

РОЛЬ КОНТУРА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ В ЛАЗЕРНОМ ИК-АНАЛИЗЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

© 2019 г. Ш. Ш. Набиев^{1*}, С. В. Иванов², А. С. Лагутин¹, Л. А. Палкина¹,
С. В. Малашевич³, О. А. Ольхов⁴, М. Г. Голубков⁴

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Федеральный научно-исследовательский центр
“Кристаллография и фотоника” Российской академии наук, Москва, Россия

³Московский физико-технический институт, Москва, Россия

⁴Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: Nabiev_SS@nrcki.ru

Поступила в редакцию 04.04.2019;

после доработки 04.04.2019;

принята в печать 20.05.2019

Рассмотрены актуальные вопросы количественного анализа многокомпонентных газовых смесей с использованием лазерных абсорбционных ИК-технологий. Показано, что в задачах детектирования загрязняющих веществ с применением этих технологий имеется ряд проблем, связанных не только с положением центра аналитической линии детектируемого вещества, но и с формой ее контура, особенно при сильных межмолекулярных взаимодействиях в условиях открытой атмосферы. На ряде примеров показаны различные аспекты влияния неточности спектроскопической модели, закладываемой в решение обратной задачи (ширины и формы контура спектральной линии лазера и линий поглощения газов), на определение концентраций газов. Обсуждаются различные параметры чувствительности и селективности лазерного газового анализа, позволяющие проводить оптимальный выбор частот излучения лазеров для исследования конкретных газовых смесей. Продемонстрирована важность высокой монохроматичности лазерных линий, плавной перестройки частоты излучения в широком спектральном диапазоне, а также адекватного моделирования ИК-спектров многокомпонентных газовых смесей.

Ключевые слова: количественный лазерный анализ, многокомпонентная газовая смесь, чувствительность, селективность, интенсивность, контур линии поглощения, модельные ИК-спектры, параметры моделирования.

DOI: 10.1134/S0207401X19100078

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире сосредоточены значительные количества опасных химических веществ [1], которые при попадании в окружающую среду в условиях чрезвычайных ситуаций могут создавать угрозу массовых поражений людей, наносить ущерб природе, заражая значительные территории [2, 3]. Кроме того, источниками специфических выбросов в окружающую среду, главным образом аэрозольного и газообразного характера, являются предприятия атомной, химической, электронной, металлургической и других отраслей промышленности [4]. Поэтому задачи оперативного контроля за выбросами опасных энергетических и промышленных комплексов приобретают все возрастающее значение в связи с усложнением экологической обстановки вокруг таких объектов и вполне оправданным ростом озабоченности населения в отношении неблаго-

приятных воздействий этих объектов на окружающую среду [5].

Химически агрессивные соединения, присутствующие в выбросах перечисленных выше производств, чрезвычайно опасны для всех живых организмов, однако наиболее чувствительны к ним растения [6]. Оценка состояния зеленых массивов, в частности лесов [7, 8], приобретает важную социальную значимость как необходимый аспект индикации среды обитания человека. Результаты такой оценки необходимо учитывать при размещении крупных предприятий, новых населенных пунктов и мест отдыха, а также при создании сети особо охраняемых объектов и территорий. При этом главным звеном такой оценки является постоянный мониторинг наиболее токсичных и распространенных загрязняющих веществ в открытой атмосфере [9]. Между тем в имеющихся традиционных технологиях монито-

ринга экологически опасных техногенных поллютантов есть ряд ограничений [10]. Прямой мониторинг атмосферного воздуха [11] с необходимой сетью отбора проб и требуемыми интервалами времени трудно реализуем как по техническим, так и по финансовым причинам. Математическое моделирование процессов пространственного переноса загрязняющих веществ из районов расположения их источников в ряде случаев не дает адекватных результатов, совпадающих с данными прямых измерений [12].

Еще одной важной проблемой является мониторинг химического состава атмосферы пилотируемых космических аппаратов и орбитальных станций, которые могут быть использованы при осуществлении длительных и межпланетных полетов [13, 14]. С увеличением длительности пребывания человека в условиях космического полета крайне актуальным становится высокочувствительный анализ газообразных молекул-биомаркеров, участвующих в процессах газового обмена живых организмов с окружающей средой [15]. Наиболее привлекательной стороной такой диагностики, в основе которой лежит прецизионный анализ состава выдыхаемого человеком воздуха, является возможность неинвазивного исследования протекающих в живых организмах биохимических процессов в режиме реального времени [16].

Определение следовых количеств газов-метаболитов в воздушной среде в первую очередь связано с предельно низкими концентрациями исследуемых молекул в составе выдоха. Так, в нем могут содержаться (в $\text{мг}/\text{м}^3$) следующие молекулы: $\text{NH}_3 - 0.5 \pm 0.05$, $\text{CO} - 9.6 \pm 1.2$, ацетон $- 0.3 \pm 0.1$, этанол $- 0.9 \pm 0.2$ и др. [17, 18].

С увеличением длительности пребывания человека в космосе (и осуществлением в перспективе межпланетных миссий), а также на других гермообъектах (атомных подводных лодках, пассажирских самолетах, совершающих длительные закрытые от окружающего пространства миссии) неинвазивные методы интегральной оценки физиологического состояния человека в реальном времени могут составить основу космической медицины [19]. Один из важнейших шагов в этом направлении — создание медицинской технологии, основанной на исследовании низкомолекулярных летучих метаболитов — биомаркеров перекисного окисления липидов в выдыхаемом воздухе человека в период физиологической адаптации к условиям космического полета [20, 21].

В работах [22–26] отмечалось, что на сегодняшний день наиболее перспективными для мониторинга атмосферы и анализа состава выдыхаемого человеком воздуха являются абсорбционные ИК-технологии количественного анализа многокомпонентных газовых смесей с ис-

пользованием различных лазерных источников. Эти технологии характеризуются высокой чувствительностью, возможностью построения дистанционных и локальных аналитических систем с большой длиной оптического пути, быстротой получения информации в режиме реального времени, что важно как при мониторинге атмосферы вблизи технологических комплексов [23, 27], так и при детектировании следовых количеств газов-метаболитов в составе выдыхаемого воздуха [28, 29].

Вместе с тем в задачах газового анализа с применением упомянутых абсорбционных технологий остается ряд проблем, связанных не только с положением центра аналитической линии детектируемого вещества, но и с формой ее контура в условиях сильных межмолекулярных взаимодействий [30, 31]. При этом, если положения линий поглощения, как правило, известны с достаточной точностью [32–34], этого совершенно нельзя сказать о ширинах, сдвигах и особенно о форме контуров регистрируемых спектральных линий. Такие неточности могут внести существенную систематическую погрешность в величину измеряемой концентрации детектируемого вещества [35]. Весьма важна также спектральная форма аппаратной функции используемого лазерного источника (форма лазерной линии).

В данной работе рассмотрены разнообразные актуальные вопросы количественного газового анализа многокомпонентных смесей с использованием лазерных абсорбционных ИК-технологий. Особое внимание уделено основным механизмам формирования контуров колебательно-вращательных (КВ) линий поглощения в молекулярных газах. Обсуждаются различные параметры чувствительности и селективности лазерного газового анализа, позволяющие проводить оптимальный выбор частоты лазеров для исследования конкретных газовых смесей. Рассмотрены особенности и проблемы лазерного газового анализа многокомпонентных смесей с перекрывающимися спектрами, а также общий случай немонохроматичности зондирующего лазерного излучения (спектральной аппаратной функции). Показана возможная неоднозначность определения концентраций газов при трассовой диагностике смесей узкополосным лазерным излучением по методу дифференциального поглощения. Продемонстрирована важность высокой монохроматичности лазерных линий, а также плавной перестройки частоты излучения в широком спектральном диапазоне.

2. ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТУРА ЛИНИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗАХ

Известно, что экспериментальный контур линии поглощения молекул в газовой фазе опреде-

ляется несколькими физическими эффектами, а именно: естественным, доплеровским, столкновительным уширениями [36–38], уширением спектром генерации лазерного источника [39] и др. В настоящее время нет универсальной теории, которая могла бы дать возможность учета всех эффектов, определяющих контур линии не только в широком диапазоне давлений и температур, но и в условиях сильных межчастичных взаимодействий. Поэтому обычно используют различные спектроскопические модели; при этом современная классификация насчитывает около двух десятков моделей, учитывающих ряд физических эффектов [40]. К ним можно отнести модели Раутиана [41], Цюрило–Пайна–Шуди (ЦПШ) [42], а также модель pCqSDHC (partially-Correlated quadratic-Speed Dependent Hard-Collision – частично коррелированная, квадратично зависящая от скорости модель жестких столкновений) [43, 44], которая является частным случаем модели ЦПШ, но исключительно удобна для практического применения.

Естественное уширение, которое определяет теоретический предел ширины спектральной линии, обусловлено конечностью времени жизни системы в возбужденном состоянии из-за спонтанного излучения и вплотную связано с соотношением неопределенностей Гейзенберга. В случае естественного уширения контур линии определяется функцией Лоренца:

$$\gamma_N = \frac{1}{4\pi c \tau_{sp}}, \quad (1)$$

где $\tau_{sp} = 1/A$ – время жизни возбужденного состояния, A – вероятность спонтанного перехода (1-й коэффициент Эйнштейна), значения которой можно рассчитать с помощью базы спектральных данных HITRAN [45]. Для КВ-линий ближнего и среднего ИК-диапазонов их естественная полуширина обычно не превышает 0.1 МГц, что существенно меньше аналогичной величины других видов уширения.

Столкновительное уширение КВ-линии обусловлено главным образом флуктуациями амплитуды, частоты и фазы вращений и колебаний молекулы, происходящих в результате столкновений. Как отмечается в работе [38], именно столкновительное уширение в значительной степени определяет экспериментально наблюдаемую ширину линий в ИК-спектрах при атмосферном давлении. Поскольку при практическом применении имеющейся теории столкновительного уширения возникают заметные вычислительные трудности, обычно при интерпретации экспериментально полученных данных часто используют упрощенные спектроскопические модели [30]. Из них наиболее

часто применяемым модельным контуром является контур Лоренца с центром на частоте ν_0 :

$$f_L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_L}{[\nu - (\nu_0 - \delta)]^2 + \gamma_L^2}, \quad (2)$$

где γ_L – столкновительная (лоренцева) полуширина, δ – столкновительный сдвиг линии. Контур Лоренца удовлетворительно описывает форму линии при высоких (в том числе атмосферном) давлениях. В спектроскопических базах данных (см., например, HITRAN [45]) коэффициенты уширения обычно приводятся в единицах $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

Контур линии поглощения при низких давлениях ($P \leq 1$ Торр), когда молекулярные столкновения достаточно редки, определяется эффектом Доплера. Контур линии $f(\nu, \nu_0)$ в таком приближении имеет вид функции Гаусса [36]:

$$f_D(\nu) = \frac{1}{\gamma_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D} \right)^2 \right\}, \quad (3)$$

где γ_D – доплеровская полуширина на полувысоте.

Совместный учет столкновительного и доплеровского уширений приводит к контуру Фойгта [37], который математически выражается сверткой контуров Лоренца и Доплера. Контур Фойгта достаточно удобен в практических расчетах и удовлетворительно описывает форму спектральной линии при давлениях $\Delta P = 1$ –100 Торр. С увеличением давления имеет место линейная зависимость полуширины на полувысоте от давления, а при высоких давлениях с увеличением вклада тройных столкновений – параболическая зависимость.

С современной точки зрения контур Фойгта представляет собой достаточно грубую модель, во-первых, из-за модельных ограничений контура Доплера. При наличии столкновений средняя скорость движения молекулы оказывается меньше скорости свободного движения. Этот эффект приводит к уменьшению доплеровской полуширины и называется сужением Дике [46]. Во-вторых, доплеровское и столкновительное уширения учитываются статистически независимо. Описание контура линии с учетом сужения Дике в общем виде на основе аппроксимаций кинетического уравнения было впервые сделано в работах [37, 38] (в зарубежной литературе такая модель носит название контура Нелькина–Гатака (Nelkin–Ghatak)). Частный случай столкновений тяжелых молекул с легкими буферными молекулами был рассмотрен в работе Галатри [47].

В настоящее время наиболее распространенными моделями являются модели “жестких” [37] и “мягких” столкновений [37, 47]. Так, в модели “жестких” столкновений (модель Раутиана–Собельмана) рассматриваются значительные изменения вектора скорости молекулы за одно столкнове-

ние. В отличие от модели “жестких” столкновений, в модели Галатри (модель “мягких” столкновений) значительные изменения вектора скорости происходят в результате большого числа соударений.

Более совершенные модели, включающие эффект Дике, могут учитывать эффекты параметра “нежесткости” столкновений, т.е. рассматривать промежуточный случай между моделями “мягких” и “жестких” столкновений. К таким моделям относятся асимптотический контур Раутиана [41] и модель ЦПШ [42].

Рассмотренные выше контуры (Лоренца, Фойгта и др.) являются симметричными относительно сдвинутого за счет столкновений центра линии. В то же время в ряде экспериментов была обнаружена заметная асимметрия контура линии [48, 49]. Причинами асимметрии являются такие факторы, как зависимость сдвига линии от абсолютной скорости молекулы; конечность времени столкновений; наличие эффектов интерференции линий, образование межмолекулярных комплексов и др. [40].

Асимметрия контура линии может возникать также за счет эффекта “ветра”, а именно – зависимости частоты соударений от абсолютной скорости молекулы. В таком случае величины γ_L и δ уже не являются постоянными параметрами, а представляют собой функции абсолютной скорости.

На сегодняшний день имеется несколько моделей, различающихся типом зависимости от абсолютной скорости [43], из которых наибольшее распространение получили модели, квадратичные по скорости [50–52]. В гораздо меньшей степени нашли применение модели с гипергеометрической зависимостью [53]. Наиболее простой моделью является зависящий от скорости контур Фойгта (ЗСФ). Математическое выражение этого контура очень громоздкое [49], поэтому в данной работе не приводится. В настоящее время модель ЗСФ становится все более популярной [43, 44, 54–56] и начинает применяться не только в абсорбционной спектроскопии, но и в других спектральных методах [57].

Эффект “ветра” также приводит к сужению контура; при этом оно немного меньше столкновительного сужения. Так, значение параметра сужения для контуров Раутиана–Собельмана и Галатри составляет $\beta = 0.7$, а для контура ЗСФ $\beta = 0.4$.

Очень перспективной представляется модель $rCqSDHC$ [43, 44], которая, как уже упоминалось, есть частный случай модели ЦПШ, но весьма удобна при практическом применении, а также для наполнения современных версий HITRAN. Существенным ее достоинством является возможность использования быстрых алгоритмов вычисления для расчета контура линии [58].

Интерференция линий, как правило, наблюдается в условиях сильно перекрывающихся спектров, например в спектрах диоксида и монооксида углерода, паров воды, метана и др. [59]. В таких условиях КВ-спектр уже не является простой суммой вкладов каждой линии. Модельный контур, учитывающий интерференцию линий в условиях слабого перекрытия, был предложен в работе [60], при описании которого вводился коэффициент связи линий первого порядка, Y (линейный по давлению), для пары энергетических состояний. Такой подход позволяет заметно расширять многие имеющиеся спектроскопические модели на случай интерференции линий [60–62]. Межмолекулярные образования (димеры, зарядовые и ионные комплексы и др.), образующиеся в исследуемой газовой среде, также могут искажать форму контура спектральной линии, что может приводить к так называемой “кажущейся” асимметрии контура [40, 63].

Вклад в форму контура спектральной линии спектра излучения лазерных источников уже достаточно давно обсуждается в литературе (см., например, работы [39, 64] и цитируемую в них литературу). К сегодняшнему дню ширина спектра генерации большинства серийно выпускаемых лазеров составляет величину порядка десятков и единиц МГц, что может вносить заметный вклад в контур линии при давлениях газа ≤ 10 – 20 Торр [48]. Спектр генерации, в частности, диодных лазеров, обычно определяется флуктуациями частоты и имеет в центральной части линии форму контура Лоренца. В свою очередь, ширина этого контура определяется спектральной плотностью шумов частоты [65]. Ширина линии генерации стремительно набирающих популярность квантово-каскадных лазеров (ККЛ) имеет величину порядка 0.1–3.0 МГц [66], а в определенных режимах и ≈ 1.0 кГц [67], что дает возможность использовать их для прецизионных измерений контуров КВ-линий ряда простых и сложных молекулярных систем.

3. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ В СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОМ ГАЗОВОМ АНАЛИЗЕ

Ранее (см., например, работы [68–71]) было показано, что выбор лазерных линий (аналитических частот), используемых при детектировании многокомпонентных газовых смесей, сильно влияет на точность получаемых концентраций отдельных компонентов смеси. При определении параметров спектроскопической чувствительности и селективности будем придерживаться положений, постулируемых в работе [72]. Пусть исследуемая газовая смесь состоит из N поглощающих

излучение компонент, а измерение проводится на M различных лазерных частотах. В случае малых спектральных ширин зондирующих лазерных линий можно ввести понятие монохроматических коэффициентов поглощения. Они связаны с концентрациями компонент смеси системой линейных алгебраических уравнений $\hat{\alpha} = \hat{\delta}'\hat{c}$, где $\hat{\delta}$ – матрица сечений поглощения размерности $M \times N$, $\hat{\alpha}$ – вектор-столбец измеренных коэффициентов поглощения, \hat{c} – вектор-столбец неизвестных относительных концентраций газов, которые могут быть найдены при $M \geq N$, например с помощью метода наименьших квадратов.

Чувствительность обнаружения вещества j смеси связана с величиной сечения поглощения и обычно определяется минимально обнаружимой концентрацией c_j^{min} :

$$c_j^{min} = (1/n) \min_i (\alpha_i^{min} / \sigma_{ij}), \quad (4)$$

где α_i^{min} – наименьший регистрируемый коэффициент поглощения, определяемый особенностями метода измерения и используемой аппаратуры; σ_{ij} – сечение поглощения вещества j на лазерной частоте i ; n – полная концентрация (счетная плотность) молекул смеси. Отметим, что величины c_j^{min} являются точной мерой минимально обнаружимой концентрации только в условиях, свободных от наложения спектров компонент, т.е. когда спектры других веществ смеси не перекрываются со спектром газа j на лазерной частоте i (в идеале это соответствует случаю, когда газ j является единственным поглотителем в смеси). Если же спектры компонент перекрываются, следует вводить параметр селективности, который определяется возможной интерференцией между спектрами поглощения различных веществ смеси.

В работе [73] введены удобные для анализа величины парциальных чувствительностей (S_j) и парциальных селективностей (Γ_j):

$$S_j = \left(\sum_{i=1}^M \sigma_{ij}^2 \right)^{1/2}, \quad i = 1, 2, \dots, M; \quad j = 1, 2, \dots, N; \quad (5)$$

$$\Gamma_j = \left\{ S_j^2 \left[(\hat{\delta}'\hat{\delta})^{-1} \right]_{jj} \right\}^{-1/2}.$$

Здесь индексы “ i ” и “ -1 ” означают соответственно транспонированную и обратную матрицы. Парциальная чувствительность S_j является мерой интегрального поглощения вещества j смеси. Парциальная селективность $0 \leq \Gamma_j \leq 1$ есть нормированная мера влияния остальных $n - 1$ компонент смеси на детектирование вещества j . Случай $\Gamma_j = 1$ означает полную селективность (присут-

ствие других компонент не влияет на ошибку численной концентрации c_j). Если же $\Gamma_j = 0$, то количественное определение c_j невозможно из-за сингулярности матрицы $\hat{\delta}'\hat{\delta}$. В этом случае спектр вещества j напоминает спектр какого-либо другого вещества смеси или линейную комбинацию спектров других веществ.

Для более детального количественного описания влияния наложения спектров веществ было предложено (см., например, [72]) использовать так называемые взаимные, или перекрестные чувствительности. При определении концентрации c_j вещества j на соответствующей лазерной частоте последнее возможное влияние вещества k учитывается с помощью перекрестной чувствительности $Q_{jk} = \sigma_{jk} / \sigma_{jj}$. Данное соотношение подразумевает существование подходящей лазерной частоты для определения каждого вещества j смеси (т.е. с достаточно большим значением σ_{jj}). Неопределенность Δc_j измеряемой концентрации c_j увеличивается из-за ошибки Δc_k определения концентрации вещества k следующим образом: $\Delta c_j \geq Q_{jk} \Delta c_k$. Ясно, что для повышения точности газового анализа необходимо выбирать такие лазерные частоты, на которых значения перекрестных чувствительностей Q_{jk} ($j \neq k$) малы (либо уменьшать Δc_k , что не всегда возможно).

Комбинированная оценка одновременно чувствительности и селективности была введена авторами работ [74, 75] в виде параметра $S_j = \left[\det(\hat{\delta}'\hat{\delta}) \right]^{1/2}$. Этот параметр может служить в качестве одного из возможных критериев для оптимального выбора лазерных частот при анализе многокомпонентной смеси. Для оптимизации чувствительности и селективности (точнее – для достижения компромисса между чувствительностью и селективностью) необходимо сделать S_j максимальным, т.е. достичь больших диагональных и малых недиагональных элементов матрицы $\hat{\delta}'\hat{\delta}$. Другой оригинальный способ выбора оптимального для измерений КВ-перехода детектируемого газа при интерференции спектров поглощения предложен Степановым в работах [71, 76].

Из изложенного выше совершенно ясно, что форма спектральной линии (проявляющая себя через сечение поглощения σ_{ij}) играет ключевую роль в определении всех вышеупомянутых параметров чувствительности и селективности: минимально обнаружимой концентрации c_j^{min} , парциальных чувствительностей S_j и парциальных селективностей Γ_j , перекрестной чувствительности

Таблица 1. Основные характеристики перестраиваемых лазерных источников среднего ИК-диапазона

Лазер	Длина волны, мкм	Перестройка частоты	Мощность
На CO ₂	9.2–11.5	только по линиям	Вт
На HF/DF	2.7–4.2	только по линиям	Вт
На CO	4.0–7.5	только по линиям	Вт
На обертонах CO	2.5–4.2	только по линиям	до 1 Вт
На NH ₃	10.7–13.3	только по линиям	Вт
На N ₂ O	10.3–11.0	только по линиям	мВт–Вт
ККЛ	4.0 ÷ >24.0	см ⁻¹ ÷ >100 см ⁻¹	мВт–Вт
Твердотельные лазеры ^a	2.2–3.1 (3.9–4.5)	0.5–1.0 мкм	>1 Вт
Волоконные лазеры ^b	~2.7	>100 нм	Вт
Параметрические генераторы света ^c	3.0–16.0	~мкм	>1 Вт
Генераторы разностной частоты ^c	3.0–16.0	~мкм	мкВт–мВт

^a Пример: Cr²⁺: ZnSe-лазер (Fe²⁺: ZnSe-лазер) и др.

^b Пример: лазеры на фторцирконатном стекле ZBLAN, легированном ионами Yb³⁺, Er³⁺, Ho³⁺.

^c Пример: лазеры на основе квази-фазовосопряженных пленок и кристаллов AsGa, а также на основе кристаллов AgGaSe₂, LiInS₂, LiInSe₂ и др.

$Q_{jk} = \sigma_{jk} / \sigma_{ij}$ и, наконец, комбинированной оценки одновременно чувствительности и селективности $S_t = [\det(\hat{\sigma}'\hat{\sigma})]^{1/2}$.

3.1. Компьютерная программа ANLINES

На основе описанного выше формализма была разработана компьютерная программа ANLINES (analytical lines), предназначенная для выбора аналитических лазерных частот, пригодных для спектроскопического анализа различных газовых смесей. Основные характеристики ANLINES следующие:

- программа позволяет работать с монохроматическими частотами излучения лазеров различных спектральных диапазонов: лазера на CO₂ в области 9–11 мкм (включая основную изотопную конфигурацию молекулы ¹²C¹⁶O₂ и три ее изотопные модификации: ¹³C¹⁶O₂, ¹²C¹⁸O₂, ¹³C¹⁸O₂) [77, 78]; лазера на CO в области основных и обертоновых переходов [79, 80]; лазеров на H¹⁹F и D¹⁹F в области основных переходов [81, 82]; лазеров на N₂O [83], NH₃ [84, 85] и др. (табл. 1);

- анализируемая смесь может быть сформирована из любого количества газов, имеющих спектры высокого разрешения, и веществ, имеющих спектры низкого разрешения. Настоящая версия программы работает со спектрами высокого разрешения газов, содержащихся в базе данных HITRAN [45]: H₂O, CO, CO₂, O₃, N₂O, NO, NO₂, HNO₃, CH₄, O₂, SO₂, NH₃, OH, HF, HCl, HBr, HI, ClO, ClF₃, ClOF₃, OCS, H₂CO, HOCl, N₂, HCN, CH₃Cl, H₂O₂, C₂H₂, C₂H₆, PH₃, AsH₃, COF₂, SF₆, H₂S, H₂Se, HCOOH, HO₂, H₂O₂, ClONO₂ и др., а также

со спектрами низкого разрешения тяжелых углеводородов – бензола C₆H₆, толуола C₇H₈, *p*-ксилола C₈H₁₀ и др.;

- монохроматические сечения поглощения и линейные коэффициенты поглощения могут рассчитываться для произвольных давлений и температур смеси. Дополнительно вычисляются атмосферные коэффициенты поглощения (для условий приземной тропической и стандартной атмосферной модели [86]). В расчетах учитывается континуальное поглощение для основных газовых составляющих атмосферы: H₂O, N₂ [87] и O₂ [88]; метод вычислений был описан ранее (см., например, [89]);

- выбор аналитических лазерных линий проводится с использованием критерия превышения пороговой величины сечения поглощения данного газа и/или отсутствия превышения максимальной отстройки лазерной частоты от центра линии поглощения (для спектров с высоким разрешением);

- рассчитываются количественные параметры, характеризующие чувствительность и селективность детектирования конкретного газа: минимально обнаружимая концентрация, парциальная чувствительность и парциальная селективность, перекрестная чувствительность;

- программа ANLINES позволяет находить оптимальный набор лазерных аналитических линий путем процедуры максимизации параметра S_t , обеспечивая компромисс между чувствительностью и селективностью при определении концентраций газов смеси.

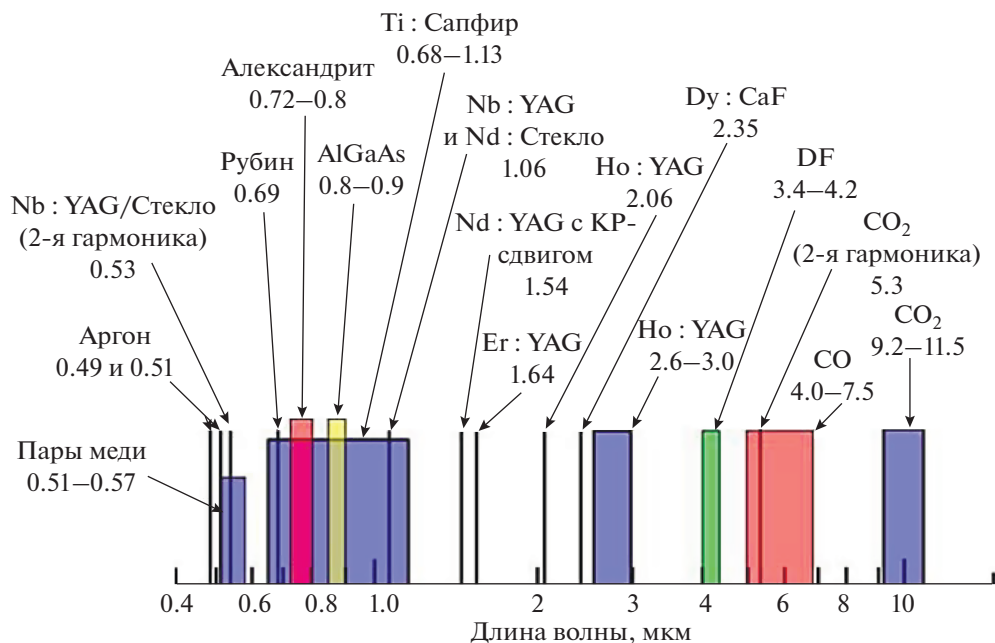


Рис. 1. Области генерации наиболее распространенных лазеров видимого, ближнего и среднего ИК-диапазонов.

3.2. Сравнение возможностей различных лазеров при анализе многокомпонентных сред

С помощью программы ANLINES были проведены многочисленные оценочные расчеты эффективности применения различных ИК-лазеров в диагностике многокомпонентных смесей. Области генерации наиболее распространенных типов лазеров в видимом (0.5–0.78 мкм), ближнем (0.78–3.0 мкм) и среднем (3.0–11.0 мкм) ИК-диапазонах спектра приведены на рис. 1.

Было показано, что лазер на NH_3 обладает в настоящее время наилучшими характеристиками (в частности, в дистанционном спектроскопическом газовом анализе многокомпонентной смеси). Единственный его недостаток – сильное поглощение излучения в атмосфере. Второе и третье “места” делят между собой CO-лазеры, работающие как на основных, так и на обертоновых колебательных переходах молекулы CO. Отметим, что в сравнении с NH_3 -лазером, величина поглощения CO-лазеров в атмосфере заметно меньше [22, 25]. Если объединить два набора лазерных частот CO (фундаментального и обертонового переходов), то возможности CO-лазеров будут суммироваться (табл. 1). В этом случае такой широкодиапазонный CO-лазер будет иметь уникальные преимущества перед всеми другими лазерами в спектроскопическом газовом анализе.

Для локальных вариантов спектроскопического газового анализа наиболее предпочтительными лазерными источниками представляются упоминавшиеся выше ККЛ. Эти лазеры характеризу-

ются широким диапазоном плавной перестройки частоты, достаточно высокой мощностью, а также малыми массогабаритными размерами [23, 26].

Нами были выбраны оптимальные спектральные области для диагностики поглощения 40 органических и неорганических атмосферных загрязняющих веществ в диапазоне длин волн 2.5–4.2 мкм. С помощью программы ANLINES проведено сравнение различных параметров чувствительности и селективности многокомпонентной спектроскопической диагностики с использованием обертонового CO-лазера и HF/DF-лазеров. Рассчитаны минимально обнаружимые концентрации веществ, парциальные чувствительности, парциальные селективности, перекрестные чувствительности и комбинированная мера чувствительности и селективности детектирования для смеси H_2O , CO_2 , N_2O , CH_4 , NO_2 , NH_3 , H_2CO при $P = 1$ атм и $T = 300$ К. Все упомянутые параметры оказались наилучшими в случае применения обертонового CO-лазера.

Результаты исследования, проведенного в работе [90] также с помощью программы ANLINES, наглядно демонстрируют, что широкодиапазонный CO-лазер (одновременная генерация на фундаментальных ($\Delta V = 1$, $\lambda = 4.9$ –7.5 мкм) и обертоновых ($\Delta V = 2$, $\lambda = 2.5$ –4.2 мкм) переходах) имеет уникальные возможности в количественном газовом анализе многокомпонентных смесей в сравнении с традиционными CO₂-лазерами. Использование изотопных модификаций молекулы CO и продвижение в область более высоких коле-

бательных переходов еще более расширят спектральный диапазон и увеличат плотность лазерных частот.

4. ЛАЗЕРНЫЙ ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ С ПЕРЕКРЫВАЮЩИМИСЯ СПЕКТРАМИ

В работе [91] предложен метод и описана программа обработки результатов экспериментов по лазерному газоанализу многокомпонентных смесей с перекрывающимися спектрами. Рассмотрен случай немонохроматического зондирующего излучения. Проведены численные эксперименты по решению прямой и обратной задач лазерного газового анализа трехкомпонентных смесей.

Напомним кратко основные уравнения. Рассмотрим смесь, состоящую из N газов, имеющих линии поглощения в диапазоне перестройки частоты излучения лазерного спектрометра. Будем для начала считать, что ослабление зондирующего излучения обусловлено лишь молекулярным поглощением компонент смеси. Имея в виду немонохроматичность излучения, для пропускания i -й лазерной линии на однородной трассе (кювете) длиной z запишем интегральный закон Бугера–Ламберта–Бера:

$$T_i = \int_{\Omega_i} G_{las}(v - v_i) \exp \left[-z \sum_{j=1}^N \sigma_{ij}(v) n_j \right] dv, \quad (6)$$

где v_i и $G_{las}(v - v_i)$ – центр и нормированная на единицу спектральная форма i -й линии зондирующего излучения; n_j – парциальная концентрация j -го поглощающего газа в смеси; $\sigma_{ij}(v)$ – спектральная зависимость сечения поглощения j -й компоненты смеси в пределах спектра i -й линии излучения Ω_i . Интегрирование в формуле (6) ведется по спектру излучения Ω_i .

Соотношение (6) содержит N неизвестных концентраций n_j , которые можно определить, измерив пропускания T_i на $M = N$ различных частотах зондирующего излучения ($i = 1, 2, \dots, M = N$) и решив относительно n_j систему N нелинейных уравнений (6). Отметим, что если считать лазерное излучение монохроматическим, как делается в большинстве работ по лазерному газовому анализу (см., например, [69]), то система уравнений (6) сильно упрощается и сводится к аналитически решаемой системе N линейных неоднородных уравнений:

$$z \sum_{j=1}^N \sigma_{ij}(v) n_j = -\ln T_i. \quad (7)$$

Результат решения уравнений (7) вполне естественно использовать в качестве начального при-

ближения при численном решении более сложных уравнений (6).

Подчеркнем, что система (6) является системой связанных уравнений, поскольку учитывает возможность взаимного перекрытия спектров поглощения, т.е. вклада в ослабление излучения i -й лазерной линии всех газов исследуемой смеси. В частном случае слабого взаимного перекрытия спектров система уравнений (6) распадается на N независимых линейных уравнений, проанализированных ранее.

Практическое использование уравнений (6) для определения состава многокомпонентных смесей затрудняется тем, что в реальной атмосфере величина пропускания T_i зависит не только от селективного поглощения молекул смеси, но и от разного рода континуального поглощения (включая аэрозоли), рассеяния, потерь на зеркалах и т.п. Поскольку все указанные виды ослабления излучения обладают относительно слабой спектральной зависимостью, для их “отсечения” удобно применить метод дифференциального поглощения. В этом случае вместо (6) следует решать другую систему N нелинейных уравнений:

$$\frac{T_i}{T_{i'}} = \left[\int_{\Omega_i} G_{las}(v - v_i) \exp \left\{ -z \sum_{j=1}^N \sigma_{ij}(v) n_j \right\} dv \right] \times \left[\int_{\Omega_{i'}} G_{las}(v - v_{i'}) \exp \left\{ -z \sum_{j=1}^N \sigma_{i'j}(v) n_j \right\} dv \right]^{-1}, \quad (8)$$

где i и i' – индексы резонансных (“on”) и “нерезонансных” (“off”) лазерных линий. Отметим, что в рассматриваемом случае необходимо провести измерение пропускания на $M = 2N$ лазерных частотах. С целью достижения максимальной концентрационной чувствительности метода пары частот, v_i и $v_{i'}$, следует настраивать на центр и крыло наиболее сильных линий поглощения газов, присутствующих в смеси. В то же время при значительных количествах исследуемых газов имеет смысл работать на более слабых линиях поглощения.

Спектральная зависимость сечений поглощения

Спектральные зависимости сечений поглощения $\sigma_{ij}(v)$ на интервалах $\Omega_{i'}$ и Ω_i могут быть либо рассчитаны с помощью баз данных параметров спектральных линий (см., например, [92–94]), либо измерены в специальных экспериментах. В первом случае

$$\sigma_{ij}(v) = \sum_k S_{jk} f(v - v_{jk}), \quad (9)$$

где v_{jk} , S_{jk} и $f(v - v_{jk})$ – частота центра, интегральная интенсивность и нормированная на единицу спектральная форма k -й линии поглощения j -го

газа смеси соответственно. Сведения о ν_{jk} , S_{jk} и столкновительных полуширинах содержатся в базах спектральных данных типа HITRAN [92–94], а в качестве спектральной формы линий поглощения обычно используется контур Фойгта.

Ситуация меняется, если информация о параметрах линий поглощения какого-либо из газов смеси отсутствует. В этом случае функции $\sigma_{ij}(\nu)$ необходимо определить путем специальных калиброванных измерений для каждого j -го газа в отдельности. Проще всего это можно сделать, представив $\sigma_{ij}(\nu)$ в виде ряда Тейлора в районе частоты ν_j и проведя столько измерений пропускания T_i , сколько членов фигурирует в разложении Тейлора. При известном содержании n_j исследуемого j -го газа в кювете неизвестные коэффициенты разложения находятся из решения системы уравнений (4). Разложение в ряд позволяет аналитически аппроксимировать сечение $\sigma_{ij}(\nu)$ на интервале Ω_i . Для большинства сложных молекул такая процедура оправдана отсутствием резких изменений в спектре поглощения [94]. Отметим, что отсутствие подробной информации о параметрах спектральных линий для большинства сложных многоатомных молекул является скорее правилом, чем исключением, и связано с очень высокой плотностью линий в их колебательно-вращательных спектрах. Так, например, в полосе ν_3 молекулы CF_2Cl_2 в диапазоне 921–923 см^{-1} среднее расстояние между линиями составляет $4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ [94]. Обработка таких спектров с высоким разрешением в настоящее время практически невозможна.

Программа для обработки данных эксперимента

В данной статье разработана программа для определения неизвестных концентраций газов исследуемой смеси. Входными параметрами являются измеряемые в эксперименте отношения пропускания T_i/T_j , а также давление, температура и качественный состав смеси, длина трассы, форма лазерной линии. Расчет проводится на основе данных HITRAN [92, 93]. Форма линий поглощения считалась фойгтовской.

Результаты тестовых расчетов

Тестирование программ проводилось для смеси трех газов: CH_4 , HCl и H_2CO . Был осуществлен численный эксперимент по “восстановлению” концентраций этих газов: по известным концентрациям рассчитывались пропускания T_i , T_j , а затем решалась обратная задача определения исходных концентраций из системы уравнений (8). Численный эксперимент показал, что концентрации газов могут быть “восстановлены” точно при точном задании исход-

ных параметров, а основным источником ошибок определения концентраций в реальном эксперименте будет неточность данных по пропусканию.

Ошибки определения концентраций могут возникнуть также при обработке результатов измерений из-за неточного задания параметров лазерного излучения. В сложных ситуациях (большое число газов в смеси, сильные перекрытия спектров, малый контраст T_{on}/T_{off}) задача определения концентраций становится крайне чувствительной (неустойчивой) к ошибкам измерения пропускания и неточности задания параметров лазерного излучения. Для получения устойчивого решения такой задачи можно использовать, например, метод статистической регуляризации [69]. Помимо этого, в сложных ситуациях газового анализа ошибки определения концентраций можно уменьшать, используя возможность плавной перестройки частоты лазерного спектрометра в широком диапазоне. Эта перестройка позволяет:

- 1) посредством выбора ν_{on} и ν_{off} поддерживать пропускания излучения на уровне, необходимом для минимизации погрешностей, вносимых аппаратурой;
- 2) выбирать ν_{on} и ν_{off} таким образом, чтобы перекрытие линий поглощения анализируемых газов было минимальным;
- 3) применять метод дифференцирования спектров пропускания для существенного повышения концентрационной чувствительности газового анализа.

5. НЕОДНОЗНАЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГАЗОВ ПРИ ТРАССОВОЙ ДИАГНОСТИКЕ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Лазерные спектрометры, в которых используется нелинейное смещение частот в генераторах разностной частоты, имеют заметную ширину линии, которая сравнима с шириной КВ-линий атмосферных газов при нормальном давлении. В связи с этим реализация метода дифференциального поглощения с использованием дистанционных систем на основе таких генераторов требует известной осторожности. В данном разделе показано, что в определенных условиях из-за недостаточно тщательного выбора пар частот зондирования решение обратной спектроскопической задачи (определения концентраций газов в многокомпонентной смеси) может оказаться неоднозначным.

Уравнения закона Бугера–Ламберта–Бера для газовой смеси, содержащей N поглощающих излучение компонент, в случае использования некогерентного излучения в методе дифференциального поглощения имеют вид (6)–(8). Был проведен численный эксперимент по моделирова-

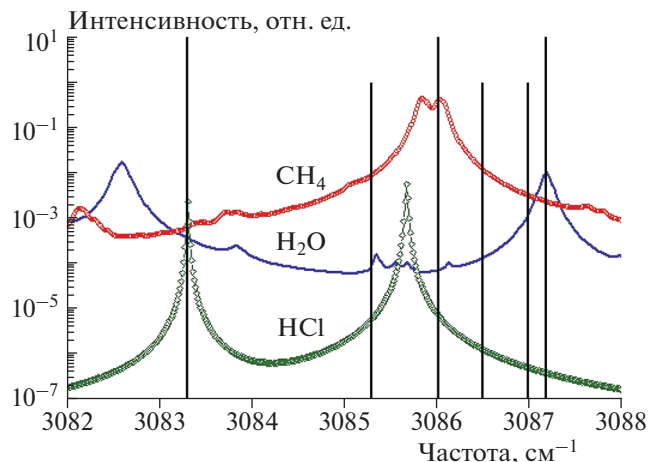


Рис. 2. Спектр поглощения смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{HCl}$ и положения центров аналитических и опорных линий спектрометра для измерений по методу дифференциального поглощения ($P = 1$ атм, $T = 300$ К, $z = 10$ м). Концентрации газов: $\text{H}_2\text{O} - 5000$ ppmV, $\text{CH}_4 - 100$ ppmV, $\text{HCl} - 30$ ppmV.

нию газоанализа трехкомпонентной ($N = 3$) смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{HCl}$ в спектральном диапазоне $3079-3093$ cm^{-1} .

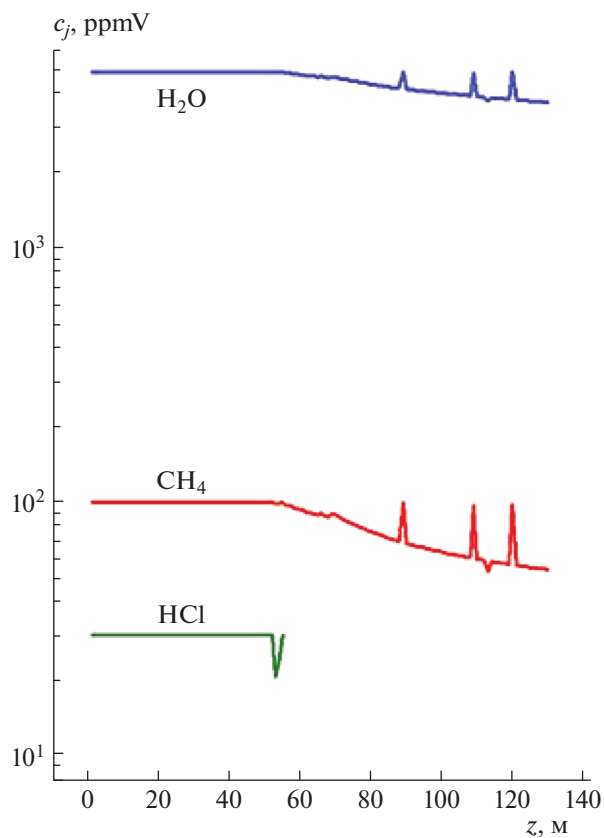


Рис. 3. Зависимость восстановленных концентраций C_j от длины трассы z ($\text{MGP} = 20$; $P = 1$ атм, $T = 300$ К). Истинные концентрации соответствуют $z = 0$.

На рис. 2 приведен спектр поглощения рассматриваемой смеси с указанием положения пар центральных частот зондирующего излучения (ν_i и $\nu_{i'}$) для каждого газа ($i, i' = 1, 2, 3$). При расчете сечения поглощения на данной частоте интервал обрезания считался равным ± 2 cm^{-1} . Контур зондирующего излучения считался лоренцевым с полушириной $\gamma_{las} = 0.1$ cm^{-1} , параметры спектральных линий поглощения газов были взяты из спектральной базы HITRAN. Обрезание спектрального контура излучения проводилось на расстоянии $\pm 20\gamma_{las}$ (в программе – параметр $\text{MGP} = 20$).

Для иллюстрации приведем пример неоднозначности определения концентраций газов. На рис. 3 представлены зависимости восстановленных концентраций от длины трассы z , а на рис. 4 – зависимость предельной длины трассы z_{max} , когда еще возможно однозначное восстановление концентраций, от полуширины лазерной линии при двух различных параметрах “обрезания” крыльев – $\text{MGP} 1$ и 20 . Такое оригинальное сравнение позволяет выявить роль крыльев линии излучения спектрометра (аппаратной функции). Из рис. 3 видно фатальное несоответствие восстановлен-

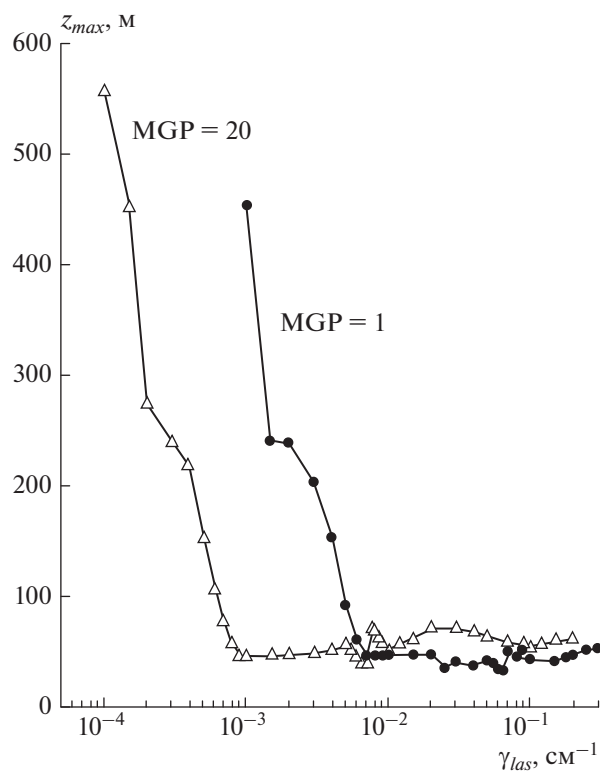


Рис. 4. Зависимость предельной длины трассы z_{max} , когда еще возможно однозначное восстановление концентраций, от полуширины лазерной линии γ_{las} при различных значениях MGP ($P = 1$ атм, $T = 300$ К).

ных концентраций истинным (вплоть до отрицательных значений концентраций для HCl). Как следствие, возникает заметное различие абсолютных значений пропускания T_i и T_i' . В то же время отношения величин пропускания T_i/T_i' для истинных и восстановленных концентраций совпадают с высокой точностью, что исключает тривиальную причину, связанную с погрешностью численного метода.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе убедительно показано, что форма спектральной линии, проявляющая себя через спектральную зависимость сечения поглощения, играет ключевую роль в определении всех параметров чувствительности и селективности спектроскопического газоанализа многокомпонентных смесей, а именно, минимально обнаружимых концентраций, парциальных чувствительностей, парциальных селективностей, перекрестной чувствительности, а также в комбинированной оценке одновременно чувствительности и селективности.

Именно поэтому представленный материал свидетельствует об исключительной важности физически обоснованного выбора модели спектральной формы линии, которая не будет маскировать физическую картину ее формирования. Точная и обоснованная процедура спектроскопической обработки экспериментального спектра нуждается в надежной модели контура линии, применимой для широкого диапазона условий (спектрального диапазона, области давлений и температур газовой смеси, наличия различных уширяющих газов и др.).

Очевидно, что использование традиционных симметричных модельных контуров Раутиана и Галатри, особенно в случае асимметричных спектральных линий, является некорректной процедурой. Отметим также, что неадекватность использованных при обработке эксперимента упомянутых модельных контуров, которыми во всем мире продолжают некорректно пользоваться, может вносить заметную ошибку в коэффициент уширения линии.

Именно поэтому возник интерес к обобщенным моделям, позволяющим учесть разнообразные эффекты, влияющие на контур. Выбор модели Цюрило–Пайна–Шуди вызван тем, что она является наиболее общей из существующих в настоящее время, включая физическим образом все известные эффекты, влияющие на контур линии путем введения параметров или функций скорости. Эта “эвристика”, понятная экспериментаторам, и является, на наш взгляд, достоинством этой модели на данный момент времени. Кроме того,

модель ЦПШ хорошо известна в мировой научной литературе и имеет долгую предысторию постепенного совершенствования. Важен также тот факт, что эта модель и ее другие (менее общие) версии уже использовались при подгонке контуров линий ряда газов в условиях реальной атмосферы.

В то же время модель ЦПШ имеет ряд недостатков на уровне именно практического ее приложения и вычисления (например, методом классических траекторий [40, 95]) введенных там модельных параметров и функций. Поэтому наш общий идеологический вывод таков: на данный момент модель ЦПШ внутренне противоречива, эклектична и не имеет особых перспектив для дальнейшего развития. При подгонке экспериментальных контуров с вариацией многочисленных параметров ее использование бессмысленно из-за медленности вычислений. Необходимы другие (более простые и одновременно более строгие) модели контуров. Так, в качестве альтернативы модели ЦПШ можно рассматривать модели контура, предложенные в работах [41] и [96]. Также, на наш взгляд, перспективным является построение полностью самосогласованных вычислительных схем, где процессы движения частиц в столкновениях и формирование спектрального контура рассматриваются с единых позиций (см., например, работу [97]).

Последнее обстоятельство особенно важно в задачах математического моделирования определения концентраций при перекрытии спектров поглощения газов, когда погрешность определения концентраций каждой газовой компоненты сильно зависит от того, насколько ярко выражен максимум линии в спектре поглощения этой компоненты. Для многокомпонентных смесей (с числом компонент $\geq 6-7$, не имеющих ярко выраженных максимумов в спектрах поглощения) эта зависимость заметно возрастает. В этом случае целесообразно использовать специальные алгоритмы обработки, например проекционного метода, метода байесовских оценок и др. [98, 99].

Комбинированная оценка одновременно чувствительности и селективности S_i , введенная в работах [74, 75], должна служить в качестве одного из важнейших критериев для оптимального выбора лазерных частот при анализе многокомпонентной смеси. Для оптимизации чувствительности и селективности необходимо сделать параметр S_i максимальным. Как уже отмечалось, еще один способ выбора оптимального для измерений колебательно-вращательного перехода детектируемого газа при интерференции спектров поглощения реализован в работах [71, 76]. Этот способ является эффективным в практически важных случаях детектирования малых концентраций на фоне больших (CO_2 и H_2O), что харак-

терно, например, при анализе состава выдыхаемого человеком воздуха и выхлопных струй автомобильных и авиационных двигателей. Кроме того, он может быть использован для определения ридберговских комплексов в *D*- и *E*-слоях ионосферы [100, 101].

Определение концентраций газовых составляющих при проведении оптического трассового газового анализа многокомпонентных смесей по методу дифференциального поглощения с использованием узкополосного лазерного излучения в ряде случаев может оказаться неоднозначным из-за немонохроматичности излучения лазера. Очевидно, что лучше всего использовать как можно более узкую спектральную линию излучения. Это не только повысит селективность анализа многокомпонентной смеси, но и существенно снизит вероятность его неоднозначности.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082–2019–0017, регистрационный номер № АААА–А19–119010990034–5). Участие С.В. Иванова поддержано Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Госзаданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части ИК лазерных газоанализаторов и контуров линий поглощения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carson P.A., Mumford C.J. Hazardous chemicals handbook. L.: Butterwords, 2002.
2. Bachmann T.M. Hazardous substances and human health. Stuttgart: Elsevier, 2006.
3. Pałaszewska-Tkacz A., Czereczak S., Konieczko K. // Intern. J. Occup. Med. Environ. Health. 2017. V. 30. № 1. P. 95.
4. Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1998. Т. 11. № 12. С. 1274.
5. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. 3rd ed. Chichester: Wiley Blackwell, 2016.
6. Baciak M., Warminiński K., Beś A. // Leśne Prace Badawcze. 2015. V. 76. № 4. P. 401.
7. Weinstein L.H., Davison A.W. // Environ. Pollution. 2003. V. 125. № 1. P. 3.
8. Rozhkov A.S., Mikhailova T.A. The Effects of Fluorine-Containing Emissions on Conifers. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 1993.
9. Georgeson L., Maslin M., Poessinouw M. // Geo: Geography and Environment. 2017. V. 4. № 1. P. e00036.
10. Pollution Control Technologies / Eds. Nath B., Cholakov G. Oxford: EOLSS Publ., 2018.
11. Air Quality Monitoring, Assessment and Management / Ed. Mazzeo N. L.: IntechOpen, 2011.
12. Aydosov A.A., Zaurbekov N.S., Absamatova K.A. et al. // Metallurgical and Mining Industry. 2016. № 4. P. 65.
13. Озеров Д.С., Носовский А.М., Мухамедиева Л.Н. и др. // Космич. техника и технол. 2016. № 1(12). С. 104.
14. Limero T.F., Wallace W.T. // New Space. 2017. V. 5. № 2. P. 67.
15. Breath Analysis. Eds. Pennazza G., Santonico M. N.Y.: Academic Press, 2018.
16. Lawal O., Ahmed W.M., Nijssen T.M.E. et al. // Metabolomics. 2017. V. 13. № 10. P. 110.
17. Wojtas J., Bielecki Z., Staciewicz T. et al. // Opto-Electron. Rev. 2012. V. 20. № 1. P. 26.
18. Straume T., Loftus D.J., Li J. et al. // Recent Pat. Space Tech. 2013. V. 3. № 1. P. 13.
19. Schubert J.K., Miekisch W. // Volatile Biomarkers. Non-Invasive Diagnosis in Physiology and Medicine / Eds. Amann A., Smith D. Amsterdam: Elsevier, 2013. P. 155.
20. Straume T., Loftus D., Li J. et al. // Recent Patents on Space Technology. 2013. V. 3. № 1. P. 13.
21. Buszewski B., Grzywinski D., Ligor T. et al. // Bioanalysis. 2013. V. 5. № 18. P. 2287.
22. Nabiev Sh.Sh., Palkina L.A. // The Atmosphere and Ionosphere: Elementary Processes, Monitoring, and Ball Lightning, Physics of Earth and Space Environments / Eds. Bychkov V.L., Golubkov G.V., Nikitin A.I., Berlin: Springer, 2014. P. 113.
23. Голубков Г.В., Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 10. С. 47.
24. Степанов Е.В. Диодная лазерная спектроскопия и анализ молекул-биомаркеров. М.: Физматлит, 2009.
25. Набиев Ш.Ш. Дистанционные лазерно-оптические методы обнаружения и идентификации компонентов ракетных топлив. М.: Изд-во НИЦ “Курчатовский институт”, 2010.
26. Орлов О.И., Мухамедиева Л.Н., Григорьев Г.Ю. и др. // Авиакосмическая и экологическая медицина. 2018. Т. 52. № 7 (спецвыпуск). С. 182.
27. Набиев Ш.Ш., Палкина Л.А. // Атом. энергия. 2018. Т. 124. № 5. С. 291.
28. Tuzson B., Jágerská J., Looser H. et al. // Anal. Chem. 2017. V. 89. № 12. P. 6377.
29. Bayrakli I. // J. Biomed. Optics. 2017. V. 22. № 4. P. 040901.
30. Hartmann J.-M., Boulet C., Robert D. Collisional Effects on Molecular Spectra: Laboratory Experiments and Models, Consequences for Applications. Amsterdam: Elsevier Science, 2008.
31. Набиев Ш.Ш., Иванов С.В., Понуровский Я.Я., Суханова М.А. Препринт № ИАЭ-6686/12. М.: НИЦ “Курчатовский институт”, 2011.
32. Nadezhdinskii A.I. // Spectrochim. Acta. Pt. A. 1996. V. 52. № 8. P. 1041.

33. *Набиев Ш.Ш., Иванов С.В., Понуровский Я.Я.* // Оптика атмосферы и океана. 2011. Т. 24. № 10. С. 864.
34. *Esteki K., Predoi-Cross A., Povey C. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 309.
35. *Ivanov S.V., Semenov V.M., Nabiev Sh.Sh., Ponurovskii Ya.Ya.* // Appl. Phys. B. 2014. V. 117. № 1. P. 423.
36. *Bernath P.* Spectra of atoms and molecules. Oxford: Oxford University Press, 1995.
37. *Раутиан С.Г., Собельман И.И.* // УФН. 1966. Т. 90. № 2. С. 209.
38. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. М.: Мир, 1977.
39. *Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Спиридонов М.В.* // Квантовая электрон. 1999. Т. 29. № 1. С. 78.
40. *Набиев Ш.Ш., Иванов С.В., Понуровский Я.Я.* // Оптика атмосферы и океана. 2011. Т. 24. № 11. С. 942.
41. *Раутиан С.Г.* // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. № 1. С. 36.
42. *Ciurylo R., Pine A.S., Szudy J.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2001. V. 68. № 3. P. 257.
43. *Ngo N.H., Lisak D., Tran H., Hartmann J.-M.* // Ibid. 2013. V. 129. P. 89.
44. *Ngo N.H., Lisak D., Tran H., Hartmann J.-M.* // Ibid. 2014. V. 134. P. 105.
45. *Gordon I., Rothman L., Hill C. et al.* // Ibid. 2017. V. 203. P. 3.
46. *Dicke R.H.* // Phys. Rev. 1953. V. 89. № 2. P. 472.
47. *Galatry L.* // Ibid. 1961. V. 122. № 4. P. 1218.
48. *Понуровский Я.Я., Иванов С.В., Набиев Ш.Ш., Семенов В.М.* // Кр. сообщ. по физике. 2014. Т. 41. № 1. С. 41.
49. *Boone C., Walker K.A., Bernath P.F.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2007. V. 105. № 3. P. 525.
50. *Berman R.P.* // Ibid. 1972. V. 12. № 9. P. 1331.
51. *Ward J., Cooper J., Smith E. W.* // Ibid. 1974. V. 14. № 7. P. 555.
52. *Lisak D., Havey D.K., Hodges J.T.* // Phys. Rev. A. 2009. V. 79. № 5. P. 052507.
53. *Ciurylo R., Szudy J.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1997. V. 57. № 1. P. 41.
54. *Humlicek J.* // Ibid. 1982. V. 27. № 4. P. 437.
55. *Kuntz M.* // Ibid. 1997. V. 51. № 6. P. 819.
56. *Ruyten W.* // Ibid. 2004. V. 86. № 2. P. 231.
57. *Wang J., Ehlers P., Silander I. et al.* // J. Opt. Soc. Amer. B. 2012. V. 29. № 10. P. 2971.
58. *Ngo N.H., Tran H., Hartmann J.-M.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 129. P. 199.
59. *Boone C., Walker K., Bernath P.* // Ibid. 2011. V. 112. № 6. P. 980.
60. *Rosenkranz P.W.* // IEEE Trans. Antennas Propag. 1975. V. 23. № 4. P. 498.
61. *Pereslavitseva A., Ponurovskii Ya.* // Abstr. 9th Intern. Conf. Tunable Diode Laser Spectroscopy (TDLS-2013). Moscow, 2013. P. 58.
62. *Nadezhdinskii A., Pereslavitseva A., Ponurovskii Ya., Semenov V.* // Ibid. P. 56.
63. *Набиев Ш.Ш., Иванов С.В., Понуровский Я.Я., Семенов В.М.* // Перспективные материалы. 2013. № 14. С. 134.
64. *Понуровский Я.Я.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ЦЕНИ ИОФ РАН, 2000.
65. *Hermier J.-P., Bramati A., Khoury A. et al.* // J. Opt. Soc. Amer. B. 1999. V. 16. № 11. P. 2140.
66. *Tittel F.K., Lewicki R.* // In: Semiconductor Lasers: Fundamentals and Applications / Eds. Baranov A., Tourni E. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2013. P. 579.
67. *Bartolini S., Borri S., Cancio P. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 083904.
68. *Ivanov S.V., Novoderezhkin V.I., Panchenko V.Ya. et al.* // Opt. Eng. 1994. V. 33. № 10. P. 3202.
69. *Макушкин Ю.С., Мицель А.А., Хмельницкий Г.С.* // ЖПС. 1981. Т. 35. № 5. С. 785.
70. *Frans S.D., Harris J.M.* // Anal. Chem. 1985. V. 57. № 13. P. 2680.
71. *Степанов Е.В.* // Оптика атмосферы и океана. 2002. Т. 15. № 9. С. 838.
72. *Meyer P.L., Sigrist M.W.* // Rev. Sci. Instr. 1990. V. 61. № 7. P. 1779.
73. *Bergmann G., von Oepen B., Zinn P.* // Anal. Chem. 1987. V. 59. № 20. P. 2522.
74. *Kaiser H.* // Fresenius Z. Anal. Chem. 1972. V. 260. P. 252.
75. *Junker A., Bergmann G.* // Ibid. 1974. V. 272. P. 267.
76. *Степанов Е.В.* // Тр. ИОФАН. Лазерный спектральный анализ молекул-биомаркеров для биомедицинской диагностики / Под. ред. Степанова Е.В. М.: Наука, 2005. С. 107.
77. *Trushin S.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 3. P. 319.
78. Gas Lasers / Eds. Endo M., Walter R.F. N.Y.: CRC Press, 2006.
79. *Guelachvili G., Villeneuve D., Farrenq R. et al.* // J. Molec. Spectrosc. 1983. V. 98. № 1. P. 64.
80. *Ionin A., Kurnosov A., Napartovich A., Seleznev L.* // Laser Physics. 2010. V. 20. № 1. P. 144.
81. *Sengupta U.K., Das P.K., Rao K.N.* // J. Molec. Spectrosc. 1979. V. 74. P. 322.
82. *Apollonov V.V.* High-Conductivity Channels in Space. Cham (Switzerland): Springer, 2018.
83. *Ionin A., Sinityn D., Suchkov A.* // Proc. SPIE. 1994. V. 2206. P. 287.

84. *Rolland C., Reid J., Garside B.K.* // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. № 4. P. 380.
85. *Chakrabarti A., Reid J.* // Rev. Sci. Instr. 1987. V. 58. № 8. P. 1413.
86. *De Bievre P., Gallet M., Holden N., Barnes I.* // Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. № 3. P. 809.
87. *Kneizys F.X., Shettle E.P., Abreu L.W. et al.* User's guide on LOWTRAN-7. AFGL-TR-88-0177. Environmental Research Paper. 1988. № 1010.
88. *Thibault F., Menoux V., LeDoucen R. et al.* // Appl. Opt. 1997. V. 36. № 3. P. 563.
89. *Buzykin O., Ionin A., Ivanov S. et al.* // Laser and Particle Beams. 2001. V. 18. № 4. P. 697.
90. *Иванов С.В., Моими А.А., Котков А.А. и др.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 8. С. 58.
91. *Иванов С.В., Панченко В.Я., Разумихина Т.Б.* // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. № 8. С. 1023.
92. *Rothman L.S.* // Appl. Opt. 1981. V. 20. № 5. P. 791.
93. *Rothman L.S., Goldman A., Gillis J.R. et al.* // Appl. Opt. 1981. V. 20. № 8. P. 1323.
94. *Rothman L.S., Gamache R.R., Goldman A.* // Appl. Opt. 1987. V. 26. № 19. P. 40.
95. *Ivanov S.V.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. V. 177. P. 269.
96. *Пархоменко А.И., Шалагин А.М.* // ЖЭТФ. 2001. Т. 120. Вып. 4(10). С. 830.
97. *Herman R.M.* // Inter. J. Spectrosc. 2010. V. 2010. Article ID 306392. P. 1.
98. *Козинцев В.И., Иден Г., Белов М.Л. и др.* // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. "Приборостроение". 2009. № 4. С. 3.
99. *Еременко Л.Н., Белов М.Л., Бусаргин А.Ю., Городничев В.А.* // Современные проблемы оптотехники / Под ред. Барышникова Н.В. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. С. 207.
100. *Голубков Г.В., Иванов Г.К., Голубков М.Г.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 6. С. 3.
101. *Голубков Г.В., Манжелей М.И., Карпов И.В.* // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 5. С. 55.