

Erik Johansson

**Utvärdering av  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  och  
HCN som våglängdsreferenser  
för fiberoptisk kommunikation  
i 1550 nm området**

SP AR-Rapport 2004:04

Mätteknik

Borås 2004

## Abstract

### Evaluation of $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ and HCN as wavelength references for fibre-optic communication in the 1550 nm region

Wavelengths around 1550 nm are a highly interesting area in fibre optic communication. This demands accurate wavelength references for calibration, especially for WDM systems. One way to achieve this is to use fundamental energy transitions in molecules.

A number of measurement systems were investigated and evaluated during the project. The most accurate arrangement consists of a tuneable laser, which can be adjusted in the interesting wavelength region, coupled partly to a wavelength meter and partly through an absorption cell. The radiation passing the cell is then coupled to a detector. All measurements and control of the instruments were done from a PC via GPIB.

Measurements for HCN and  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  were done in the region around 1550 nm. Measurements were also made for frequency stabilisation with the laser locked to an absorption peak.

About fifty clearly distinguishable lines were found for each of the two gases. The absorption peaks for  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  at 60 kPa and 13 kPa could be determined with an uncertainty of  $\pm 1,53$  pm and  $\pm 0,42$  pm respectively. The uncertainty for HCN were  $\pm 4,7$  pm. The frequency stabilisation could be done with a maximum deviation of 2 pm for the  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  cell with low pressure. Combined with the other uncertainties, the relative stability in absolute wavelength was  $2,5 \cdot 10^{-6}$ .

The accuracy for the HCN was limited by the large widths of the absorption peaks and the uncertainty could easily be reduced with a lower pressure. The limiting factor for the  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  cells were the uncertainty in the wavelength meter.

Part of the work was financed by an EU project Portable Optical Spectrum Analyzer for Dense Wavelength Division Multiplexing (DWDM) System no IST-2001-34850.

Key words:

**SP Sveriges Provnings- och  
Forskningsinstitut**  
SP Rapport 2003:  
ISBN 91-7848-  
ISSN 0284-5172  
Borås 2003

**SP Swedish National Testing and  
Research Institute**  
SP Report 2003:

Postal address:  
Box 857,  
SE-501 15 BORÅS, Sweden  
Telephone: +46 33 16 50 00  
Telex: 36252 Testing S  
Telefax: +46 33 13 55 02  
E-mail: info@sp.se

# Innehållsförteckning

<b>Abstract 2</b>	
<b>Innehållsförteckning</b>	<b>3</b>
<b>Förord 5</b>	
<b>Sammanfattning</b>	<b>6</b>
<b>1 Introduktion</b>	<b>8</b>
<b>2 Våglängdsreferenser</b>	<b>9</b>
2.1 Gaslasrar	9
2.2 Atomabsorption	9
2.3 Konstgjorda våglängdsreferenser	9
2.4 Våglängdsreferenser i instrument	10
<b>3 Optisk molekylspektroskopi</b>	<b>11</b>
3.1 Energiövergångar	11
3.1.1 Elektronövergång	12
3.1.2 Vibrationsövergång	12
3.1.3 Rotationsövergång	13
3.1.4 Vibrations-rotations övergångar	13
3.2 Breddningsmekanismer och linjeskift	14
3.2.1 Dopplerbreddning	15
3.2.2 Kollisionsbreddning	15
3.2.3 Frekvensskift	16
<b>4 Mätssystem</b>	<b>18</b>
4.1 Experimentuppställning	18
4.1.1 Utrustning	19
4.2 Mätprogram	19
<b>5 Resultat</b>	<b>21</b>
5.1 Absorptionstoppar bestämda med lasern och våglängdsmätaren.	21
5.1.1 $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ , 60 kPa	21
5.1.2 $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ , 13 kPa	23
5.1.3 HCN	24
5.2 Absorptionstoppar bestämda med spektrumanalysator och våglängdsmätare som referens	25
5.3 Frekvenslåsning av den avstämbara lasern med hjälp av absorptionstoppar	26
5.4 Kalibreringsexempel med absorptionsceller och våglängdsmätare.	29
5.4.1 Undersökning av den avstämbara lasern	29
5.4.2 Kalibrering av spektrumanalysator	30
<b>6 Mätosäkerhet</b>	<b>31</b>
<b>7 Slutsats och utvecklingsmöjligheter</b>	<b>32</b>
<b>Referenser</b>	<b>33</b>
<b>Förteckning över appendix</b>	<b>36</b>



## Förord

Utvärderingen av  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  och HCN som våglängdsreferenser har utförts som examensarbete på linjen teknisk fysik på Chalmers. Arbetet gjordes på sektionen optik och geometri på SP, Sveriges provnings och forskningsinstitut. Examinator på Chalmers var professor Magnus Karlsson på fotonik institutionen. Ett stort tack till honom och handledarna dr Anne Andersson och Håkan Skoogh samt övriga på optik och geometri sektionen som ställt upp för mig.

## Sammanfattning

Våglängder kring 1550 nm är inom fiberoptisk kommunikation ett högtintressant område. Detta ställer höga krav på våglängdsnormaler för en noggrann kalibrering, inte minst för WDM (Wavelength Division Multiplexing) system. Ett sätt att ta fram sådana våglängdsnormaler är att utnyttja fundamentala energiövergångar i molekyler.

Ett flertal olika mätsystem har undersökts och utvärderats under arbetets gång. Den noggrannaste uppställningen består av en avstämbar laser, vars våglängd kan varieras i det aktuella området. Lasern kopplades sedan dels till en våglängdsmätare och dels till en detektor via en absorptionscell.

Mätningar på HCN och  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  utfördes i våglängdsområdet från 1520 till 1565 nm. Vidare utvecklades en metod för frekvenslåsning av lasern vid vissa absorptionstoppar.

För var och en av gaserna kan ett femtiotal tydliga linjer urskiljas. Absorptionstopparna för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  vid 60 kPa respektive 13 kPa kunde bestämmas med osäkerheten  $\pm 1,53$  pm respektive  $\pm 0,42$  pm. För HCN var osäkerheten  $\pm 4,7$  pm. Frekvensstabiliseringen för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  vid 13 kPa kunde utföras med en maximal avvikelse på 2 pm vid absorptionstoppen P12 vid 1540 nm. Med övriga osäkerheter var den relativa stabiliteten i absolutvåglängd  $2,5 \cdot 10^{-6}$ .

För HCN cellen är noggrannheten begränsad av absorptionstopparnas relativt stora bredd och osäkerheten kan således minska betydligt om trycket minskas. För  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  är det osäkerheten i våglängdsmätaren som är den avgörande faktorn.



# 1 Introduktion

Det mest aktuella våglängdsområdet för fiberoptisk kommunikation är kring 1550 nm. Anledningen till detta är att en optisk fiber har små förluster i detta område samt att erbium dopade fiberförstärkare finns tillgå i detta område. För att kunna skicka stora mängder information via en fiber har så kallade WDM system utvecklats under 90-talet. WDM står för wavelength-division multiplexing och innebär att flera kanaler med olika frekvenser skickas genom fibern samtidigt. Förutsättningen för detta är att de olika frekvenserna påverkas på samma sätt. Med andra ord måste fiberns förluster och förstärkningen i fiberförstärkarna vara relativt oberoende av frekvens. Med dagens fibrer och förstärkare uppfylls detta endast i ett begränsat område, vilket gör det viktigt att kunna lägga kanalerna nära varandra för att få plats med många kanaler. När skillnaden mellan våglängderna minskar, ökar kravet på noggrannheten för kanalernas våglängd. Är osäkerheten för stor riskerar kanalerna att överlappa och på så sätt förstörs informationen.

Våglängdsreferenser behövs för att kalibrera instrument såsom optiska spektrum analyser, avstämbare lasrar och våglängdsmätare. För att kunna uppnå en hög noggrannhet vid kalibreringen krävs det noggranna våglängdsreferenser. Fundamentala atom eller molekylövergångar erbjuder på ett enkelt sätt våglängdsreferenser som är relativt stabila för variationer av yttre förhållanden.

De undersökta gaserna är sedan tidigare väl kartlagda, men eftersom övergångarna är beroende av trycket och gasblandningen är varje cell unik. Detta gör att gascellerna behöver utvärderas för att kunna användas som våglängdsnormaler.

I rapporten tas en allmän beskrivning för molekylspektroskopi och absorptionsteori upp. Specialfallen  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  och HCN beskrivs lite noggrannare utan att några teoretiska beräkningar utförs. Sedan följer en beskrivning och utvärdering av olika mätsystem och avslutningsvis presenteras mätresultaten för absorptionscellerna samt exempel på kalibreringar.

## 2 Våglängdsreferenser

Förutom molekylabsorption som undersöks i detta arbete, finns det ett flertal andra metoder för att ta fram våglängdsreferenser. I detta avsnitt beskrivs några av dem kortfattat medan molekylabsorption tas upp i avsnitt 3.

### 2.1 Gaslasrar

Ett sätt att ta fram våglängdsreferenser är att utnyttja kända våglängder från gaslasrar. Tyvärr finns det bara en gaslaserlinje i området kring 1550 nm, nämligen helium-neon lasern vid 1523 nm. Detta gör att en hög noggrannhet vid kalibrering kan uppnås alldeles intill 1523 nm men noggrannheten minskar betydligt en bit ifrån. Givetvis beror detta mycket på vad som ska kalibreras och hur noggrant. En spektrumanalysator kan uppvisa ett rejält våglängdsberoende och kräver således att flera referensvåglängder finns att tillgå för en noggrann kalibrering. För instrument med mindre våglängdsberoende eller med mindre krav på noggrannhet kan det räcka med att kalibrera i en punkt. För det mesta är det dock svårt att avgöra ett instruments våglängdsberoende utan att mäta och således behövs det oftast fler referenspunkter.

### 2.2 Atomabsorption

Principen för atomabsorption är givetvis samma som för molekylabsorption och således gäller delar av avsnitt 3 även för atomer. Det som skiljer dem åt är hur deras energinivåer ser ut. Molekyler består till skillnad från atomer av mer än en kärna vilket gör att atomkärnorna kan röra sig i förhållande till varandra. På sätt skapas rotations och vibrationsrörelser hos en molekyl som inte finns hos en atom. Problemet med att använda absorptionspektrum från atomer är att de intressanta övergångarna runt 1550 nm är mellan exciterade nivåer. Följden av detta är att atomerna måste exciteras på ett eller annat sätt innan absorptionen runt 1550 nm kan urskiljas. Ytterligare en nackdel är att absorptionslinjerna ofta är ganska brett separerade vilket gör att referenser saknas under långa våglängdsintervall. Ett alternativt sätt att använda atomabsorptionen är att frekvensdubbla ljuset i det intressanta området. Våglängderna efter frekvensdubblingen kommer då istället att vara runt 775 nm där det finns lättåtkomligare energiövergångar att jämföra med. Oavsett vilken av dessa två metoder man väljer är de betydligt mer komplicerade jämfört med molekylabsorptionen.

### 2.3 Konstgjorda våglängdsreferenser

Våglängdsreferenser behöver inte tas från fundamentala energiövergångar utan kan även fås på konstgjord väg. Ett exempel på detta är så kallad ”fibre Bragg gratings” där brytningsindex i en optisk fiber varierar periodiskt och på så sätt reflekteras vissa våglängder bakåt. Kort sagt fungerar det alltså som ett reflektionsfilter. Alla metoder som på något konstgjort sätt filtrerar bort våglängder har gemensamt att de är känsliga för ändringar av yttre förhållanden såsom tryck och temperatur. För ett smalbandigt filter är ett typiskt värde på temperaturberoendet runt  $10\text{pm}/^\circ\text{C}$  [23]. Detta gör det extremt viktigt att stabilisera eller kompensera för sådana faktorer. Fördelen med konstgjorda våglängdsreferenser är att de kan tillverkas för den våglängd man vill. Detta är ett problem om molekylabsorption används eftersom stora våglängdsområden kan sakna referensvärden. För att undvika de problem som finns för de båda typerna av referenser kan konstgjorda våglängdsreferenser kombineras med fundamentala. Med hjälp av den

konstgjorda referensen kan våglängden väljas samtidigt som den fundamentala referensen gör att en hög noggrannhet kan uppnås.

## 2.4 Våglängdsreferenser i instrument

Ett instruments noggrannhet i absolutvåglängd beror mycket på vilken typ av våglängdsreferens som används och givetvis hur den används. En modern våglängdsmätare utnyttjar oftast en inbyggd stabil referenslaser med känd våglängd. Objektets våglängd jämförs på ett eller annat sätt med referensvåglängden vilket gör att en hög noggrannhet kan uppnås. Eftersom den utnyttjar en fundamental referens behöver den inte kalibreras speciellt ofta då referensen är väldigt stabil. En spektrumanalysator kan däremot inte utnyttja samma teknik eftersom den hanterar ett brett spektrum. Detta gör att en spektrumanalysator för det mesta har en sämre noggrannhet och är mindre stabil än en våglängdsmätare, vilket i sin tur gör att den måste kalibreras oftare. De allra modernaste spektrumanalysatorerna kan dock ha en inbyggd gascell som referens vilket ökar noggrannheten avsevärt.

### 3 Optisk molekylspektroskopi

Spektroskopiska mätningar kan bland annat användas för att kartlägga olika energinivåer i atomer och molekyler. Då det infallande ljusets våglängd motsvarar energiskillnaden mellan två kvantiserade tillstånd kan en del av ljuset absorberas. Resultatet av detta är att en gasmolekyl kommer att gå till ett högre energitillstånd då en foton absorberas. Skillnaden mellan två energinivåer ges av

$$\Delta E = E_{\text{hög}} - E_{\text{låg}}$$

Denna energiskillnad relateras till våglängden på följande sätt

$$\Delta E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

Där  $c$  är ljushastigheten,  
 $v$  är frekvensen,  
 $\lambda$  är våglängden och  
 $h$  är Plancks konstant

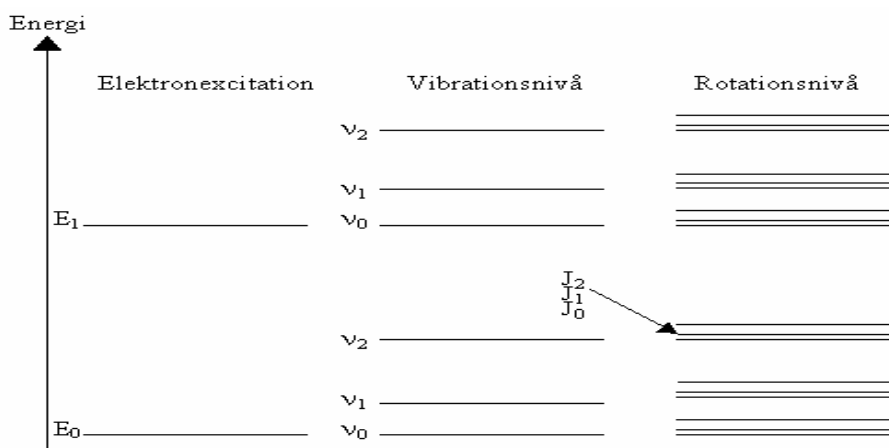
Låter vi strålningen passera en cell fylld med gas kommer den vid vissa våglängder absorberas. Den transmitterade strålningen kommer således vara en funktion av våglängden och givetvis cellens längd som följer följande ekvation.

$$P_{\text{ut}}(x, \lambda) = P_{\text{in}} e^{-\alpha(\lambda)x}$$

$P_{\text{in}}$  är den infallande effekten,  $\alpha(\lambda)$  är absorptionskoefficienten och  $x$  är celllängden. För låga tryck är absorptionskoefficienten proportionell mot koncentrationen som i sin tur är proportionellt mot trycket. Detta gäller dock endast upp till ungefär 10-20 torr. Givetvis varierar det mellan olika gaser. För högre tryck kommer absorptionen vara oberoende av trycket. Detta beror på att  $\alpha$  är proportionell mot antalet molekyler och linjeformen  $g(\nu)$ . Då  $g(\nu)$  är kollisionbreddad kommer denna att vara inverst proportionell mot trycket vilket gör att produkten av antalet molekyler och linjeformen och därmed  $\alpha$  kommer att vara oberoende av trycket. Vid låga tryck dominerar dopplerbredden och  $g(\nu)$  kommer då vara oberoende av trycket vilket gör att absorptionen kommer öka med trycket. Hur linjeformen ser ut och uppkommer tas upp i avsnitt 3.2.

#### 3.1 Energiövergångar

Varje molekyl har en mängd olika energitillstånd som den kan befinna sig i. De viktigaste fysikaliska processerna som bestämmer energitillståndet är elektronexcitation, kärnvibration och rotation kring molekylens jämviktspunkt. Varje elektroniskt tillstånd består av ett antal vibrationstillstånd som i sin tur består av ett antal rotationstillstånd. Även rotationstillstånden kan splittras upp på grund av ett flertal olika orsaker. I figur 3.1 syns principiell skiss över energinivåerna. Observera att  $\nu_i$  i figuren betecknar olika vibrationskvanttal och inte ska förväxlas med  $\nu_i$  som kommer införas som beteckning för olika vibrationsband.



**Figur 3.1** Schematisk figur för de olika övergångarna.  
(Energiseparationen mellan de olika övergångarna är inte skalenlig)

### 3.1.1 Elektronövergång

Elektronövergångarna sker mellan olika elektroniska tillstånd. Då energiskillnaden mellan dessa är stor, ligger energiövergångarna ofta i det synliga eller ultravioletta området. I det aktuella området kring 1550 nm ändras således inte det elektroniska tillståndet, utan det sker en förändring i det överlagrade vibrations-rotations tillståndet, se nedan.

### 3.1.2 Vibrationsövergång

Som tidigare nämnts består de elektroniska tillstånden av vibrationstillstånd. Energiseparationen mellan dessa är då betydligt mindre och ligger i IR-området. För lämpligt val av molekyler, t.ex.  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ , kommer vissa av övergångarna, eller kombinationer av övergångar från olika vibrationsband hamna i det intressanta området kring 1550 nm. Dessa energinivåer uppkommer som namnet antyder p.g.a. molekylen vibrerar kring dess olika atomkärnor. Beroende på hur den vibrerar uppstår även olika vibrationsband. För en fleratomig linjär molekyel finns det  $3N-5$  typer av vibrationer, där  $N$  är antal atomer i molekylen. För det mesta kan inte alla vibrationstyperna observeras p.g.a. att de antingen är degenererade eller förbjudna. En enkel modell av en tvåatomig molekyel som en harmonisk oscillator ger att vibrationsnivåerna har energinivåer enligt formeln nedan.

$$E_{\text{vib}} = hv(v+1/2)$$

Där  $v$  är vibrationsfrekvensen som alltså varierar beroende på vibrationsbandet och  $v$  är vibrationskvanttalet. Detta är som sagt en mycket enkel modell och stämmer således inte riktigt med verkligheten. För fleratomiga molekyler är det mycket mer komplicerat och således svårt att ta fram någon bra modell.

### 3.1.3 Rotationsövergång

Dessa energinivåer uppkommer p.g.a. molekylen rotation kring sin tyngdpunkt. Vid spektroskopiska mätningar kan man oftast inte urskilja mer än 30-50 stycken i rumstemperatur p.g.a. att för få molekyler befinner sig i de högre nivåerna. Populationen för de olika energinivåerna ges av Boltzmannfördelningen enligt formeln nedan

$$N_i \propto J(J+1)e^{-E_i/kT}$$

där J är rotationskvanttalet,  
 $E_i$  är tillståndets energi,  
 K är Boltzmanns konstant och  
 T är temperaturen

Energinivåerna för rotationstillstånd för en tvåatomig molekyl kan modelleras som en stel rotor vilket ger oss energitillstånden

$$E_{\text{rot}} = BJ(J+1)$$

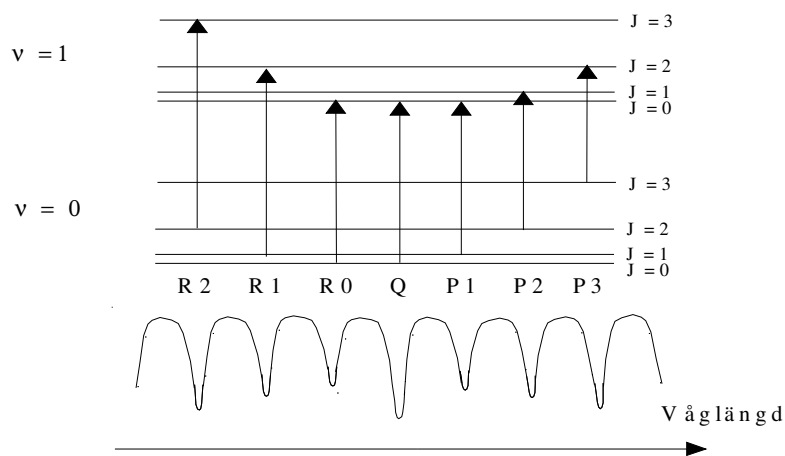
där B är en konstant och J är rotationskvanttalet som förut. Modellen förklarar dock inte att varannan linje är starkare i de uppmätta spektrum. Förklaringen till detta ligger i statistiken för det nukleära spinnet som förutspår en intensitetsskillnad på 5/3 [16]. Denna modell tar heller inte hänsyn till att molekylen dimensioner beror på vibrationstillståndet och den försummar även att molekylen tröghetsmoment beror av J. Precis som för vibrationstillstånden kompliceras det ytterligare då vi har att göra med fleratomiga molekyler.

### 3.1.4 Vibrations-rotations övergångar

Dessa övergångar uppkommer då molekylen ändrar både vibrations och rotationstillstånd samtidigt. Molekylen energiförändring  $\Delta E$  kommer då vara  $\Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}}$ . Detta förutsätter att molekylen vibration och rotation är oberoende och kan adderas vilket inte alltid är helt sant. Faktum är att kopplingstermen mellan vibrationen och rotationen kan vara viktigare än att korrigera för felen de enkla rotations och vibrationsmodellerna ger. Molekylen kan dock inte ändra vibration och rotationstillstånd godtyckligt utan det finns urvalsregler för detta. För vibrationen gäller att  $\Delta v = \pm 1$  om molekylen har en harmonisk oscillation. För de undersökta gaserna är dock högre värde på  $\Delta v$  möjliga vilket är en förutsättning för att det undersökta HCN spektrumet ska finnas. För högre värden på  $\Delta v$  än 1, kallas vibrationsbanden för övertoner. För rotationen gäller att  $\Delta J = 0, \pm 1$ . De övergångar som rotationstillståndet ökas med en enhet, dvs.  $\Delta J = 1$ , kallas för R-gren, då  $\Delta J = -1$  kallas de för P-gren och om  $\Delta J = 0$  kallas de för Q-gren. Denna gren är dock ofta förbjuden för linjära molekyler. Anledningen till detta är att molekylen måste ha ett dipolmoment vinkelrätt mot molekylen symmetriaxel för att kunna absorbera en foton. Saknas detta kallas vibrationsbandet spektroskopiskt inaktivt vilket är fallet för de undersökta vibrationsbanden. Är däremot vibrationerna sådana att molekylen har ett dipolmoment vinkelrätt mot symmetriaxeln tillåts även Q- grenen. Med andra ord gäller urvalsregeln  $\Delta J = \pm 1$  för molekyler med dipolmoment parallellt med symmetriaxeln och om dipolmomentet är vinkelrätt tillåts även  $\Delta J = 0$ .

För  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  är det  $\nu_1 + \nu_3$  bandet som hamnar i det intressanta området. Detta är alltså ett kombinationsband av  $\nu_1$  och  $\nu_3$  som betecknar symmetrisk respektive asymmetrisk sträckning mellan kol och väte. För HCN är det intressanta bandet  $2\nu_3$  vilket är ett övertonsband där  $\nu_3$  är sträckning mellan kol och väte.

Figur 2.2 illustrerar hur de olika grenarna uppkommer samt hur ett principiellt absorptionsspektra kommer att se ut. Här är även Q grenen med och dess absorptionstopp syns mellan P och R grenen. I själva verket består Q grenen av flera olika övergångar. I figuren är det bara övergången med  $J = 0$  som är medtagen men givetvis inträffar övergångar för andra värden på  $J$ . Då rotationsnivåerna inte ser exakt likadana ut för olika vibrationsnivåer kommer Q grenen därmed bestå av flera tätt liggande absorptionslinjer som dock är svåra att upplösa.



Figur 3.2 Vibrations-rotations övergångar med resulterande absorptionsspektra.

## 3.2 Breddningsmekanismer och linjeskift

I detta avsnitt beskrivs faktorer som påverkar formen och bredden på en absorptionstopp. Vanligtvis delas de upp i homogena och icke homogena mekanismer. De homogena kännetecknas av att alla atomer eller molekyler påverkas på samma sätt, medan de icke homogena orsakas av någon skillnad mellan molekylerna. Den klart viktigaste homogena mekanismen är kollisionsbreddning, men det finns även andra såsom livstidsbreddning. Denna uppkommer pga. att livstiden för de olika tillstånden är kopplat till vidden av respektive energinivå. Detta gör att en viss breddning uppkommer och kallas ibland naturlig breddning eftersom den alltid finns och anger den minsta möjliga vidden. Denna vidd är väldigt liten och försummas ofta. Gemensamt för de homogena mekanismerna är att de resulterar i Lorentzformad linjeform.

För de icke homogena processerna är den viktigaste Dopplerbreddning. Det finns dock många andra såsom att det nukleära spinnet kopplar till rörelsemängdsmomentet, vilket leder till en hyperfin uppsplittring. Även Zeeman och Stark splittring är två mekanismer som splittrar nivåerna. Vidare förekommer det ibland olika isotoper vars absorptionstoppar överlappar varandra, vilket dels leder till en breddning men också ett skift i centrumfrekvens. Även toppar från olika övergångar kan överlappa varandra vilket också leder till breddning och frekvensskift. Ofta är flera av dessa verksamma samtidigt vilket gör att linjeformen är en sammanslagning av de olika linjeformerna. Detta gör att linjeformen kan bli svårtydd om man inte vet vilka mekanismer som verkar eller hur de verkar, speciellt när man har en viss mätosäkerhet.

### 3.2.1 Dopplerbreddning

För lågtrycksceller är dopplerbreddningen den dominerande breddningsmekanismen och begränsar noggrannheten för bestämningen av absorptionstopparna. Hur lågt trycket behöver vara för att kollisionsbreddningen ska kunna försummas beror på vilken gas som undersöks. Då dopplerbredden, (FWHM), för de undersökta gaserna är ungefär 4 pm måste breddningen orsakad av kollisioner vara betydligt mindre för att kunna försummas. För  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  är kollisionsbreddningen i storleksordningen 1 pm/kPa [16] vilket innebär att trycket bör vara åtminstone mindre än 1 kPa för att kollisionsbredden ska kunna försummas. För  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  cellen med det lägsta trycket, 13 kPa, är kollisionsbreddningen endast något större och varken dopplerbreddningen eller kollisionsbreddningen kan försummas. För de övriga cellerna var dopplerbredden helt försumbar. HCN uppvisar en betydligt större kollisionsbreddning som är i storleksordningen 5 pm/kPa [17] vilket gör att trycket måste vara ändå mindre för att kollisionsbreddningen ska kunna försummas.

Dopplerbreddningen är som sagt den viktigaste icke homogena breddningsmekanismen och uppkommer på grund av molekylernas rörelse. Om en molekyl t.ex. rör sig emot ljusets utbredningsriktning med hastigheten  $v_z$  kommer den att uppfatta en något högre frekvens, nämligen den doppler-skiftade frekvensen  $\nu_0' = \nu_0(1+v_z/c)$ . Fördelningen av molekylernas hastigheter ges av Maxwell-Boltzmann fördelningen och med hjälp av detta kan linjeformen för dopplerbreddning tas fram. (För detaljer se [2]). Det visar sig att linjeformen blir gaussisk med

$$\text{FWHM} = \sqrt{\left(\frac{8kT \ln 2}{Mc^2}\right)} * \nu_0$$

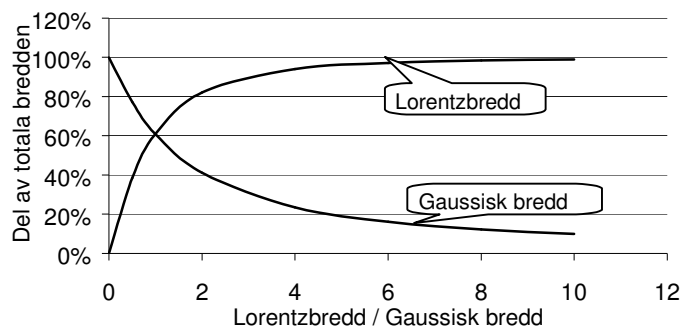
Dopplerbredden är dock inte helt oberoende av trycket som ekvationen ovan fastslår. Då trycket ökas kommer dopplerbredden att minska något, vilket främst uppkommer p.g.a. så kallad Dicke narrowing [20]. Effekten beror på att kollisionerna mellan molekylerna ändrar dess hastighet och hastighetsfördelningen kommer således inte stämma helt med Maxwell-Boltzmann fördelningen. Denna effekt är dock liten och vid de aktuella gastrycken i experimenten visar det sig att dopplerbredden i stort sett är försumbar jämfört med kollisionsbreddningen ändå. Detta gäller givetvis inte allmänt. Faktum är att för att kunna bestämma topparna med hög noggrannhet krävs smala toppar och därmed lågt tryck. Nackdelen med riktigt lågt tryck är att absorptionskoefficienten kommer att minska vilket gör att celllängden måste ökas för att bibehålla en stark absorption. För sådana lågtrycksceller är alltså dopplerbreddningen dominerande och begränsar noggrannheten. Det kan nämnas att det finns tekniker såsom ”doppler-free saturation spectroscopy” som kan användas för att undvika även dopplerbreddningen [27].

### 3.2.2 Kollisionsbreddning

Kollisionsbreddningen uppkommer p.g.a. kollisionerna mellan molekylerna som namnet antyder. Eftersom antalet kollisioner är proportionellt mot trycket kallas det också för tryckbreddning. Att härleda ett uttryck för kollisionsbreddningen är relativt jobbigt men resultatet kan resoneras fram på följande sätt. För varje övergång i en molekyl är två kvanttillstånd involverade. Vid en kollision blir båda dessa tillstånd vågfunktion störd och vi får alltså  $\Delta\nu_{\text{kol}} = (2 * \nu_{\text{kol}}) / (2 * \pi)$  där  $\nu_{\text{kol}}$  är antalet kollisioner per tidsenhet.

Antalet kollisioner beror på temperaturen, antal molekyler, molekylernas massa och tvärsnittet. På grund av att tvärsnittet kan vara komplicerat att uppskatta är kollisionsbreddningen svår att beräkna och man får ofta lita till experimentella mätningar. Teoretiska beräkningar av tryckbreddningen är t.ex. gjorda i [21]. Generellt sett är överensstämmelsen mellan experimentella och teoretiska värden varierande men man kan ändå få en fingervisning utifrån teorin.

Linjeformen för kollisionsbreddning blir som tidigare nämnts Lorentzformad och dopplerbreddningen gaussisk. Därför blir den totala linjeformen en blandning av Lorentzformad och Gaussisk linjeform. Sammanslagningen av de båda linjeformerna kallas en voigt profil [25]. Denna profil är dock inte helt korrekt, utan oftast används även Galatry eller Rautian profiler. I dessa profiler tar man hänsyn till andelen kollisioner som ändrar molekylens hastighet, utan att förstöra vågfunktionens koherens, samt andelen kollisioner som orsakar breddning. Resultatet av en beräkning för en voigt profil, gjord i matlab syns i figur 3.3. Då dopplerbredden lätt kan uppskattas och sedan jämföras med den totala bredden kan även lorentzbredden på ett enkelt sätt uppskattas utifrån figuren. Som synes är bredden för Lorentzformen ungefär 97 % av den totala bredden då lorentzbredden är sex gånger större än den gaussiska. Detta gör att dopplerbredden kan försummas helt för celler med lite högre tryck. Observera att bredden från lorentzformen och den gaussiska formen inte är direkt additiva, vilket tydligt kan ses då bredderna är lika stora och båda utgör 60 % av den totala bredden.



**Figur 3.3** Den procentuella delen lorentzbredden och den gaussiska bredden utgör av den totala bredden uttryckt i lorentzbredd/gaussisk bredd.

### 3.2.3 Frekvensskift

Tryck och temperatur påverkar absorptionstopparnas bredd och skiftar deras centrumvåglängd. Vid de aktuella trycken domineras både breddningen och framförallt skiftet av trycket. Temperaturskiftet uppstår dels från andra ordningens Dopplereffekt som dock är väldigt liten, men även trycket i cellen är ju beroende av temperaturen, vilket gör att vi får linjeskift p.g.a. detta. Temperaturskiftet är i storleksordningen 0,1 MHz/K och är därmed försumbart då temperaturen hålls relativt konstant. [22] Däremot kan inte tryckskiftet försummas, som är i storleksordningen 0,2 MHz/torr, då cellernas tryck varierar med flera hundra torr. Värdena är för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  och skiljer sig något för HCN som uppvisar ett större tryckberoende.

Frekvensskiftets beroende på trycket är dock inte samma för alla linjer. Interaktionen mellan molekylerna vid kollisioner uppvisar ett påtagligt beroende på linjenumret. För  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  är linjeskiftet för både R och P grenen positivt och växande med rotationskvanttalet medan breddningen är störst för låga rotationskvanttal. Detta gäller inte för HCN där linjeskiftet för P grenen till en början är positivt för att sedan minska och bli negativt för ökande rotationskvanttal. Det omvända gäller för R grenen, där linjeskiftet går från att vara negativt till att bli positivt med ökande rotationskvanttal. Breddningen för HCN är störst kring  $J = 10$  för att sedan minska för större och mindre rotationskvanttal.

Det som avgör linjeskiftet och breddningens rotationsberoende är vilka interaktioner som är verksamma i de olika molekylerna. För HCN, som är en dipol är det främst den elektrostatiska interaktionen som man behöver ta hänsyn till. I [18] är teoretiska beräkningar för HCN utförda för både linjeskiftet och breddningen, vilket stämmer relativt bra med experimentella värden. För  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  saknas dipolinteraktionen och jämfört med HCN är både linjeskiftet och breddningen betydligt mindre. Även för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  har beräkningar gjorts, t.ex. i [21] där kvadrupolmoment och dispersionsinteraktion togs med i beräkningarna. Överensstämmelsen med experiment är i detta fall ganska dålig. De teoretiska beräkningarna förutspår att breddningen är som störst för  $J$  mellan 10 och 15 för att sedan avta med ökande och minskande rotationstal. Experiment visar däremot att breddningen minskar med ökande rotationstal. [16, 9]. Anledningen till den bättre överensstämmelsen för HCN är troligtvis att man då har en stark interaktion som är lättare att uppskatta, medan  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  saknar denna egenskap.

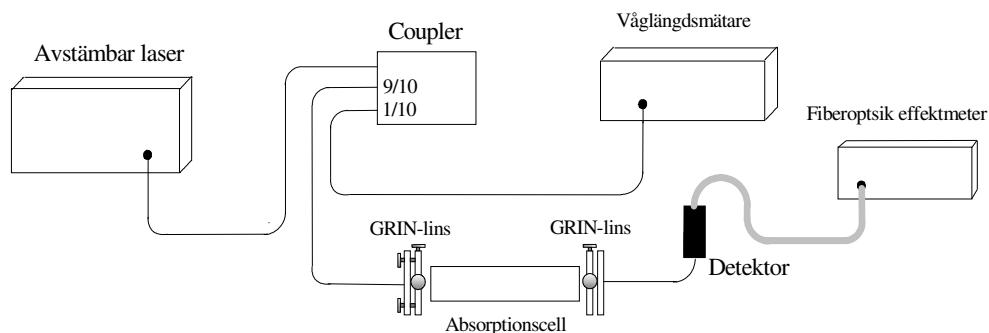
En lättare förklaring till breddningens  $J$  beroende ges i [20]. Enligt denna modell är tryckbreddningen orsakad av kollisioner som ändrar molekylernas kvanttillstånd och därmed minskar medellivstiden för tillstånden. De flesta av dessa övergångar sker till ett grannstillstånd p.g.a. att den termiska energin är relativt liten. Då energiseparationen mellan rotationstillstånden är större för höga rotationstal kommer dessa övergångar vara mindre sannolika och således kommer breddningen orsakad av dessa kollisioner att minska för högre rotationstillstånd. Detta är dock en grov förenkling som stämmer för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  men inte för HCN där antagligen dipolinteraktionen är en viktigare faktor.

## 4 Mätssystem

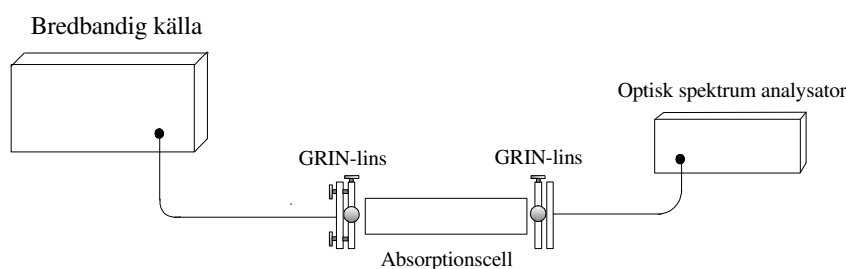
Instrumenten som användes fanns sedan tidigare på plats och även programvara för att kommunicera med dessa. För våglängdsmätaren, som hyrdes in i samband med arbetet, fick dock programvara utvecklas. För att analysera mätresultaten och styra instrumenten under mätningarna utvecklades också program. Uppställningen för den fria strålgången utvecklades även den under arbetets gång.

### 4.1 Experimentuppställning

I mätningarna användes två olika uppställningar som syns i figur 4.1 och 4.2. Uppställningen för den fria strålgången utvecklades för att förbättra stabiliteten i optiken. Bland annat skruvades GRIN linserna fast på ett stabilt vinkeljärn som sedan skruvades fast i botten på en låda. Lådans ursprungliga botten var ersatt med en tjock aluminiumplatta för att stabilisera så mycket som möjligt. Lådan förseddes även med gummifötter för att eliminera vibrationer. Genom att göra detta minskades effektbruset avsevärt. Det återstående bruset uppvisade ett visst våglängdsberoende och påverkades även av huruvida gascellen var på plats eller inte. För vissa våglängder ökade bruset med cellen på plats och för vissa våglängder minskade bruset. Bruset påverkades även till viss del av hur cellen placerades i hållaren. Då den avstämbara lasern hade relativt stora våglängdsberoende effektfluktuationer var det svårt att avgöra hur mycket av bruset som verkligen uppkom p.g.a. den fria strålgången. För att minska bruset ytterligare bör man försöka undvika reflektioner i linser, cellväggar och fiberkopplingar. Detta kan till exempel göras genom att montera cellen något vriden i förhållande till strålgången och på så sätt undvika att reflektionerna leds in i fibern. Då bruset ändå var acceptabelt litet utfördes inga sådana modifieringar. Det högfrekventa bruset kunde till viss del elimineras genom att låta detektorn medelvärdesbilda en viss tid. För HCN hade något bättre resultat kunnat åstadkommas med mindre brus medan noggrannheten för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  främst begränsades av våglängdsmätaren.



Figur 4. 1 Schematisk bild över experimentuppställningen med den avstämbara lasern.



Figur 4.2 Schematisk bild över experimentuppställningen med den bredbandiga källan.

### 4.1.1 Utrustning

Den avstämbara lasern som användes var av märket Radians Innova och kunde varieras mellan 1480 till 1580 nm med minsta steg 10 pm. Då osäkerheten i våglängd var relativt stor tenderade dock förflyttningen att bli ganska slumpmässig vid små steglängder. Lasern kunde även varieras i frekvens med betydligt mindre steglängd i ett begränsat område. Variationen var då begränsad till  $\pm 10$  GHz ( $\approx \pm 160$  pm) med minsta steglängd 0,01 GHz ( $\approx 0,08$  pm). Spektralbredden för den avstämbara laser är väldigt liten och försummas helt vid mätningarna. Lasern effekt ändrades inte under mätningarna utan var inställd på 1 mW. Effektnivån justerades automatiskt av lasern genom att reglera strömmen.

Våglängdsmätaren som användes var en Agilent 86120C och fungerar i området mellan 1270 och 1650 nm. Osäkerhet var angiven till 3 pm enligt manualen och våglängden angavs med upplösningen 1 pm vilket gör att den avstämbara lasern kan varieras med betydligt mindre steg än vad våglängdsmätaren kan lösa upp.

Den optiska spektrumanalysatorn som användes var en Ando AQ – 6315B. Den maximala upplösningen var 50 pm och mätvärden kunde fås varje pm.

Vid mätningar med spektrumanalysatorn användes en bredbandig källa med en stor spektralbredd som täckte det aktuella området. Nackdelen med denna är att den inte har en konstant effektnivå, vilket skiftar absorptionstopparna något. I dessa mätningar är denna osäkerhet dock försumbar.

Detektorn som användes var en germanium detektor som kopplades till en fiberoptisk effektmeter, HP 8152A. Denna hade en inbyggd responsivitet som ställdes in beroende på våglängdsområde. Den absoluta effekten är i dessa mätningar ointressant då transmissionen mäts i procent. En viss osäkerhet kommer ju dock in då responsiviteten är våglängdsberoende vilket gör att centrumfrekvensen för absorptionstopparna skulle kunna skiftas något om den inbyggda responsiviteten inte är korrekt. Detta är ju också fallet om den avstämbara lasern inte håller en konstant effektnivå.

För att dela effekten mellan våglängdsmätaren och absorptionscellen användes en "coupler". Couplern delade effekten 9 till 1 mellan de båda utgångarna.

Samtliga fibrer som användes var singelmod och hade FC/PC kontakt.

## 4.2 Mätprogram

Kommunikationen med instrumenten styrdes från en PC-dator via GPIB. Programmen skrevs i Visual Basic och mätvärdena sparades i excel. Programmet som användes för att stega laservåglängden över de aktuella våglängderna fungerade på följande sätt. Lasern börjar svepas med steg om 50 pm. För varje avläst värde undersöker programmet om värdet den läste av sex steg innan är det mindre än de fem tidigare och de fem senare. Är detta uppfyllt startas ett noggrannare svep med steg om 0,1 GHz ( $\approx 0,8$  pm) över den förmodade toppen. Metoden fungerar relativt bra men missar en del toppar, speciellt i områden där andra vibrationsband överlappar. Enda sättet att undvika detta är om man

sveper hela området med steglängden 0,1 GHz vilket tar ett bra tag, eller om man lägger in absorptionstopparnas ungefärliga våglängder i programmet och styr lasern utifrån detta. Nackdelen är då att programmet måste modifieras för andra gaser. När spektrumanalysatorn och den bredbandiga källan användes togs mätvärde varje pm. Metoden är mycket snabbare jämfört med att leta absorptionsmaximum för varje topp.

Dataanalysen utfördes sedan dels i excel och dels i matlab. Fördelen med att göra det i matlab är att analysen då kan utföras helt automatiskt och är således helt objektiv. Matlabprogrammet plockar ut ett visst antal av de lägsta effektvärdena och gör en andragsgrads kurvanpassning till dessa. Centrumfrekvensen för absorptionstoppen tas sedan som minimumet till kurvanpassningen. Kurvanpassningen görs för att få ett bättre värde på våglängden än vad som fås om våglängden tas vid det minsta effektvärdet. Då datainsamlingen skiljde sig något mellan de olika mätmetoderna utvecklades flera olika program. Tillvägagångssättet för att ta fram absorptionstopparna var dock detsamma. Programmet anpassat för spektrumanalysatorn kan användas för framtida kalibrering och gjordes därför lite användarvänligare och återfinns i appendix.

Problemet med denna metod är att kurvanpassningen inte alltid passar speciellt bra med mätpunkterna. Detta beror på en rad faktorer. Den uppmätta effekten innehåller en del brus som givetvis inte alltid är symmetriskt runt centrumfrekvensen och därmed skiftar kurvanpassningen. En annan orsak är att vissa toppar ligger tätt intill toppar från andra vibrationsband och linjeformen är således inte symmetrisk p.g.a. detta. Ytterligare en orsak är att den avstämbara lasern har svårt att lasra vid vissa våglängder, vilket gör att man kan få hopp på upp till 10 pm mellan de avlästa värdena. Det sista gäller ju dock inte om en bredbandig källa och spektrumanalysator används. För lågtrycksceller där dessa felkällor är små fungerar matlabanalysen alldeles utmärkt. Genom att göra analysen manuellt och studera topparnas utseende kan man till viss del kompensera för dessa effekter. Nackdelen är att kompensationen inte är helt objektiv. För celler med lite högre tryck blev dock resultatet märkbart bättre med den manuella metoden.

Även topparnas bredd är av visst intresse. Det finns relativt noggranna referenser som anger breddningen och linjeskiftets tryckberoende. Detta gör att absorptionstopparnas våglängder kan beräknas utifrån topparnas bredd, vilket kan vara lättare att mäta än våglängden. Eftersom lorentzbredden är direkt proportionell mot trycket fås trycket helt enkelt genom att dividera lorentzbredden med breddningskoefficienten. För lågtrycksceller är lorentzbredden i samma storleksordning som dopplerbredden och man får då använda voigtprofilen för att ta fram lorentzbredden utifrån den totala bredden. Vid höga tryck är dopplerbredden helt försumbar och lorentzbredden är den samma som den totala bredden. Problemet är att topparna kan breddas avsevärt om absorptionen mäts eller om det finns närliggande toppar. Av dessa anledningar uteslöts sådana toppar och trycket bestämdes utifrån ungefär tio toppar. För dessa toppar mättes lorentzbredden och jämfördes sedan med beräknade bredder utifrån breddningskoefficienter för trycket. Trycket valdes sedan så att de beräknade bredderna överensstämde optimalt med de uppmätta bredderna i minsta kvadrat mening. Inget speciellt program togs fram för detta ändamål utan beräkningen utfördes manuellt i excel.

## 5 Resultat

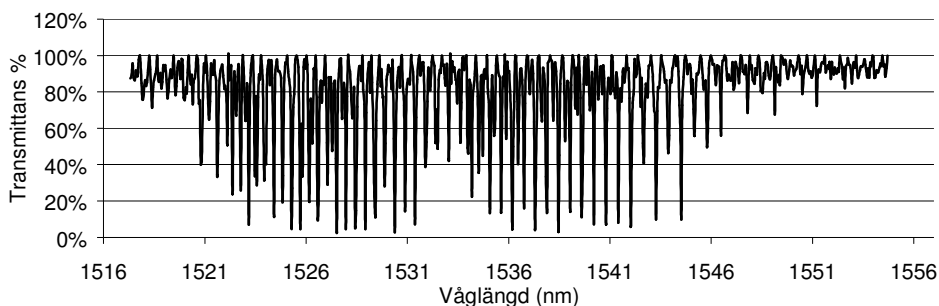
I avsnitt 5.1 nedan redovisas resultaten för bestämningen av absorptionstopparna för de olika gascellerna. Dessa värden anger referensvärdena för gascellerna och våglängderna återfinns i appendix. De följande avsnitten tar upp alternativa metoder för bestämning av absorptionstopparna samt beskriver några exempel på kalibreringar.

### 5.1 Absorptionstoppar bestämda med lasern och våglängdsmätaren.

Uppställningen som användes består av den avstämbara lasern som är kopplad dels till våglängdsmätaren och dels till detektorn via absorptionscellen. Uppställningen kan ses i figur 4.1. Då våglängdsmätaren är betydligt noggrannare än den optiska spektrumanalysatorn är detta den noggrannaste metoden för att bestämma absorptionstoppar.

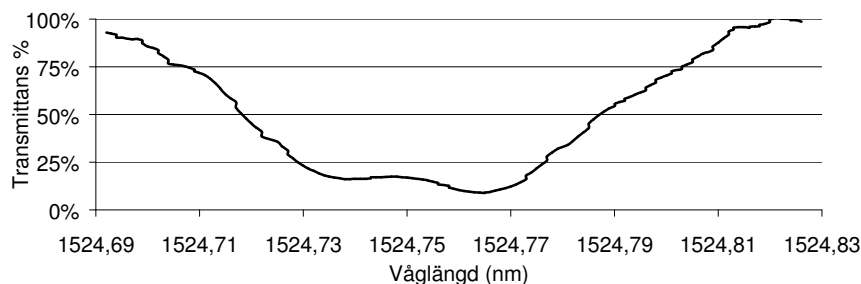
#### 5.1.1 $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ , 60 kPa

I figur 5.1, 5.2 och 5.3 nedan presenteras resultatet för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ , 60 kPa.



Figur 5.1 Diagram över svepet med steglängd 50 pm.

I figur 5.1 syns spektrumet för det aktuella våglängdsområdet. Här finns även en del absorptionstoppar från andra vibrationsband än  $\nu_1 + \nu_3$  bandet. Till exempel är det svårt att urskilja P1 och P2 strax under 1535 nm p.g.a. att det finns betydligt starkare övergångar från andra vibrationsband i detta område. Linjernas styrka är i verkligheten inte så slumpmässig som figuren antyder, utan beror på den stora steglängden som är för dålig för att lösa upp topparna.

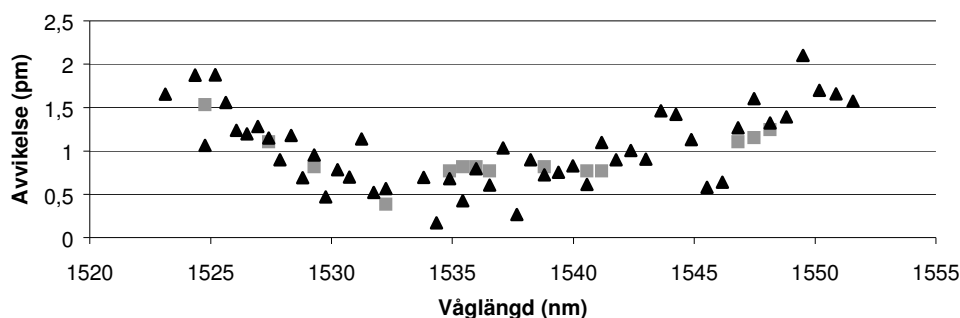


Figur 5.2 Diagram över R17 med steg 0,1 GHz

Figur 5.2 visar ett noggrannare svep över absorptionstoppen R17. Här syns också en närliggande topp strax under 1524,74 nm från ett annat vibrationsband.

Även om de båda topparna kan särskiljas kommer centrumfrekvensen för R17 att skiftas något. Att det verkligen är så syns tydligt i figur 5.3 där R17, tredje triangeln från vänster, ligger klart under sitt referensvärde. I referensvärdena är det korrigerat för närliggande toppar vilket indikerar att den närliggande toppen har skiftat våglängden ungefär 0,5 pm. Antagligen är även andra toppar påverkade av detta även om det inte är lika tydligt som för R17.

Då laserns spektralbredd är extremt smal kommer breddningen p.g.a. detta vara försumbar och således är det den verkliga bredden som mäts. Detta till skillnad från om spektrumet skulle mäts med spektrumanalysatorn vars maximala upplösning på 0,05 nm kommer att bredda topparna avsevärt.



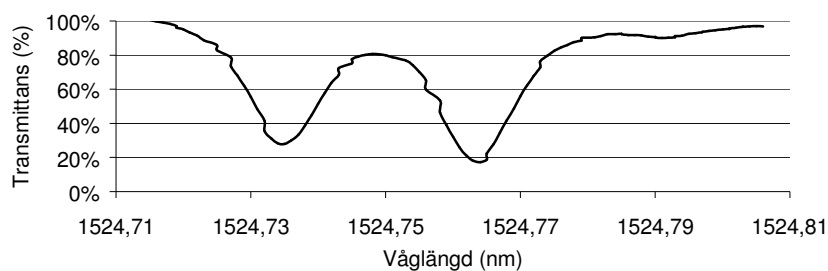
**Figur 5.3** Trianglarna anger  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  absorptionstoppars avvikelse från referensvärden [8]. Kvadraterna anger beräknade avvikelser vid 48 kPa [9].

Absorptionstopparna i figur 5.3 ovan är medelvärde av 4 mätningar. Topparnas avvikelse ska adderas till referensvärdena vid extremt lågt tryck [8] för att erhålla referensvärdena för den aktuella cellen. Dessa referensvärden återfinns i appendix. Trycket 48 kPa är valt så att den kvadratiske summan av skillnaden mellan de uppmätta och beräknade avvikelserna minimeras. Beräknas trycket utifrån topparnas bredd [16] fås 72 kPa vilket tyder på att trycket är runt 60 kPa. Beräkningen av trycket utifrån topparnas bredd är endast baserad på vissa toppar. Toppar med misstänkta närliggande toppar samt toppar där absorptionen i stort sett är mättad har undvikits. Trots detta är troligen trycket beräknat utifrån topparnas bredd något överskattat eftersom det är svårt att hitta omättade toppar. Även om detta görs är tryckberäkningen osäker eftersom luft kan ha läckt in. Breddning och linjeskift orsakat av främmande molekyler skiljer sig avsevärt och således måste blandningen vara känd för att kunna beräkna trycket. Detta innebär att skillnaden mellan uppmätta och referensvärden inte nödvändigtvis bara beror på osäkerheten utan det kan finnas en verklig skillnad. Då trycket i detta fall är relativt ointressant bestäms det till ungefär 60 kPa utan att ange någon felmarginal. Man bör dock vara försiktig med att dra några slutsatser vid jämförelse med referenser för ren  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ .

Topparnas centrumvåglängder är listade i appendix med en osäkerhet på  $\pm 1,53$  pm, k faktor 2. Avvikelsen från referensvärdena vid trycket 48 kPa är maximalt 0,5 pm. Detta är för toppen R17 och kan förklaras med den närliggande toppen. Bortsett från R17 är avvikelsen maximalt 0,44 pm. Detta indikerar att osäkerheten är betydligt mindre än 1,53 pm men p.g.a. osäkerheten i våglängdsmätaren kan inte högre noggrannhet garanteras. Hade blandningen varit känd skulle absorptionstopparna kunnat beräknats utifrån trycket med en bättre noggrannhet än vad som uppnåddes vid mätningarna.

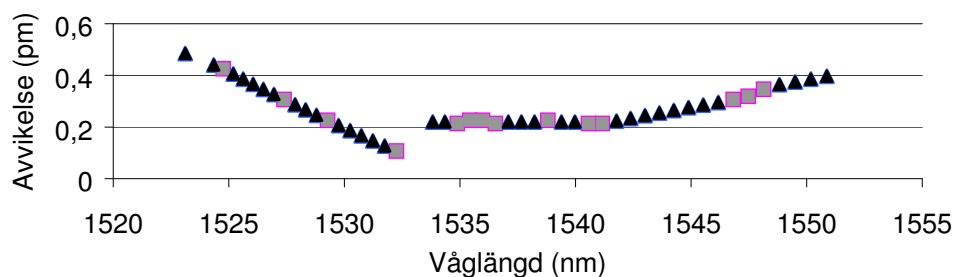
### 5.1.2 $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ , 13 kPa

Absorptionstopparna för denna cell är givetvis betydligt smalare än för 60 kPa cellen. Detta gör topparna skulle kunna bestämmas med större noggrannhet. I praktiken är dock våglängdsmätaren för dålig för att åstadkomma detta. I figur 5.4 syns ett noggrannare svep över toppen R17. Till skillnad från  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  cellen med trycket 60 kPa är nu topparna helt separerade och skiftet som uppkommer p.g.a. överlappningen är försumbar.



Figur 5.4 Diagram över R17 med steg 0,1 GHz

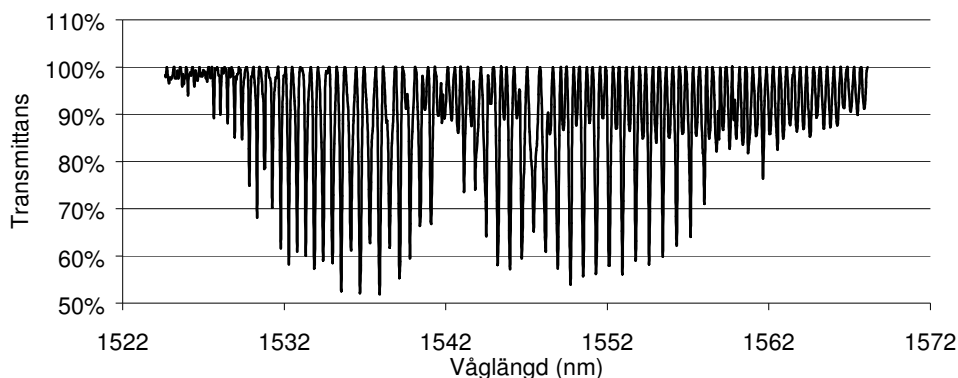
Eftersom cellen var märkt 10 kPa kan cellen anses innehålla i stort sett bara  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ , vilket gör att topparna kan beräknas utifrån referenser med osäkerheten 0,42 pm (k faktor 2). För de toppar som saknar referensvärden extrapoleras dessa från intilliggande värden. Då osäkerheten för denna lågtryckscell är betydligt mindre än för 60 kPa cellen är den givetvis att föredra vid de flesta kalibreringar. För vissa tillämpningar kan dock något bredare toppar vara att föredra då det kan vara svårt att upplösa lågtryckscellens smala toppar. Resultatet av beräkningen ses i figur 5.5 nedan. Avvikelsen ska adderas till referensvärdena vid extremt lågt tryck [8] för att erhålla referensvärdena för cellen. Samtliga absorptionstoppars våglängder är listade i appendix.



Figur 5.5 Trianglarna anger de extrapolerade värdena och fyrkanterna de beräknade referensvärdena

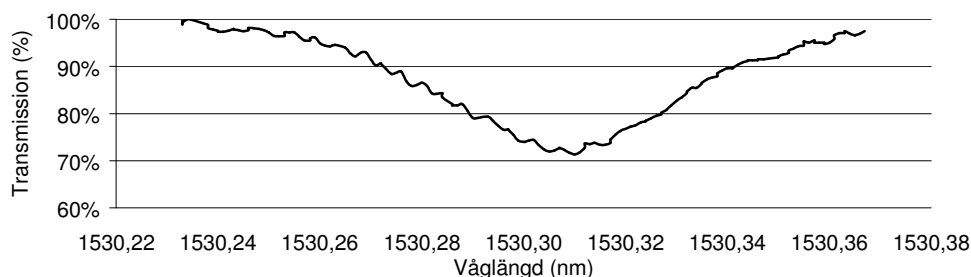
### 5.1.3 HCN

I figurerna 5.6, 5.7 och 5.8 presenteras resultatet för HCN.



**Figur 5.6** Diagram över svepet med steglängd 50 pm

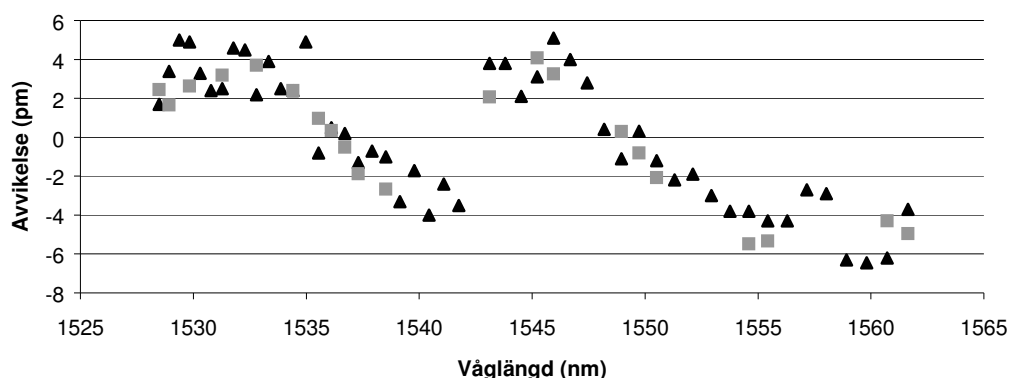
Som synes i figur 5.6 ovan är absorptionen inte alls lika stark som för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ . Som mest absorberas ungefär 50 % av effekten. Detta har både för och nackdelar. Nackdelen är att brus får större inverkan eftersom effektskillnaden mellan dal och topp är mindre. Fördelen är linjeformen kommer att vara spetsigare jämfört med om det mesta av effekten skulle absorberas. Detta är fallet för vissa av  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  topparna där transmissionen är i princip noll vid centrumvåglängden. Absorptionen är således i stort sett mättad och kan då givetvis inte öka mer. En bit från centrumvåglängden är däremot inte absorptionen helt mättad vilket får till följd att linjeformen kommer att bli trubbigare. För maximal noggrannhet i bestämningen av absorptionstoppar ska absorptionen vara varken för stark eller svag. Detta innebär ett problem eftersom topparnas styrka varierar avsevärt. Anpassas celllängden till de starka topparna kommer absorptionen att bli väldigt liten för de svagare. Anpassas längden istället för de svaga kommer absorptionen att mättas för flera linjer.



**Figur 5.7** Noggrant svep över toppen R20 med steg 1 GHz

Absorptionstoppen i figur 5.7 är som synes relativt bredd trots att det är en av de smalaste topparna för HCN cellen. Detta gör att det är svårt att bestämma centrumvåglängderna med någon större noggrannhet. Jämfört med  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  blir osäkerheten betydligt större men vid våglängder över 1550 nm finns inga linjer för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  att tillgå och HCN kan då användas. I figur 5.8 nedan syns resultatet av bestämningen av topparna. Avvikelsen ska adderas till referensvärdena vid extremt lågt tryck [15] för att erhålla referensvärdena för cellen. Resultatet är ett medelvärde av fem mätningar. Avvikelsen från referensvärdena är maximalt 2,3 pm vid trycket 37 kPa.

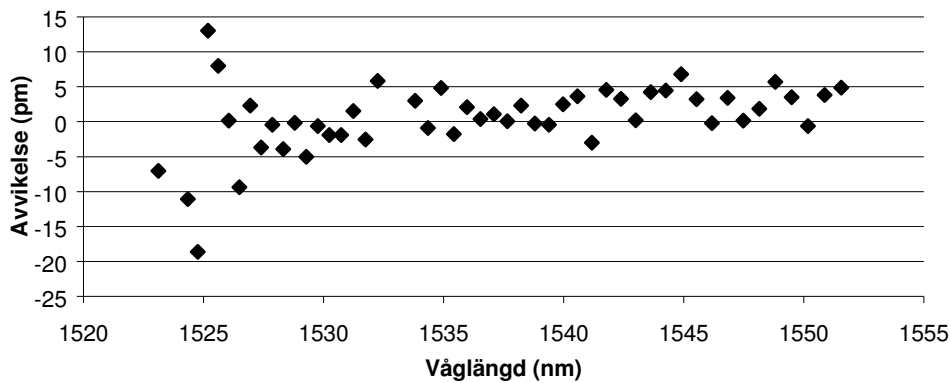
Trycket 37 kPa, minimerar den kvadratiska summan av skillnaden mellan uppmätta och referensvärden. Trycket bestämt utifrån breddningen är också 37 kPa vilket ger att trycket borde vara 37 kPa. Detta värde är ganska osäkert då cellen i fråga var märkt med 30,7 kPa utan någon angiven osäkerhet, vilket kan innebära att det inte läckt nämnvärt mycket luft. Möjligheten finns också att det verkliga trycket kan vara avsevärt högre eftersom främmande molekyler inte breddar eller skiftar lika mycket som HCN [18]. Således är det inte säkert att det endast är osäkerheten i mätningarna som skiljer de uppmätta värden från referenser. Det är mycket möjligt att det finns en verklig skillnad men osäkerheten i mätningarna är alldeles för stor för att avgöra detta. Våglängderna är listade i appendix med osäkerheten  $\pm 4,7$  pm, k faktor 2.



Figur 5.8 Triangelarna anger de uppmätta absorptionstopparna och kvadraterna anger de beräknade referensvärden vid 37 kPa [10]

## 5.2 Absorptionstoppar bestämda med spektrumanalysator och våglängdsmätare som referens

Då mätningar med den bredbandiga källan och spektrumanalysatorn utfördes användes även den avstämbara lasern och våglängdsmätaren som referens. Detta gjordes för att undvika spektrumanalysatorns osäkerhet i absolutvåglängd. Uppställningen som användes i denna mätning kan sägas vara en kombination av de båda uppställningarna i figur 4.1 och 4.2. Den bredbandiga källan skickas genom cellen och vidare via en switch till spektrumanalysatorn. Lasern skickas till våglängdsmätaren samt till den andra ingången hos switchen. Lasern ställs sedan på aktuell våglängd och läses av både på spektrumanalysatorn och på våglängdsmätaren. Skillnaden mellan dessa värden används som korrektion. Switchen slås sedan om och spektrumanalysatorn sveper ett område på en nanometer kring laserns våglängd. Mätningen utförs alltså på spektrumanalysatorn medan den avstämbara lasern och våglängdsmätaren endast används för kalibrering av spektrumanalysatorn. Genom att utföra kalibreringen samtidigt som mätningen minskas osäkerheten p.g.a. spektrumanalysatorns tryck och temperatur beroende avsevärt. Resultatet av en sådan mätning för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ , 60 kPa syns i figur 5.9.



**Figur 5.9** Avvikelse mellan de uppmätta topparna på spektrumanalysatorn och referensvärden [8].

Spridningen för absorptionstopparna blev som synes ungefär  $\pm 5$  pm för de flesta våglängder. Spektrumanalysatorn uppvisade en avsevärd instabilitet i början av det aktuella våglängdsområdet, dvs. strax under 1525 nm. I detta område var spridningen snarare  $\pm 15$  pm. En del av denna spridning kan givetvis förklaras med osäkerheten i avläsningen av topparna samt osäkerheten i våglängdsmätaren. Denna avvikelse är dock inte så stor som  $\pm 5$  pm utan spektrumanalysatorn bidrar utan tvekan till en stor del av avvikelserna. Ytterligare en osäkerhet som bidrar är att den bredbandiga källan inte har en konstant effektnivå vilket gör att absorptionstopparna kommer skiftas något. För  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  cellen är dock topparna tillräckligt smala för att denna osäkerhet kan försummas. För celler med betydligt bredare absorptionstoppar kan däremot detta ha inverkan. Denna metod skulle kunna användas i vissa våglängdsområden om man nöjer sig med en något sämre noggrannhet, då den går betydligt snabbare att utföra jämfört med metoden beskriven i avsnitt 5.1. På grund av spektrumanalysatorns maximala upplösning på 0,05 nm kommer topparna breddas vilket gör att topparnas verkliga bredd är mindre än vad som uppmäts med spektrumanalysatorn. Detta får ju till följd, förutom att topparnas bredd ökas, även att osäkerheten i topparnas centrumvåglängd ökas.

Hade spektrumanalysatorn varit betydligt stabilare kunde metoden varit att föredra jämfört med metoden i avsnitt 5.1. Genom att använda en bredbandig källa undkommer man problem såsom att lasern har svårt att lasra vid vissa våglängder samt effektfluktuationer och instabilitetsproblem hos lasern. I praktiken var dock dessa problem betydligt mindre än spektrumanalysatorns och således var metoden inte lika noggrann.

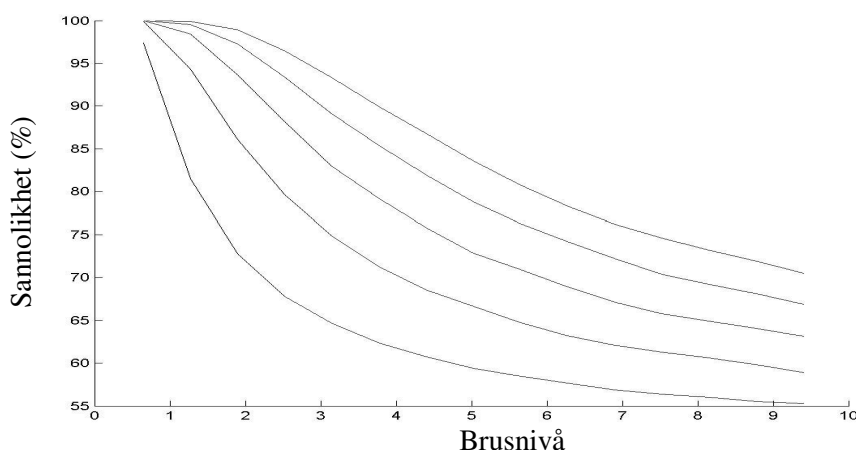
### 5.3 Frekvenslösning av den avstämbara lasern med hjälp av absorptionstoppar

För ett WDM system är inte bara stabiliteten i våglängd viktigt utan även vetskap om den absoluta våglängden är av stor betydelse. Det är dock svårt att få båda dessa egenskaper. Väljer man att låsa exakt vid toppen kommer den absoluta våglängden vara väl bestämd men stabiliteten kommer att minska p.g.a. att absorptionskurvan är relativt plan runt toppen. Väljer man istället att låsa vid sidan av toppen där kurvan är som brantast kommer stabiliteten att förbättras. Detta medför dock att man då kommer få svårare att bestämma den absoluta våglängden eftersom det kräver att man vet exakt hur långt ifrån toppen man låste. Denna metod är också känsligare för yttre förändringar eftersom man jämför en avläst effektnivå med en bestämd effektnivå som motsvarade en viss våglängd då försöket inleddes.

Även absorptionstopparna kan bestämmas utifrån den här metoden. När lasern låses vid en topp kommer våglängden givetvis variera kring centrumvåglängden men medelvärdet kommer att vara vid centrumvåglängden, förutsatt att absorptionstoppen är symmetrisk. I princip kan metoden jämföras med att upprepa mätningen i avsnitt 5.1 väldigt många gånger och sedan ta medelvärdet. Detta gör att osäkerheten för topparna skulle kunna minskas till kalibreringsosäkerheten i våglängdsmätaren. Problemet med metoden är just våglängdsmätaren. På grund av att den driver väldigt långsamt måste mätningen pågå under lång tid. Är mätningen för kort kan inte osäkerheten för våglängdsmätaren antas vara slumpmässig och således inte försummas. I mätningar i avsnitt 5.1 kunde en tydlig drift upptäckas då mer än ett dygn skiljde mätningarna åt. Detta gör att mätningen bör pågå uppemot en vecka för att driften ska kunna bortses ifrån. Våglängdsmätarens drift verkade vara slumpmässig och kunde inte förklaras av att luftens brytningsindex förändras då yttre förhållanden såsom tryck, temperatur och luftfuktighet varierar. Visserligen mättes inte dessa storheter i våglängdsmätaren, vilket gör att i alla fall temperaturen får anses okänd då våglängdsmätaren värms upp avsevärt. Sedan finns det ju mycket annat än brytningsindex som kan påverkas av dessa variationer. Hursomhelst kunde inte något klart samband mellan driften och yttre förhållanden konstateras. Driften bör således inte bero på yttre förhållanden utan uppkommer troligen av någon instabilitet i våglängdsmätaren.

Algoritmen som användes i programmeringen fungerar på så sätt att den avstämbara laserns våglängd ändras stegvis där den transmitterade effekten läses av och jämförs med den föregående. Är effekten lägre ändras laserns våglängd ytterligare ett steg och är effekten högre tar lasern ett steg åt andra hållet. Då metoden är relativt känslig för brus ställdes detektorn på att medelvärdesbilda effekten i två sekunder. Visserligen gör detta att våglängden inte kan uppdateras lika ofta eftersom man måste vänta längre innan effekten kan läsas av. Detta var dock inget större problem eftersom lasern var relativt stabil under tillräckligt lång tid. En stor del av det återstående bruset uppkom p.g.a. effektfluktuationer i lasern vilket är svårt att göra något åt.

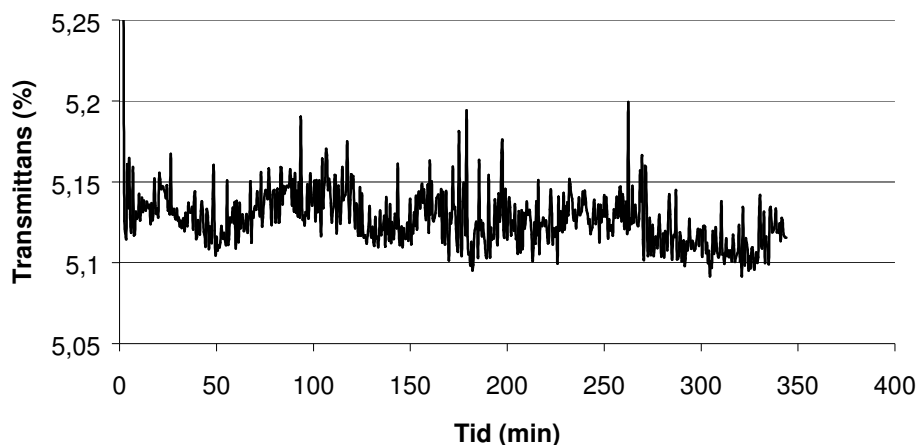
För att ytterligare minska brusets inverkan kan flera effektvärden läsas av för varje steg i algoritmen. Dessa effektvärden kan sedan t.ex. medelvärdesbildas och jämföras med det föregående medelvärdet. En något stabilare metod, som valdes att användas, är att jämföra effektvärdena enskilt. Är alla effektvärden större eller mindre än det föregående medelvärdet ändras våglängden. Uppfylls inte detta tas nya mätvärden tills det är uppfyllt. Våglängden ändras alltså oftare om effektskillnaden mellan de båda våglängderna är stor och mer sällan om den är liten. Följden av detta är att algoritmen för det mesta inte ändrar våglängden när den väl har stabiliserat sig till centrum av toppen. När den väl gör det är det med stor sannolikhet åt rätt håll. I figur 5.10 syns en simulering av hur bruset och antalet effektvärden påverkar algoritmen att stega våglängden åt rätt håll. Simuleringen bygger på en effektskillnad på 1 mellan de båda våglängderna, med ett likformigt brus överlagrat. Brusnivån som representeras av x-axeln anger storleken på bruset där båda effektnivåerna antagits innehålla lika mycket brus.



**Figur 5.10** Figuren anger sannolikheten att algoritmen väljer rätt håll som funktion av brusnivån för olika antal effektvärden. Linjerna representerar ett till fem effektvärden nedifrån och upp.

Som synes i figur 5.10 kommer algoritmen välja rätt håll oftare ju fler effektvärden som tas, speciellt då brusnivån är lite högre. Problemet med för många effektvärden är att det tar för lång tid. Först och främst ska ett antal värden läsas av och sedan måste alla vara mindre eller större än föregående. Detta gör att algoritmen för det mesta inte ändrar våglängd, vilket får till följd att låsningen blir långsammare. Brusnivån i figuren är uttryckt relativt effektskillnaden mellan de två jämförda våglängderna och beror då givetvis på steglängden. Genom att välja stor steglängd minskas brusets inverkan men stabiliteten kan trots det bli sämre just p.g.a. den stora steglängden. Efter ett antal experiment valdes tre effektvärden och en steglängd på 0,02 GHz vilket fungerade bra för båda  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  cellerna. För lågtryckscellen hade eventuellt en kortare steglängd varit att föredra. Den avstämbara lasern verkade dock ha en ganska stor osäkerhet vid kortare steglängder vilket gjorde det svårt att få någon stabilitet i låsningen. För HCN cellen var topparna för breda och absorption för svag för att kunna stabilisera frekvensen med någon större noggrannhet.

I figur 5.11 syns resultatet av en låsning vid P11 för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ , 13 kPa. Mätvärdena är avlästa varje halvminut.



**Figur 5.11** Kurvan anger transmissionen som funktion av tiden.

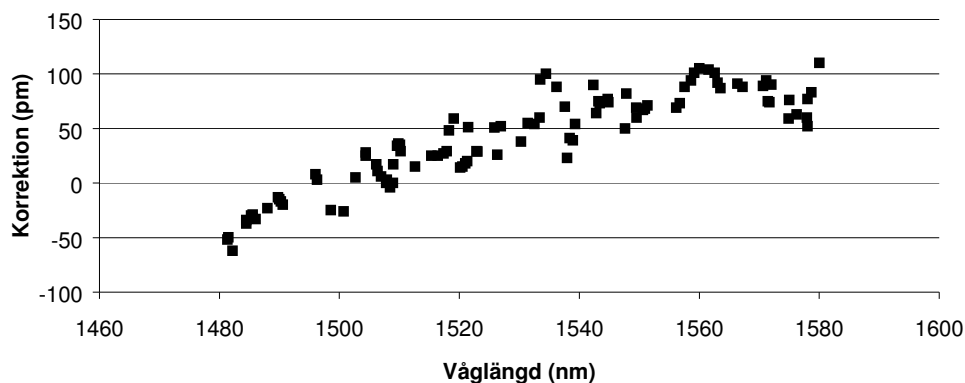
Som synes finns ingen systematisk variation av transmissionen utan den ligger stabilt mellan 5,1 och 5,2 %, vilket indikerar att låsningsalgoritmen fungerar bra. Storleken på transmissionen ficks genom att mäta effekten intill toppen innan mätningen startades. Denna effektnivå jämfördes sedan med den avlästa effekten under låsningen. Alldeles i början, vilket inte syns i figuren, ligger transmissionen över 6 % innan låsningen stabiliserat sig. De variationer som finns behöver inte bero på att våglängden förändras nämnvärt eftersom den avstämbara lasern och uppställningen har effektfluktuationer i ungefär samma storleksordning utan låsning. Medelvärdet för våglängden under låsningen var 1539,3860 nm att jämföra med det beräknade värdet 1539,3857 nm. Det är dock svårt att få någon större noggrannhet p.g.a. faktumet att våglängden faktiskt kan variera upp till en pm utan att den avlästa våglängden behöver ändras. Även våglängdsmätarens drift gör det svårt att bestämma absorptionstoppens våglängd utifrån detta experiment. Trots att låsningen pågått i över fem timmar är det inte tillräckligt för att kunna se någon drift och därmed begränsas noggrannheten i absolutvåglängd av våglängdsmätarens osäkerhet på 3 pm.

Den maximala variationen för våglängden blev 2 pm. Troligen är variationen något mindre p.g.a. osäkerheten i våglängdsmätaren. Givetvis kan variationen vara större av samma anledningen, men det är högst osannolikt. Däremot anger våglängdsmätaren bara 3 decimaler vilket gör att variationen skulle kunna vara upp till 3 pm. Med osäkerheten för absorptionstoppens bestämning ( $\pm 0,42$  pm) ger detta att lasern är stabiliserad i över fem timmar vid våglängden  $1523,11954 \pm 0,00192$  nm, vilket motsvarar en relativ osäkerhet på  $2,5 \cdot 10^{-6}$ .

## 5.4 Kalibreringsexempel med absorptionsceller och våglängdsmätare.

### 5.4.1 Undersökning av den avstämbara lasern

För att kunna styra lasern till de våglängder man ville var det viktigt att undersöka osäkerheten i lasern våglängdsangivelse. I Figur 5.12 ses resultatet av en mätning där laserns våglängd slumpades fram och sedan lästes av både från lasern och våglängdsmätaren.



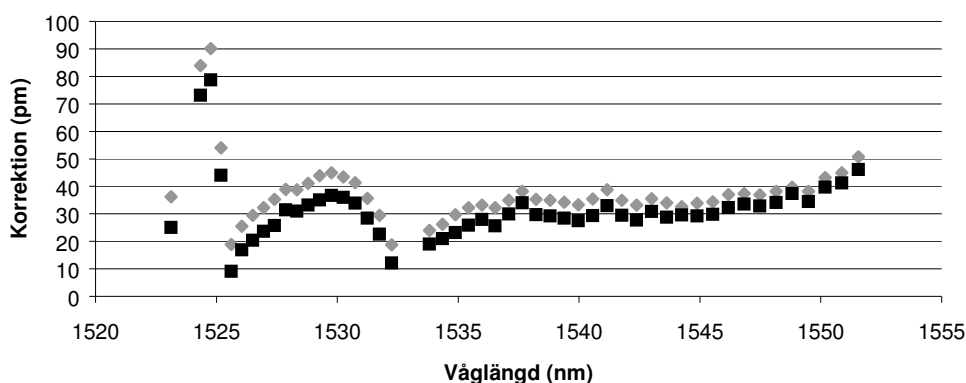
Figur 5.12 Korrektionen för spektrumanalysatorn.

Korrektionen ska adderas till den avlästa våglängden på lasern för att erhålla den korrekta våglängden. Våglängdsmätarens osäkerhet kan i det här fallet anses försumbar då den är 3 pm. Som synes har lasern ett tydligt våglängdsberoende men också en ganska stor spridning.

Det finns även en slumpmässig spridning på ungefär  $\pm 20$  pm mellan vilket värde man anger lasern att ställa sig på och vad man sedan läser av. Något beroende på hurvida våglängden ökades eller minskades utifrån föregående mätning verkade inte finnas. Den relativt stora osäkerheten gör att laserns våglängd inte kan ställas in med någon större noggrannhet utan att den kontrolleras med våglängdsmätaren. Ett alternativt sätt att undersöka den avstämbara lasern vore att genomföra samma mätning som i 5.1 förutom att våglängden läses av från lasern istället för våglängdsmätaren. Differensen mellan topparna bestämda på detta sätt och referensvärden kan sedan användas som kalibrering. Detta är givetvis en mer tidsödande metod som inte är att rekommendera om en noggrann våglängdsmätare finns att tillgå.

## 5.4.2 Kalibrering av spektrumanalysator

Uppställningen som användes i detta experiment är den i figur 4.2. Som ljuskälla användes en bredbandig källa som täckte det aktuella våglängdsområdet. Resultatet av två mätningar för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ , 60 kPa ses i figur 5.13 nedan. Bestämningen av topparna gjordes med ett matlabprogram som återfinns i appendix. Mätningarna är utförda med bara några timmars mellanrum och utan att spektrumanalysatorn stängts av mellan mätningarna. Punkterna anger korrektionen och skall adderas till de uppmätta våglängderna för att erhålla de korrekta värdena. Slås spektrumanalysator av mellan mätningarna är det inte säkert att avvikelserna ser ut på samma sätt.



Figur 5.13 Korrektionen till spektrumanalysatorn

Som synes har spektrumanalysatorn en ganska stor osäkerhet i absolutvåglängd. Absorptionstopparna är också skiftade ungefär 10 pm mellan mätningarna för korta våglängder. Skillnaden minskar sedan kontinuerligt med ökande våglängd vilket indikerar att spektrumanalysatorn förändras under mätningen eller att den är stabilare vid längre våglängder. Strax under 1525 nm verkar spektrumanalysatorn vara extra instabil vilket också syntes i mätningen beskriven i avsnitt 5.2. Då mätningen ser ut som den gör är det svårt att ange någon större noggrannhet i kalibreringen för våglängder runt 1525 nm.

## 6 Mätosäkerhet

Osäkerhetsanalysen är inte avsedd att ge en så korrekt skattning av osäkerheten som möjligt, utan snarare en uppskattning som garanterat täcker det verkliga värdet. Osäkerheten gäller för samtliga absorptionstoppar listade i appendix. Samtliga uppmätta värden med beräknade osäkerheter stämmer väl överens med referenser. Den slutliga osäkerheten anges med k faktor 2 och kan sägas ha karaktären av ett konfidensintervall som med sannolikheten 95 % innefattar det verkliga värdet.

Ett alternativt sätt till att analysera osäkerheten är att beräkna trycket utifrån referenser som kan göras med relativt liten osäkerhet. Sedan beräknas absorptionstopparnas centerfrekvens utifrån detta med hjälp av tryckskiftet taget från referenser. Problemet med tillvägagångssättet är att blandningen mellan den undersökta gasen och luft är väldigt osäker. Detta gör det svårt att avgöra hur mycket av breddningen som härrör från gasen och hur mycket som härrör från luften och därmed blir det beräknade skiftet väldigt osäkert. Ytterligare ett problem är att skiften i referenserna är beräknade för lägre tryck än vad som uppmätts i cellerna. Även om skiftet är proportionellt mot trycket fås ytterligare en osäkerhet p.g.a. att topparna kan överlappa varandra vid höga tryck och därmed skifta frekvensen. Vidare täcker inte referenserna alla toppar och således kan detta bara göras för vissa toppar. Givetvis kan de övriga topparna uppskattas genom att extrapolera och anta en något högre osäkerhet. För HCN är osäkerheterna i referenserna så stora att denna metod är meningslös. För  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  är osäkerheterna i referenserna bättre och topparna för lågtryckscellen (13 kPa) bestäms med denna metod. För högtryckscellen är dock blandningen inte helt känd och tryckbestämningen utifrån skift och breddning skiljde sig avsevärt, vilket gör att topparna inte kan bestämmas med någon större noggrannhet.

I tabellen nedan är de olika osäkerheterna sammanfattade. Osäkerheterna har karaktären av en standardavvikelse och är uttryckta i pm. Den totala osäkerheten fås genom kvadrera och summera de enskilda osäkerheterna och sedan ta kvadratroten av detta. Osäkerheten i våglängdsmätaren är inte medtagen i den totala osäkerheten eftersom denna osäkerhet även kommer in i reproducerbarheten. Observera att osäkerheterna gäller för topparnas bestämning och inte för en enskild mätning. I appendix återfinns en utförligare förklaring till osäkerheterna

Typ av osäkerhet	HCN	$^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ , 70 kPa	$^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ , 13kPa
Reproducerbarhet	1,78	0,52	-
Repeterbarhet	1,48	0,26	-
Osäkerhet i våglängdsmätare	1,04	1,04	-
Kalibrering av våglängdsmätare	0,5	0,5	-
Total osäkerhet	2,37	0,77	-
Total osäkerhet, k faktor 2	4,74	1,53	0,42

## 7 Slutsats och utvecklingsmöjligheter

Ett flertal gascellers absorption har utvärderas i 1500 nanometers området. För  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  cellen kan ett femtiotal tydliga absorptionslinjer urskiljas mellan 1523 till 1551 nm. Även för HCN cellen kan ett femtiotal absorptionslinjer urskiljas i området mellan 1529 och 1560 nm. För att täcka ytterligare områden kan andra gaser eller isotoper användas då mätsystemet kan användas för andra våglängder.

För ett WDM system är det ytterst viktigt med noggranna våglängdsnormaler. De bestämda absorptionstopparna kan på ett enkelt sätt användas för kalibrering i det aktuella våglängdsområdet.

Ett alternativt användningssätt för gascellerna i ett WDM system är att låsa en laser till absorptionstoppen och på så sätt garantera en hög noggrannhet i absolutvåglängd. Detta kunde göras med en osäkerhet i absolutvåglängd på  $\pm 1,92$  pm.

Osäkerheten för absorptionstopparna är för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  cellen med trycket 60 kPa  $\pm 1,53$  pm och för lågtryckscellen, 13 kPa, är osäkerheten  $\pm 0,42$  pm. För HCN är osäkerheten  $\pm 4,7$  pm. Osäkerheten för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  cellen vid 13 kPa är uppskattat utifrån referenser och är betydligt bättre än vad mätsystemet kunde åstadkomma.

För att uppnå bättre noggrannhet behövs en noggrannare våglängdsmätare som är den största orsaken till osäkerheten för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  cellerna. Även cellernas tryck och längd är av stor betydelse för noggrannheten. För HCN cellen är det dessa faktorer som främst begränsar noggrannheten. Trycket bör vara så lågt som möjligt och samtidigt tillräckligt högt för att absorptionen ska vara tillräckligt stark. Absorptionen kan till viss del anpassas med hjälp av cellens längd. En alltför lång cell innebär ju dock svårigheter att linjera upp den fria strålgången. Genom att göra detta bör en noggrannhet på mindre än 1 pm lätt kunna åstadkommas. För att minska osäkerheten ytterligare krävs någon form av doppler fri spektroskopi p.g.a. dopplerbredden som i detta fall skulle sätta gränsen för noggrannheten.

## Referenser

- [1] G P Agrawal 2002  
"Fiber-Optic Communication system" Third edition  
John Wiley & Sons, Inc., New York
- [2] J T Verdeyen 1995  
"Laser Electronics" Third edition  
Prentice-Hall, Inc., New Jersey
- [3] M Alonso and E J Finn 1968  
"Fundamental University Physics" Volume III  
Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- [4] S Svanberg 1992  
"Atomic and Molecular Spectroscopy" Second edition  
Springer-Verlag
- [5] J D Ingle, Jr and S R Crouch 1988  
"Spectrochemical Analysis"  
Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey
- [6] S Mogren 1994  
"Kalibrering av ljusvåglängd vid 1300 nm och 1550 nm med hjälp av molekylära absorptionslinjer"  
SP RAPPORT 1994:07
- [7] S Källberg 1997  
Frequency-stabilised Grating Cavity Laser at 1,5  $\mu\text{m}$  ( $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ )  
SP RAPPORT 1997:20
- [8] K Nakagawa, M de Labacherie, Y Awaji and M Kouroggi 1996  
"Accurate optical frequency atlas of the 1,5- $\mu\text{m}$  bands of acetylene"  
*J. Opt. Soc. Am.* **13**, 2708-14
- [9] W C Swann and S L Gilbert 2000  
"Pressure induced shift and broadening of 1510-1540-nm acetylene wavelength calibration lines"  
*J. Opt. Soc. Am.* **17**, 1263-70
- [10] S L Gilbert, W C Swann and C M Wang 1998  
"Hydrogen Cyanide  $\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$  Absorption Reference for 1530 nm to 1560 nm Wavelength calibration, SRM 2519"  
National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado
- [11] S L Gilbert and W C Swann 1998  
"Acetylene  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  Absorption Reference for 1510 nm to 1540 nm Wavelength calibration, SRM 2517"  
National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado

- [12] E G Grosche and J Meissner  
 “Wavelength reference materials for optical telecommunications- development and characterisation”  
 European Project CREW
- [13] A Maki, W Quapp, S Klee, G C Mellau and S Albert  
 “The CN Mode of HCN: A Comparative Study of the Variation of the Transition Dipole and Herman – Wallis Constants for Seven Isotopomers and the influence of Vibration – rotation Interaction”  
*Journal of Molecular Spectroscopy* **174**, 365-78
- [14] S L Gilbert and W C Swann 2001  
 “Acetylene  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  Absorption Reference for 1510 nm to 1540 nm Wavelength calibration, SRM 2517a”  
 National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado
- [15] H Sasada and K Yamada 1990  
 “Calibration lines of HCN in the 1,5- $\mu\text{m}$  region”  
*Appl. Opt.* **29**, 3545-47
- [16] M Kusaba and J Henningsen 2001  
 “The  $\nu_1 + \nu_3$  and the  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4 + \nu_5^{-1}$  combination bands of  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ . Linestrengths, Broadening parameters, and Pressure shifts”  
*Journal of Molecular Spectroscopy* **209**, 216-27
- [17] A Smith, K Lehmann and W Klemperer 1986  
 “The intensity and self broadening of overtone transitions in HCN”  
*Journal of Chemical Physics* **85**, 4958-65
- [18] V Lemaire, A Babay, B Lemoine, F Rohart and J. P Bouanich 1996  
 “Self- and Foreign-Gas-Broadening and Shifting of Lines in the  $\nu_2$  Band of HCN”  
*Journal of Molecular Spectroscopy* **177**, 40-45
- [19] J Henningsen, H Simonsen, T Møgelberg and E Trudsø 1999  
 “The  $0 \rightarrow 3$  Overtone Band of CO: Precise Linestrengths and Broadening Parameters” *Journal of Molecular Spectroscopy* **193**, 354-62
- [20] H Valipour and D Zimmermann 2001  
 “Investigation of J dependence of line shift, line broadening, and line narrowing coefficients in the  $\nu_1 + 3\nu_3$  absorption band of acetylene”  
*Journal of Chemical Physics* **114**, 3535-45
- [21] B. K Dutta, D Biswas, B Ray and P.N Ghosh 2000  
 “Diode laser spectroscopic measurement and impact theoretical analysis of collision broadening of acetylene ( $\nu_1 + 3\nu_3$ ) band transitions”  
*European Physical Journal D* **11**, 99-108
- [22] Y Sakai, S Sudo and T Ikegami 1992  
 “Frequency Stabilization of Laser Diodes using 1.51-1.55  $\mu\text{m}$  Absorption Lines Of  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  and  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ .”

- [23] S Gilbert, S Etzel and W Swann 2002  
“Wavelength accuracy in WDM: Techniques and standards for component  
characterization.”  
National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado
- [24] “IEC 62129 Calibration of optical spectrum analysers” 2003
- [25] <http://scienceworld.wolfram.com/physics/VoigtLineshape.html>
- [26] <http://patapsco.nist.gov/mel/div821/>
- [27] <http://cat.middlebury.edu/~PHManual/dopfree.html>

## Förteckning över appendix

<b>Tabell över absorptionslinjer för <math>^{13}\text{C}_2\text{H}_2</math></b>	<b>I</b>
<b>Tabell över absorptionslinjer för <math>\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}</math>, 37 kPa</b>	<b>II</b>
<b>Utförligare beskrivning av mätosäkerheten</b>	<b>III</b>
<b>Matlabprogram för kalibrering av spektrumanalysator</b>	<b>VI</b>
<b>Kalibreringsbevis för våglängdsmätaren</b>	<b>VIII</b>

Tabell över absorptionslinjer för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ 

Absorptions toppar	Våglängd (nm) [8]	60 kPa cell Våglängd (nm) Uppmätt	Differens (pm) mellan uppmätt och [8]	Differens (pm) Beräknad för 48 kPa [9] *	13 kPa cell Våglängd (nm) Beräknad [9]
R21	1523,11906	1523,12072	1,65		1523,11954
R18	1524,34309	1524,34497	1,87		1524,34353
R17	1524,76265	1524,76372	1,06	1,53	1524,76308
R16	1525,18796	1525,18984	1,88		1525,18837
R15	1525,61903	1525,62059	1,56		1525,61942
R14	1526,05585	1526,05709	1,24		1526,05622
R13	1526,49839	1526,49959	1,20		1526,49874
R12	1526,94668	1526,94797	1,28		1526,94701
R11	1527,40069	1527,40184	1,15	1,10	1527,40100
R10	1527,86044	1527,86134	0,90		1527,86073
R9	1528,32591	1528,32709	1,18		1528,32618
R8	1528,79715	1528,79784	0,69		1528,79740
R7	1529,27401	1529,27497	0,95	0,82	1529,27424
R6	1529,75662	1529,75709	0,47		1529,75683
R5	1530,24493	1530,24572	0,78		1530,24512
R4	1530,73889	1530,73959	0,70		1530,73906
R3	1531,23845	1531,23959	1,14		1531,23860
R2	1531,74357	1531,74409	0,52		1531,74370
R1	1532,25415	1532,25472	0,57	0,39	1532,25426
P1	1533,81802	1533,81872	0,69		1533,81824
P2	1534,34992	1534,35009	0,17		1534,35014
P3	1534,88716	1534,88784	0,68	0,77	1534,88737
P4	1535,42979	1535,43022	0,42	0,82	1535,43002
P5	1535,97792	1535,97872	0,79	0,82	1535,97815
P6	1536,53161	1536,53222	0,60	0,77	1536,53182
P7	1537,09093	1537,09197	1,04		1537,09115
P8	1537,65595	1537,65622	0,26		1537,65617
P9	1538,22669	1538,22759	0,90		1538,22691
P10	1538,80324	1538,80397	0,73	0,82	1538,80347
P11	1539,38546	1539,38622	0,76		1539,38568
P12	1539,97351	1539,97434	0,83		1539,97373
P13	1540,56735	1540,56797	0,61	0,77	1540,56756
P14	1541,16699	1541,16809	1,10	0,77	1541,16720
P15	1541,77244	1541,77334	0,90		1541,77266
P16	1542,38371	1542,38472	1,00		1542,38394
P17	1543,00081	1543,00172	0,90		1543,00105
P18	1543,62375	1543,62522	1,46		1543,62400
P19	1544,25254	1544,25397	1,42		1544,25280
P20	1544,88721	1544,88834	1,13		1544,88748
P21	1545,52776	1545,52834	0,58		1545,52805
P22	1546,17420	1546,17484	0,64		1546,17450
P23	1546,82657	1546,82784	1,27	1,10	1546,82688
P24	1547,48486	1547,48647	1,60	1,15	1547,48518
P25	1548,14914	1548,15047	1,32	1,25	1548,14949
P26	1548,81932	1548,82072	1,39		1548,81968
P27	1549,49549	1549,49759	2,10		1549,49586
P28	1550,17764	1550,17934	1,70		1550,17802
P29	1550,86618	1550,86784	1,66		1550,86658
P30	1551,56014	1551,56172	1,57		1551,56055
Osäkerhet k-faktor 2	0,002 pm	1,53 pm		0,2 pm	0,42 pm

\* Trycket, 48 kPa, är valt så att kvadratsumman av skillnaden mellan de uppmätta differenserna och de beräknade differenserna minimeras. Trycket, 60 kPa, är ett medelvärde av trycken bestämda utifrån breddningen samt skiftet.

Tabell över absorptionslinjer för  $H^{13}C^{14}N$ , 37 kPa

Absorptionstoppar	Våglängd (nm) Ref [15]	Våglängd (nm) Uppmätt	Differens (pm)	Beräknad differens vid 37 kPa Ref [10] **
R24	1528,4851	1528,4868	1,7	2,4
R23	1528,9258	1528,9292	3,4	1,7
R22	1529,3762	1529,3812	5,0	
R21	1529,8363	1529,8412	4,9	2,6
R20	1530,3061	1530,3094	3,3	
R19	1530,7856	1530,7880	2,4	
R18	1531,2749	1531,2774	2,5	3,2
R17	1531,7738	1531,7784	4,6	
R16	1532,2825	1532,2870	4,5	
R15	1532,8010	1532,8032	2,2	3,7
R14	1533,3291	1533,3330	3,9	
R13	1533,8671	1533,8696	2,5	
R12	1534,4148	1534,4172	2,4	2,4
R11	1534,9723	1534,9772	4,9	
R10	1535,5396	1535,5388	-0,8	1,0
R9	1536,1167	1536,1172	0,5	0,3
R8	1536,7036	1536,7038	0,2	-0,5
R7	1537,3003	1537,2990	-1,3	-1,9
R6	1537,9069	1537,9062	-0,7	
R5	1538,5232	1538,5222	-1,0	-2,7
R4	1539,1494	1539,1461	-3,3	
R3	1539,7855	1539,7838	-1,7	
R2	1540,4314	1540,4274	-4,0	
R1	1541,0872	1541,0848	-2,4	
R0	1541,7529	1541,7494	-3,5	
P1	1543,1140	1543,1178	3,8	2,1
P2	1543,8094	1543,8132	3,8	
P3	1544,5147	1544,5168	2,1	
P4	1545,2299	1545,2330	3,1	4,1
P5	1545,9551	1545,9602	5,1	3,3
P6	1546,6902	1546,6942	4,0	
P7	1547,4354	1547,4382	2,8	
P8	1548,1904	1548,1908	0,4	
P9	1548,9555	1548,9544	-1,1	0,3
P10	1549,7305	1549,7308	0,3	-0,8
P11	1550,5156	1550,5144	-1,2	-2,1
P12	1551,3106	1551,3084	-2,2	
P13	1552,1157	1552,1138	-1,9	
P14	1552,9308	1552,9278	-3,0	
P15	1553,7560	1553,7522	-3,8	
P16	1554,5912	1554,5874	-3,8	-5,5
P17	1555,4365	1555,4322	-4,3	-5,3
P18	1556,2919	1556,2876	-4,3	
P19	1557,1573	1557,1546	-2,7	
P20	1558,0329	1558,0300	-2,9	
P21	1558,9185	1558,9122	-6,3	
P22	1559,8143	1559,8078	-6,5	
P23	1560,7202	1560,7140	-6,2	-4,3
Osäkerhet k-faktor 2	0,12 pm	4,7 pm		1,2 pm

\*\* Trycket 37 kPa är valt så att kvadratsumman av skillnaden mellan uppmätt och beräknat skift minimeras vilket är samma tryck som fås utifrån topparnas bredd.

## Utförligare beskrivning av mätosäkerheten

$^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ , 13 kPa

Cellen var märkt 10 kPa och det uppmätta trycket utifrån topparnas bredd var 13 kPa. Detta tyder på att väldigt lite luft läckt in och påverkar högst marginellt. Osäkerheten för breddningsparametrarna [16] är maximalt 6 %. Osäkerheten för avläsningen uppskattas till  $\pm 4$  kPa. Tryckskiftet från [9] är angivet med osäkerheten 0,003 pm/kPa. Skiftet är visserligen angivet för  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$  men bör gälla ganska bra för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  och stämmer överens med referenser för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  som dock är angivna med större osäkerhet. För att vara på den säkra sidan antas dock en något större osäkerhet. Osäkerheten för absorptionstopparna vid extremt lågt tryck försummas då de i sammanhanget kan anses exakta [8]. Samtliga osäkerheter är med k faktor 2. Detta ger att osäkerheten blir 0,42 pm för de toppar med mest skift och därmed osäkrast. Beräkningen är gjord för värsta scenariot och är antagligen i överkant. Detta gjordes dels för att cellens märkning på 10 kPa inte innehöll någon felmarginal och således är blandningen inte helt känd och dels för att täcka in de interpolerade värdena.

$^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ , 60 kPa

### Reproducerbarhet

Reproducerbarheten är definierad som osäkerheten då experimentet upprepas efter att uppställningen plockats isär mellan mätningarna. För de fyra utförda mätningarna var den maximala avvikelsen 3 pm för samtliga toppar. Genom att anta en rektangulär fördelning kan reproducerbarheten för de enskilda mätningarna skattas enligt följande.

$$\sigma_{\text{reproducerbarhet,enskilda}} = 3 \text{ pm} / (2 \times \sqrt{3}) = 0,866 \text{ pm}.$$

Då det allmänt gäller att standardavvikelsen för medelvärdet kan skattas utifrån standardavvikelsen för de enskilda mätningarna enligt följande;

$$s(\text{medel}) = t_{0,98}(n-1) * s(\text{mätning}) / \sqrt{n}$$

där n är antalet mätningar och t den så kallade *t-faktorn* som för 4 mätningar är 1,20. Det är därför rimligt att anta att reproducerbarheten för medelvärdet vid fyra mätningar kommer att vara

$$\sigma_{\text{reproducerbarhet,medelvärde}} = 1,2 * \sigma_{\text{reproducerbarhet,enskilda}} / \sqrt{4} = 0,520 \text{ pm}.$$

Detta skulle innebära att osäkerheten för reproducerbarheten kan fås godtyckligt liten med tillräckligt många mätningar vilket givetvis inte behöver vara sant. Skulle medelvärdet baseras på betydligt fler mätningar bör man vara försiktig med att uppskatta reproducerbarheten för medelvärdet på detta sätt.

### Repeterbarhet

Repeterbarheten definieras som osäkerheten då mätningen upprepas efter kort tid med uppställningen orörd. Den maximala avvikelsen mellan täta mätningar var 1,5 pm. Den huvudsakliga anledningen till att repeterbarheten är bättre än reproducerbarheten är att våglängdsmätaren har en tendens att driva. Med samma resonans som ovan fås

$$\sigma_{\text{repeterbarhet,enskilda}} = 0,433 \text{ pm}$$

$$\sigma_{\text{repeterbarhet,medelvärde}} = 0,260 \text{ pm}$$

### Osäkerhet i våglängdsmätare

Våglängdsmätarens osäkerhet var enligt manualen 3 pm. Någon täckningsfaktor för osäkerheten angavs dock inte, vilket gör att en k faktor 1 antas för att vara på den säkra sidan. Då osäkerheten för våglängdsmätaren även innefattas i reproducerbarheten kommer denna osäkerhet ändå bortses ifrån vid beräkningen av den totala osäkerheten. I praktiken är våglängdsmätaren dock bättre än 3 pm då den maximala avvikelsen för mätningarna för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  var 3 pm med samtliga osäkerheter. För att kunna utreda osäkerheten ordentligt behövs en extremt stabil laser eller en bättre våglängdsmätare att jämföra med. Så utan bättre belegg för detta får manualens värde på 3 pm användas.

$$\sigma_{\text{våglängdsmätare, enskilda}} = 3 \text{ pm} / \sqrt{3} = 1,73 \text{ pm}$$

Även denna osäkerhet minskas för medelvärdet. Man bör dock även här vara försiktig eftersom våglängdsmätarens osäkerhet till stor del beror av att den driver. Således är felet endast slumpmässigt om tiden mellan mätningarna är tillräckligt lång, alltså betydligt längre än periodtiden för våglängdsmätarens drift. Då mätningarna som tätast utfördes med ett dygns mellanrum, förutsätts detta gälla och följande osäkerhet fås.

$$\sigma_{\text{våglängdsmätare, medelvärde}} = 1,2 * \sigma_{\text{våglängdsmätare, enskilda}} / \sqrt{4} = 1,04 \text{ pm.}$$

### Kalibrering av våglängdsmätare

Kalibreringen av våglängdsmätaren utfördes med hjälp av  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  cellen vid 13 kPa vars våglängder beräknades och således var kända utan att behöva använda våglängdsmätaren. Kalibreringsbeviset återfinns i appendix och anger korrektionen med en osäkerhet på 1 pm med k faktor 2. Således är osäkerheten 0,5 pm med k faktor 1.

$$\sigma_{\text{våglängdsmätare, kalibrering}} = 0,5 \text{ pm.}$$

### Total osäkerhet

Den totala osäkerheten fås genom att lägga ihop de enskilda osäkerheterna på följande sätt.

$$\sigma_{\text{tot}}^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \sigma_4^2$$

Då våglängdsmätarens osäkerhet innefattas i reproducerbarheten behöver inte den tas med i den totala osäkerheten eftersom osäkerheten då tas med två gånger. Risken med detta är att om våglängdsmätarens osäkerhet inte är helt slumpmässig kan skattningen bli något fel. Alternativt kan reproducerbarheten uteslutas istället för våglängdsmätarens osäkerhet. Detta gör dock att övriga osäkerheter som påverkar reproducerbarheten bortses från. Tas inte våglängdsmätarens osäkerhet med fås följande.

$$\sigma_{\text{tot}} = \sqrt{(0,52^2 + 0,26^2 + 0,5^2)} = 0,77 \text{ pm.}$$

Med k faktor 2 är osäkerheten  $\pm 1,53 \text{ pm}$ .

För en enskild mätning är osäkerheten  $\sqrt{(0,866^2 + 0,433^2 + 0,5^2)} = 1,09 \text{ pm}$ . Med k faktor 2 är osäkerheten  $\pm 2,18 \text{ pm}$

## HCN

**Reproducerbarhet**

För de fem utförda mätningarna var den maximala avvikelsen 12 pm för samtliga toppar. På samma sätt som för  $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$  fås med t-faktor 1,15.

$$\sigma_{\text{reproducerbarhet,enskilda}} = 12 \text{ pm} / (2 \times \sqrt{3}) = 3,46 \text{ pm.}$$

$$\sigma_{\text{reproducerbarhet,medelvärde}} = 1,15 * \sigma_{\text{reproducerbarhet,enskilda}} / \sqrt{5} = 1,78 \text{ pm}$$

**Repeterbarhet**

Den maximala avvikelsen mellan täta mätningar var 10 pm. För HCN är inte repeterbarheten speciellt mycket bättre än reproducerbarheten p.g.a. driften hos våglängdsmätaren inte har samma betydelse

$$\sigma_{\text{repeterbarhet,enskilda}} = 2,89 \text{ pm}$$

$$\sigma_{\text{repeterbarhet,medelvärde}} = 1,48 \text{ pm}$$

**Våglängdsmätare**

$$\sigma_{\text{våglängdsmätare,enskilda}} = 3 \text{ pm} / \sqrt{3} = 1,73 \text{ pm}$$

$$\sigma_{\text{våglängdsmätare,medelvärde}} = \sigma_{\text{våglängdsmätare,enskilda}} / \sqrt{5} = 0,891 \text{ pm}$$

**Kalibrering av våglängdsmätare**

$$\sigma_{\text{våglängdsmätare,kalibrering}} = 0,5 \text{ pm.}$$

**Total osäkerhet**

Detta ger att den totala osäkerheten för medelvärdet blir  $\sqrt{(1,78^2 + 1,48^2 + 0,5^2)} = 2,37$  pm. Med k faktor 2 är osäkerheten  $\pm 4,74$  pm.

För en enskild mätning blir osäkerheten  $\sqrt{(3,46^2 + 2,89^2 + 0,5^2)} = 4,54$  pm. Med k faktor 2 fås  $\pm 9,07$  pm.

## Matlabprogram för kalibrering av spektrumanalysator.

```

clear all;
disp('Instruktioner:')
disp('Hela våglängdsområdet måste svepas för programmet ska fungera')
disp('Öppna filen i excel och ersätt kommatecknen med punkter')
disp('Spara som text, (tabbavgränsad) och stäng filen.')
disp('Resultatet fås i filen data.xls')
disp('Första kolumnen anger uppmätt och andra korrektionen')
disp('När filen öppnas ska "Med fast bredd" väljas')
disp('Observera att "falska" toppar kan förekomma !!')
disp('Ange textfilens namn, med .txt')
filename = input('filnamn?','s');
typ = menu('Välj typ av cell','acetylen C13 vakum, 60 kPa','acetylen C13 luft 60 kPa','acetylen C13 vakum, 13 kPa','acetylen C13 luft 13 kPa','HCN vakum','HCN luft');

A = load(filename);

HCNrefvakum37kPa = [1528.4868 1528.9292 1529.3812 1529.8412 1530.3094 1530.7880 1531.2774
1531.7784 1532.2870 1532.8032 1533.3330 1533.8696 1534.4172 1534.9772 1535.5388 1536.1172
1536.7038 1537.2990 1537.9062 1538.5222 1539.1461 1539.7838 1540.4274 1541.0848 1541.7494
1543.1178 1543.8132 1544.5168 1545.2330 1545.9602 1546.6942 1547.4382 1548.1908 1548.9544
1549.7308 1550.5144 1551.3084 1552.1138 1552.9278 1553.7522 1554.5874 1555.4322 1556.2876
1557.1546 1558.0300 1558.9122 1559.8078 1560.7140]
;

acetylenrefvakum13kPa = [1523.11954 1524.34353 1524.76308 1525.18837 1525.61942 1526.05622
1526.49874 1526.94701 1527.40100 1527.86073 1528.32618 1528.79740 1529.27424 1529.75683
1530.24512 1530.73906 1531.23860 1531.74370 1532.25426 1533.81824 1534.35014 1534.88737
1535.43002 1535.97815 1536.53182 1537.09115 1537.65617 1538.22691 1538.80347 1539.38568
1539.97373 1540.56756 1541.16720 1541.77266 1542.38394 1543.00105 1543.62400 1544.25280
1544.88748 1545.52805 1546.17450 1546.82688 1547.48518 1548.14949 1548.81968 1549.49586
1550.17802 1550.86658 1551.56055];

acetylenrefvakum60kPa = [1523.12072 1524.34497 1524.76372 1525.18984 1525.62059 1526.05709
1526.49959 1526.94797 1527.40184 1527.86134 1528.32709 1528.79784 1529.27497 1529.75709
1530.24572 1530.73959 1531.23959 1531.74409 1532.25472 1533.81872 1534.35009 1534.88784
1535.43022 1535.97872 1536.53222 1537.09197 1537.65622 1538.22759 1538.80397 1539.38622
1539.97434 1540.56797 1541.16809 1541.77334 1542.38472 1543.00172 1543.62522 1544.25397
1544.88834 1545.52834 1546.17484 1546.82784 1547.48647 1548.15047 1548.82072 1549.49759
1550.17934 1550.86784 1551.56172];
format long

for i = 1:length(HCNrefvakum37kPa)
    HCNrefluft37kPa(i) = HCNrefvakum37kPa(i)/(1+((8342.13+(2406030/((130-
((HCNrefvakum37kPa(i)^2)/1000000)))+(15997/((38.9-
((HCNrefvakum37kPa(i)^2)/1000000))))*0.0000001));
end

for i = 1:length(acetylenrefvakum60kPa)
    acetylenrefluft60kPa(i) = acetylenrefvakum60kPa(i)/(1+((8342.13+(2406030/((130-
((acetylenrefvakum60kPa(i)^2)/1000000)))+(15997/((38.9-
((acetylenrefvakum60kPa(i)^2)/1000000))))*0.0000001));
end

for i = 1:length(acetylenrefvakum13kPa)
    acetylenrefluft13kPa(i) = acetylenrefvakum13kPa(i)/(1+((8342.13+(2406030/((130-
((acetylenrefvakum13kPa(i)^2)/1000000)))+(15997/((38.9-
((acetylenrefvakum13kPa(i)^2)/1000000))))*0.0000001));
end

start = A(1,1);
if typ == 1
    ref = acetylenrefvakum60kPa;
end
if typ == 2

```

```

    ref = acetylenrefluft60kPa;
end
if typ == 3
    ref = acetylenrefvakum13kPa;
end
if typ == 4
    ref = acetylenrefluft13kPa;
end
if typ == 5
    ref = HCNrefvakum37kPa;
end
if typ == 6
    ref = HCNrefluft37kPa;
end

for i = 1:length(ref)

    for j = -200:1:200
        B(j+201,2) = A((round(ref(i)*1000)-start*1000)+j,2);
        B(j+201,1) = A((round(ref(i)*1000)-start*1000)+j,1);
    end

    Minimum = min(B(:,2));
    clear cent;
    for k=16:381
        if B(k,2) == Minimum
            cent = k;
        end
    end

    finnscent = exist('cent');
    if finnscent == 1
        for m = -15:1:15
            Bmod(m+16,1) = B(m+cent,1);
            Bmod(m+16,2) = B(m+cent,2);
        end

        center = mean(Bmod(:,1));
        Bmod(:,1) = Bmod(:,1) - center;
        p=polyfit(Bmod(:,1),Bmod(:,2),2);
        x=[min(Bmod(:,1)):0.0001:max(Bmod(:,1))];
        f=polyval(p,x);
        mini = min(f);
        for m=1:length(f)
            if f(m)==mini
                resultat(i) = x(m) + center;
            end
        end
    end
end
korr = ref-resultat;
slutresultat = [resultat',korr'];
save data.xls slutresultat -ASCII

```