

光腔衰荡光谱技术用于 OH 浓度测量的误差分析

涂晓波, 陈爽, 苏铁, 母金河, 杨富荣

(中国空气动力研究与发展中心 设备设计与测试技术研究所, 四川 绵阳 621000)

摘要: 光腔衰荡光谱技术(Cavity Ring Down Spectroscopy, CRDS)是一种高灵敏度的吸收光谱测量技术,在燃烧场激光光谱诊断领域里是一种十分重要的燃烧产物定量测量手段。文中研究了光腔衰荡光谱技术用于燃烧产物定量测量的原理,搭建了脉冲型光腔衰荡光谱技术实验系统,选取 $\text{OHA}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Pi(0,0)$ 电子跃迁带的 $P_1(2)$ 吸收线谱,在常压条件下对平面火焰的 OH 浓度进行了定量测量,并对激光器线宽及线型、激光器的频率稳定性、火焰温度、光腔参数等因素对测量误差的影响进行了分析讨论。误差分析给出了光腔衰荡光谱技术的几个关键注意事项,可为光腔衰荡光谱技术的应用提供指南。

关键词: 光腔衰荡光谱技术; 误差分析; OH; 浓度测量; 平面火焰

中图分类号: TN247 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0239002

Uncertainty analysis of OH concentration measurement by optical cavity ring down spectroscopy

Tu Xiaobo, Chen Shuang, Su Tie, Mu Jinhe, Yang Furong

(Facility Design & Instrumentation Institute, China Aerodynamics Research and Development Center, Mianyang 621000, China)

Abstract: Cavity ring down spectroscopy (CRDS) is an absorption spectroscopy technique with high sensitivity, which is a very important quantitative concentration measurement approach in combustion spectral diagnosis. The principle analysis of CRDS was presented to apply to absolute concentrations of intermediate species in flames, and then an experimental setup of pulsed CRDS was established based on this principle. The absolute OH concentration was measured by using absorption on the $P_1(2)$ rotational line in the $\text{A}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Pi(0,0)$ band of OH on a plat flame at atmospheric pressure. Influence of several major factors on the measurement uncertainty was analyzed, such as laser line shape and linewidth, frequency stability of the laser, flame temperature, and cavity parameters. This uncertainty analysis provides several guidelines to improve the measurement accuracy of CRDS.

Key words: CRDS; uncertainty analysis; OH; concentration measurement; plat flame

收稿日期: 2016-06-05; 修订日期: 2016-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(11272338, 91641118)

作者简介: 涂晓波(1987-), 男, 工程师, 博士, 主要从事激光光谱诊断方面的研究。Email: tuxiaobo6@126.com

通讯作者: 陈爽(1979-), 男, 副研究员, 博士, 主要从事激光光谱诊断方面的研究。Email: chenshuang827@gmail.com

0 引言

OH、NO、CN、CH、HCO 等自由基是碳氢化合物燃烧的重要产物,因此,利用激光光谱技术,对这些燃烧组分进行定量测量,对于燃烧场诊断、燃烧化学反应动力学等研究具有重要意义。光腔衰荡光谱技术(Cavity Ring Down Spectroscopy, CRDS)是一种高灵敏度的吸收光谱测量技术,可以实现对燃烧组分的定量测量,是一种十分重要的燃烧场诊断技术。光腔衰荡光谱技术采用高品质光腔,使得它的有效吸收长度可以达到数百甚至上千米,从而具有极高的灵敏度;而且它测量的是通过吸收后的衰荡时间,对于激光功率的波动不敏感。此外,光腔衰荡光谱技术结构简单、操作简便,可以测量物质的绝对吸收,因而在燃烧场激光光谱诊断领域受到广泛关注。

1984 年,Anderson 等人用腔衰荡方法直接测量光腔中光的衰荡时间,为用腔衰荡方法测量吸收光谱奠定了基础^[1]。1988 年,O'Keefe 等人通过对光腔进行波长扫描,测量了氧分子的吸收光谱,并正式将该技术命名为“腔衰荡光谱(CRDS)”^[2]。1994 年,Meijer 等人首次将光腔衰荡光谱技术应用于燃烧诊断,测量了 OH 的吸收光谱^[3]。自此以后,光腔衰荡光谱技术开始大量用于燃烧中间产物的定量测量,比如 OH^[4-5]、CH^[6-7]、CN^[7]、NO^[8-9]、HCO^[10]。针对平面激光诱导荧光技术不能定量测量的问题,光腔衰荡光谱技术逐渐成为 PLIF 进行定量测量的一种标定方法^[7,11-12]。

文中主要针对光腔衰荡光谱技术用于平面火焰 OH 浓度测量的误差进行研究,主要内容安排如下:第 1 节推导光腔衰荡光谱技术的原理和燃烧产物浓度与吸收系数的关系,第 2 节介绍实验装置并对实验结果进行分析讨论,第 3 节对光腔衰荡光谱技术的误差进行分析,第 4 节对文中内容进行总结。

1 测量原理

1.1 光腔衰荡光谱技术的原理

按照所采用激光的形式,光腔衰荡光谱技术分为连续型和脉冲型。脉冲型光腔衰荡光谱技术的结构相对简单,对激光波长、模式与光腔的匹配要求较低,在燃烧场激光光谱诊断中应用相对更广。它的基本原理如图 1 所示。一束脉冲激光被耦合到一个光

学谐振腔中,谐振腔由一对平行放置的反射镜(反射率为 R)构成。耦合进入谐振腔后,脉冲光在腔内发生多次反射,每个来回都有少部分光透射出光腔。一个光电探测器放置在谐振腔后面,探测到一串成 e 指数衰减的脉冲信号。探测器由于时间分辨率的限制,或许不能分辨出单个脉冲,但可以测量得到衰减的轮廓曲线。对衰减曲线进行 e 指数拟合,就可以得到光腔的衰荡时间 τ 。

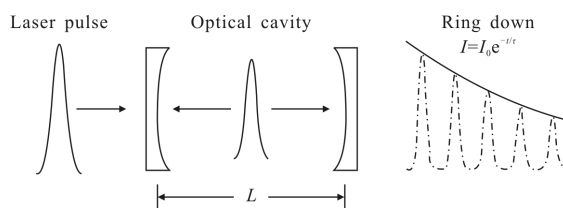


图 1 脉冲型光腔衰荡光谱技术原理图

Fig.1 Principle of the pulsed-CRDS

当光腔中存在被测样品时,并且被测样品沿着激光光线方向具有均匀的吸收特性,光腔的衰荡时间 τ 可以表示为^[13]:

$$\tau = \frac{L}{c(1-R+\alpha l + \xi)} \quad (1)$$

式中: L 为光腔的腔长; c 为光速; R 为腔镜的反射率; α 为样品的吸收系数; l 为火焰的吸收长度; ξ 为光腔的附加损耗,包括气体的瑞利散射、光腔的衍射损耗等。当光腔中没有被测火焰(即空腔)时,光腔的衰荡时间 τ_0 可以表示为:

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R+\xi)} \quad (2)$$

将公式(2)代入公式(1),可以得到被测样品的吸收系数:

$$\alpha = \frac{L}{cl} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (3)$$

由公式(3)可以看出,只要测出有、无吸收时的衰荡时间,就可以计算出样品的吸收系数 α 。这就是光腔衰荡技术用于吸收光谱测量的基本原理。而且,吸收系数由衰荡信号的时间性质决定,跟激光功率的波动无关,因而该技术不受激光功率抖动的影响。

1.2 燃烧产物浓度与吸收系数的关系

处于激发态的燃烧产物集居数密度随时间变化的速率方程,可以表示为^[14]:

$$\frac{dn_2}{dt} = n_1 W_{12} - n_2 (Q_{21} + A_{21}) \quad (4)$$

式中： n_1 、 n_2 分别表示处于基态、激发态的燃烧产物集居数密度； W_{12} 表示受激吸收速率； Q_{21} 表示燃烧产物和其他分子发生碰撞的总淬灭速率； A_{21} 表示自发辐射速率。受激吸收速率 W_{12} 可以表示为^[15]：

$$W_{12} = \frac{B_{12}}{c^2} \int I(\nu) \Phi(\nu) d\nu = \frac{B_{12}}{c^2} I \eta \quad (5)$$

式中： B_{12} 表示爱因斯坦吸收系数； $\Phi(\nu)$ 表示燃烧产物的吸收线型函数； $I(\nu) = I \Psi(\nu)$ 表示泵浦激光的功率谱密度； I 表示泵浦光功率； $\Psi(\nu)$ 表示泵浦激光的线型函数。 η 表示激光器线型函数与燃烧产物吸收谱线的重叠因子：

$$\eta = \int \Psi(\nu) \Phi(\nu) d\nu \quad (6)$$

泵浦光功率 I 随着时间的变化关系满足以下表达式：

$$\frac{dI}{dt} = -n_1 W_{12} h\nu = -n_{OH} f_b h\nu \frac{B_{12}}{c^2} I \eta \quad (7)$$

式中： h 表示普朗克常数， $n_1 = n_{OH} f_b$ ， n_{OH} 表示燃烧产物浓度； f_b 表示燃烧产物基态对应的玻耳兹曼系数。在沿着光传播的方向上，泵浦光功率 I 随着传播距离 x 的变化关系满足以下关系式：

$$\frac{dI}{dx} = \frac{dI}{cdt} = -\alpha I \quad (8)$$

因此，燃烧产物的吸收系数可以表示为：

$$\alpha = n_{OH} f_b h\nu \eta \frac{B_{12}}{c} \quad (9)$$

联合公式(3)、(9)，就能得到燃烧产物浓度的表达式：

$$n_{OH} = \frac{L}{f_b h\nu B_{12} \eta l} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (10)$$

只要测量得到有无火焰时的衰荡时间，再结合光腔参数、激光器参数和吸收线谱，就能利用公式(10)计算出燃烧产物浓度。

2 实验及结果分析

2.1 实验系统

根据脉冲型光腔衰荡光谱技术的基本原理，文中搭建了如图 2 所示的实验系统。激光器系统由 Nd:YAG 固体激光器、染料激光器(Dye)和紫外倍频设备(SHG)三部分组成。Nd:YAG 激光器输出的光经

倍频后产生 532 nm 脉冲激光，进入染料激光器用作泵浦光，染料激光器输出的光经 SHG 倍频后输出紫外激光。染料激光器输出的光用一个波长计(Wavemeter)来监测波长，以保证紫外激光能够刚好落在 OH 的一条吸收谱线上。紫外激光的脉宽约为 10 ns，重复频率为 10 Hz，能量约为 1 mJ，线宽约为 0.3 cm⁻¹。激光波长在 308 nm 附近可调谐，对应于 OHA²Σ⁺-X²Π(0,0)电子跃迁带的 P₁(2)吸收线谱。激光器系统产生的紫外激光脉冲，先经过一个小孔光阑(Pinhole)滤出杂散光，再被导入光学谐振腔。谐振腔由两个平行放置的腔镜构成，腔长为 2.17 m。这样激光脉冲在腔内来回传播一次的时间约为 14.5 ns，大于激光脉冲宽度，可以避免两个相邻脉冲在腔内发生干涉。两个腔镜都采用曲面半径为 -6 000 mm 的 φ25 凹面反射镜(Mirror)，在 308 nm 附近具有约 99.7% 的反射率。实验采用 McKenna 平面火焰炉，放置在光学谐振腔的中央。光学谐振腔后面放置一个滤波片(Filter)滤波，用来滤除背景噪声，只让 308 nm 附近的光通过。经过滤波的衰荡信号被一个光电倍增管(PMT)接收，然后通过一个高速示波器(Oscilloscope)进行数据采集，最后送入计算机进行处理。采用 DG535 型数字延迟发生器来控制 Nd:YAG 激光器的 Q 开关和示波器的触发信号，以保证能够采集到衰荡信号。

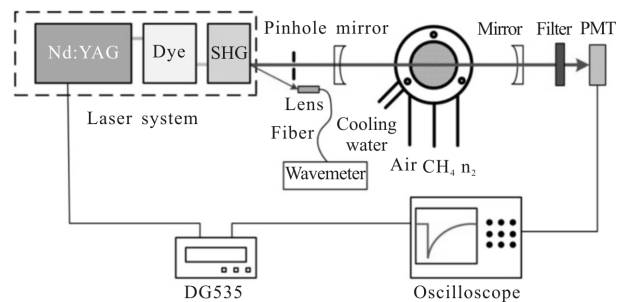


图 2 脉冲型光腔衰荡光谱技术实验系统示意图

Fig.2 Experimental setup of the pulsed-CRDS

2.2 结果分析

该实验的研究对象是甲烷-空气预混燃烧场，其中空气-甲烷配气比是 10:1。实验过程中，平面火焰炉先不点火，进行一次空腔的衰荡信号测量；再对平面火焰炉点火，让激光光线平行于平面火焰炉炉面，

从贴近炉面(此位置高度约为 2 mm)开始,每隔 3 mm 进行一次测量,总共测量了 14 组衰荡信号数据。每次衰荡信号测量之后,将热电偶放置在相应高度的火焰中心,测量每个高度位置处的温度,下文的图中的实心圆表示。随着测量位置远离炉面,火焰的温度逐渐降低。利用 LIFBASE 数据库^[16],查出稳态条件下每个温度对应的玻耳兹曼系数 f_B 。

实验采集到的衰荡信号,首先进行 1 000 次平均来提高信噪比,然后采用非线性最小二乘法进行 e 指数拟合,得到相应的衰荡时间。图 3 给出了空腔时实测的衰荡曲线。从图中可以看出,在衰荡信号的前几十 ns,由于泵浦激光脉冲和 PMT 及相应电路响应时间的影响,衰荡信号上有一个较大的尖峰,如图 3 中的红色虚框所示。为了避免这个尖峰的影响,数据拟合不使用衰荡信号前 50 ns 的数据。数据拟合得到,空腔的衰荡时间约为 1.23 ms。忽略光腔的附加损耗,利用公式(2)计算出腔镜的反射率为 99.41%,与标称值相差不大。

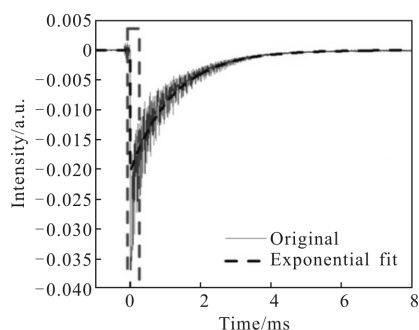


图 3 空腔时实测的衰荡曲线及拟合曲线图

Fig.3 Actual ring-down curve of the empty cavity along with its exponential fitting curve

实验采用激光的标称线宽为 0.3 cm^{-1} ,假定它的线型是洛伦兹线型,再利用 LIFBASE 数据库^[16]获得 OH 的 $P_1(2)(0-0)$ 吸收谱线,计算出重叠因子为 2.188 cm 。从 LIFBASE 数据库^[16]得到 OH 的 $P_1(2)(0-0)$ 吸收系数为 $2.278 \times 10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。基于平面火焰炉的一维火焰特性,将以上数据、光腔参数和衰荡时间带入公式(10),得到平面火焰不同高度处的 OH 绝对浓度分布,如图 4 中的实心方块所示。由于采集到的数据有误,图中高度为 29 mm 的那个数据点已经剔除了。随着测量位置远离炉面,OH 的浓度逐渐降低,这个趋势与文献报道^[17]的仿真测量结果是相同的。

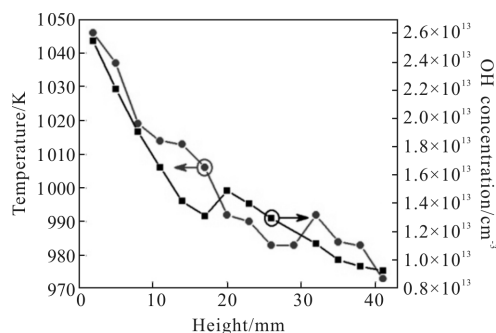


图 4 平面火焰不同高度处的温度和 OH 绝对浓度分布图

Fig.4 Temperature and OH concentration distribution of the planar flame at different height

3 误差分析

从 OH 浓度的计算公式(10)分析可知,OH 浓度的测量误差主要由重叠因子 η 、玻耳兹曼系数 f_B 和衰荡时间 τ 等参数的误差决定,可以用公式表示为:

$$\left(\frac{\delta n_{\text{OH}}}{n_{\text{OH}}}\right)^2 = \left(\frac{\delta \eta}{\eta}\right)^2 + \left(\frac{\delta f_B}{f_B}\right)^2 + \left(\frac{\delta \tau}{\tau}\right)^2 \quad (11)$$

这几个参数与激光器线宽及线型、激光器的频率稳定性、火焰温度、光腔参数等因素息息相关,本节将对这些参数进行一一讨论。

3.1 激光器线宽、线型的影响

重叠因子 η 是激光器线型函数与 OH 吸收谱线乘积的积分,因此激光器的线宽、线型将会直接影响重叠因子。文中分别针对洛伦兹线型和高斯线型,在激光器频率与 OH 的 $P_1(2)(0-0)$ 线谱中心完全重合的情形下,仿真了不同线宽条件下的重叠因子,如图 5

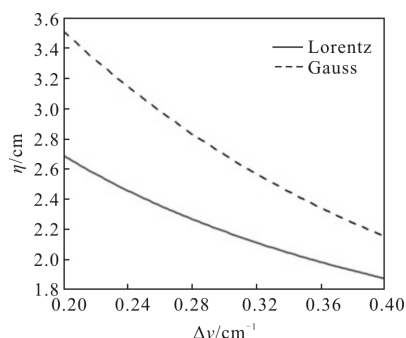


图 5 重叠因子 η 随着激光器线宽 $\Delta \nu$ 的变化关系图

Fig.5 Relationship of the overlap η varying with the laser linewidth

所示。从图中可以看出,随着激光器线宽的增加,重叠因子逐渐减小;同样的带宽条件下,高斯线型对应的重叠因子更高,这是由于高斯线型激光器的能量

相对更为集中。如果激光器线宽的变化范围是 10%，那么洛伦兹线型和高斯线型对应的重叠因子波动范围分别达到是 5.7% 和 7.9%。

3.2 激光频率稳定性的影响

脉冲型光腔衰荡光谱技术，不用考虑激光器频率与光腔腔长的匹配问题。不过，激光器的频率稳定性，会直接影响重叠因子的大小。当激光器线宽为 0.3 cm^{-1} 时，文中仿真计算了重叠因子随着激光器中心频率与吸收线谱中心之差的变化关系，如图 6 所示。当激光频率与 OH 的 $P_1(2)(0-0)$ 吸收线谱完全重合时，重叠因子达到最大值。当激光频率远离 OH 的 $P_1(2)(0-0)$ 吸收线谱时，重叠因子逐渐减小。当激光频率偏离 OH 的 $P_1(2)(0-0)$ 吸收线谱 0.1 cm^{-1} 时，洛伦兹线型和高斯线型对应的重叠因子分别大约降低了 22% 和 24%。这对激光器的频率稳定性要求较高。因此，激光器的频率需要用 FP 腔来监测，甚至需要采用一些稳频技术，如 PDH 激光器稳频技术^[18]。

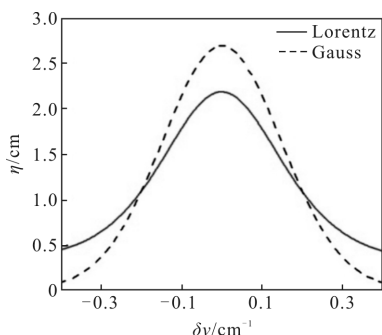


图 6 重叠因子 η 随着激光器中心频率与吸收线谱中心之差 $\delta\nu$ 的变化关系图

Fig.6 Relationship of the overlap η varying with $\delta\nu$ between the laser the frequency offset and the absorption line

3.3 火焰温度的影响

在平面火焰中，OH 处于不同的振转能级上，各个能级上的 OH 数据由玻耳兹曼系数 f_B 决定，而玻耳兹曼系数 f_B 是与火焰温度密切相关的。利用 LIFBASE 数据库^[16]，得到 $\text{OHX}^2\Pi(N''=2)$ 能级的玻耳兹曼系数与温度的关系，如图 7 所示。从图中可以看出，随着温度升高，处于低能级的 OH 会向高能级跃迁，因而低能级对应的玻耳兹曼系数逐渐降低。在火焰的温度范围内 (960~1 050 K)，玻耳兹曼系数与温度成近似线性关系，线性度超过 0.99。一般而言，热电偶的测量误差为 5%。相应地，当火焰温度在 960~

1 050 K 范围时，玻耳兹曼系数的误差在 4.4%~5.2% 之间。为了得到更高的火焰温度测量精度，应该寻求更高精度的测温手段。

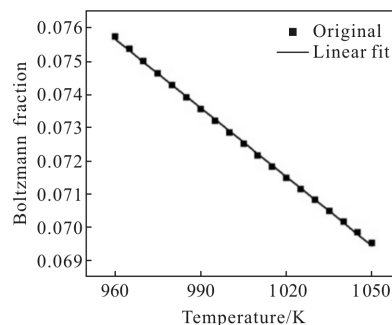


图 7 玻耳兹曼系数与温度的关系图

Fig.7 Relationship between the Boltzmann fraction and temperature

3.4 衰荡时间的测量误差

衰荡时间的测量误差是光腔衰荡光谱技术测量系统整体误差的体现，它与激光器噪声、光腔的反射率、光腔长度、探测器及探测电路噪声、采集系统和数据处理方法都有关系。图 8 给出了不同高度位置的衰荡时间拟合误差。从图中可以看出，衰荡时间的拟合误差大约为 1%。

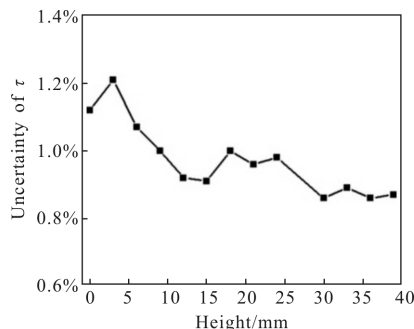


图 8 不同高度位置的衰荡时间拟合误差图

Fig.8 Fitting error of the measured ring-down time at different height position

从上述四个方面的分析来看，要想提高光腔衰荡光谱技术测量 OH 浓度的精度，比较关键的一点是要精确知道激光的线谱特性，并保持激光的稳定性，包括频率稳定性和线谱的稳定性。需要指出的是，由于激光器的线宽、线型、频率稳定性等参数无法获取，因而文中不能计算出 OH 浓度测量总的误差。

此外，OH 在火焰上的横向分布也不是严格的矩形，而是类似于梯形，且会随着工况的变化而发生变

化^[19],因此想要进一步提高OH浓度的测量精度,还需要测量出OH的分布。

4 结论

文中研究了光腔衰荡光谱技术用于燃烧产物浓度定量测量的原理,采用该技术对平面火焰的OH浓度进行了定量测量,并对主要误差来源进行了分析讨论。误差分析给出了光腔衰荡光谱技术的几个关键注意事项,可为提高光腔衰荡光谱技术的测量精度提供指南。

光腔衰荡光谱技术测量的吸收是沿着光传播方向上各点吸收的积分,因而公式(10)只适用于像平面火焰这样的一维火焰。对于OH分布不均匀的火焰,比如湍流火焰,公式(10)式并不适用,因而光腔衰荡光谱技术要结合OH的分布才能计算出OH浓度。PLIF技术恰好是测量OH相对分布的一种技术,因此光腔衰荡光谱技术和PLIF技术相结合,可以实现OH二维分布的定量测量。

参考文献:

- [1] Anderson D Z, Frisch J C, Masser C S. Mirror reflectometer based on optical cavity decay time[J]. *Applied Optics*, 1984, 23(8): 1238-1245.
- [2] O'Keefe A, Deacon D A G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1988, 59(12): 2544-2551.
- [3] Meijer G, Boogaarts M G H, Jongma R T, et al. Coherent cavity ring down spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 1994, 217(1): 112-116.
- [4] Cheskis S, Derzy I, Lozovsky V A, et al. Cavity ring-down spectroscopy of OH radicals in low pressure flame [J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 1998, 66: 377-381.
- [5] Peeters R, Berden G, Meijer G. Near-infrared cavity enhanced absorption spectroscopy of hot water and OH in an oven and in flames[J]. *Applied Physics B*, 2001, 73(1): 65-70.
- [6] Derzy I, Lozovsky V A, Cheskis S. Absolute CH concentration in flames measured by cavity ring-down spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 306(5): 319-324.
- [7] Luque J, Jeffries J B, Smith G P, et al. Combined cavity ringdown absorption and laser-induced fluorescence imaging measurements of CN (B-X) and CH (B-X) in low-pressure CH₄-O₂-N₂ and CH₄-NO-O₂-N₂ flames[J]. *Combustion and Flame*, 2001, 126(3): 1725-1735.
- [8] Pillier L, Moreau C, Mercier X, et al. Quantification of stable minor species in confined flames by cavity ring-down spectroscopy: application to NO [J]. *Applied Physics B*, 2002, 74(4): 427-434.
- [9] Evertsen R, Staicu A, Dam N, et al. Pulsed cavity ring-down spectroscopy of NO and NO₂ in the exhaust of a diesel engine[J]. *Applied Physics B*, 2002, 74(4): 465-468.
- [10] Scherer J J, Rakestraw D J. Cavity ringdown laser absorption spectroscopy detection of formyl (HCO) radical in a low pressure flame [J]. *Chemical Physics Letters*, 1997, 265(1): 169-176.
- [11] Luque J, Jeffries J B, Smith G P, et al. Quasi-simultaneous detection of CH₂O and CH by cavity ring-down absorption and laser-induced fluorescence in a methane/air low-pressure flame[J]. *Applied Physics B*, 2001, 73(7): 731-738.
- [12] Dreyer C B, Spuler S M, Linne M. Calibration of laser induced fluorescence of the OH radical by cavity ringdown spectroscopy in premixed atmospheric pressure flames [J]. *Combustion Science and Technology*, 2001, 171: 163-190.
- [13] Schocker A, Brockhinke A, Bultitude K, et al. Cavity ring-down measurements in flames using a single-mode tunable laser system [J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2003, 77: 101-108.
- [14] Zhou Bingkun, Gao Yizhi, Chen Tirong, et al. The Principle of Laser [M]. 7th edition. Beijing: National Defense Industry Press, 2014. (in Chinese)
- [15] Vaidyanathan A, Gustavsson J, Segal C. Heat fluxes/OH PLIF measurements in a GO₂/GH₂ single-element[C]//AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2007, 7: 8-11.
- [16] Luque J, Crosley D R. LIFBASE: Database and spectral simulation (version 1.5)[R]. SRI International Report MP, 1999, 99:00929.
- [17] Arnold A, Bombach R, Käppli B, et al. Quantitative measurements of OH concentration fields by two-dimensional laser-induced fluorescence [J]. *Applied Physics B*, 1997, 64(5): 579-583.
- [18] Lin H, Reed Z D, Sironneau V T, et al. Cavity ring-down spectrometer for high-fidelity molecular absorption measurements [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2015, 161: 11-20.
- [19] Chen S, Su T, Li Z, et al. Quantitative measurement of hydroxyl radical (OH) concentration in premixed flat flame by combining laser-induced fluorescence and direct absorption spectroscopy [J]. *Chinese Physics B*, 2016, 25(10): 100701.