 \cdot 10^{-5}$
$j = 2$	$-1,163 \cdot 10^{-9}$	$-3,598 \cdot 10^{-4}$	$-3,369 \cdot 10^{-6}$	$4,440 \cdot 10^{-7}$	$-4,264 \cdot 10^{-7}$	$1,625 \cdot 10^{-7}$
$j = 3$	$1,362 \cdot 10^{-12}$	$3,947 \cdot 10^{-7}$	$2,221 \cdot 10^{-9}$	$-5,152 \cdot 10^{-10}$	$5,035 \cdot 10^{-10}$	$-1,906 \cdot 10^{-10}$
$j = 4$	$-5,542 \cdot 10^{-16}$	$-1,597 \cdot 10^{-10}$	$-6,654 \cdot 10^{-13}$	$2,094 \cdot 10^{-13}$	$-2,052 \cdot 10^{-13}$	$7,775 \cdot 10^{-14}$
$j = 5$	$7,641 \cdot 10^{-20}$	$2,231 \cdot 10^{-14}$	$7,671 \cdot 10^{-17}$	$-2,892 \cdot 10^{-17}$	$2,830 \cdot 10^{-17}$	$-1,074 \cdot 10^{-17}$

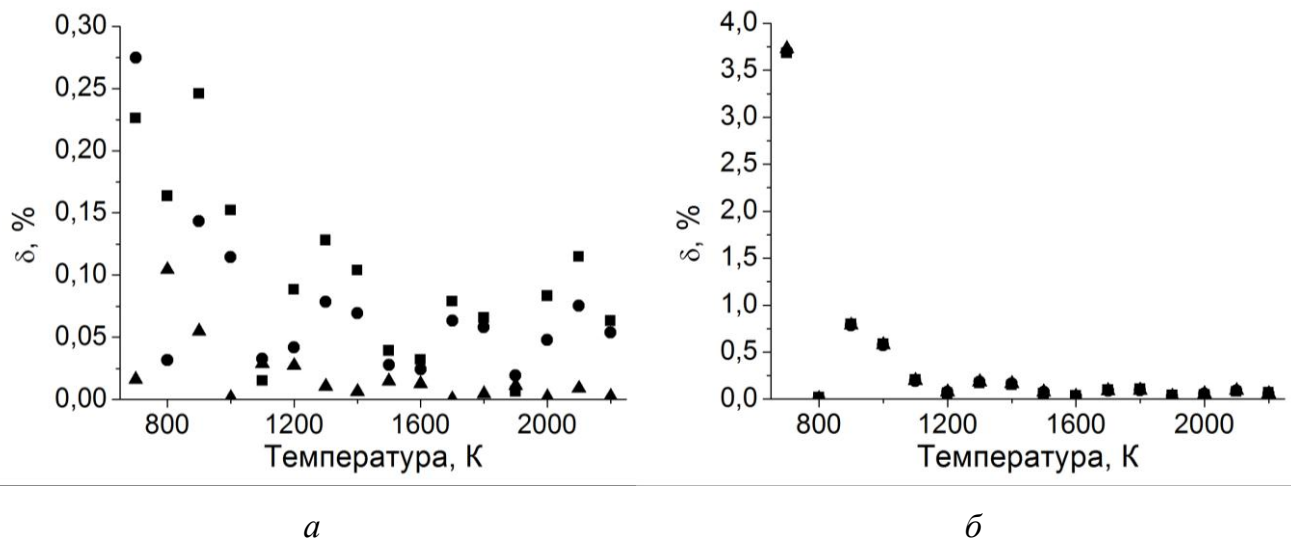
Качество описания исходных значений ФИ полиномами с определенными коэффициентами иллюстрируется рисунками 4.8 и 4.9.



Спектральный интервал с центром: $a - 2180 \text{ см}^{-1}$, $b - 4300 \text{ см}^{-1}$.

Парциальное давление CO: ■ – 2,03 кПа, ● – 20,27 кПа, ▲ – 70,93 кПа.

Рисунок 4.8 – Температурные зависимости относительных ошибок восстановления функций излучения CO



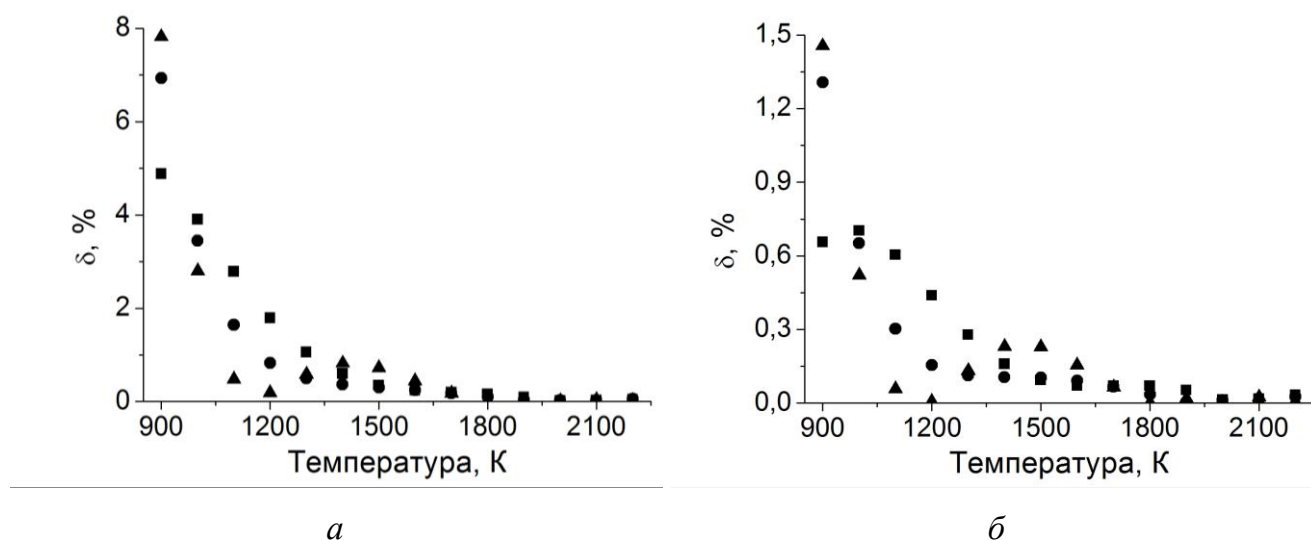
Спектральный интервал с центром: $a - 1820 \text{ см}^{-1}$, $b - 3740 \text{ см}^{-1}$.

Парциальное давление NO: ■ – 2,03 кПа, ● – 20,27 кПа, ▲ – 70,93 кПа.

Рисунок 4.9 – Температурные зависимости относительных ошибок восстановления функций излучения NO

Функция излучения СО при температуре в интервале 700–2200 К и парциальном давлении от 506 Па до 101,3 кПа в спектральных участках с центрами 2180 см^{-1} и 4300 см^{-1} восстанавливается с максимальной ошибкой 4,60 % и 2,03 % соответственно. Максимальная ошибка восстановления функции излучения NO составляет 0,48 % и 3,74 % для спектральных участков с центрами 1820 см^{-1} и 3740 см^{-1} соответственно. Для интерполяционных точек, т.е. тех которые не использовались в процедуре определения констант полиномов, ошибка не превышает 5 %.

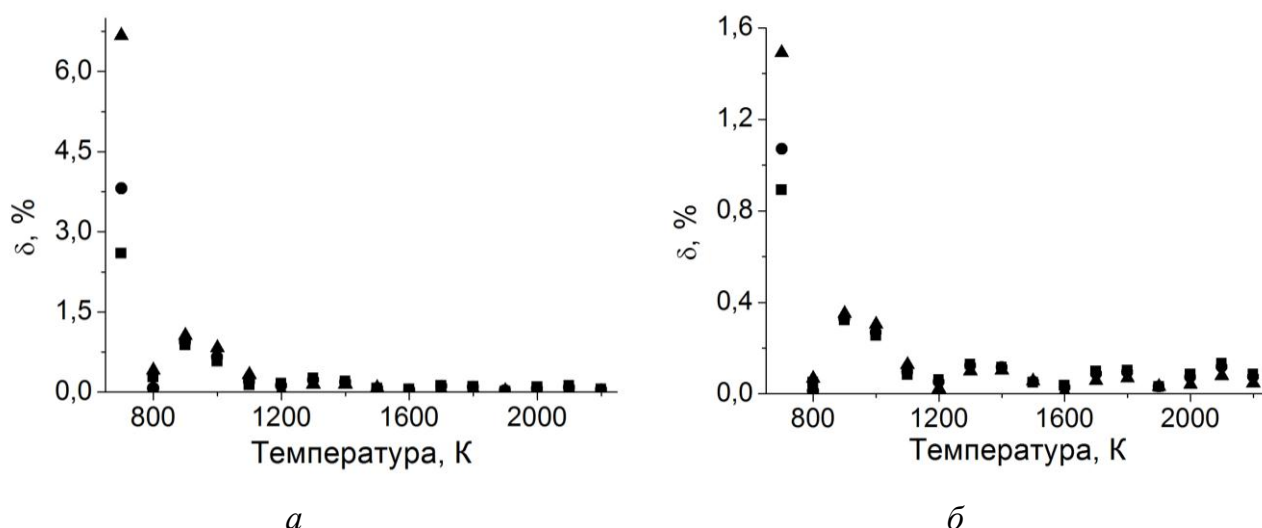
Анализ результатов решения обратной задачи по определению термодинамических параметров газов приведен на рисунках 4.10 и 4.11. В интервале температуры 900–2200 К и парциального давления от 506 Па до 101,3 кПа в случае СО максимальные ошибки определения температуры составила 1,73 %, а парциального давления – 9,32 %. В случае NO для тех же значений парциального давления, но интервала температуры 700–2200 К максимальная ошибка определения θ – 1,72 %, ρ – 8,22 %.



Относительные ошибки для: a – парциального давления, b – температуры.

Парциальное давление СО: ■ – 2,03 кПа, ● – 20,27 кПа, ▲ – 70,93 кПа.

Рисунок 4.10 – Температурные зависимости относительных ошибок определения термодинамических параметров СО



Относительные ошибки для: a – парциального давления, b – температуры.

Парциальное давление NO: ■ – 2,03 кПа, ● – 20,27 кПа, ▲ – 70,93 кПа.

Рисунок 4.11 – Температурные зависимости относительных ошибок определения термодинамических параметров NO

Анализ восстановления парциальных давлений и температуры газов показывает, что рассматриваемая методика дает вполне хорошие результаты (ошибка менее 10 %) по определению термодинамических параметров из измеренных значений их функции излучения в нескольких спектральных интервалах.

4.4 Апробация методики на реальном эксперименте

Экспериментальной основой проверки методики послужила серия измерений ФП факела, образованного в результате сжигания этанола в условиях приземного слоя атмосферы, проведенных в Институте оптики атмосферы Сибирского отделения Российской академии наук. Применение сжигания спирта позволяет свести к минимуму количество продуктов горения (H_2O , CO_2 и CO). Предлагаемая методика была использована для определения температуры и парциальных давлений горячих газов H_2O и CO_2 .

4.4.1 Описание экспериментальной установки

Горючее (20 мл этанола) наливалось в неподвижную емкость диаметром равным 120 мм и высотой борта равной 10 мм, находящуюся над крыльчаткой, воздушный поток от которой придавал пламени веретенообразную форму и ускорял течение нагретых газов – продуктов сгорания этанола – H_2O , CO_2 и CO . Контролирование частоты вращения крыльчатки обеспечивалось системой управления, состоящей из микропроцессора, соединенного с фотодиодом, принимающего модулированное диском со 180 щелями излучение от светодиода. Измерения проводились в двух спектральных диапазонах: 2,4–3,2 мкм (область полосы 2,7 мкм H_2O) и 4,1–4,9 мкм (область полосы 4,3 мкм CO_2).

В состав экспериментального стенда (рисунок 4.12), входила следующая контрольно-измерительная аппаратура. В качестве источника оптического излучения использовалась модель абсолютно черного тела с фиксированной температурой, $\theta_{\text{АЧТ}} = 1373 \text{ К}$. Погрешность поддержания температуры составляла $\pm 0,5 \text{ К}$, дрейф – не более 0,25 К за 15 минут работы. Прошедшее через факел излучение АЧТ попадало в спектрограф-монокроматор MS2001i со значением фокусного расстояния оптической системы равным 168,8 мм и размером входной щели равной 100 мкм.

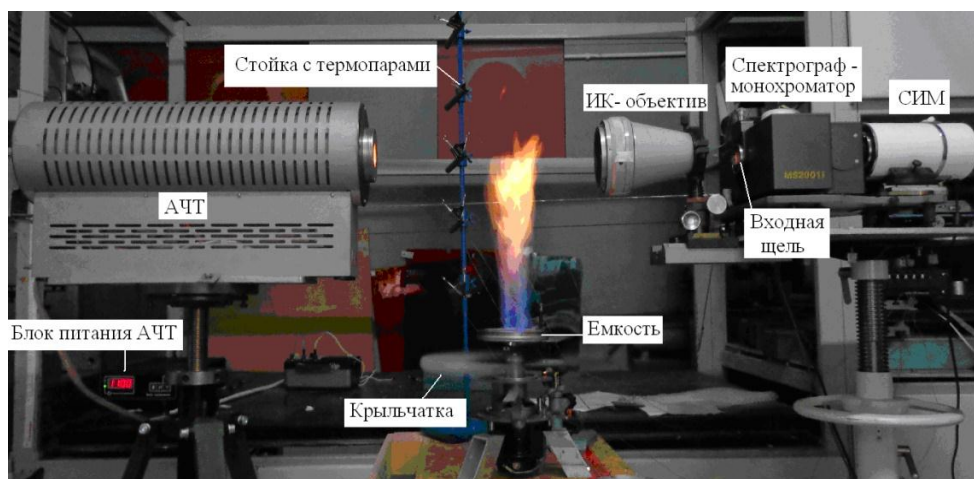


Рисунок 4.12 – Фотография экспериментальной установки

Величина спектрального разрешения для диапазона 2,4–3,2 мкм равнялась $3,5 \text{ см}^{-1}$ и 1 см^{-1} для диапазона 4,1–4,7 мкм. Для фокусировки оптического излучения в

спектрографе использовался KBr ИК-объектив, пропускающий излучение в диапазоне 0,7–20 мкм. В роли селективного элемента применялась дифракционная решетка, содержащая 200 штрихов на миллиметр, для спектрального диапазона 1,8–4,75 мкм.

После спектрографа излучение попадало в спектрально измерительный модуль (СИМ), который включал в себя фоточувствительную линейку, состоящую из 384 элементов, отстоящих друг от друга на расстоянии 25 мкм и применимую для спектрального диапазона 1–5 мкм. Фотоприемная часть установки находилась в условиях жидкого азота. В итоге, общая длина оптического пути составляла 132 см, из которых 60 см – длина оптического пути в монохроматоре.

Температура пламени измерялась термопарами типа *E* (Ni+Cr и Cu+Ni+Mn+Fe), близкими по своим свойствам к типу *N*. Результаты измерений обрабатывались посредством компьютерных программ.

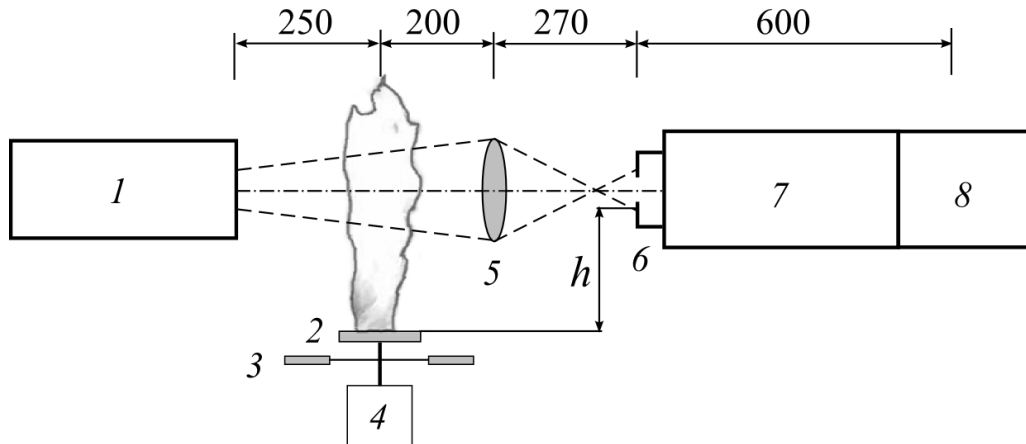
Для исследования спектральных характеристик факела на различных высотах h от емкости с горючим (5 см, 15 см и 25 см) спектрометр был закреплен на передвижном штативе. Выбранные частоты вращения крыльчатки составляли, 8 Гц, 12 Гц и 16 Гц. В этом случае скорость потока в пламени на высоте 5 см, измеренная с ошибкой не более 30 %, равна 0,6 м/с без закрутки, 1 м/с при частоте вращения крыльчатки 8 Гц, 1,2 м/с – при 12 Гц и 1,5 м/с – при 16 Гц [198]. В проведенных измерениях каждый спектр получался в результате усреднения 10 спектров. По причине ограниченного размера фоточувствительной линейки, спектральный диапазон 2,1–3,2 мкм был разделен на пять поддиапазонов с шириной 0,2257 мкм. В свою очередь диапазон 4,1–4,7 мкм состоял из трех поддиапазонов с шириной 0,2157 мкм. Время, в течение которого проводилось измерение, составляло от 15 до 30 с.

4.4.2 Методика измерения и расчета функции пропускания

Значение функции пропускания факела находилось из результатов трех последовательных измерений. В начале после выбора диапазона регистрации записывался спектр излучения АЧТ, прошедшего оптический путь, равный расстоянию между АЧТ и СИМ (рисунок 4.13):

$$I_1 = I_{АЧТ} \cdot T_{атм}^{(1+2)}, \quad (4.7)$$

где $T_{атм}^{(1+2)}$ – функция пропускания атмосферы для оптического пути АЧТ-СИМ, $I_{ачт}$ – спектр излучения АЧТ.



1 – АЧТ, 2 – ёмкость, 3 – крыльчатка, 4 – электродвигатель, 5 – ИК объектив, 6 – щель, 7 – спектрограф-монокроматор MS2001i, 8 – СИМ. Размеры указаны в мм.

Рисунок 4.13 – Конфигурация элементов экспериментального стенда для измерения спектра пропускания факела

На втором этапе осуществлялась запись спектров излучения АЧТ и факела:

$$I_2 = \left(I_{АЧТ} \cdot T_{атм}^{(1)} \cdot T_{факел} + I_{факел} \right) \cdot T_{атм}^{(2)}, \quad (4.8)$$

где $T_{атм}^{(1)}$ и $T_{атм}^{(2)}$ – функции пропускания атмосферы для оптического пути АЧТ-факел и факел-СИМ соответственно; $I_{факел}$ – спектр излучения факела, $T_{факел}$ – функция пропускания факела.

В результате последнего измерения записывался спектр факела, без действия излучения АЧТ:

$$I_3 = I_{факел} \cdot T_{атм}^{(2)}. \quad (4.9)$$

Функция пропускания факела вычислялась по следующему соотношению:

$$T_{\text{факел}} = (I_2 - I_3) / I_1, \quad (4.10)$$

в котором I_1 , I_2 и I_3 определяются в соответствии с выражениями (4.7), (4.8) и (4.9).

При этом предполагается, что свойства оптического пути АЧТ-СИМ одинаковы для случая, когда факел имеется и без него: $T_{\text{атм}}^{(1+2)} = T_{\text{атм}}^{(1)} \cdot T_{\text{атм}}^{(2)}$. Строго последнее равенство не выполняется, так как оптический путь для $T_{\text{атм}}^{(1+2)}$ больше на величину диаметра факела в том участке пространства, где проводится измерение. Фоновое излучение, вызванное нагреванием элементов экспериментальной установки, также не учитывалось при выводе конечного выражения (4.10). Обычно температура фона пренебрежимо мала по сравнению с температурой горячих газов. Используемая экспериментальная установка не позволяет проводить измерения свойств факела в отдельных точках пространства. Результатом измерения являются интегральные или усредненные по трассе оптические характеристики факела как это соответствует натурным условиям.

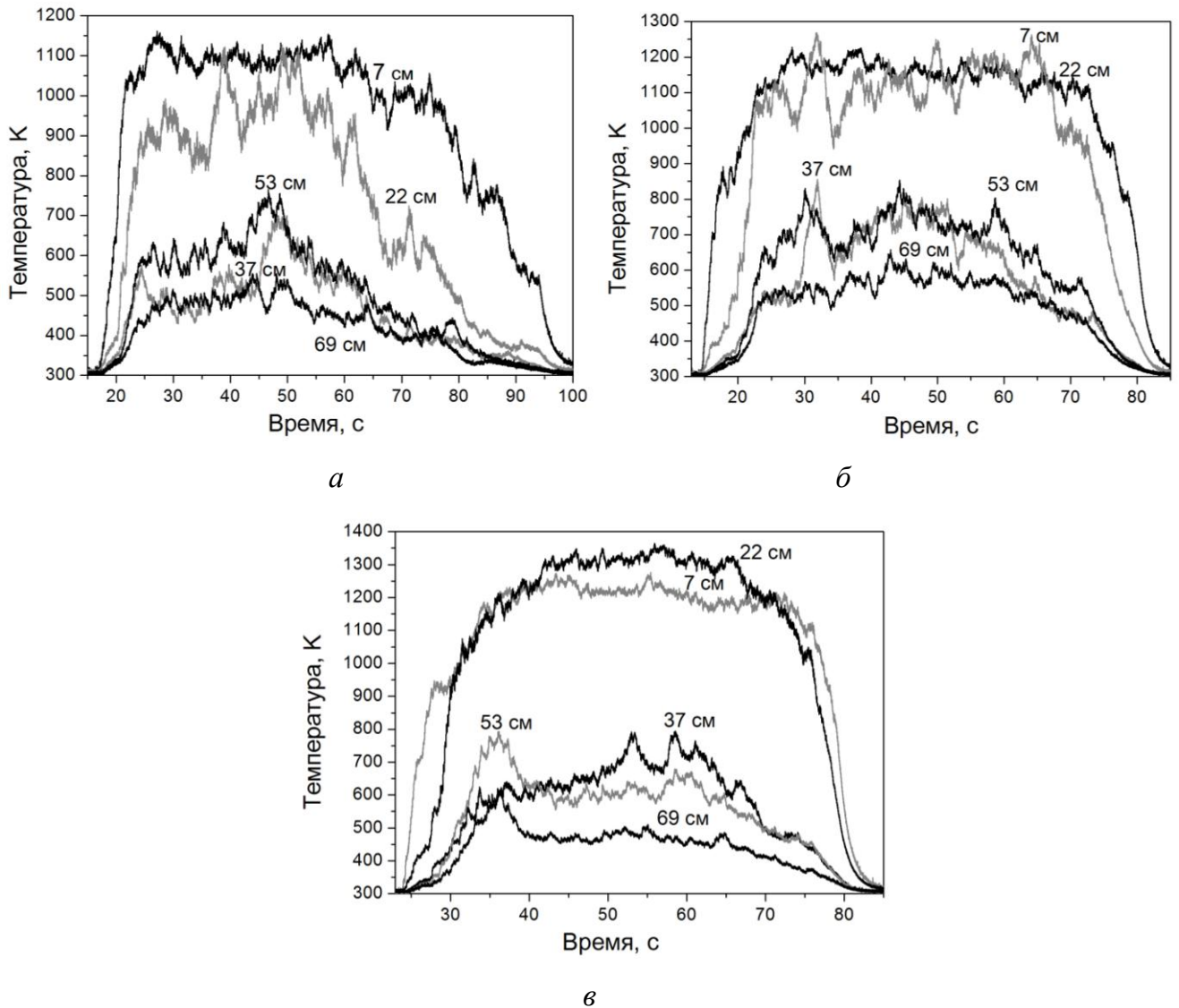
Функция пропускания рассчитывалась согласно формулам, приведенным во второй главе.

Так как измерения осуществлялись в условиях атмосферного давления, то столкновительное уширение спектральных линий являлось доминирующим механизмом, поэтому в расчетах применялась лоренцевская форма контура спектральной линии (2.7). Известно, что возрастание температуры приводит к увеличению полуширины Доплера, в то время как столкновительное уширение уменьшается. Поэтому профиль Фойгта является более корректным при описании полуширины спектральной линии в условиях высоких температур. Однако, в рамках данной работы при выбранных спектральных и термодинамических условиях максимальное относительное отклонение между значениями функций пропускания, рассчитанных с использованием лоренцевой и фойгтовской форм контура спектральной линии, не превышает 0,1 %. Таким образом, использование лоренцевой формы контура является допустимым приближением для описания величины полуширины в моделируемых спектрах.

Форма аппаратной функции приемного устройства принималась треугольной (2.12).

4.4.3 Обработка записанных спектров

Начальными данными по температуре при интерпретации экспериментальных спектров служили показания, расположенных на различных высотах, термопар для трех значений частоты вращения крыльчатки (рисунок 4.14).



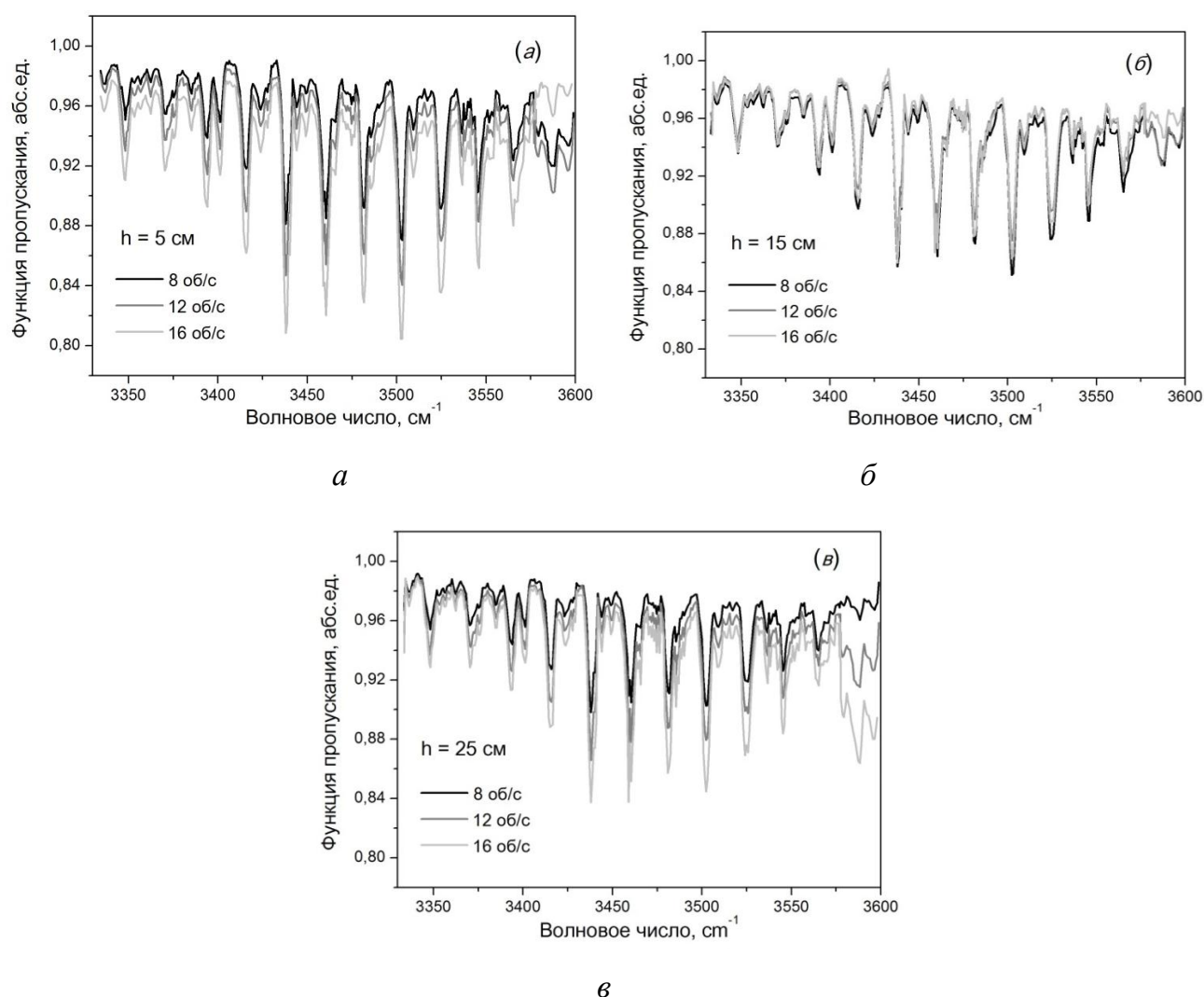
Частота вращения крыльчатки: *а* – 8 Гц, *б* – 12 Гц, *в* – 16 Гц.

Рисунок 4.14 – Результаты измерения температуры факела термопарами за время горения топлива на различных высотах

Моделирование спектральных зависимостей функции пропускания в данной работе проводилось в предположении прохождения излучения через газовый

однородный слой, длина которого равнялась диаметру факела. Величина диаметра факела, определенная посредством тепловизионных измерений в работе [198], является стабильной при частотах вращения крыльчатки больших 8 Гц и равна 5–6 см в зависимости от высоты над уровнем емкости с горючим. Вследствие существующей вариации значения диаметра факела во времени, вычисления в данной работе проведены для его среднего значения – 5,5 см при описании всех вариантов измерений.

Для предотвращения влияния поглощения излучения АЧТ газом CO_2 , в спектральной области 2,7 мкм выбран участок $3330\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, в котором доминируют линии поглощения водяного пара (рисунок 4.15).



Высота h : a – 5 см, $б$ – 15 см, $в$ – 25 см

Рисунок 4.15 – Экспериментальные зависимости функции пропускания исследуемого факела

Из анализа экспериментальных зависимостей функции пропускания факела в интервале $3330\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, представленных на рисунке 4.15, следует, что увеличение частоты вращения крыльчатки приводит к росту поглощения на высотах $h = 5\text{ см}$ и $h = 25\text{ см}$. На высоте $h = 15\text{ см}$ частота вращения крыльчатки практически не оказывает влияние на величину функции пропускания. Наблюдаемый эффект обуславливается с одной стороны изменением температуры факела при увеличении частоты вращения крыльчатки, что следует из показаний термопар (рисунок 4.14). С другой стороны ростом концентрации H_2O , что может быть обусловлено как увеличением продуктов окисления этанола, вследствие возрастания концентрации кислорода в области химической реакции при большой частоте вращения крыльчатки, так и поступлением водяного пара из атмосферы с его последующим прогреванием в горячей среде факела.

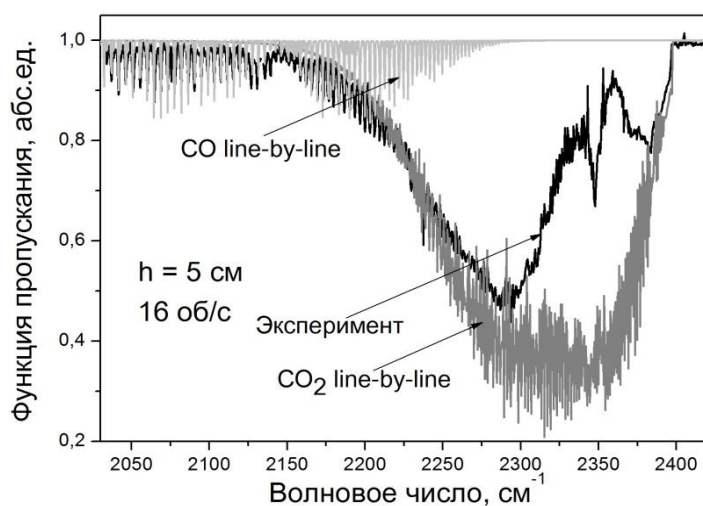
Аппроксимация функции пропускания H_2O полиномом (4.3) проведена по массиву значений функции пропускания, рассчитанных в диапазоне температур $800\text{--}1400\text{ К}$ с шагом 25 К и парциальных давлений $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в интервале $6,08\text{--}26,34\text{ кПа}$ с шагом $2,03\text{ кПа}$. В качестве рабочих спектральных интервалов для детектирования температуры и парциального давления выбраны участки с центрами $3501,49265\text{ см}^{-1}$, $3504,44202\text{ см}^{-1}$ и $3523,38780\text{ см}^{-1}$.

Относительные отклонения между исходными теоретическими значениями функции пропускания (275 значений) и рассчитанными посредством полинома (4.3), приведены в таблице 4.13. Из таблицы 4.13 видно, что максимальное относительное отклонение не превышает $0,07\%$. Следует заметить, что наилучшие результаты восстановления достигаются использованием полинома (4.3) с третьей степенью по температуре и по парциальному давлению. Увеличение степени полинома по парциальному давлению приводит к снижению на несколько порядков точности восстановления, что наблюдается и для иных вариантов значений степени полинома по температуре. Оптимальная степень полинома должна выбираться исходя из характера поведения зависимой величины от соответствующего ей аргумента и анализа погрешностей аппроксимации.

Таблица 4.13 – Распределение числа значений ФП H_2O , по величине ошибки их описания полиномом (4.3)

Интервал δ , %	Волновое число, см^{-1}		
	3501,49265	3504,44202	3523,38780
$0,0001 \leq \delta < 0,001$	22	12	20
$0,001 \leq \delta < 0,01$	126	106	128
$0,01 \leq \delta < 0,07$	127	157	127

Сравнительный анализ, проведенный между результатами моделирования функции пропускания для ориентировочных значений θ и ρ и экспериментальными данными, показал, что примененная в данной работе методика записи экспериментального спектра пропускания факела оказалась непригодной для CO_2 (рисунок 4.16).



$$\theta = 1230 \text{ К}, \rho_{\text{CO}_2} = 5,47 \text{ кПа и } \rho_{\text{CO}} = 1,82 \text{ кПа.}$$

Рисунок 4.16 – Сравнение экспериментальной функции пропускания факела с результатами расчета

В области 4,3 мкм расположены сильные линии поглощения CO_2 , в результате чего излучение интенсивно поглощается CO_2 . Дополнительная причина, вносящая ошибку в используемую методику, обусловлена пренебрежением функции пропускания атмосферы для оптического пути равного диаметру факела $T_{\text{атм}}^{(3)}$ в выражении (4.10). Таким образом, измеряемая величина функции пропускания факела $T_{\text{факел}}$ связана с истинной $T_{\text{факел}}^{\text{ист}}$ в соответствии со следующим выражением:

$$T_{\text{факел}} = T_{\text{факел}}^{\text{ист}} / T_{\text{атм}}^{(3)}.$$

В диапазоне 4,3 мкм значение $T_{\text{атм}}^{(3)}$ примерно равно единице везде за исключением спектрального участка $2300\text{--}2370\text{ см}^{-1}$ в котором относительное отклонение между $T_{\text{факел}}$ и $T_{\text{факел}}^{\text{ист}}$ может достигать 20 %. Указанные причины не позволяют извлечь функцию пропускания факела во всем интервале спектральной области 4,3 мкм ($2020\text{--}2450\text{ см}^{-1}$). Соответственно, функция пропускания CO_2 однозначно определяется лишь в диапазоне $2230\text{--}2250\text{ см}^{-1}$.

Расчеты функции пропускания CO_2 проводились при θ равной 800–1400 К с шагом 20 К и для диапазона парциального давления ρ_{CO_2} 3,04–18,24 кПа с шагом 1,01 кПа. В качестве исследуемых спектральных центров CO_2 были выбраны следующие – $2240,30087\text{ см}^{-1}$, $2243,06001\text{ см}^{-1}$ и $2244,76985\text{ см}^{-1}$. Как и в случае с газом H_2O использование полинома (4.3) с максимальными степенями равными трем для описания теоретических значений функции пропускания CO_2 (496 значения) позволяет получить малые относительные отклонения (таблица 4.14).

Таблица 4.14 – Распределение числа значений ФП CO_2 , по величине ошибки их описания полиномом (4.3)

Интервал δ , %	Волновое число, см^{-1}		
	2240,30087	2243,06001	2244,76985
$0,001 \leq \delta < 0,01$	26	19	14
$0,01 \leq \delta < 0,1$	190	198	193
$0,1 \leq \delta < 0,5$	268	274	284
$0,5 \leq \delta < 0,7$	12	5	5

Найденные коэффициенты полинома (4.3) для трех спектральных центров из областей 2,7 мкм и 4,3 мкм позволяют составить по три системы из двух нелинейных алгебраических уравнений для H_2O и CO_2 :

$$\begin{cases} \sum_{i,j}^3 a_{ij} \rho^i \theta^j = T(v_1, \rho, \theta); \\ \sum_{i,j}^3 b_{ij} \rho^i \theta^j = T(v_2, \rho, \theta) \end{cases}, \quad (4.11)$$

где ν_1 и ν_2 – два из трех возможных спектральных центров. В качестве известных данных в таких системах выступают теоретические значения функции пропускания T , а в роли неизвестных аргументов – температура θ и парциальное давление ρ :

Максимальные относительные погрешности при решении системы (4.11) в области 2,7 мкм не превышают 2,5 % для ρ и 2 % для θ , если в качестве уравнений выбираются те, что соответствуют центрам $3501,49265 \text{ см}^{-1}$ и $3523,38780 \text{ см}^{-1}$ (H_2O_1), а также $3504,44202 \text{ см}^{-1}$ и $3523,38780 \text{ см}^{-1}$ (H_2O_2) (таблица 4.15). Для случая системы, состоящей из коэффициентов и значений функции пропускания, соответствующих центрам $3501,49265 \text{ см}^{-1}$ и $3504,44202 \text{ см}^{-1}$, удовлетворительное решение не достигается.

Таблица 4.15 – Распределение числа найденных из решения СНАУ (4.11) значений ρ и θ по величине относительной ошибки их определения в области 2,7 мкм

Интервал δ , %	H_2O_1		H_2O_2	
	θ	ρ	θ	ρ
$0,001 \leq \delta < 0,01$	2	7	0	3
$0,01 \leq \delta < 0,1$	39	67	12	37
$0,1 \leq \delta < 1$	211	175	263	235
$1 \leq \delta < 2$	23	23	0	0
$2 \leq \delta < 2,5$	0	3	0	0

Результаты решения системы уравнений (4.11) в области 4,3 мкм приводят к максимальным относительным отклонениям по θ и ρ , не превышающим 4,5 % и 5,5 % соответственно, при использовании $2240,30087 \text{ см}^{-1}$ и $2244,76985 \text{ см}^{-1}$ (CO_2_1), а также $2240,30087 \text{ см}^{-1}$ и $2244,76985 \text{ см}^{-1}$ (CO_2_2) (таблица 4.16).

Таблица 4.16 – Распределение числа найденных из решения СНАУ (4.11) значений ρ и θ по величине относительной ошибки их определения в области 4,3 мкм

Интервал δ , %	CO_2_1		CO_2_2	
	θ	ρ	θ	ρ
$0,01 \leq \delta < 0,1$	88	55	38	8
$0,1 \leq \delta < 1$	396	367	357	184
$1 \leq \delta < 2$	9	57	83	179
$2 \leq \delta < 3,5$	2	12	18	91
$3,5 \leq \delta < 4,5$	0	5	0	19
$4,5 \leq \delta < 5,5$	0	0	0	15

При использовании экспериментальных значений функции пропускания как исходных данных в системе уравнений (4.11) её решение определяет экспериментальные величины температуры и концентраций газов. Так как в зависимости от выбранного спектрального центра поведение функции пропускания от температуры может быть различным, то для более точного определения данных необходимо решать систему (4.11) для трех уравнений одновременно. Результаты расчета θ_{H_2O} , θ_{CO_2} , ρ_{H_2O} и ρ_{CO_2} на основе экспериментальных значений функции пропускания, представлены в таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Термодинамические параметры пламени, определенные посредством решения системы нелинейных уравнений (4.11) на основе экспериментальных значений функции пропускания

Высота, см	ω , Гц	2,7 мкм		4,3 мкм		$(\theta_{H_2O} + \theta_{CO_2})/2$, К
		θ_{H_2O} , К	ρ_{H_2O} , кПа	θ_{CO_2} , К	ρ_{CO_2} , кПа	
5	8	1104	11,47	1090	8,37	1097,0
	12	1149	16,40	1173	8,00	1161,0
	16	1193	23,01	1210	5,45	1201,5
15	8	1039	14,36	1076	10,64	1057,5
	12	1151	11,90	1151	5,43	1151,0
	16	1265	14,43	1221	5,48	1243,0
25	8	997	7,99	1009	18,03	1003,0
	12	1144	11,28	1198	6,54	1171,0
	16	1330	16,15	1340	3,91	1335,0

Из данных таблицы 4.17 следует, что θ_{H_2O} и θ_{CO_2} близки между собой по величине и попадают в интервалы показаний термопар (рисунок 4.14). Среднее арифметическое от θ_{H_2O} и θ_{CO_2} должно соответствовать величине средней температуры в факеле, которая наблюдается за время измерения функции пропускания в областях 2,7 мкм и 4,3 мкм. Относительные отклонения теоретических значений функции пропускания, рассчитанных на основе найденных термодинамических параметров факела, от экспериментальных представлены в таблице 4.18.

Таблица 4.18 – Относительные отклонения (δ , %) значений функции пропускания факела, рассчитанных на основе термодинамических параметров, представленных в таблице 4.17, от экспериментальных

Высота, см	ω , Гц	Спектральный центр, см ⁻¹					
		H ₂ O			CO ₂		
		3501,49265	3504,44202	3523,38780	2240,30087	2243,06001	2244,76985
5	8	0,340	0,383	0,180	0,376	2,960	0,569
	12	1,089	0,739	0,290	1,335	0,037	1,381
	16	1,457	0,904	0,627	0,782	0,425	0,746
15	8	1,157	0,936	0,106	3,063	0,028	3,489
	12	0,655	0,561	0,251	0,354	0,977	0,336
	16	1,368	1,239	1,044	0,389	2,184	0,328
25	6	0,397	0,440	0,047	2,374	1,448	2,699
	12	0,765	0,385	0,003	1,990	1,008	1,935
	16	0,951	0,556	0,500	0,419	0,376	0,407

Из анализа термодинамических параметров, приведенных в таблице 4.17, следует, что $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ возрастает при увеличении частоты оборотов крыльчатки на всех высотах регистрации за исключением $h = 15$ см. Увеличение $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ должно быть обусловлено возрастанием концентрации водяного пара в факеле, так как для ρ_{CO_2} таких закономерностей не наблюдается. В том случае, если бы диаметр факела существенно изменялся на различных скоростях вращения крыльчатки, то данные вариации нашли бы одинаковое отражение как на значениях $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$, так и ρ_{CO_2} .

На рисунках 4.17 и 4.18 в качестве примера представлены результаты расчета теоретических значений функции пропускания в сравнении с экспериментальными значениями для спектральных областей 2,7 мкм и 4,3 мкм соответственно.

В области 4,3 мкм при $h = 25$ см возрастание частоты вращения крыльчатки приводит к уменьшению ρ_{CO_2} (таблица 4.17), что наблюдается и в экспериментальном спектре.

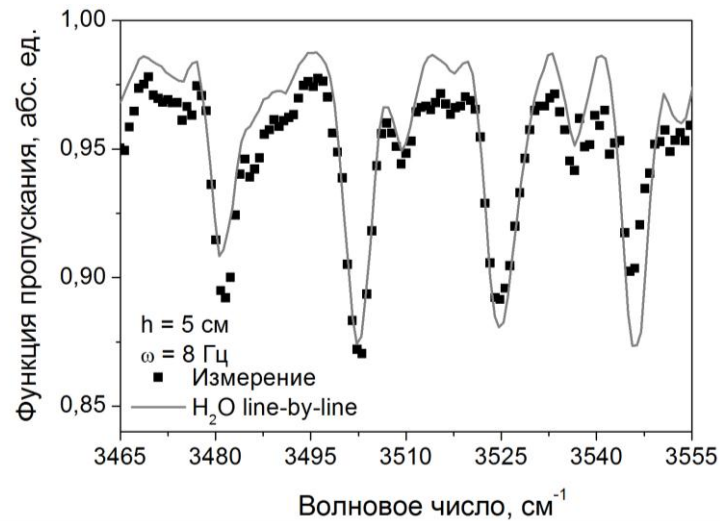
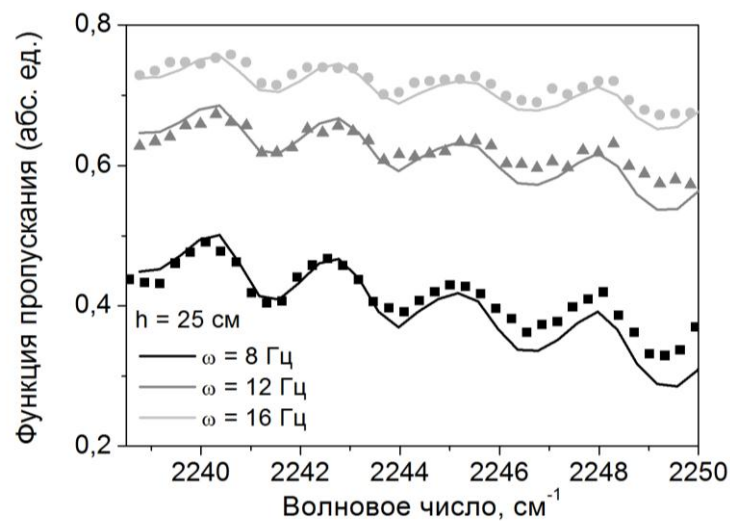


Рисунок 4.17 –Спектральные зависимости функции пропускания исследуемого факела в области 2,7 мкм



■, ▲ и ● – эксперимент, линии – расчет.

Рисунок 4.18 – Спектральные зависимости функции пропускания исследуемого факела в области 4,3 мкм

4.5 Выводы

Разработана методика определения термодинамических параметров горячих газов из дистанционных пассивных или активных оптических измерений. Данная методика

может иметь широкое применение для дистанционного определения ИК-сигнатур летательных аппаратов, промышленных и вулканических эмиссий и т.п.

Проведена реализация методики для случаев квазимонохроматического и широкополосного излучения. Показано, что математический аппарат обеспечивает ошибку определения температуры и парциального давления исследуемого газа не более 1 % в первом случае и не более 10 % во втором случае.

Методика апробирована на эксперименте по измерению ФП факела, образованного в результате сжигания этанола в условиях приземного слоя атмосферы. Рассчитанные теоретические спектральные зависимости ФП с найденными значениями температуры и парциальных давлений водяного пара и углекислого газа качественно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Определенные значения температуры также не противоречат данным измерений термпар.

Заключение

В результате проведенных исследований были получены следующие результаты.

Выполнен анализ существующих методов решения прямых задач оптики газовых сред и оптических методов определения характеристик неоднородных газовых сред, позволяющий говорить о необходимости разработки новых алгоритмов обращения данных дистанционных измерений с целью получения количественных данных о термодинамических параметрах высокотемпературных неоднородных газовых сред.

Построена физико-математическая модель распространения излучения в газовой-аэрозольной среде, которая за счет учета параметров и характеристик триады «источник-среда-приемник» позволяет получать теоретические результаты, максимально приближенные к экспериментальным измерениям в широких интервалах изменения температуры и давления газовой смеси.

Создано программное обеспечение «TRAVA», обеспечивающее формирование для различных значений температуры и давления баз данных параметров спектральных линий поглощения молекул и расчет различных спектральных характеристик газовой-аэрозольных сред: коэффициентов поглощения газов, коэффициентов аэрозольного ослабления, оптических толщ, функций пропускания, функций поглощения, энергетической яркости.

Предложена методика определения прецизионных значений центров линий излучения лазеров на двухатомных молекулах в ИК диапазоне на примере СО-лазера.

Проведен анализ влияния спектральной ширины линии излучения лазера на измеряемые коэффициенты поглощения и функции пропускания газов. Показано, что величина ширины линии излучения оказывает сильное влияние на измеряемые величины.

Предложен простой способ определения спектральной ширины лазерной линии, который предполагает использование газового объема (при фиксированных давлении и температуре) для определения спектральной ширины лазерной линии по измеренной функции пропускания излучения лазера на основе ранее рассчитанной теоретической зависимости функции пропускания от спектральной ширины линии излучения лазера.

Предложена новая методика для определения температуры и парциальных давлений компонентов нагретой газовой среды из активных (по функции пропускания) или пассивных (по собственному излучению) дистанционных измерений.

Проведена реализация методики для случаев квазимонохроматического и широкополосного излучения. Показано, что математический аппарат обеспечивает ошибку определения температуры и парциального давления исследуемого газа не более 1 % в первом случае и не более 10 % во втором случае.

Методика апробирована на интерпретации эксперимента по измерению ФП факела, образованного в результате сжигания этанола в условиях приземного слоя атмосферы. Рассчитанные теоретические спектральные зависимости ФП с найденными значениями температуры и парциальных давлений водяного пара и углекислого газа качественно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Определенные значения температуры также не противоречат данным измерений термопар.

Разработанная методология извлечения данных о термодинамических параметрах излучающих высокотемпературных сред внесет свой вклад в фундамент для создания высокоэффективных оптических систем и обеспечит получение необходимой информации для своевременного обнаружения неполадок в работе двигателей различного назначения, опасных природных явлений на поверхности и в атмосфере Земли, экологического обеспечения природно-хозяйственной деятельности, выявления фактов и источников загрязнения окружающей среды и других прикладных задач.

Список сокращений и условных обозначений

АЧТ – абсолютно черное тело

БД – база данных

ИК – инфракрасный

КВ – колебательно-вращательный

ПО – программное обеспечение

ПСЛ – параметры спектральных линий

СИМ – спектрально измерительный модуль

УФ – ультрафиолетовый

ФИ – функция излучения

ФП – функция пропускания

ФПУ – фотоприемное устройство

ЭМ – электромагнитный

Список литературы

1. Mishra A.P. Fourier transform emission spectroscopy of $\Delta v = 2$ sequence bands of the CO molecule in the ground electronic state / A.P. Mishra, B.J. Shetty, R.J. Kshirsagar // J. Mol. Spectrosc. – 2005. – Vol. 232, Is. 2. – P. 296-307.
2. Coxon J.A. Direct potential fit analysis of the ground state of CO / J.A. Coxon, P.G. Hajigeorgiou // J. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 121. – P. 2992-3008.
3. Tashkun S.A. Critical evaluation of measured pure-rotation and rotation-vibration line positions and an experimental dataset of energy levels of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ in $X^1\Sigma^+$ state / S.A. Tashkun, T.I. Velichko, S.T. Mikhailenko // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2010. – Vol. 111, Is. 9. – P. 1106-1116.
4. List U. Spectral coincidences between CO-laser and nitric-oxide. A reinvestigation / U. List, W. Herrmann, W. Urban, E.H. Fink // Appl. Phys. – 1979. – Vol. 19. – P. 427-429.
5. Frequency tunable single-line pulsed first-overtone carbon monoxide laser / N.G. Basov [et al] // Optics Communications. – 2000. – Vol. 180. – P. 285-300.
6. Lasers on overtone transitions of carbon monoxide molecule / A.A. Ionin [et al] // Laser Physics. – 2010. – Vol. 20, № 1. – P. 144-186.
7. Application of an overtone CO laser for remote gas analysis of the atmosphere / A.A. Ionin [et al] // Atmospheric and Oceanic Optics. – 2013. – Vol. 26, Is. 1. – P. 68-73.
8. Спектроскопия атмосферных газов [Электронный ресурс] / Институт оптики атмосферы имени В.Е Зуева СО РАН. – Электрон. дан. – Томск: ИОА СО РАН, 2014. – URL: <http://spectra.iao.ru> (дата обращения: 04.03.2014).
9. Yurchenko S.N. Theoretical ROVibrational Energies (TROVE): A robust numerical approach to the calculation of rovibrational energies for polyatomic molecules / S.N. Yurchenko, W. Thiel, P. Jensen // J. Mol. Spectrosc. – 2007. – Vol. 245, Is. 2. – P. 126-140.
10. George T. Improved Mass-Independent Dunham Parameters for the Ground State of CO and Calibration Frequencies for the Fundamental Band / T. George, W. Urban, A. Le Floch // J. Mol. Spectrosc. – 1994. – Vol. 165, Is. 2. – P. 500-505.

11. Industrial ecology and global change / R. Socolow [et al]. – Cambridge: Cambridge University Press. – 1994. – 530 p.
12. Grigoriev G.Yu. Possibilities and perspectives of TDLS application in nuclear industry / G.Yu. Grigoriev, Sh.Sh. Nabiev, Abstract of papers of 9th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy (TDLS-2013). – Moscow, 2013. – P. 20.
13. Кузьмичев А.С. Первые результаты тестовых измерений парниковых газов с помощью спектрометра на основе диодных лазеров / А.С. Кузьмичев, В.М. Семенов // Труды 55-й научной конференции МФТИ. Аэрофизика и космические исследования. – Москва-Долгопрудный-Жуковский, 2012. – Т. I. – С. 118-119.
14. Preliminary results of an aircraft system based on near-IR diode lasers for continuous measurements of the concentration of methane, carbon dioxide, water and its isotopes / A.I. Nadezhdinskii [et al.] // Applied Physics B. – 2012. – Vol. 109, Is. 3. – P. 505-510.
15. High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique / H. Chen [et al.] // Atmos. Meas. Tech. – 2010. – Vol. 3. – P. 375-386.
16. Ultra high spectral resolution observations of planetary atmospheres using the Cologne tunable heterodyne infrared spectrometer / G. Sonnabend [et al.]// J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2008. – Vol. 109, Is. 6. – P. 1016-1029.
17. High resolution infrared heterodyne spectroscopy for space research and planetary astronomy / A. Rodin [et al.] // Abstract of papers of 9th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy (TDLS-2013). – Moscow, 2013. – P. 11.
18. Степанов Е.В. Диодная лазерная спектроскопия и анализ молекул-биомаркеров / Е.В. Степанов. – М.: Физматлит, 2009. – 416 с.
19. Mid-infrared fiber-coupled photoacoustic sensor for biomedical applications / J. Kottmann [et al.] // Sensors. – 2013. – Vol. 13, Is. 1. – P. 535-549.
20. Heland J. Determination of major combustion products in aircraft exhausts by FTIR emission spectroscopy / J. Heland, K. Schäfer // Atmospheric Environment. – 1998. – Vol. 32, Is. 18. – P. 3067-3072.
21. Steinfield J.I. Explosive detection: A challenge for physical chemistry / J.I. Steinfield, J. Wormhoudt // Annual Review of Physical Chemistry. – 1998. – Vol. 49. – P. 203-232.
22. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ / К. Байерман. – М.: Мир, 1987. – 429 с.

23. Мухина Е. А. Физико-химические методы анализа: Учебник для техникумов — М.: Химия, 1995
24. Понькин Н.А. Что в имени твоём, масс-спектрометрия [Электронный ресурс] / Н.А. Понькин // Всероссийское масс-спектрометрическое общество. — Электрон. дан. — URL: <http://www.vmsso.ru/datadocs/Ponkin.pdf> (дата обращения: 08.05.2014).
25. Ion mobility spectrometry: part 1. Structural analysis by mobility measurement / C.S. Creaser [et al.] // Analyst. — 2004. — V. 129. — P. 984-994.
26. Смолин Ю.М. Метод спектрометрии ионной подвижности для обнаружения химических загрязнений окружающей среды / Ю.М. Смолин, Б.Н. Кобцев, Н.П. Новоселов // Вестник ТГТУ. — 2009. — Т. 15, № 3. — С. 620-627.
27. Сенсор, газовый [Электронный ресурс] // Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов. — Электрон. дан. — ОАО "РОСНАНО", 2009-2011. — URL: <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article703> (дата обращения: 08.05.2014).
28. Тимофеев Ю.М. Об обратных задачах атмосферной оптики. // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. — 1998. — Т. 34, №6. — С. 793–798.
29. Тимофеев Ю.М. Теоретические основы атмосферной оптики / Ю.М. Тимофеев, А.В. Васильев. — СПб.: Наука, 2003. — 474 с.
30. Тимофеев Ю.М. Основы теоретической атмосферной оптики / Ю.М. Тимофеев, А.В. Васильев. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2007. — 152 с.
31. Тимофеев Ю.М. Математические аспекты решения обратных задач атмосферной оптики / Ю.М. Тимофеев, А.В. Поляков. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2001. — 188 с.
32. Поляков А.В. Определение газового состава атмосферы и характеристик аэрозоля затменным методом : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / А.В. Поляков. — Санкт-Петербург, 2006. — 372 с.
33. Антипин М.Е. Разработка дистанционных оптических методов определения характеристик термодинамически неоднородной газовой среды : дис. ... канд. физ.-мат. наук / М.Е. Антипин. — Томск, 2001. — 121 с.
34. Тихонов А.Н. Методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин // М.: Наука, 1979. — 286 с.
35. Мицель А.А. Перенос оптического излучения в молекулярной атмосфере / А.А. Мицель, К.М. Фирсов, Б.А. Фомин. — Томск: STT, 2001. — 444 с.

36. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database / L. S Rothman [et al.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2009. – Vol. 110, Is. 9-10. – P. 533–572.
37. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database / L.S. Rothman [et al.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2013. – Vol. 130. – P. 4-50.
38. The HITRAN Database [Electronic resource] / Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics. – Electronic data. – Harvard: CfA, 2013. – URL: <http://www.cfa.harvard.edu/hitran> (access date: 07.03.2013).
39. Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog / H.M. Pickett [et al.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 1988. – Vol. 60, Is. 5. – P. 883-890.
40. Jet Propulsion Laboratory Molecular Spectroscopy Team [Electronic resource] / California Institute of Technology. – Electronic data. – California: Caltech, 2013. – URL: <http://spec.jpl.nasa.gov> (access date: 07.03.2013).
41. The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database / N. Jacquinet-Husson [et al.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2011. – Vol. 112, Is. 15. – P. 2395–2445.
42. GEISA data archives and facility tools [Electronic resource] / Pierre and Marie Curie University Laboratoire de Météorologie Dynamique Analyse. – Electronic data. – Paris: Pierre and Marie Curie University, 1995-2013. – URL: <http://ara.abct.lmd.polytechnique.fr/index.php?page=geisa-2> (access date: 07.03.2013).
43. The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS: a useful tool for asronomers and spectroscopists / H.S.P. Muller [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2005. – Vol. 742, Is. 1-3. – P. 215-227.
44. Feist D.E.The Bernese atmospheric multiple catalog access tool (BEAMCAT): a tool for users of popular spectral line catalogs / D.E. Feist // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2004. – Vol. 85, Is. 1. – P. 57-97.
45. The Bernese Atmospheric Multiple Catalog Access Tool (BEAMCAT) [Electronic resource] / Microwave Physics Division of the Institute of Applied Physics at the University of Bern. – Electronic data. – Switzerland: University of Bern, 2010. – URL: <http://www.iapmw.unibe.ch/research/projects/BEAMCAT/> (access date: 07.03.2013).
46. VALD WWW interface [Electronic resource] / Department of Physics and Astronomy Uppsala universitet. – Electronic data. – Uppsala: Uppsala universitet, 2013. – URL: <http://www.astro.uu.se/~vald/php/vald.php> (access date: 07.03.2013).

47. Flaud J.-M. A spectroscopic database for MIPAS / J.-M. Flaud, C. Piccolo, B. Carli // Proc. of Envisat Validation Workshop. Frascati, Italy, 9 – 13 December 2002. – Frascati, 2002. – P. 53-88.
48. Tashkun S.A. CDSD-296: Carbon Dioxide Spectroscopic Databank version for atmospheric applications / S.A. Tashkun, V.I. Perevalov, J.-L. Teffo // Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on Remote Sensing of the Atmosphere for Environmental Security. Rabat, Morocco, 16-19 November 2005. – Rabat, 2005. – P. 161-169.
49. HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database / L. S. Rothman [et al.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2010. – Vol. 111, Is. 15. – P. 2139-2150.
50. The HITEMP Database [Electronic resource] / Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics. – Electronic data. – Harvard: CfA, 2013. – URL: <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/HITEMP.html> (access date: 07.03.2013).
51. Миляков А.В. Эффективные алгоритмы моделирования переноса излучения в атмосфере : дис. ... канд. техн. наук / А.В. Миляков. – Томск, 2003. – 134 с.
52. Selby J.E.A. Atmospheric transmittance from 0.25 to 28.5 μm : Computer code LOWTRAN 2 / J.E.A. Selby, R.M. McClatchey. – Hanscom AFB, MA: Air Force Cambridge Research Laboratories, Air Force Systems Command, United States Air Force, 1972. – 82 p.
53. User's Guide to LOWTRAN 7 / F.X. Kneizys [et al.]. – Hanscom AFB, MA: Air Force Geophysics Laboratory, 1988. – 137 p.
54. Berk A. MODTRAN: A moderate resolution model for LOWTRAN 7 / A. Berk, L.S. Bernstein, D.C. Robertson. – Hanscom AFB, MA: Air Force Geophysics Laboratory, 1989. – 38 p.
55. MODTRAN[®]5.2.0.0 User's Manual / A. Berk [et al.] // Burlington, MA: Spectral Sciences, Inc, 2008. – 99 p.
56. Users' Manual for SHARC-4, The Strategic High-Altitude Radiance Code / J.H. Gruninger [et al.]. – Hanscom AFB, MA: Phillips Laboratory, 1997. – 138 p.
57. FASCODE – Fast Atmospheric Signature Code (Spectral Transmittance and Radiance) / H.J.P. Smith [et al.]. – Hanscom AFB, MA: Air Force Geophysics Laboratory, 1978. – 149 p.

58. Atmospheric and Environmental Research, Inc.'s Radiative Transfer Working Group [Electronic resource] / Atmospheric and Environment Research, Inc. – Electronic data – Lexington: AER, 2010. — URL: <http://rtweb.aer.com> (access date: 07.03.2013).
59. Killinger D. Hitran-PC 4.0 User Manual [Electronic resource] / D. Killinger, D.V. Plutov. – South Florida: University of South Florida, 2009. – 15 p. – The electronic version of the printing publication. — URL: http://www.ontar.com/Download/DownloadHandler.ashx?key=pages_hitranpc_40_manual (access date: 07.03.2013).
60. Reference Forward model [Electronic resource] / Department of Physics, University of Oxford – Electronic data. – Oxford: University of Oxford, 2010 – URL: <http://www.atm.ox.ac.uk/RFM> (access date: 07.03.2013).
61. Edwards D.P. GENLN2 A General Line-by-Line Atmospheric Transmittance and Radiance Model / D.P. Edwards. – Boulder, Colorado: National Center for Atmospheric research, 1992. – 147 p.
62. ARTS, the atmospheric radiative transfer simulator, version 2 / P. Eriksson [et al.]. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2011. – Vol. 112. – P. 1551-1558.
63. Griбанов K.G. FIRE-ARMS User's Manual [Electronic resource] // K.G. Griбанов. – Yekaterinburg: Ural State University, 2013. – 36 p. – The electronic version of the printing publication. – URL: ftp://remotesensing.ru/FIRE_guide.pdf (access date: 07.03.2013).
64. Войцеховская О.К. Информационная система по спектроскопии высокого разрешения / О.К. Войцеховская, А.В. Розина, Н.Н. Трифонова. – Новосибирск: Наука, 1988. – 150 с.
65. Зуев В.Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере / В.Е. Зуев. – М.: Сов. радио, 1970. – 496 с.
66. Зуев В.Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере / В.Е. Зуев. – М.: Радио и связь, 1981. – 288 с.
67. Зуев В.Е. Спектроскопия атмосферы. / В.Е. Зуев, Ю.С. Макушкин, Ю.Н. Пономарев. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1987. – 247 с.
68. Несмелова Л.И. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие / Л.И. Несмелова, С.Д. Творогов, О.Б. Родимова. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1986. – 215 с.

69. Зуев В.Е. Оптика атмосферного аэрозоля / В.Е. Зуев, М.В. Кабанов. – Л.: Гидрометеиздат, 1987. – 255 с.
70. Распределенная информационно-вычислительная система «Атмосферная радиация» / К.М. Фирсов [и др.] // Оптика атмосф. и океана. – 2010. – Т. 23, № 5. – С. 364-370.
71. AFGL Atmospheric Constituent Profiles (0-120 km) / G.P. Anderson [et al.]. – Hanscom AFB, MA: Air Force Geophysics Laboratory, 1986. – 43 p.
72. Зуев В.Е. Статистические модели температуры и газовых компонент атмосферы / В.Е. Зуев, В.С. Комаров. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 128 с.
73. Фазлиев А.З. Развитие информационных систем в ИОА СО РАН // Оптика атмосферы и океана. – 2009. – Т. 22, № 10. – С. 988-992.
74. Информационные аспекты молекулярной спектроскопии / А.Д. Быков [и др.]. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2008. – 360 с.
75. Атмосферная радиация [Электронный ресурс] / томский государственный университет. – Электрон. дан. – Томск: ТГУ, 2013. – URL: <http://atmos.math.tsu.ru> (дата обращения: 07.05.2013).
76. SP@DIS: научный портал по спектроскопии [Электронный ресурс] / Санкт-Петербургский государственный университет. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет, 2014. – URL: <http://atmos.molsp.phys.spbu.ru> (дата обращения: 04.03.2014).
77. HITRAN on the WEB [Electronic resource] / Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics. – Electronic data. – Tomsk: V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, 2014. – URL: <http://hitran.iao.ru> (access date: 07.03.2014).
78. Determination of abundances of gases from solar spectra / Y.S. Chang [et al.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 1978. – Vol. 19, Is. 6. – P. 599-605.
79. Мироненков А.В. Методика интерпретации инфракрасных спектров прямой солнечной радиации для определения общего содержания атмосферных газов / А.В. Мироненков, А.В. Поберовский, Ю.М. Тимофеев // Известия АН. Физика атмосферы и океана. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 207-215.
80. Spectral least squares quantification of several atmospheric gases from high resolution infrared solar spectra obtained at the South pole / F. Goldman [et al.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 1983. – Vol. 29, Is. 3. – P. 189-204.

81. Laser heterodyne spectrometer using a liquid nitrogen cooled tunable diode laser for remote measurements of atmospheric O₃ and N₂O / H. Fukunishi [et al.] // Appl. opt. – 1990. – Vol. 29, Is. 18. – P. 2722-2728.
82. Пугачев Н.С. Измерение спектроскопическим методом содержания СО₂ во всей толще атмосферы на Звенигородом (1983-1984 гг.) / Н.С. Пугачев, В.И. Дианов-Клоков, Т.Н. Доронина // Известия АН. Физика атмосферы и океана. – 1985. – Т. 21, № 7. – С. 784-787.
83. Еланский Н.Ф. Исследование предельных возможностей повышения точности измерения вертикального распределения озона с помощью спектрофотометра Брюера / Н.Ф. Еланский, И.В. Митин, О.В. Постыляков // Известия АН. Физика атмосферы и океана. – 1999. – Т. 35, № 1. – С. 73-85.
84. Comparison of HF and HCl vertical profiles from ground-based high-resolution infrared solar spectra with Halogen Occultation Experiment observations / X. Liu [et al.] // Journal of Geophys. Res. – Vol. 101, Is. 6. – P. 10175-10181.
85. Okano S. Stratospheric ozone measurements with tunable diode laser heterodyne spectrometer / S. Okano, M. Taguchi, H. Fukunishi // Geophys. Res. Let. – 1989. Vol. 16, Is. 6. – P. 551-554.
86. Antipin M.E. Vertical gas concentration profile measurement procedure using laser sounding data through the whole thickness of the atmosphere / M.E. Antipin, O.K. Voitsekhovskaya, F.G. Shatrov // Proceedings SPIE. –1998. – Vol. 3403. – P. 262-265.
87. Retrieval of ozone vertical column amounts from ground-based high resolution infrared solar spectra / A. Hamdouni [et al.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 1997. – Vol. 57, Is. 1. – P. 11-22.
88. Taguchi M. Remote sounding of vertical profiles of atmospheric ozone and nitrous oxide with a tunable diode laser heterodyne spectrometer / M. Taguchi, S. Okano, H. Fukunishi // Journal of Meteorological Society of Japan. – 1990. – № 2. – P. 79-91.
89. Многоспектральный метод определения вертикальных профилей содержания Оз, NO₂ и аэрозольного ослабления радиации в атмосфере / Ю.М. Тимофеев [и др.] // Метеорология и гидрология. – 1986. – № 8. – С. 66-73.
90. Антипин М.Е. Поиск пространственного распределения концентраций газов в неоднородном газовом объеме по интегральным характеристикам ослабления

- лазерного излучения / М.Е. Антипин, О.К. Войцеховская, Ф.Г. Шатров // Известия вузов. Физика. – 1999. – №6. – С. 44-49.
91. Гайкович К.П. Определение вертикального профиля атмосферного озона по наземным измерениям излучения в миллиметровом диапазоне / К.П. Гайкович, Е.П. Кропоткина, С.В. Соломонов // Изв. АН. Физика атмосферы и океана. – 1999. – Т. 35, № 1. – С. 86-95.
 92. Виролайнен Я.А. Погрешности одновременного определения содержания ряда атмосферных газов по наземным измерениям теплового ИК-излучения / Я.А. Виролайнен, А.В. Поляков, Ю.М. Тимофеев // Изв. АН. Физика атмосферы и океана. – 1999. – Т. 35, № 2. – С. 215-221.
 93. Восстановление высотного распределения озона из наземных измерений интегрального поглощения в миллиметровом диапазоне волн / Ю.Ю. Куликов [и др.] // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. – 1988. – Т. 24, № 12. – С. 1282-1292.
 94. Виролайнен Я.А. Возможности определения вертикальной структуры содержания озона по наземным измерениям ИК- излучения / Я.А. Виролайнен, А.В. Поляков, Ю.М. Тимофеев // Изв. АН. Физика атмосферы и океана. – 1997. – Т. 33, № 4. – С. 464-467.
 95. Brillet J.A theoretical study of ozone measurements made with ground-based microwave sensors // Journ. Geophys. Res. – 1989. – Vol. 94, Is. 10. – P. 12833-12850.
 96. О микроволновом температурно-влажностном зондировании атмосферы из космоса / Ю.М. Тимофеев [и др.] // Изв. АН. Физика атмосферы и океана. – 1997. – Т. 33, № 1. – С. 53-61.
 97. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование / Р. Межерис. – М.: Мир, 1987. – 550 с.
 98. Хмелевцов С.С. Двухчастотное лазерное зондирование стратосферного озона / С.С. Хмелевцов, Е.Д. Светогоров // Известия академии наук. Физика атмосферы и океана. – 1995. – Т. 31, № 1. – С. 77-80.
 99. Лидарная система для зондирования стратосферного и тропосферного озона на основе эксимерных лазеров / В.С. Букреев [и др.] // Квантовая электроника. – 1994. – Т. 21, № 6. – С. 591-596.
 100. Лазерное одночастотное зондирование стратосферного слоя озона / О.К. Костко [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 1992. – Т. 5, № 4. – С. 418-423.

101. Голубцов П.В. Измерительно-вычислительная система для лидарного мониторинга атмосферных примесей / П.В. Голубцов, Ю.П. Пытьев, О.А. Филатова // Оптика атмосферы и океана. – 1991. – Т. 4, № 10. – С. 1100-1105.
102. Бурлаков В.Д.. Многочастотный лидар на базе приемного телескопа с диаметром 2.2 м для одновременного зондирования вертикального распределения озона и аэрозоля в стратосфере / В.Д. Бурлаков, А.В. Ельников, В.В. Зуев // Оптика атмосферы и океана. – 1992. – Т. 5, № 10. – С. 1022-1027.
103. Лазерное зондирование атмосферы из космоса / под ред. В.М. Захарова. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1988. – 216 с.
104. Ельников А.В. Двухчастотное лазерное зондирование озона стратосферы в условиях ее сильного аэрозольного заполнения / А.В. Ельников, В.В. Зуев // Оптика атмосферы и океана. – 1992. – Т. 5, № 10. – С. 1050-1054.
105. Иванов С.В. Нелинейная колебательно-вращательная спектроскопия неравновесных многокомпонентных газов и ее применение в диагностике атмосферы : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / С.В. Иванов. – Москва, 2006. – 365 с.
106. Возможности применения оберточного СО-лазера для дистанционного газоанализа атмосферы / А.А. Ионин [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 2012. – Т. 25, № 8. – С. 702-707.
107. Линейное и нелинейное поглощение излучения оберточного СО лазера в атмосфере / О.Г. Бузыкин [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 2001. – Т. 14, № 5. – С. 400-407.
108. Quantitative spectroscopic atmospheric pollution diagnostics using first-overtone CO laser radiation / O.G. Buzykin [et al.] // Proc. SPIE. – 2002. – Vol. 4644. – P. 193-200.
109. Количественная спектроскопическая диагностика загрязнений атмосферы с помощью излучения СО-лазера на первом обертоне / О.Г. Бузыкин [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2002. – Т. 66, № 7. – С. 962-967.
110. Detection capabilities of different molecular lasers in infrared spectroscopic diagnostics of multicomponent gas mixtures / S.V. Ivanov [et al.] // Proc. SPIE. – 2003. – Vol. 5149. – P. 161-168.
111. Детектирование выхлопных газов двигателя с помощью CO₂- и СО-лазеров / С.В.Иванов [и др.] // Химическая физика. – 2004. – Т. 23, № 8. – С. 62-70.

112. Spectroscopic Detection of Sulfur Oxides in the Aircraft Wake / O.G. Buzykin [et al.] // J. Russian Laser Research. – 2005. – Vol. 26, Is. 5. – P. 402-426.
113. Ivanov S.V. Spectroscopic detection of aircraft wake gases // Physics of Wave Phenomena. – 2007. – Vol. 15, Is. 1. – P. 57-65.
114. Determination of spectral width of laser lines in the IR range using the absorption spectroscopy method / O.K. Voitsekhovskaya [et al.] // Quantum Electronics. – 2012. – Vol. 42, Is. 7. – P. 634-639.
115. Войцеховская О.К. Информационное обеспечение аппаратурных систем для дистанционной диагностики нагретых газовых сред / О.К. Войцеховская, А.В. Войцеховский // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – Т. 51, № 9/3. – С. 127-131.
116. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т. / Л.В. Гурвич [и др.] – М.: Наука, 1979. – Т. II. – Кн. 1. – 440 с.
117. Кузьменко Н.Е. Факторы Франка-Кондона двухатомных молекул / Н.Е. Кузьменко, Л.А. Кузнецова, Ю.Я. Кузяков. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. – 344 с.
118. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул / Л.А. Кузнецова [и др.]; под ред. Р.В. Хохлова. – М.: Наука, 1980. – 319 с.
119. Хьюберг К.П. Константы двухатомных молекул: в 2 ч. / К.П. Хьюберг, Г. Герцберг. – М.: Мир, 1984. – Ч. 1–2.
120. Аналитические вычисления на ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Общий подход и применение к двухатомным молекулам / Т.И. Величко [и др.]. – Новосибирск: Наука, 1986. – 190 с.
121. Таунс Ч. Радиоспектроскопия: пер. с англ. / Ч. Таунс, А. Шавлов; под ред. Н.А. Ирисовой, Б.Д. Осипова. – М.: ИЛ, 1959. – 756 с.
122. Mizushima M. The theory of rotating diatomic molecules / M. Mizushima. – New York: Wiley, 1975. – 365 p.
123. База данных по параметрам спектральных линий оксидов азота и углерода в диапазоне температур 300-3000 К / О.К. Войцеховская [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 1992. – Т. 5, № 9. – С. 962-969.

124. Информационная система для расчетов спектральных характеристик нагретых газов CO, CO₂ и H₂O (hotgas 2.0) / О.К. Войцеховская [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2000. – № 8. – С. 43-51.
125. Таблицы физических величин: Справочник / под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
126. Isotope dependent predissociation in the C¹Σ⁺, v=0 and v=1 states of CO / P. Cacciani [et al.] // Eur. Phys. J. D. – 2001. – Vol. 15. – P. 47-56.
127. Dunham coefficients for seven isotopic species of CO / G. Guelachvili [et al.] // J. Mol. Spectrosc. – 1983. – Vol. 98, Is. 1. – P. 64-79.
128. Voitsekhovskaya O.K. Influence of CO₂-Laser Linewidth on the Measured Absorption Coefficients of Atmospheric Water Vapor and Ammonia / O.K. Voitsekhovskaya, E.N. Aksenova, F.G. Shatrov // Appl. Opt. – 1999. – Vol. 38, Is. 12. – P. 2337-2341.
129. Minato A. Optical design of cube-corner retroreflector having curved mirror surfaces / A. Minato, N. Sugimoto, Y. Sasano // Appl. Opt. – 1992. – Vol. 31, Is. 28. – P. 6015-6020.
130. Тимофеев Ю.М. Спутниковые методы исследования газового состава атмосферы (обзор) // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. – 1989. – Т. 25, № 5. – С. 451-472.
131. Определение вертикальных профилей содержания озона методом затменного зондирования с ДОС «Мир». 1. Прибор и методика обработки данных / А.В. Поберовский [и др.] // Изв. АН. Физика атмосферы и океана. – 1999. – Т. 35, № 3. – С. 312-321.
132. Sasano Y. Improved limb atmospheric spectrometer (ILAS) and retroreflector in-space (RIS) for Adeos / Y. Sasano, N. Sugimoto, A. Minato // Proc. SPIE, Future European and Japanese Remote-Sensing Sensors and Programs. – 1994. – Vol. 1490. – P. 233-242.
133. Гречко Е.И. Спектроскопические измерения содержания CO, CH₄, N₂O в толще атмосферы центральной Арктики / Е.И. Гречко, А.В. Джола // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. – 1990. – Т. 26, № 5. – С. 547-550.
134. Satellite measurements of atmospheric ozone profiles including tropospheric ozone, from ultraviolet/visible measurements in the nadir geometry: a potential method to retrieve tropospheric ozone / K.V. Chance [et al.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 1997. – Vol. 57, Is. 4. – P. 467-476.

135. Transfer over of nonequilibrium radiation in flames and high-temperature mediums / N. Moskalenko [et al.] // Optoelectronics - Devices and Applications. – Rijeka, 2011. – P. 469-526.
136. Kondratyev K.Ya. Thermal Emission of Planets / K.Ya. Kondratyev, N.I. Moskalenko. – Leningrad: Gidrometeoizdat, 1977. – 263 p.
137. Moskalenko N.I. Diagnostics of flames and combustion products by optical methods / N.I. Moskalenko, N.F. Loktev, A.V. Zaripov // Proc. IV-th Russian National Conference on Heat Transfer. Moscow, 23-27 October 2006. – M., 2006. – P. 277-280.
138. Research of role of nonequilibrium process in radiative growing cold / N.I. Moskalenko [et al.] // Proc. Conf. Problems of Gas Dynamics and Heat mass exchange. Sankt-Petersburg, 21-27 May 2007. – SPb., 2007. – Vol. 2. – P. 47-50.
139. Moskalenko N.I. Research of role of nonequilibrium process in radiative crowing cold of combustion products of firing chamber / N.I. Moskalenko, A.V. Zaripov // Current Problems in Modern Science. – Novosibirsk, 2008. – P. 45-73.
140. Moskalenko N.I. Thing parameters of radiative characteristics of combustion products and its application in tasks of remote diagnostics / N.I. Moskalenko, N.F. Loktev // Materials from International Conference “Energy – 2008: Innovation, Solutions, Prospects”. Kazan, 15-19 September 2008. – Kazan, 2008. – P. 2224-2230.
141. Moskalenko N.I. Manny firing chambers and heatexchangers as means increase of effectiveness in heat engineering / N.I. Moskalenko, R.A. Zagidullin, A.F. Kuzin // Materials from International Conference “Energy – 2008: Innovation, Solutions, Prospects”. Kazan, 15-19 September 2008. – Kazan, 2008. – P. 230-234.
142. Moskalenko N.I. Numerical modeling in tasks of remote diagnostics of combustion firing fuels and technological mediums / N.I. Moskalenko, N.F. Loktev // Technics and Technology in XXI-th Century: Modern Conditions and Prospects of Development. – Novosibirsk, 2009. – Vol. 4. – P. 13-47.
143. Moskalenko N.I. Emission spectrums and radiative heat exchange mediums, flames and firing chamber / N.I. Moskalenko, A.V. Zaripov, R.A. Zagidullin // Technics and Technology in XXI-th Century: Modern Conditions and Prospects of Development. – Novosibirsk, 2009. – Vol. 4. – P. 48-87.

144. Moskalenko N.I. Methods of modeling selective radiation transfer in structure – nonhomogeneous mediums / N.I. Moskalenko, N.F. Loktev // Thermal Process in Technique. – 2009. – Vol. 1, Is. 10. – P. 432-435.
145. Ingredients identification and determination of ingredient composition of atmospheric emission and combustion products by means of fine structure spectrometry method / N.I. Moskalenko [et al.] // International Journal of Alternative Energetic and Ecology. – 2010. – Vol. 8, Is. 2. – P. 43-54.
146. Moskalenko N.I. Modeling of transfer over of touch radiation of differet carriers / N.I. Moskalenko, L.V. Rodionov, F.S. Yakupova // Problems of Special Engineering. – 1984. – Vol. 1, Is. 2. – P. 54-58.
147. Moskalenko N.I. Investigation of nonequilibrium hydroxyl emission spectra / N.I. Moskalenko, A.V. Zaripov, Yu.A. Ilyin // Russian Physics Journal. – 2010. – Vol. 53, Is. 2. – P. 107-113.
148. Non-intrusive optical measurements of aircraft engine exhaust emissions and comparison with standard intrusive techniques / K. Schäfer [et al.] // Applied Optics. – 2000. – Vol. 39, № 3. – P. 441-455.
149. Schäfer K. Non-intrusive measurements of aircraft and rocket exhaust emissions // Air & Space Europe. – 2001. – Vol. 3, № 1-2. – P. 104-108.
150. Mixing layer height and air pollution levels in urban area / K. Schäfer [et al.] // Proc. of SPIE. – 2012. – Vol. 8534. – P. 853409-1- 853409-10.
151. Aircraft emission measurements by remote sensing methodologies at airports / K. Schäfer [et al.] // Atmospheric Environment. – 2003. – Vol. 37, № 37. – P. 5261-5271.
152. Multi-pass open-path FTIR measurements for non-intrusive monitoring of gas turbine exhausts composition / K. Schäfer [et al.] // Applied Optics. – 2005. – Vol. 44, № 11. – P. 2189-2201.
153. The impact of NO_x, CO and VOC emissions on the air quality of the Zurich airport / G. Schürmann [et al.] // Atmospheric Environment. – 2007. – Vol. 41. – P. 103-118.
154. Рогальский А. Инфракрасные детекторы: пер. с англ. / А. Рогальский; под ред. А.В. Войцеховского. – Новосибирск: Наука, 2003. – 636 с.
155. Rogalski A. Narrow-gap semiconductor photodiodes / A. Rogalski, K. Adamiec, J. Rutkowski – Bellingham, WA: SPIE – The International Society for Optical Engineering, 2000. – 438 p.

156. Киес Р.Дж. Фотоприёмники видимого и ИК диапазонов: пер. с англ. / Р.Дж. Киес, П.В. Крузе, Э.Г. Патли; под ред. Р.Дж. Киеса. – М.: Радио и связь, 1985. – 328 с.
157. Любченко А.В. Физические основы полупроводниковой ИК фотоэлектроники. Современные тенденции, новые материалы / А.В. Любченко, Е.А. Сальков, Ф.Ф. Сизов. – Киев: Наук. думка, 1984. – 256 с.
158. Физические основы полупроводниковой фотоэлектроники: уч. пос. / А.В. Войцеховский [и др.]. – Томск: Издательский Дом Томского университета, 2013. – 560 с.
159. Борзов С.М. Оптическая диагностика процессов горения газообразных углеводородов : дис. ... канд. техн. наук / С.М. Борзов. – Новосибирск, 2000. – 124 с.
160. Оптико-электронные системы экологического мониторинга природной среды / В.И. Козинцев [и др.]; под ред. В.Н. Рождествина. – М.: Изд-во МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2002. – 528 с.
161. Wells R.J. Rapid approximation to the Voigt/Faddeeva function and its derivatives // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 1999. – Vol. 62, Is. 1. – P. 29-48.
162. Арефьев В.Н. Молекулярное поглощение водяным паром излучения в окне относительной прозрачности атмосферы 8 – 13 мкм // Оптика атмосферы. – 1989. – Т. 2, № 10. – С. 1034-1054.
163. Гуди Р. Атмосферная радиация: пер. с англ. / Р. Гуди. – М.: Мир, 1966. – 522 с.
164. ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами / Г. ван де Хюлст. – М.: Изд-во ИЛ, 1961. – 536 с.
165. Борен К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен. – М.: Изд-во Мир, 1986. – 660 с.
166. Пропускание газовой среды с учетом молекулярного поглощения и аэрозольного рассеяния / О.К. Войцеховская [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2007. – № 6. – С. 18-25.
167. Раутиан С.Г. Реальные спектральные приборы // Успехи физических наук. – 1958. – Т. LXVI, Вып. 3. – С. 475-517.
168. Шилдт Г. C# 4.0: полное руководство: пер. с англ. / Г. Шилдт. – М.: ООО «И.Д. Вильямс», 2011. – 1056 с.

169. Натан А. WPF 4. Подробное руководство: пер. с англ. / А. Натан. – СПб.: Символ-Плюс, 2011. – 880 с.
170. Мак-Дональд М. WPF 4: Windows Presentation Foundation в .NET 4.0 с примерами на С# 2010 для профессионалов: пер. с англ. / М. Мак-Дональд. – М.: ООО «И.Д. Вильямс», 2011. – 1024 с.
171. Катаев М.Ю. Математические методы, алгоритмы и программные средства решения задач оптического абсорбционного газоанализа : дис. ... д-ра техн. наук / Ю.М. Катаев. – Томск, 2001. – 339 с.
172. Smith J. WPF apps with the Model-View-ViewModel design pattern // MSDN Magazine. – 2009. – Vol. 24, Is. 2. – P. 72-81.
173. Weidmann D. Passive remote detection in a combustion system with a tunable heterodyne receiver: application to sulfur dioxide / D. Weidmann, D. Courtois // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2004. – Vol. 83. – P. 655-666.
174. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (hitran atmospheric workstation): 1996 edition / L. S Rothman [et al.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 1998. – Vol. 60, Is. 5. – P. 665-710.
175. Schmidt S.C. High-spectral-resolution infrared absorption and emission signatures as observed against thermal background sources for selected molecular species / S.C. Schmidt. – California: Los Alamos National Laboratory, 1999. – 31 p.
176. Bharadwaj S.P. Medium resolution transmission measurements of CO₂ at high temperature – an update / S.P. Bharadwaj, M.F. Modest // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2007. – Vol. 103. – P. 146-155.
177. CDSD-1000, the high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank / S.A. Tashkun [et al] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2003. – Vol. 82, № 1-4. – P. 165-196.
178. Куликов В.В. Селективное поглощение и параметры спектральных линий паров воды в диапазоне 8-18 мкм : дис. ... канд. физ.-мат. наук / В.В. Куликов. – М., 1988. – 213 с.
179. Dunham J.L. The Energy Levels of a Rotating Vibrator // Phys. Rev. – 1932. – Vol. 41, Is. 6. – P. 721-731.

180. Макушкин Ю.С. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии / Ю.С. Макушкин, Вл.Г. Тютюрев. – Новосибирск: Наука, 1984. – 240 с.
181. Albritton D.L. An Introduction to the Least-Squares Fitting of Spectroscopic Data / D.L. Albritton, A.L. Schmeltekopf, R.N. Zare // *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, Vol. II; edited by K.N. Rao. – New York: Academic Press, 1976. – P. 1-67.
182. Уилкинсон Д.Х. Справочник алгоритмов на языке АЛГОЛ. Линейная алгебра / Д.Х. Уилкинсон, К. Райнш. – М. Машиностроение, 1976. – 390 с.
183. Лоусон Ч. Численное решение задач метода наименьших квадратов / Ч. Лоусон, Р. Хенсон. – М.: Наука, 1986. – 232 с.
184. Лавров Б.П. О нахождении электронно-колебательно-вращательных термов двухатомных молекул по измеренным волновым числам / Б.П. Лавров, М.С. Рязанов // *Опт. и спектр.* – 2005. – Т. 99, № 6. – С. 927-933.
185. Chakerian C.Jr. Rydberg-Klein-Rees $^1\Sigma^+$ potential curve turning points for the isotopes of carbon monoxide / C.Jr. Chakerian, D. Goorvitch. – Moffett Field, CA: NASA Ames Research Center, 1982. – 24 p.
186. Величко Т.И. Анализ положений центров линий колебательно-вращательных спектров молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ [Электронный ресурс] / Т.И. Величко, С.А. Ташкун, С.Н. Михайленко // Труды XV Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». – Красноярск, 2008. – Электрон. версия печат. публ. – URL: <http://symp.iao.ru/files/symp/aoo/15/A-01.pdf>.
187. Telle H. A simple numerical treatment of the RKR potential integrals and its application to $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ($X^1\Sigma^+$) / H. Telle, U. Telle // *J. Mol. Spectrosc.* – 1981. – Vol. 85, Is. 1. – P. 248-252.
188. Velichko T.I. Global Multi-isotopologue fit of measured rotation and vibration-rotation line positions of CO in $X^1\Sigma^+$ state and new set of mass-independent Dunham coefficients / T.I. Velichko, S.N. Mikhailenko, S.A. Tashkun // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2012. – V. 113. – P. 1643-1655.
189. Measurements of the NH_3 and SO_2 absorption coefficients at the CO_2 -laser lines / A.A. Adamenkov [et al.] // *Atmospheric and oceanic optics.* – 1995. – Vol. 8, Is. 4. – P. 549-553.

190. CO₂ laser absorption coefficients for determining ambient levels of O₃, NH₃ and C₂H₄ / R.R. Patty [et al.] // *Applied Optics*. – 1974. – Vol. 13, Is. 12. – P. 2850-2854.
191. Laser remote sensing of atmospheric ammonia using a CO₂ lidar system / A.P. Force [et al.] // *Applied Optics*. – 1985. – Vol. 24, Is. 17. – P. 2837-2841.
192. Brewer J. Photoacoustic spectroscopy of NH₃ at the 9-mm and 10-mm ¹²C¹⁶O₂ laser wavelengths / J. Brewer, C. W. Bruce // *Applied Optics*. – 1978. – Vol. 17, Is. 23. – P. 3746-3749.
193. Spectroscopic studies of ethylene and ammonia as biomarkers at patients with different medical disorders / C. Popa [et al.] // *U.P.B. Sci. Bull., Series A*. – 2011. – Vol. 73, Is.2. – P. 167-174.
194. Иванов С.В. Метод измерения спектральной формы линии излучения трассового лазерного газоанализатора трехмикронного диапазона / С.В. Иванов, В.Я. Панченко // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2004. – Т. 71, № 4. – С. 532-538.
195. Fischer C. Accurate spectroscopic wavelength determination of pulsed lasers / C. Fischer, E. Wettstein, M.W. Sigrist // *Appl. Phys. B*. – 2001. – Vol. 73, Is. 3. – P. 233-237.
196. Хирд Г. Измерение лазерных параметров: пер. с англ. / Г. Хирд. – М.: Мир, 1970. – 540 с.
197. Madsen K. Methods for non-linear least squares problems / K. Madsen, H.B. Nielsen, O. Tingleff. – D.: IMM DTU, 2004. – 58 p.
198. Some results of experimental investigations of fire tornadoes / A.M. Grishin [et al.] // *Russian Physics Journal*. – 2012. – Vol. 54. – P. 1311-1323.

Приложение А. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2013617114

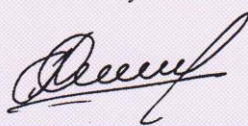
**TRAVA. Программа для моделирования процессов переноса
излучения в однородных и неоднородных
газово-аэрозольных средах**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего профессионального
образования «Национальный исследовательский Томский
государственный университет» (Томский государственный
университет, ТГУ) (RU)*

Авторы: *Каширский Данила Евгеньевич (RU), Войцеховская Ольга
Кузьминична (RU), Егоров Олег Викторович (RU)*

Заявка № **2013615417**
Дата поступления **28 июня 2013 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **01 августа 2013 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 **Б.П. Симонов**

