

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ФИЗИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ**



*имени
П. Н. Лебедева*

Ф И А Н

ПРЕПРИНТ

6

С.Н. АНДРЕЕВ,
В.Н. ОЧКИН,
С.Ю. САВИНОВ,
М.В. СПИРИДОНОВ,
С.Н. ЦХАЙ

**ДИОДНАЯ АБСОРБЦИОННАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОЙ
ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
С ЧАСТОТНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ
ЗА СЧЕТ НЕСТАЦИОНАРНОГО
РАЗОГРЕВА *p-n* ПЕРЕХОДА**

МОСКВА 2006

Диодная абсорбционная спектроскопия высокой чувствительности с частотной модуляцией за счет нестационарного разогрева *p-n* перехода

С.Н.Андреев, В.Н.Очкин, С.Ю.Савинов, М.В.Спиридонов, С.Н.Цхай

Аннотация

Предлагается использовать специальную форму модуляции тока инжекции диодного лазера, при которой частотная модуляция излучения происходит при сильном подавлении амплитудной модуляции. Такой прием позволяет существенно уменьшить влияние нестабильностей спектра лазерной генерации на регистрируемые абсорбционные спектры. В приложении к газоанализу это позволяет проводить длительный контроль за содержанием малых примесей при сохранении высокой чувствительности. Длительные измерения возможны при относительном поглощении $\sim 7 \cdot 10^{-7}$. В сочетании с многопроходной кюветой с оптической длиной 100 м это позволило регистрировать коэффициент поглощения на уровне $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$. В качестве примера проведены измерения фоновых концентрации молекул NO_2 в атмосфере.

Введение

Одно из перспективных направлений газоанализа основывается на использовании частотно-перестраиваемых диодных лазеров (ДЛ) [1]. Чувствительность измерений определяется минимально возможным для регистрации поглощением. При измерении слабых поглощений интенсивность собственного спектра излучения лазера в отсутствие поглощения (базовая линия) может превышать интенсивность спектральных линий поглощения на несколько порядков. При этом базовая линия диодного лазера может иметь локальные частотные особенности, которые нестабильны во времени. Эти особенности по своему проявлению в регистрируемом сигнале трудно отличимы от слабых спектральных линий поглощения и могут влиять на точность и чувствительность измерений. Поэтому важна минимизация влияния базовой

линии на регистрируемый спектр поглощения. С этой целью широко применяется модуляция частоты излучения ДЛ.

Различные методы модуляции частоты ДЛ и связанные с ними методы регистрации излучения подробно рассмотрены в обзоре [2]. Обычно модуляция частоты ДЛ осуществляется путем модуляции амплитуды тока инжекции лазера при помощи генератора сигналов синусоидальной или прямоугольной формы. Модулирующий сигнал или его вторая гармоника используются в качестве опорного сигнала для синхронного детектирования сигналов фотодетекторов. На выходе синхронного детектора регистрируется соответственно первая или вторая производная спектра поглощения.

Очевидно, что при модуляции тока инжекции модулируется не только частота, но и интенсивность излучения ДЛ. Эта (остаточная) амплитудная модуляция излучения далеко не всегда может быть отделена от амплитудной модуляции, связанной со взаимодействием частотно-модулированного излучения с поглощающей средой, что затрудняет регистрацию спектров слабого поглощения и ухудшает чувствительность.

При детектировании первой гармоники остаточная амплитудная модуляция велика, и данный метод применяется достаточно редко. Детектирование второй гармоники теоретически позволяет полностью устранить остаточную амплитудную модуляцию, поэтому данный метод часто называют методом с нулевой базовой линией. Но это верно лишь в приближении линейной ватт-амперной характеристики ДЛ, то есть в случае, когда интенсивность излучения ДЛ линейно зависит от тока инжекции.

В настоящей работе реализуется новый метод частотной модуляции излучения ДЛ, практически полностью устраняющий остаточную амплитудную модуляцию и позволяющий непосредственно регистрировать первую производную коэффициента поглощения в исследуемой среде. Он основывается на применении многофункциональных контроллеров ввода-вывода сигналов. С помощью таких устройств можно задать произвольную форму тока инжекции лазера, причем генерация формы тока инжекции и регистрация оптического сигнала могут осуществляться синхронно. Это позволяет отказаться от дополнительных генераторов и синхронных детекторов и проводить всю обработку регистрируемого оптического сигнала на программном уровне.

Экспериментальная установка и методика

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Использовался ДЛ фирмы Toshiba с резонатором Фабри-Перо и выходной мощностью 5 мВт, работающий в области 635 нм (15750 см^{-1}). ДЛ установлен на термоэлектрическом элементе Пельтье, снабжен терморезистором и смонтирован в герметичном корпусе. Спектрометр имеет три оптических канала: аналитический канал с фотоприемником ФП1; реперный канал (ФП2); канал регистрации базовой линии (ФП3). В качестве фотоприемников использовались кремниевые фотодиоды S1336 фирмы Hamamatsu. В реперный канал помещалась кювета длиной 18 см с двуокисью азота (NO_2) с концентрацией около 1% (9600 ppm), разбавленной азотом до атмосферного давления. Это обеспечивало относительное поглощение двуокиси азота в реперном канале на уровне 3-5%. В аналитический канал помещались кюветы с азотом также при атмосферном давлении с различными малыми концентрациями NO_2 .

Для управления диодным лазером и для регистрации спектров поглощения применялся многофункциональный контроллер ввода-вывода NI-PCI6120, программируемый с использованием системы LabView 7.1. Контроллер включает в себя четыре аналого-цифровых и два цифро-аналоговых преобразователя с разрядностью 16 бит и частотой выборки до 1 МГц. 1 канал АЦП и 1 канал ЦАП используются для стабилизации температуры ДЛ, 3 канала АЦП - для регистрации сигналов фотоприемников в трех оптических каналах, 1 канал ЦАП - для управления током инъекции ДЛ.

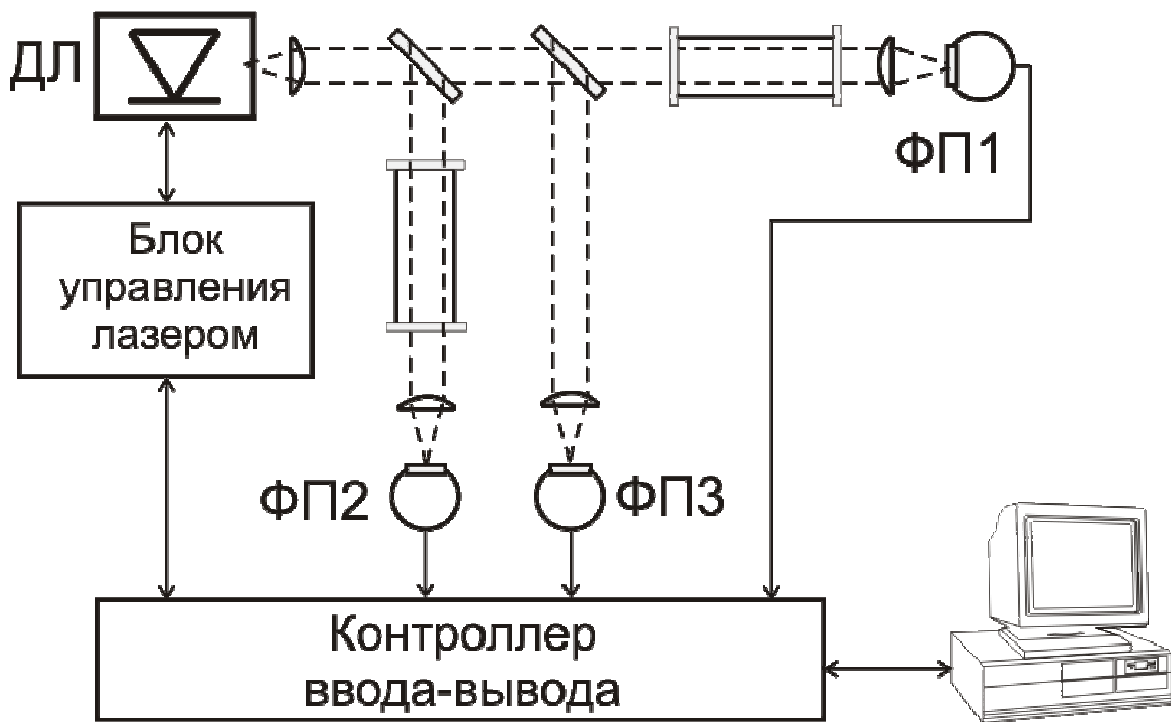


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

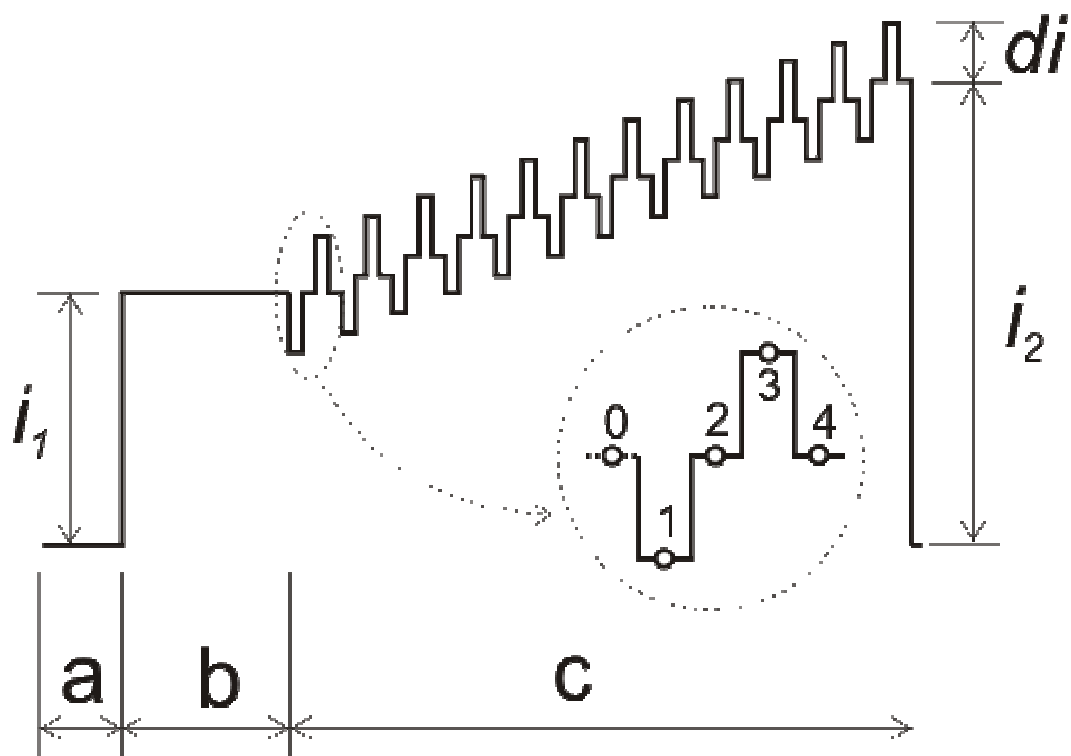


Рис. 2. Форма одного периода тока инжекции ДЛ (показано в упрощенном виде - в реальной форме число периодов модуляции в области "с" составляет от 200 до 1000).

На вставке приведена форма одного периода модуляции тока инжекции.

Ток инжекции ДЛ имеет периодическую форму с частотой повторения 30-200 Гц и амплитудой 30-60 мА. Форма одного периода тока инжекции ДЛ показана на рис. 2. Период тока инжекции состоит из трех областей: "а" - область нулевого тока, которая используется для записи "оптического нуля"; "б" - область выхода ДЛ на стационарный режим генерации; "с" - область сканирования и модуляции частоты ДЛ.

На вставке рис. 2 приведена форма одного периода модуляции тока инжекции ДЛ. Длительность периода модуляции составляла от 10 до 40 мкс. Модуляция происходит в результате периодического уменьшения (точка 1) и увеличения (точка 3) тока инжекции на величину di . Значения тока в точках 2 и 4 равны, и, соответственно, интенсивность лазерного излучения в этих точках в отсутствии поглощающей среды практически одинаковая. В то же время, частота излучения ДЛ в точках 2 и 4 различная. Это связано с тем, что в точке 1 температура активной области лазера уменьшается из-за понижения тока инжекции, и в точке 2 температура понижена по отношению к точке 0 поскольку она не успевает вернуться к своему стационарному значению. Напротив, в точке 3 температура увеличивается, и в точке 4 она повышена относительно точки 0. Некоторое различие интенсивностей излучения ДЛ в точках 2 и 4 вследствие зависимости порогового тока лазера от температуры при регистрации спектров является эффектом более высокого порядка малости.

После регистрации сигналы всех трех оптических каналов разделяются на 4 массива данных $[I_k^n]_i$, $k = 1...4$, i - номер точки массива, n - номер оптического канала. Например, $[I_3^2]_i$ - это массив значений регистрируемой интенсивности ДЛ в реперном канале в моменты времени, соответствующие точкам 3 на вставке рис. 2. На рис. 3 показаны эти 4 массива интенсивностей, записанные в третьем оптическом канале регистрации базовой линии. Видно, что интенсивности в массивах, соответствующих точкам 2 и 4 на периоде модуляции совпадают.

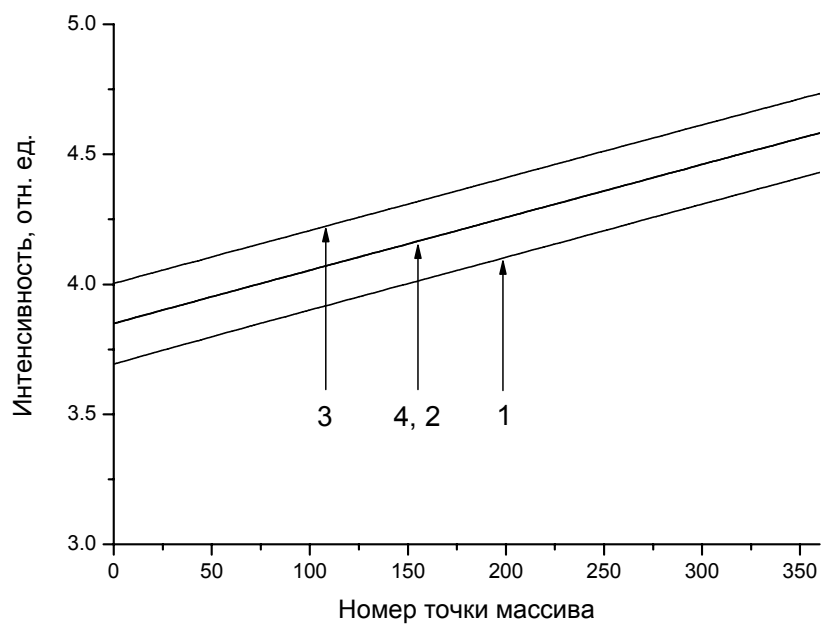


Рис. 3. Интенсивность излучения, регистрируемая в отсутствии поглощения. Цифрами 1, 2, 3, 4 показаны массивы соответствующих точек периода модуляции (см. рис. 2).

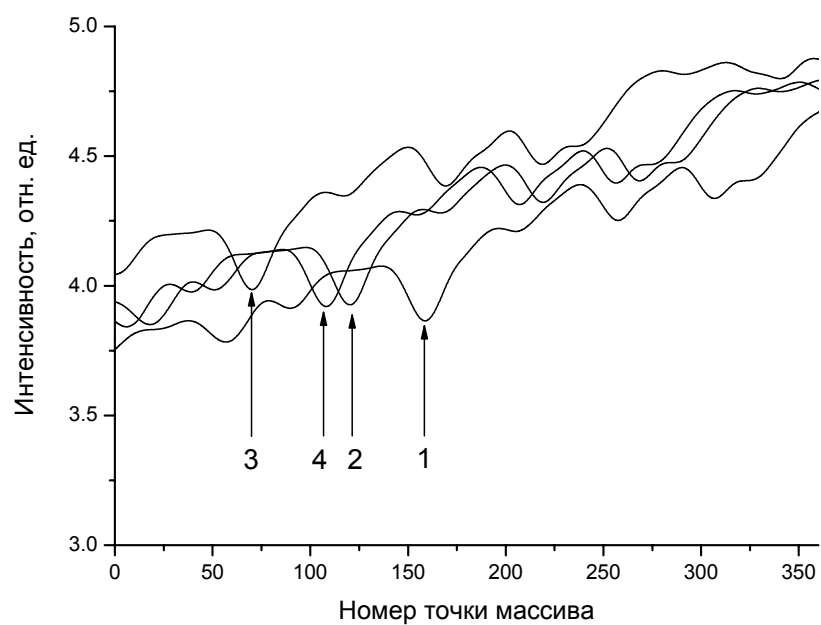


Рис. 4. Интенсивность, регистрируемая в реперном канале, в который помещена кювета с NO_2 . Цифрами 1, 2, 3, 4 показаны массивы соответствующих точек периода модуляции (см. рис. 2).

В присутствии поглощающей среды видно, что одноименные точки этих четырех массивов различаются по частоте. На рисунке 4 стрелками показаны положения вершины одной из линий поглощения NO_2 в этих массивах в реперном канале 2. Разность частоты между массивами 1 и 3 соответствует традиционному методу модуляции, а между массивами 2 и 4 - предложенному методу модуляции с нестационарным нагревом и охлаждением активной области лазера. Для обеспечения необходимой глубины модуляции частоты излучения порядка ширины линии поглощения предложенный метод требует в несколько раз большей глубины модуляции тока инжекции ДЛ, чем традиционный метод модуляции.

Шумовые характеристики спектра поглощения

Сравним шумовые характеристики и предельные чувствительности предложенного и традиционного методов модуляции частоты. Модуляция тока инжекции, показанная на рис. 2 позволяет находить производные спектра поглощения исследуемой среды тремя различными способами в зависимости от используемых точек периода модуляции:

-- $[I_{d1}^n]_i = [I_3^n - I_1^n]_i$ - первая производная спектра поглощения, вычисляемая по точкам 1 и 3;

-- $[I_{d2}^n]_i = [I_3^n + I_1^n - 2I_2^n]_i$ вторая производная спектра поглощения, вычисляемая по точкам 1, 2 и 3;

-- $[I_{d1T}^n]_i = [I_4^n - I_2^n]_i$ - первая производная спектра поглощения, связанная с нестационарным нагревом и охлаждением лазера в точках 2 и 4.

Поскольку в процессе сканирования частоты интенсивность ДЛ может существенно изменяться, вычисленные производные необходимо нормировать на базовую линию, то есть на интенсивность падающего излучения. Если измеряемое поглощение слабое, то производные можно нормировать на среднее значение интенсивности в данном оптическом канале за период модуляции тока инжекции, то есть на величину $[(I_2^n + I_4^n)/2]_i$.

Нормированные производные спектра поглощения в реперном канале показаны на рис. 5. Глубина модуляции тока инжекции ДЛ составляла 0,3 мА при регистрации I_{d1} и I_{d2} (рис. 5 а, б) и 1,5 мА при регистрации I_{d1T} (рис. 5 в).

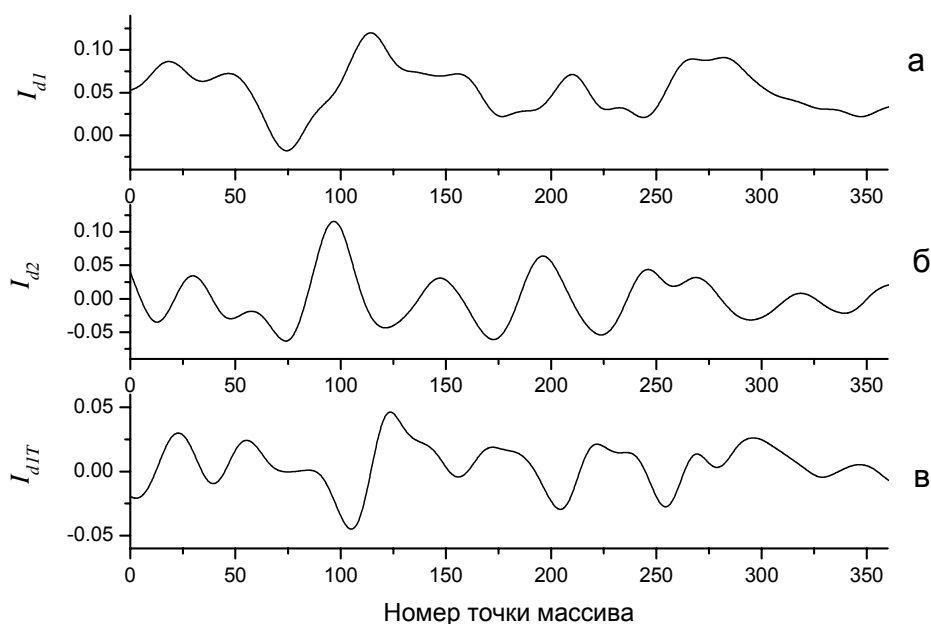


Рис. 5. Нормированные производные спектра поглощения. а - I_{d1} - первая производная, вычисляемая по точкам 1 и 3; б - I_{d2} - вторая производная, вычисляемая по точкам 1, 2 и 3; в - I_{dIT} - первая производная, связанная с нестационарным нагревом и охлаждением лазера в точках 2 и 4.

Оценка шумовых характеристик различных производных спектра поглощения проводилась по графикам дисперсии Аллана [3]. Метод дисперсии Аллана, широко используемый для анализа характера шумов в спектральных измерениях, позволяет определить оптимальное время и количество накоплений измеряемой величины для получения максимального отношения сигнала к шуму. Графики Аллана строятся в двойном логарифмическом масштабе как функция дисперсии Аллана от количества накоплений измеряемой величины. Если измеряемая величина включает в себя только нормальные случайные шумы, то график Аллана имеет постоянный наклон -1, поскольку дисперсия нормальных шумов обратно пропорциональна числу измерений. Если в системе имеются шумы других типов (дрейф, шумы $1/f$ и $1/f^2$), то график Аллана достигает минимума при определенном количестве накоплений, и дальнейшее накопление измеряемой величины уменьшает отношение сигнала к шуму.

Применение дисперсии Аллана для анализа шумов и предельной чувствительности в диодной лазерной спектроскопии подробно описано в [4].

Для измерения дисперсии Аллана в аналитическом канале спектрометра использовалась кювета длиной 5 см с концентрацией двуокиси азота 28 ppm, разбавленной азотом до атмосферного давления. В этих условиях относительное поглощение NO_2 в аналитическом канале составляло около $4 \cdot 10^{-5}$. Измерения проводились для трех различных типов производных в одной фиксированной точке спектра поглощения. Интервал времени между измерениями составлял 30 мс. Графики дисперсии Аллана для I_{d1} , I_{d2} и I_{d1T} приведены на рис. 6 а, б, в соответственно.

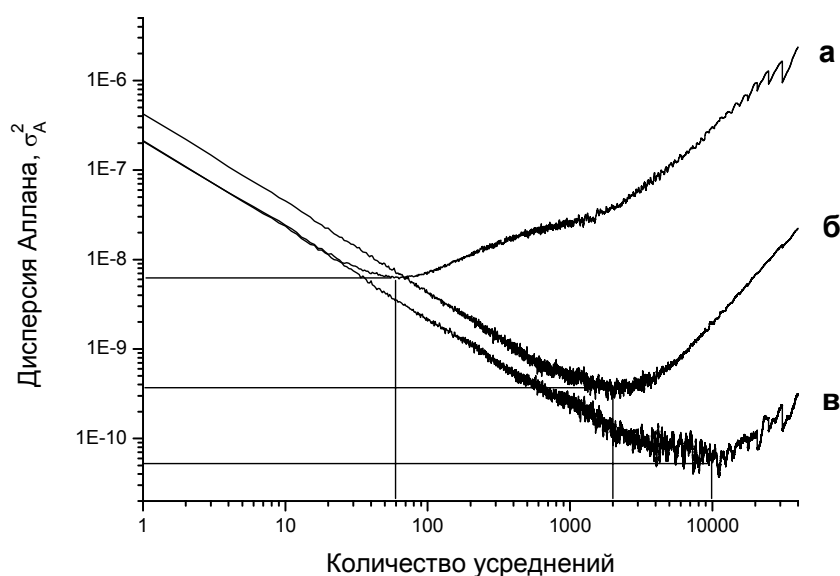


Рис. 6. Графики дисперсии Аллана для I_{d1} (а), I_{d2} (б) и I_{d1T} (в)

Хорошо видно, что классическая первая производная спектра поглощения I_{d1} , вычисляемая по точкам 1 и 3 имеет сильный дрейф, и при количестве усреднений больше 60 (что соответствовало времени накопления 2 с), отношение сигнала к шуму может только уменьшаться. Вторая производная I_{d2} , вычисляемая по точкам 1, 2 и 3 имеет оптимальное количество усреднений около 2000 (время накопления 60 с). Наилучшими шумовыми характеристиками обладает производная I_{d1T} с оптимальным количеством усреднений 10000 (время накопления 300 с).

Результаты анализа шумов трех различных производных спектра поглощения при помощи графиков дисперсии Аллана приведены в таблице 1. Первая производная I_{d1T} , связанная с нестационарным нагревом и охлаждением лазера в точках 2 и 4 допускает длительное накопление сигнала с большим числом усреднений, и позволяет получить отношение сигнала к шуму в каждой точке спектра в 3 раза большее, чем при использовании второй производной I_{d2} .

	Оптимальное количество усреднений	Время накопления, с	Минимальная дисперсия σ_A^2	Максимальное отношение сигнала к шуму $1/\sqrt{\sigma_A^2}$
I_{d1}	60	2	$6,4 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^4$
I_{d2}	2000	60	$3,7 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^4$
I_{d1T}	10000	300	$4,2 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^5$

Табл. 1. Шумовые характеристики различных производных спектра поглощения

Методика обработки спектров поглощения для нахождения малых концентраций двуокиси азота

Предельная чувствительность диодного лазерного спектрометра определяется не только режимом работы лазера и методикой регистрации спектров поглощения, но также и методикой обработки спектров и алгоритмом вычисления концентрации поглощающего вещества. Для нахождения концентрации двуокиси азота мы использовали сигналы трех оптических каналов (аналитического, реперного и базовой линии) и применяли метод многомерной линейной регрессии.

При использовании модуляции частоты ДЛ и регистрации производных спектра поглощения влияние особенностей базовой линии на регистрируемый спектр в большой степени, хотя и не полностью, устранены, поэтому сигнал после регистрации в каждом из оптических каналов может быть представлен в виде:

$$I(x) = k \cdot I_0(x) + a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d + G(x);$$

где $I_0(x)$ - соответствующая нормированная производная спектра поглощения исследуемого вещества; $a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d$ - полином третьей степени, учитывающий остаточное влияние базовой линии, связанное с остаточной амплитудной модуляцией ДЛ; $G(x)$ учитывает прочие неоднородности базовой линии лазера, которые не могут быть учтены полиномом третьей степени.

Учитывая, что спектр поглощения искомого вещества в канале базовой линии отсутствует, а в реперном канале он достаточно сильный по сравнению с остаточной базовой линией, а также предполагая, что форма остаточных неоднородностей $G(x)$ одинакова в аналитическом канале и в канале базовой линии, сигналы в трех оптических каналах можно записать в виде:

$$I_{An}(x) = k_{An} \cdot I_0(x) + a_{An} \cdot x^3 + b_{An} \cdot x^2 + c_{An} \cdot x + d_{An} + m_{An} \cdot G(x);$$

$$I_{Ref}(x) = k_{Ref} \cdot I_0(x);$$

$$I_{BL}(x) = a_{BL} \cdot x^3 + b_{BL} \cdot x^2 + c_{BL} \cdot x + d_{BL} + m_{BL} \cdot G(x);$$

где $I_{An}(x)$, $I_{Ref}(x)$, и $I_{BL}(x)$ - сигналы, регистрируемые в аналитическом, реперном и канале базовой линии соответственно.

Концентрация искомого вещества в аналитическом канале N_{An} связана с концентрацией в реперном канале N_{Ref} при оптических длинах этих каналов L_{An} и L_{Ref} следующим соотношением:

$$N_{An} = N_{Ref} \cdot \frac{L_{Ref}}{L_{An}} \cdot \frac{k_{An}}{k_{Ref}}$$

Таким образом, при известной концентрации искомого вещества в реперном канале N_{Ref} необходимо найти отношение коэффициентов $\frac{k_{An}}{k_{Ref}}$. Для

нахождения отношения этих коэффициентов необходимо решить задачу линейной регрессии и найти сигнал в аналитическом $I_{An}(x)$ канале как комбинацию сигнала в реперном канале $I_{Ref}(x)$, полинома третьей степени $P^3(x) = a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d$ и сигнала в канале базовой линии $I_{BL}(x)$:

$$I_{An}(x) = k_{regr} \cdot I_{Ref}(x) + P^3(x) + A \cdot I_{BL}(x);$$

где $k_{regr} = \frac{k_{An}}{k_{Ref}}$ - искомый коэффициент регрессии, A - коэффициент, характеризующий отношение остаточных неоднородностей $G(x)$ в аналитическом канале и в канале базовой линии.

В настоящей работе эта задача решалась в среде LabView с помощью модифицированного виртуального инструмента "General LS Linear Fit", входящего в стандартную комплектацию программы.

Определение предельной чувствительности измерения концентрации NO₂

Для определения предельной чувствительности спектрометра были проведены измерения концентраций примесей NO₂ в кювете длиной 5 см с концентрацией 28 ppm в азоте при атмосферном давлении. Регистрировались вторая производная спектра поглощения I_{d2} и первая производная, связанная с нестационарным нагревом и охлаждением лазера I_{d1T} . Глубина модуляции тока инжекции ДЛ составляла при этом 0,3 мА и 1,5 мА соответственно. Обработка сигналов проводилась методом линейной регрессии сигнала в аналитическом канале по сигналам в реперном канале, в канале базовой линии и по коэффициентам полинома третьей степени. Концентрация NO₂ вычислялась из коэффициента регрессии k_{reg} . Дисперсия Аллана вычислялась для величины концентрации умноженной на длину оптического пути ($N*L$, ppm*m). Соответствующие графики дисперсии Аллана приведены на рис. 7.

При регистрации первой производной, связанной с нестационарным нагревом и охлаждением лазера I_{d1T} минимальная дисперсия составляет $3,9*10^{-4}$ (ppm*m)², в то время как вторая производная I_{d2} приводит к дисперсии почти на порядок большей - $3,1*10^{-3}$ (ppm*m)². Поскольку предельная чувствительность (стандартное отклонение) равна квадратному корню из минимальной дисперсии Аллана, регистрация I_{d1T} обеспечивает предельную чувствительность 20 ppb*m, а I_{d2} - 56 ppb*m, что соответствует относительному поглощению NO₂ $6*10^{-7}$ и $1,6*10^{-6}$.

Предельная чувствительность по относительному поглощению $6*10^{-7}$ сопоставима с лучшими достигнутыми к настоящему времени результатами [1], однако используемые другими авторами методики позволяют воспроизводить такую чувствительность при временах измерения не более нескольких минут. При более длительных измерениях чувствительность падает, что обычно связано с неконтролируемым дрейфом неоднородностей базовой линии лазера. По этой причине долговременные измерения, требующие высокой чувствительности,

выполняются с периодической калибровкой спектрометра через каждые несколько минут [5]. Такая калибровка проводится путем откачки аналитической кюветы и заполнения ее газовой средой, которая не поглощает в рабочем спектральном диапазоне (так называемый «нулевой газ»).

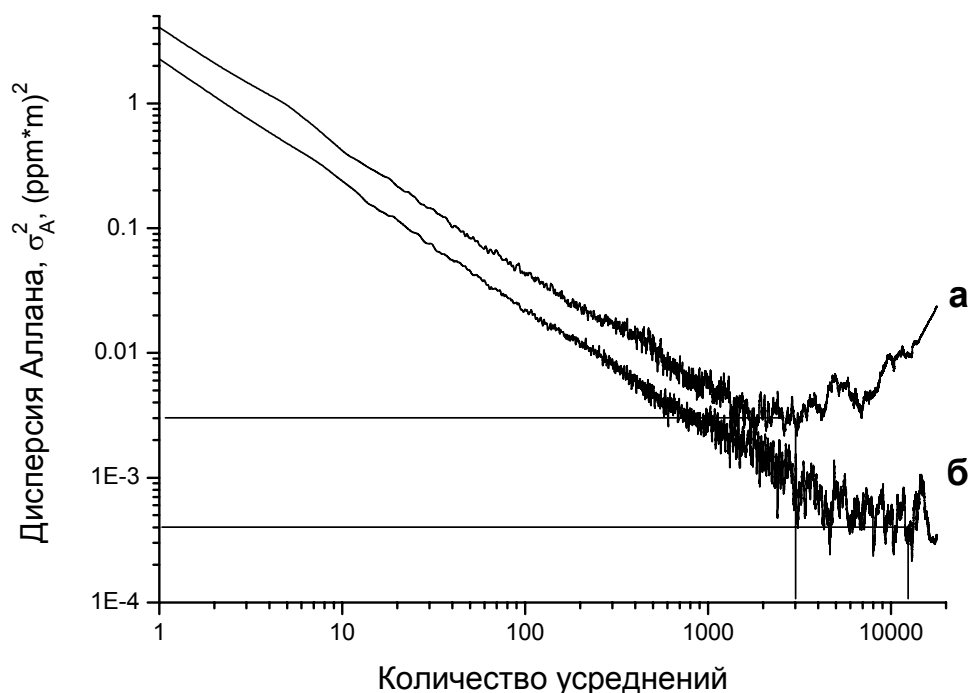


Рис. 7. Графики дисперсии Аллана для концентрации NO_2 .
а - при регистрации второй производной по точкам 1, 2 и 3;
б - при регистрации первой производной по точкам 2 и 4.

Используемая нами методика регистрации и обработки спектров позволяет учитывать дрейф неоднородностей базовой линии лазера и проводить долговременные измерения с высокой чувствительностью без периодической калибровки системы. На рис. 8 приведены измерения NO_2 в кювете длиной 5 см с концентрацией 28 ppm.

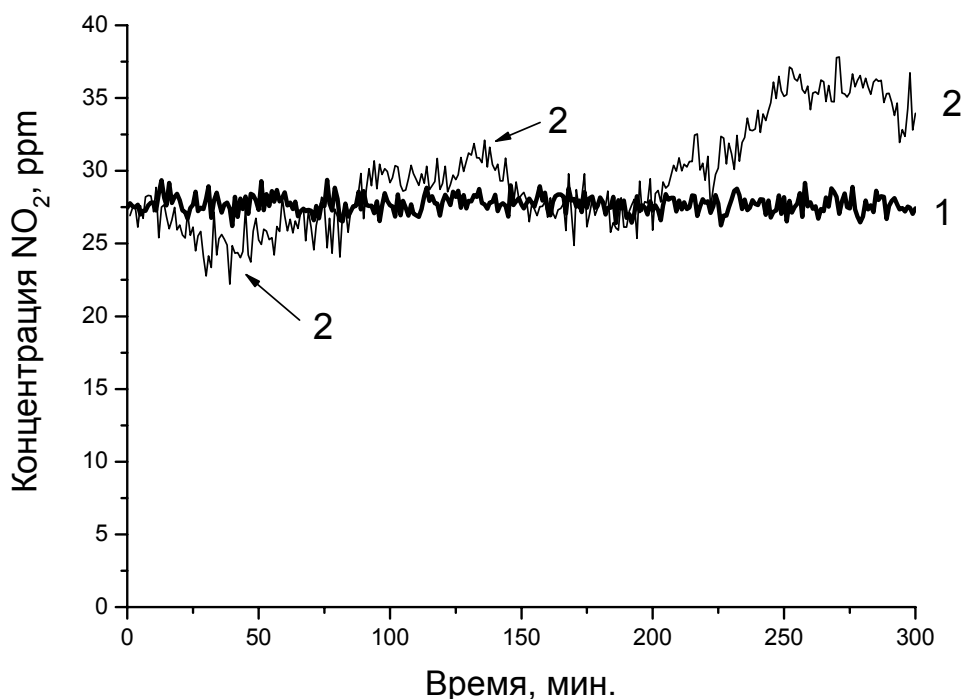


Рис. 8. Долговременные измерения концентрации NO₂ в кювете.

- 1 - при регистрации первой производной по точкам 2 и 4;
- 2 - при регистрации второй производной по точкам 1, 2 и 3.

Измерения проводились в течение 5 часов с интервалом между отдельными измерениями в 1 минуту. При регистрации первой производной по точкам 2 и 4 измеренная концентрация составляла $27,7 \pm 0,6$ ppm, что соответствует стандартному отклонению относительного коэффициента поглощения около $8 \cdot 10^{-7}$ (кривая 1 на рис. 8). При регистрации второй производной по точкам 1, 2 и 3 кратковременная точность измерений была несколько хуже и составляла $\pm 0,9$ ppm, однако при длительных измерениях наблюдался значительный дрейф, ухудшающий точность измерений до величины ± 5 ppm (кривая 2 на рис. 8).

Измерения фоновой концентрации NO₂ в атмосфере

Применение частотной модуляции, использующей нестационарный нагрев и охлаждение активной области лазера позволяет измерять концентрацию двуокиси азота с чувствительностью до 20 ppb*m при оптическом пути 5 см.

Прямая экстраполяция этих величин приводит к тому, что при использовании многопроходной оптической системы длиной 100 метров можно достичь чувствительности 0,2 ppb. Однако многопроходная система может внести дополнительные шумы и дрейфы в регистрируемый сигнал, поэтому характеристики прибора с такой системой требуют прямой экспериментальной проверки.

В аналитический канал спектрометра была помещена многопроходная кювета системы Эррио [6] с базовой длиной 50 см и оптической длиной около 90 метров. кювета была без внешнего кожуха, что позволяло измерять содержание NO_2 в атмосфере. Фоновое содержание NO_2 в атмосфере по разным данным составляет от единиц до десятков ppb, причем отмечается, что эта величина подвержена значительным изменениям в зависимости от места и времени измерения.

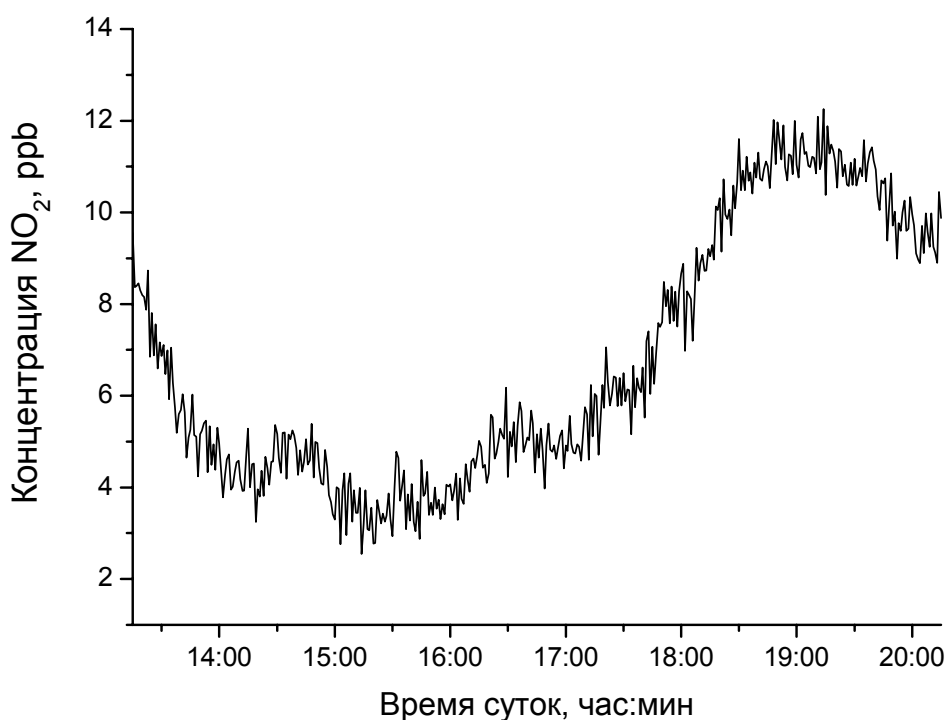


Рис. 9. Измерения фоновой концентрации NO_2 в атмосфере

На рис. 9 приведены измерения фоновой концентрации двуокиси азота в лабораторных условиях в течение 7 часов. Измеренные значения концентрации

NO₂ изменялись от 3 до 12 ppb за время проведения эксперимента. Предшествующие измерения NO₂ в кювете длиной 5 см (рис. 8) позволяют сделать вывод, что измеренные значения связаны с реальным изменением содержания NO₂ в атмосфере, а не с какими-либо аппаратными дрейфами. Предельная чувствительность прибора в этом эксперименте оценивалась из стандартного отклонения концентрации NO₂, измеренной за короткое время (порядка 10 минут) и составляла 0,5 ppb, что примерно в 2,5 раза хуже, чем это следует из прямой экстраполяции результатов измерений, выполненных в короткой кювете. Такая чувствительность соответствует измерению коэффициента поглощения $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$.

Заключение

Предложенный метод модуляции частоты с нестационарным охлаждением и разогревом активной области диодного лазера позволяет практически полностью подавить остаточную амплитудную модуляцию излучения. При измерении малых концентраций двуокиси азота данный метод показал предельную чувствительность измерения относительного поглощения около $8 \cdot 10^{-7}$. Существенным преимуществом метода является хорошая долговременная стабильность измерений. Это позволяет, с одной стороны, реализовать длительное накопление сигнала для улучшения отношения сигнала к шуму, и, с другой стороны, проводить долговременный мониторинг малых концентраций газов без ухудшения чувствительности и без периодических калибровок прибора. Были выполнены измерения фоновой концентрации NO₂ в атмосфере в течение 7 часов с точностью 0,5 ppb.

Авторы выражают благодарность П. В. Короленко и В. Г. Ломоносову за помощь в проведении работы и за обсуждение ее результатов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 04-02-08192-офи_а, 05-08-50022-а, программы фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН "Оптическая спектроскопия и стандарты частоты".

Список литературы

1. P. Werle. "Diode-Laser Sensors for in-situ Gas Analysis", in: P. Hering, P. Lay, S. Stry (eds) *Lasers in Environmental and Life Sciences – Modern Analytical Methods*, Springer Verlag, Heidelberg pp.223-243 (2004).
2. J. A. Silver. "Frequency Modulation Spectroscopy for Trace Species Detection: Theory and Comparison Among Experimental Methods", *Applied Optics* v.31, pp.707-717 (1992).
3. D.W. Allan. "Statistics of Atomic Frequency Standard", *Proceedings of the IEEE*, v.54, No. 2, pp.221-231 (1966)
4. P. Werle, R. Muecke, F. Slemr. "The Limits of Signal Averaging in Atmospheric Trace Gas Monitoring by Tunable Diode-Laser Absorption Spectroscopy", *Appl. Phys. B* 57, pp.131-139 (1993).
5. P. Werle, P. Mazzinghi, F. D'Amato, M. De Rosa, K. Maurer, F. Slemr. "Signal Processing and Calibration Procedures for in-situ Diode-Laser Absorption Spectroscopy", *Spectrochimica Acta A* 60, pp.1685-1705 (2004).
6. D. R. Herriott, H. Kogelnik, R. Kompfner, "Off-axis paths in spherical mirror interferometers", *Applied Optics* v.3, pp.523–526, (1964)