

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Физический
ИНСТИТУТ**



*имени
П. Н. Лебедева*

Ф И А Н

ПРЕПРИНТ

2

И.В. НИКОЛАЕВ,
В.Н. ОЧКИН,
С.Ю. САВИНОВ,
М.В. СПИРИДОНОВ,
С.Н. ЦХАЙ

**ИЗМЕРЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ
ДВУОКСИ АЗОТА В АТМОСФЕРЕ
МЕТОДОМ ДВУЛУЧЕВОЙ ДИОДНОЙ
ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

МОСКВА 2007

Измерение поглощения двуокиси азота в атмосфере методом двулучевой диодной лазерной спектроскопии.

И.В.Николаев, В.Н.Очкин, С.Ю.Савинов, М.В.Спиридонов, С.Н.Цхай

Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН

119991 Москва, Ленинский проспект, 53, ФИАН

max@sci.lebedev.ru , tskhai@sci.lebedev.ru

А Н Н О Т А Ц И Я

Исследуются возможности измерений следовых концентраций NO_2 в атмосфере методом диодной лазерной спектроскопии. Измеряется поглощение света на электронных переходах в области 415нм. Разработанная установка и методики позволяют достигать при времени измерений 20мс чувствительности около 10^{-11} относительно концентрации частиц воздуха (0.02 ppbv). Воспроизводимость этого результата на масштабе времени до (5-10) минут составляет 0.1 ppbv, связана с низкочастотными флуктуациями параметров оптической системы спектрометра, системы калибровки и соответствует значению, определяемому дисперсией Аллана.

1. Введение

Двуокись азота – одна из наименее стабильных составляющих атмосферы. Ее содержание варьируется от 0.1 в сельской местности до сотен ppbv (part per billion – $1/10^9$ частиц) в промышленных районах [1]. В известном смысле можно говорить, что она является индикатором здоровья атмосферного воздуха. Резкие изменения концентрации NO_2 могут вызываться техногенными и антропогенными факторами, что может быть использовано для их идентификации. Так, двуокись азота выделяется при производстве взрывчатых веществ, их разложении при термическом или лазерном воздействии [2]. Это, в

частности, определяет интерес к разработке методов измерения содержания NO_2 в атмосфере. Ввиду высокой реакционной способности имеются трудности анализов содержания этих молекул, связанных с отбором проб. В дополнение к этому масс-спектрометрические измерения, также всегда связанные с отбором проб, имеют ограничения из-за присутствия в атмосфере около $6 \cdot 10^{-6}$ доли молекул с равной массой $\text{CO}^{16}\text{O}^{18}$ [3] т.е. много большей, чем типичная доля NO_2 и для измерений требуются сложные «изотопные» масс-спектрометры высокого разрешения. Поэтому, как и во многих других случаях, оптические измерения имеют существенные преимущества.

Оптико-спектральные измерения концентрации молекул основаны на поглощении ими света. Это могут быть либо прямые абсорбционные методы либо косвенные методы, регистрирующие последствия поглощения, например, лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ) [4,5,6] или фотоакустический эффект (ФА) [7,8]. Выбор тех или иных версий зависит от условий измерений, вида спектра поглощения, свойств источников просвечивающего излучения, способов регистрации и обработки сигналов, вызванных поглощением.

На рис.1 приведен спектр поглощения NO_2 как зависимость сечения поглощения от длины волны. В диапазоне (0.3-0.8)мкм это данные обзорной работы [9], полученные в результате анализа и компиляции ряда литературных данных для спектров молекул NO_2 и их смесей с газами при атмосферном давлении и нормальной температуре. В целом, для всей приведенной спектральной области спектральное разрешение $\sim(0.1-1)\text{нм}$ на рис.1 определяется аппаратными эффектами. Однако регистрация спектра вблизи максимума сечения поглощения (400-500)нм с последовательно улучшаемым разрешением спектрометра (от 0.2нм до 0.002нм) не приводит к заметному повышению контрастности спектра, которая не превышает 50% из-за доплеровского, лоренцевского уширений и эффектов преддиссоциации. Этот спектр связан с поглощением на совокупности электронных переходов. В области 6.3мкм сечение [10] приведено для сильных колебательно-вращательных переходов основного электронного состояния.

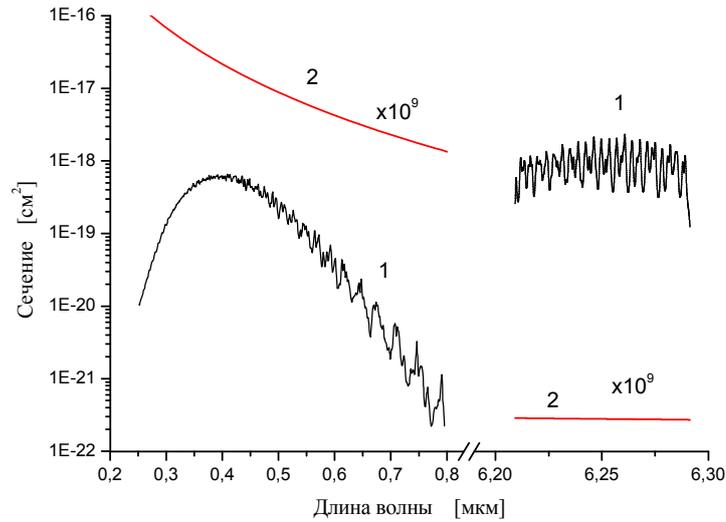


Рис.1. Сечения поглощения NO_2 [9] (1),
и рэлеевского рассеяния $\times 10^9$ в стандартной атмосфере [10а] (2).

Если принять, что отношение концентрации молекул на поглощающих уровнях n_1 к полной концентрации молекул N неизменно в различных измерениях (в первую очередь это условие постоянства температуры), то, при использовании приведенных на рисунке сечений, величина N определяется законом Бугера (будем, в соответствии с проблемой, рассматривать только случаи малых поглощений)

$$\Delta I = I_0 - I = I_0 \alpha L ; \alpha = N \sigma ; \delta I = \Delta I / I_0 = N \sigma L, \quad (1)$$

где I_0, I – интенсивности падающего и прошедшего излучений, L – длина пути света в веществе, σ – сечение фотопоглощения, δI – безразмерное относительное изменение интенсивности за счет поглощения, α – коэффициент поглощения, αL – показатель поглощения. При прямых измерениях абсорбции находятся величины ΔI или δI и из них определяется абсолютная концентрация молекул. Если же используются косвенные методы, например, упомянутые ЛИФ и ФА, то для определения концентрации необходимы специальные калибровки

$$S_{\text{ЛИФ}} = \gamma_{\text{ЛИФ}} I_0 N \sigma, S_{\text{ФА}} = \gamma_{\text{ФА}} I_0 N \sigma,$$

где $\gamma_{\text{ЛИФ}}, \gamma_{\text{ФА}}$ – соответствующие калибровочные коэффициенты, зависящие от геометрии измерений и условий в исследуемом и эталонном объектах.

В рассматриваемом круге условий поглощение света молекулами весьма мало. При типичной концентрации $N \sim 1$ ppbv ($\sim 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$) в максимуме сечения поглощения $\sigma \sim 10^{-18} \text{ см}^2$ при $\lambda \sim 400$ нм относительное поглощение на длине 1 м составляет $\delta I \sim 3 \cdot 10^{-6}$ и приходится считаться со многими другими сопутствующими факторами потерь света. Так, на рис.1 показана зависимость для сечения рэлеевского рассеяния σ_R в стандартной атмосфере [11]. Легко сопоставить, что при $N \sim 1$ ppbv т.е. $\sim 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ отношение изменений интенсивности светового луча за счет рассеяния в атмосфере к изменению интенсивности за счет поглощения в максимуме $(N_{N_2} \sigma_R)/(N\sigma) \sim 10$, т.е. рассеяние на порядок превышает поглощение. При проведении измерений данное и иные обстоятельства в сильной мере влияют на чувствительность, точность и надежность результатов спектральных измерений. Эта ситуация вообще характерна для спектроскопии малых примесей в среде с основной компонентой сложного молекулярного состава и предполагает проведение специальных исследований применительно к каждому методу и условиям его использования.

Высокая чувствительность спектральных измерений концентрации NO_2 в атмосфере продемонстрирована с использованием метода ЛИФ. В качестве источников излучения использовались мощные импульсные лазеры на красителях (в области 595 нм) [4], параметрические лазеры (в области 440 нм) [5]. Предел чувствительности в этих работах оценивается как \sim несколько единиц pptv (part per trillion – $1/10^{12}$). При использовании диодных лазеров (в области 640 нм) в [12] сообщается о чувствительности 0.15 ppbv. Среди дополнительных трудностей косвенного метода ЛИФ возникает проблема исключения влияния на сигнал эффектов тушения люминесценции при столкновениях с частицами воздуха (состав которого может изменяться). В частности из-за этого измерения и калибровки проводятся при пониженном давлении, для чего специальным образом организуется отбор проб атмосферного газа со своими, помимо усложнения техники, уже отмеченными недостатками.

По-видимому, большими практическими перспективами обладают методы непосредственного измерения абсорбции и это связывается с прогрессом в разработках перестраиваемых диодных лазеров. Наиболее известными и

доступными до недавнего времени были лазеры ИК диапазона, хорошо, в принципе, подходящими для этих целей. В области 6.3 мкм спектр колебательно-вращательных переходов хорошо разрешается, сечение поглощения превышает таковое в коротковолновой области спектра, а рэлеевское рассеяние мало (рис.1). Детальная проработка этой версии приводит к оценке чувствительности ~ 10 pptv [13]. Это примерно то же, что дает ЛИФ, но достигается прямым методом, не отягощенным характерными для косвенных допущениями. В практическом плане трудности применения этого метода связаны с необходимостью использовать криогенные системы для охлаждения лазеров и детекторов, а неохлаждаемые квантово-каскадные лазеры, хотя и доступны, но уже в течение долгого времени остаются уникальными и крайне дорогими.

Заметное оживление в этом направлении вызвали разработки перестраиваемых диодных лазеров видимого диапазона, а, в последнее время, и их продвижение в сине-зеленую область максимального электронного поглощения NO_2 (рис.1). Применению таких лазеров нового поколения посвящена данная работа. Основное внимание уделяется двухканальной схеме диодного лазерного спектрометра (ДЛС) с многопроходной оптической кюветой. Анализируются вопросы ограничения чувствительности из-за шумов и нестабильностей измерительной системы спектрометра и вопросы уменьшения влияния этих факторов.

2. Техника эксперимента, методика измерений.

В составе измерительной системы используется модификация диодного лазерного спектрометра с многопроходной кюветой, описанного нами в [14]. На рис.2 представлена схема установки. Излучение диодного лазера Sanyo DL 5146-251 мощностью 35 мВт на

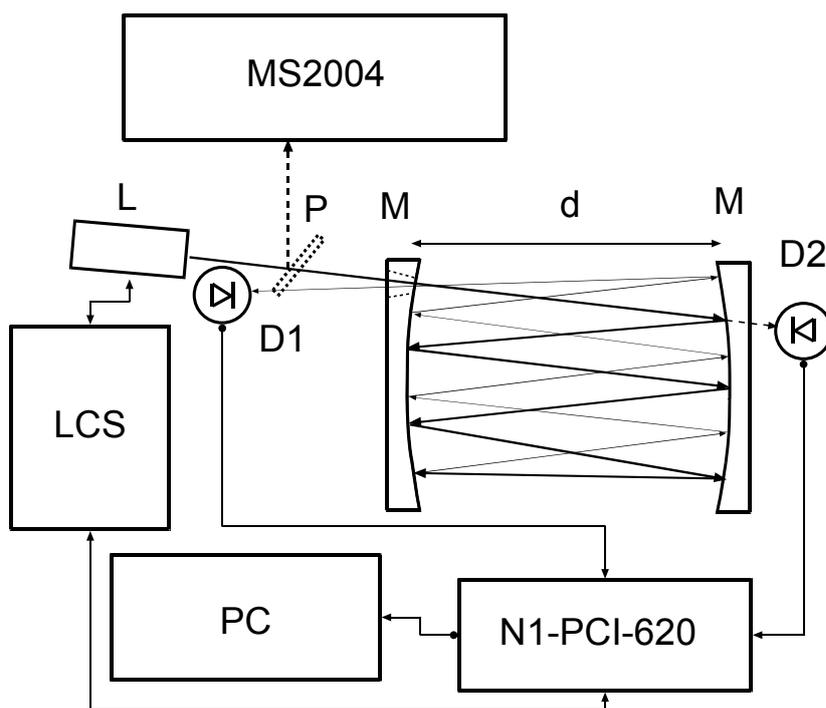


Рис. 2. Схема установки. L – лазер; M – зеркала; $D1, D2$ – фотоприемники; $N1-PCI-620$ – плата управления лазером и считывания сигналов с фотоприемников; PC – компьютер; LCS – блок управления лазером; $MS2004$ – спектрометр.

длине волны 415 нм заводилось через отверстие в многопроходную кювету типа Herriott [15]. Кювета состояла из двух вогнутых зеркал с радиусами кривизны по 1.7 м, диаметрами 10 см на расстоянии $d \sim 50$ см друг от друга. Коэффициент отражения зеркал на длине волны 415 нм составлял $R=0.995$. После ряда отражений от зеркал излучение лазера выходило через входное отверстие, где регистрировалось с помощью приемника излучения Hamamatsu

D1 S2386-18L. В экспериментах длина оптического пути могла варьироваться, максимальное число двойных проходов излучения лазера внутри кюветы достигало 200, что в пересчете на длину оптического пути соответствует ~ 200 м. Второй приемник излучения D2 устанавливался так, чтобы регистрировать малую долю излучения после первого прохода внутри кюветы, частично пропускаемого зеркалом. Сигнал на этом приемнике служил в качестве опорного и использовался для контроля флуктуаций излучения, вызванных собственными шумами и нестабильностями лазера и оптической системы.

Оптическая система спектрометра смонтирована на стальной поверхности стола, специальных методов повышения механической и тепловой стабильности не предпринималось.

Накачка инжекционного лазера осуществлялась блоком питания, входящего в систему управления лазером LCS. В состав системы входили также датчик и регулятор, осуществляющие долговременную (секунды – часы) стабилизацию температуры лазера с точностью до $(5-8)10^{-4}$ К. Режим импульсно-периодической генерации лазера определялся параметрами импульсов тока инжекции, задаваемыми, в свою очередь, с помощью платы ввода-вывода NI-PCI-6120 National Instruments. Частота следования импульсов (10-30)Гц, амплитуда тока накачки (30-60)мА. Перестройка частоты лазера осуществляется за счет изменения его температуры в процессе протекания импульса тока инжекции. Как и в условиях эксперимента работы [16], начальная часть импульса с постоянной величиной тока обеспечивает установление режима работы лазера после превышения порога генерации и необходима для стабилизации температуры при резком изменении на фронте импульса тока. Далее медленное увеличение тока обеспечивает плавную перестройку частоты излучения лазера в диапазоне ~ 0.5 см⁻¹. Полная длительность импульса ~ 20 мс. Оцифровка сигналов с приемников осуществлялась с частотой 200 кГц (на весь импульс 4096 точек оцифровки) с помощью платы NI-PCI-6120 с дальнейшей обработкой на компьютере. Область частот излучения лазера устанавливалась с помощью спектрометра MS2004, более точные значения частот определялись по

виду спектра поглощения (при повышенных концентрациях NO_2) путем сопоставления с данными [9].

Коэффициент поглощения α и концентрация N определялись по формулам (1). Интенсивность сигнала на первом приемнике D1 после прохождения многопроходной кюветы в присутствии поглотителя I_1 , после прохождения кюветы без поглотителя I_{10} , так что для малых поглощений

$$I_1 = I_{10}(1 - \alpha L). \quad (2)$$

При измерениях интенсивности I_{10} кювета продувалась чистым азотом. С другой стороны, если пренебречь расстоянием между зеркалами d по сравнению с общей длиной оптического пути L , $d \ll L$, то интенсивность I_{10} может контролироваться по интенсивности сигнала на втором приемнике $I_2 \approx I_{20}$; $kI_{10} = I_2$. Коэффициент k следует определять при измерениях в кювете без поглотителя. Это может быть произведено путем заполнения кюветы т.н. «нулевым воздухом», не содержащим NO_2 , но учитывающим другие общие факторы потерь, например, рэлеевское рассеяние, эффекты оптики и пр. Тогда

$$\alpha L = 1 - k \frac{I_1}{I_2}. \quad (3)$$

k – коэффициент потерь, не связанных с поглощением.

Как и для любой двухканальной оптической схемы, в этом случае требуется лишь отношение интенсивностей. Это позволяет исключить различного рода флуктуации, «пьедесталы», увеличить контрастность спектра, если эти факторы для обоих детекторов имеют общее происхождение и коррелированы. Разумеется, такое возможно лишь до определенного предела, что ограничивает точность измерений и будет подробнее обсуждаться в разделе 4.

Использовался и другой подход к определению величины поглощения, основанный на технике нахождения времени затухания света при прохождении кюветы, т.н. Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) метод [17]. Для версии, использующей многопроходную кювету с неаксиальным распространением света и несколькими детекторами такой метод описан в работе [14].

В отдельных измерениях и при записи спектров сравнения использовались смеси газов с повышенным, по сравнению с естественным атмосферным содержанием NO_2 . Молекулы производились при взаимодействии азотной кислоты с медью.

3. Поглощение двуокиси азота в атмосфере.

На рис. 3а изображен спектр поглощения, полученный при перестройке лазерной частоты в интервале $\sim 0.5 \text{ см}^{-1}$ за один импульс тока инжекции длительностью 20 мс. Дискретность оцифровки 5 мкс, что соответствует спектральному разрешению $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. В области перестройки частоты спектр поглощения состоял из 2 пиков. Чтобы убедиться в соответствии его спектру двуокиси азота дополнительно проводились измерения в кювете с повышенной концентрацией NO_2 . Длина оптического пути в кювете в этом эксперименте составляла $l=184 \text{ м}$, что при измерениях методом CRDS соответствует задержке выходного излучения по времени $\sim 610 \text{ нс}$. При проведении измерений поглощения двуокиси азота, который в видимом диапазоне не имеет выраженных резонансных линий поглощения, при измерениях методом CRDS необходимо учитывать потери в кювете связанные с рэлеевским рассеянием. Поскольку сечения рэлеевского рассеяния для основных составляющих атмосферного воздуха близки, для измерения времени затухания без поглощения кювета заполнялась чистым азотом при атмосферном давлении. После этого кювета заполнялась атмосферным воздухом, в котором и производилось измерение поглощения NO_2 .

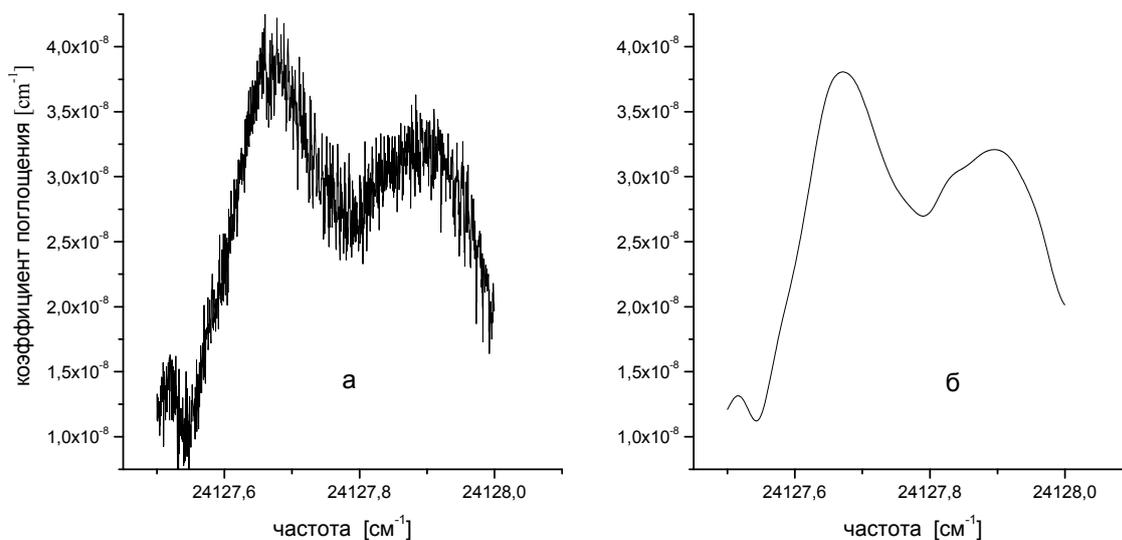


Рис. 3. Спектр поглощения NO_2 на длине волны 414 нм, снятый за один лазерный импульс, длительностью 20 мс при концентрации $\text{NO}_2 \sim 1.5$ ppbv (а); и его усреднение по 50 соседним точкам.

Спектры поглощения обрабатывались по формулам (1) и (2) и вычислялась концентрация NO_2 . При измерении концентрации значение сечения $6 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ относилось к максимуму спектра $\alpha = 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. Это в данном случае соответствует ~ 3 ppbv – фоновой концентрации NO_2 в атмосфере лаборатории, что коррелирует с данными, полученными ранее в том же помещении методом диодной лазерной спектроскопии с частотной модуляцией при поглощении в другой (красной) области спектра [16]. Оценка величины дисперсии шума представленного на рисунке 3а спектра составляет $s \sim 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$.

4. Шумы и корреляции измеряемых сигналов.

А. Факторы, ограничивающие чувствительность.

В таблице 1 приведены некоторые данные по измерениям NO_2 с применением различных методик лазерной спектроскопии, выполненным в последние годы (см. также введение). Чувствительности по поглощению и по концентрации ограничены шумами регистрируемых интенсивностей. В ряде случаев указываемые значения чувствительности получены не прямыми измерениями, а как результаты экстраполяции в соответствии с различными методами статистической обработки экспериментальных данных. Соответствующие пояснения даны в столбце «примечания». Если чувствительность определяется по уровню зашумленности регистрируемых в эксперименте сигналов, в т.ч. с накоплением сигнала, это отмечено «эксп.». Если для понижения влияния шума используется дополнительная обработка, то чувствительность можно считать прогнозом при условии возможного дополнительного накопления. Это в таблице приведено в скобках, а в примечании указаны способы обработки, описываемые ниже в разделах Б и В.

Ограничения шумами возникают из-за того, что в абсорбционной спектроскопии высокой чувствительности измеряются малые изменения интенсивности сигнала прошедшего через поглотитель относительно интенсивности падающего излучения. Так как невозможно произвести одновременное измерение падающего и прошедшего через поглотитель излучения в одном и том же световом луче, используется, как и в данной работе, пространственное (т.н. двух- и многоканальные схемы) или временное (CRDS) разделение светового пучка для осуществления данной процедуры. При этом измеряемой величиной оказывается отношение интенсивностей в разделенных пучках, а для определения концентрации используются формулы (1), (3).

Таблица 1

Длина волны λ (нм)	Мощность лазера (мВт)	Сечение поглощения ($10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Чувствит. по поглощению λ (cm^{-1})	Чувствит. (прогноз чувств) по концентр., ppbv	Время усредн. сигнала (с)	Ссылка	Примечания
784	10-20	10^{-21}	$2 \cdot 10^{-10}$	20	300	[18]	CRDS, шум, эксп.
635	10	$\sim 10^{-20}$		8	6	[19]	ДЛС, трассовые измерения, шум, эксп.
635	5		$1.2 \cdot 10^{-10}$	0.5 (0.2)	60 (600)	[16]	ДЛС, шум, эксп. (регрессия, АД)
430			$< 3 \cdot 10^{-8}$	(0.3)	(600)	[20]	CRDS светодиод фазочувствительные измерения, АД.
411	11		$3.5 \cdot 10^{-9}$	0.2 (0.15)	0.1 (1)	[21]	CRDS шум, эксп. (АД)
410	4	$7 \cdot 10^{-19}$	$7.1 \cdot 10^{-9}$	(0.4)		[22]	CRDS, эталонный газ, пониж. давление, шум, линейная экстраполяция.
410	5.8	$7 \cdot 10^{-19}$	$2.7 \cdot 10^{-9}$	0.15	50	[23]	CRDS шум, эксп.
404	8	$6 \cdot 10^{-19}$		1-2 (0.24)	1 (80)	[24]	CRDS фазочувствительные измерения, шум, эксп. (АД)
404			$2 \cdot 10^{-9}$	0.7	3	[25]	CRDS шум, эксп.
6300		$\sim 2 \cdot 10^{-18}$	$\sim 6 \cdot 10^{-10}$ ($1.8 \cdot 10^{-10}$)	0.034 (0.01)	1.5 (60)	[13]	ДЛС шум, эксп. (АД)
415	35	$6 \cdot 10^{-19}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$ ($2.7 \cdot 10^{-10}$)	0.15 (0.02)	$2 \cdot 10^{-2}$	Наст. работа	ДЛС, CRDS шум, эксп. (фильтрация)
415	35	$6 \cdot 10^{-19}$	$(5 \cdot 10^{-9})$	0.3	100	Наст. работа	ДЛС, CRDS (АД)

Формально проблему установления чувствительности и точности измерений коэффициента поглощения α и концентрация N можно отнести к коэффициенту k , входящему в формулу (3) и определяемому экспериментально как отношение интенсивностей сигналов в разных лучах. Коэффициент зависит от частоты и времени

$$k(\nu, t) = k^0(\nu) + \varepsilon(\nu, t), \quad (4)$$

где $k^0(\nu)$ - стационарная часть (спектральные зависимости пропускания и отражения оптики, рэлеевское рассеяние, чувствительность приемников и т.д.), $\varepsilon(\nu, t)$ - нестационарная часть (механические и тепловые нестабильности, турбулентность, изменение концентрации поглотителя, воспроизводимость калибровок и т.д.). При статистической обработке и усреднении по времени T

$$\langle k(\nu, t) \rangle_T = k^0(\nu) + \langle \varepsilon(\nu, t) \rangle_T \quad (5)$$

из-за наличия нестационарной части результат, вообще говоря, зависит и от интервала усреднения T и от спектра нестационарных возмущений. В диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) эта проблема называется проблемой стабильности базовой линии. В соответствии со способом определения k под базовой линией в данном случае понимается частотная зависимость величины сигнала в измерительном канале при отсутствии поглотителя.

Очевидно, что чувствительность - возможность измерения предельно малых величин коэффициента поглощения газа α и концентрация N по формулам (1)-(3) зависит как от характера возмущений, так и от способа статистической обработки измеренных данных. В настоящей работе мы использовали различные методики обработки и анализа зашумленных сигналов – фильтрации, дисперсии Аллана и регрессии.

Б. Метод фильтрации

Один из приемов, позволяющих снизить уровень шумов в регистрируемом сигнале по сравнению с таковыми в исходном сигнале, связан с использованием т.н. линейного фильтра [26]. Если на вход такого фильтра (устройство или программное средство) в момент времени t поступает сигнал в виде δ -функции с единичной амплитудой, то на выходе его появится элементарный отклик, описываемый функцией $g(t - \tau)$. Эта функция, т.н. функция разрешения, полностью характеризует прохождение через линейный фильтр сигнала произвольной формы $k(t)$. Действительно, сигнал $k(t)$ можно разбить на совокупность участков, достаточно малых для того, чтобы каждый из них мог быть аппроксимирован соответствующим образом нормированной δ -функцией

и найти сумму элементарных откликов, которая определит выходной сигнал. Учитывая нормировку и интегрируя по всем τ , получим результирующий сигнал на выходе фильтра в виде свертки

$$K(t) = \int k(\tau)g(t - \tau)d\tau = k(t) \otimes g(t). \quad (6)$$

Фурье-образ свертки двух функций равен произведению Фурье-образов каждой из них. Это означает в нашем случае, что в частотном f -представлении происходит умножение спектра входного сигнала на функцию пропускания $g(f)$ фильтра. Отсюда, в свою очередь, следует, что фильтрация есть просто выделение определенного частотного интервала в спектре исходного сигнала. Выбор интервала определяется условиями конкретной задачи, фильтрация низких частот называется сглаживанием.

Если на входе фильтра во временном представлении имеется сигнал в виде суперпозиции искомого $k^0(t)$ и случайного шумового сигнала $\varepsilon(t)$, то процедура фильтрации состоит в интегрировании

$$K(t_0) = \frac{1}{T} \int_{t_0 - \frac{T}{2}}^{t_0 + \frac{T}{2}} (k^0(t) + \varepsilon(t))dt, \quad (7)$$

где T – время усреднения, $K(t_0)$ - сигнал, отфильтрованный во время t_0 .

Для функций, имеющих дискретное описание процедурой, эквивалентной (7), является суммирование

$$K(n_0) = \frac{1}{N} \sum_{i=n_0 - \frac{N}{2}}^{i=n_0 + \frac{N}{2}} (k^0(i) + \varepsilon(i)), \quad (8)$$

т.е. процедура фильтрации является простым усреднением по N соседним точкам. Фактически, аналогичная процедура в упрощенном виде уже предпринималась нами в работе [14].

Усредненная по временному интервалу или по числу точек функция K равна, искомой функции k^0 лишь приближенно. Разложив $k^0(t)$ в ряд Маклорена, можно получить выражение для точности аппроксимации искомой функции ее средним значением [26]. Дисперсия, связанная с усреднением при этом составит

$$\sqrt{s_f^2} = K(t) - k(t) = \frac{T^2}{24} \frac{d^2k(t)}{dt^2} \quad (9)$$

Если выбрать интервал усреднения или число отсчетов на этом интервале N слишком большим, то среднеквадратичная ошибка (квадрат дисперсии) s^2 , связанная со случайным шумом в исходном спектре s_0^2 будет мала $s^2 = s_0^2/N$. В то же время ошибка усреднения (9) возрастает. Суммарная погрешность

$$S^2 = s_f^2 + \frac{s_0^2}{N} \quad (10)$$

Учитывая, что $T/\Delta t = N$ и переходя к конечным разностям в численном счете, получим

$$S^2 = \left(\frac{\Delta^2 k N^2}{24}\right)^2 + \frac{s_0^2}{N} \quad (11)$$

Оптимальное (при заданном шаге Δt) число точек на интервале усреднения определяется условием

$$\frac{d(S^2)}{dN} = 0 ; N = \left[\frac{144 s_0^2}{(\Delta^2 k)^2} \right]^{1/5} \quad (12)$$

Здесь под $\Delta^2 k$ следует понимать максимальное значение модуля второй производной искомой функции.

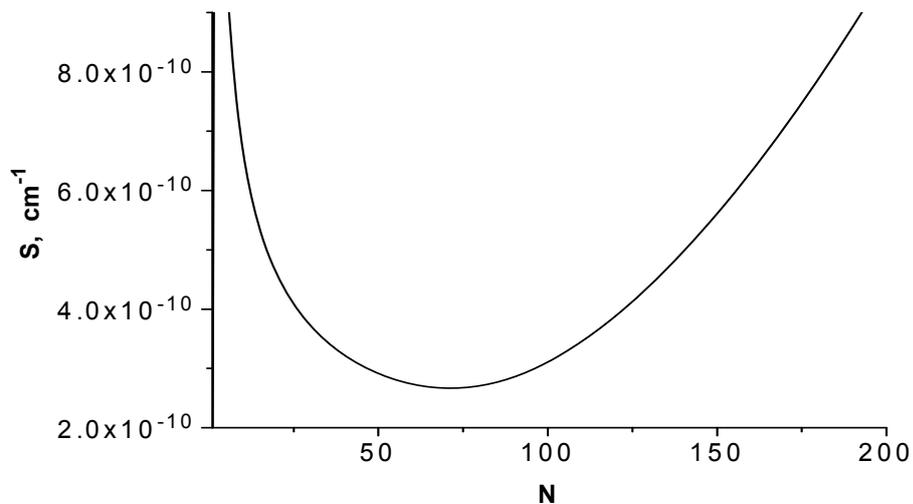


Рис.4. Зависимость дисперсии $S = \sqrt{S^2}$ от числа точек сглаживания N .

В данной работе нами использовался фильтр низких частот с функцией пропускания в виде прямоугольника единичной амплитуды. Сглаживание (8) использовалось для обработки спектров, типа показанного на рис.3а. В соответствии с параметрами оцифровки сигнала в эксперименте, расстояние между соседними точками составляло 5мкс, что в частотном выражении соответствует $2 \cdot 10^{-4} \text{см}^{-1}$.

Для определения оптимального интервала усреднения вид функции k определялся из измерения спектра поглощения NO_2 в воздухе при повышенной плотности около 100 ppbv, когда шумами можно пренебречь и, фактически, спектр повторял вид сечения поглощения. Амплитуда функции k соответствовала измерениям, показанным на рис.3а. График зависимости дисперсии $\sqrt{S^2}$ от N показан на рис.4. Видно, что оптимум достигается в диапазоне $N \sim (50-70)$. Формула (12) дает $N \sim 70$.

Результат сглаживания по $N=50$ точкам показан на рис. 3б. Как и на рис. 3а, измеряемое отношение интенсивностей сигналов в двух каналах пересчитано в коэффициент поглощения. Видно, что при закруглении спектрального разрешения в 50 раз (до $\sim 0.01 \text{см}^{-1}$), оно остается совершенно достаточным для адекватного описания формы спектра поглощения с характерным масштабом структуры $\sim 0.1 \text{см}^{-1}$.

В сглаженном спектре рис.3б дисперсия шума составляет (рис.4) $s=2.7 \cdot 10^{-10} \text{см}^{-1}$. При сечении поглощения $\sim 6 \cdot 10^{-19} \text{см}^2$ такое значение s соответствует поглощению NO_2 с содержанием в атмосфере ~ 0.02 ppbv. Это соответствует увеличению чувствительности измерений, по сравнению с измерениями по спектру без фильтрации в 7 раз (см. табл.1). Время измерения при этом не увеличивается и по-прежнему составляет ~ 20 мс.

В. Анализ шумов с помощью дисперсии Аллана.

В наиболее распространенном приеме статистической обработки данных, позволяющим оценить погрешность измеряемой величины k^0 вводятся ее среднее значение \bar{k} , дисперсия s^2 и дисперсия среднего выборочного относительно математического ожидания $s^2(\bar{k})$. Для N измерений эти значения определяются как

$$\bar{k} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N k_i, \quad s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (k_i - \bar{k})^2, \quad s^2(\bar{k}) = s^2 / N \quad (13)$$

и любые отклонения от среднего суммируются равноправно, независимо от их происхождения – нормальные и иные шумы, низкочастотные дрейфы и пр.

В работах последних лет стало практиковаться определение границы предельной чувствительности измерений, ограниченной шумами, помощью метода дисперсии Аллана (АД) [27]. Общая идея метода АД состоит в разбиении всех получаемых в эксперименте значений измеряемой величины на m равных подгрупп и анализе дисперсий для каждой подгруппы, причем m может варьироваться. По аналогии с (13) для каждой подгруппы, если число измерений в ней равно q , а p – номер подгруппы

$$\bar{k}_p(q) = \frac{1}{q} \sum_{l=1}^q k_{(p-1)q+l}, \quad s_k^2(q) = \frac{1}{m-1} \sum_{p=1}^m [\bar{k}_p(q) - \bar{k}]^2. \quad (14)$$

Дисперсия для случая с двумя группами $m=2$ называется дисперсией Аллана s_A^2 . При этом $q=N/2$. Если, далее, выполнять процедуру измерений r раз, т.е. использовать r пар интервалов длиной по $2q$ точек, то усредненная дисперсия Аллана и среднее значение

$$\left\langle s_A^2(q) \right\rangle_{\tau} = \frac{1}{2r} \sum_{i=1}^r [\bar{k}_{i+1}(q) - \bar{k}_i(q)]^2, \quad \bar{k}_i(q) = \frac{1}{q} \sum_{l=1}^q k_{(i-1)q+l} \quad (15)$$

Усреднение по времени в (15) эквивалентно усреднению по числу измерений, поскольку временные интервалы Δt между измерениями выбираются равными и время усреднения $\tau=q\Delta t$. Поскольку в результате для измеряемой величины появляется набор значений, соответствующих различным интервалам

усреднения, становится возможным разделить влияние шумов и флуктуаций различной природы, если они имеют различные спектры. В таблице 2 приведены значения $\langle s_A^2(q) \rangle_\tau$ для шумов с различными зависимостями спектральной плотности от частоты f

Таблица 2

Тип шума	спектральная плотность	$\langle s_A^2(q) \rangle_\tau$
Нормальный (белый)	f^0	$\gamma_0 \tau ^{-1}$
Фликкер $1/f$	f^{-1}	γ_1
Дрейф	f^{-2}	$\gamma_2 \tau $
Линейный дрейф	f^{-3}	$\gamma_3 \tau ^2$

Одной из первых, где этот метод был подробно проанализирован и применен к измерениям в ДЛС, была работа [13] (см. также табл.1).

Применение этого подхода дает возможность определить оптимальное время накопления и усреднения результата, при превышении которого ошибка начинает накапливаться из-за влияния низкочастотных флуктуаций и дрейфов в системе измерений.

На рис.5 в двойном логарифмическом масштабе приведены графики значений квадрата (по сложившейся традиции) АД для коэффициента поглощения α_{min} , см⁻¹ при проведении измерений по изменению интенсивностей в измерительном канале (а) и для отношения интенсивностей в двухканальной схеме (б). И в том и в другом случае сигналы относятся к фиксированной частоте в максимуме спектра поглощения.

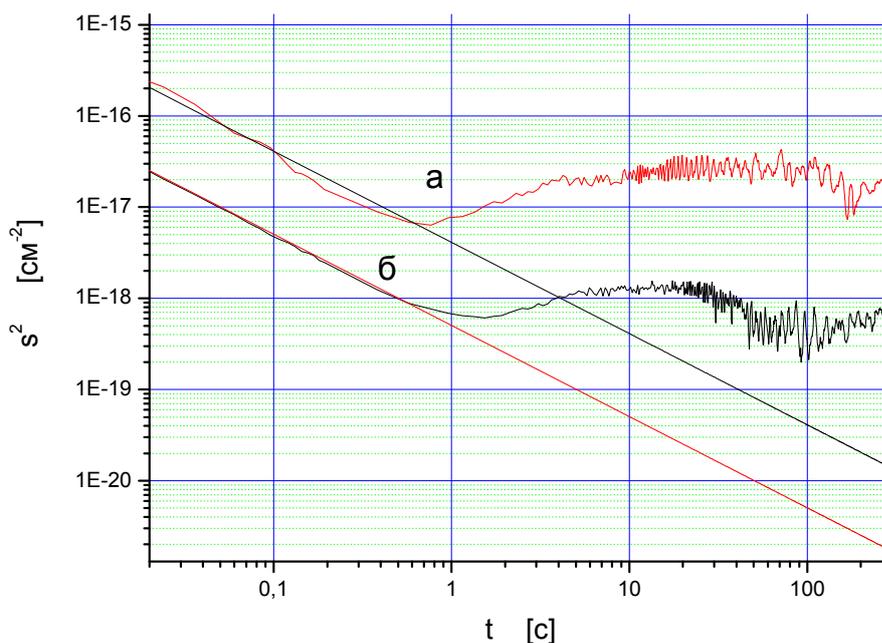


Рис. 5. Квадрат дисперсии Аллана s_A^2 для коэффициента поглощения в зависимости от времени измерения. а – при измерении сигнала с одного приемника D1 на выходе из кюветы (рис.1), б – при измерении отношения сигналов с двух приемников D1 и D2 в разных каналах. Прямые линии - экстраполяция поведения нормального шума.

Видно, что для времен усреднения менее 1с зависимости падающие и близки к линейным, что говорит о преобладании в этом диапазоне нормальных шумов. При временах усреднения от секунд до минут зависимости отклоняются от линейных и в этом диапазоне достигают минимальных значений, хотя для разных кривых это происходит по разному. Видно также, что уровень шумов для отношения интенсивностей в двухканальной схеме ниже, чем уровень шумов интенсивности в одном канале, в целом, примерно на порядок во всей области времен усреднения, включая и начальные участки с характерным для нормальных шумов поведением. Следует, однако, заметить, что в одноканальной схеме начальный участок имеет более заметные отклонения от линейности, чем в двухканальной, что, видимо, говорит о наличии, кроме случайных, и коррелированных возмущений для обоих каналов.

В Метод регрессии

В этом методе в процедуру измерений входит калибровочное, опорное измерение, когда концентрация поглощающих молекул N_{ref} известна и достаточна для того, чтобы в спектре поглощения пренебречь шумом. Искомая концентрация $N_{an}=k_{regr}N_{ref}$ и коэффициент k_{regr} называется коэффициентом регрессии (если калибровочные и аналитические измерения поглощения производятся в разных оптических каналах, то коэффициент регрессии может относиться к коэффициентам поглощения и включать в себя также отношение оптических путей, потерь в оптике, чувствительностей детекторов и пр.).

Концентрации молекул определяются по формуле (3), $\alpha=N\sigma$. Для опорного и аналитического измерений формулу (3) можно записать в виде

$$1 - \alpha_{ref}L = \frac{I_{1,ref}}{I_2} (k + G(\nu)) \quad (16)$$

$$1 - \alpha_{an}L = \frac{I_{1,an}}{I_2} (k + G(\nu) + P(\nu)) \quad (17)$$

Здесь, по сравнению с (3), добавлена величина $G(\nu)$. Она отражает то обстоятельство, что в процессе записи спектра в измерительной системе проявляются шумы и дрейфы, накладывающиеся на спектр поглощения. Поэтому эта величина является частотно-зависимой, но это иная зависимость, чем частотная зависимость коэффициента поглощения $\alpha(\nu)$. Величина $P(\square)$ вводится для учета изменения условий за время между опорным и аналитическим измерениями.

Положим, что для малых поглощений интенсивность после однократного прохождения между зеркалами (рис.1) меняется пренебрежимо мало и составляет I_2 и в аналитическом и в опорном измерениях. В отсутствие поглощающих молекул $\alpha_{ref}=\alpha_{an}=0$, $I_{1,an}=I_{1,ref}=I_1$ и величина в скобках может быть измерена

$$\alpha = 0, k + G(\nu) = \frac{I_2}{I_1} \quad (18)$$

Эта величина и есть уже упоминавшаяся т.н. базовая линия. Из (16)-(18) следует, что

$$\alpha_{ref} - \alpha_{an} = \frac{I_{1,an} - I_{1,ref}}{LI_2} (k + G(\nu) + P(\nu)). \quad (19)$$

Учтем также то реальное обстоятельство, что измерение базовой линии (оцифровки результатов каждого измерения хранятся в памяти компьютера) проводится независимо от опорного и аналитического измерений. Это учитывается упомянутой дополнительной подгоночной функцией P , учитывающей возможные изменения условий и $G(\nu)$ за время между различными измерениями. Тогда, с учетом $\alpha = N\sigma$ и $N_{an} = k_{regr} N_{ref}$, запишем

$$\sigma(\nu) N_{ref} (1 - k_{regr}) - \frac{1}{L} \left(\frac{I_{1,an}}{I_2} - \frac{I_{1,ref}}{I_2} \right) (k + G(\nu)) - P(\nu) = 0 \quad (20)$$

Искомой величиной здесь выступает коэффициент регрессии, определяющий концентрацию поглощающих молекул в анализируемых условиях. Выполняемая для этого вычислительная процедура состоит в подборе функции $P(\nu)$, удовлетворяющей уравнению (20) во всей частотной области записи спектра $\sigma(\nu)$. Нами использовалась подгоночная функция в виде полинома третьей степени $P^{(3)}(\nu) = a\nu^3 + b\nu^2 + c\nu + d$. Задача подбора коэффициента регрессии и полиномиальных коэффициентов решалась в среде LabView с помощью модифицированного виртуального инструмента General LS Linear Fit, входящего в стандартную комплектацию программы.

Устанавливаемые таким образом величины $k_{regr} = N_{an} / N_{ref}$ для различных измерений имеют естественный статистический разброс. Для определения оптимальных числа измерений и точности для этой величины проводился анализ по методу дисперсии Аллана.

Метод регрессии использовался нами в работе [16], где он обеспечил высокую чувствительность измерений концентраций NO_2 в атмосфере на уровне (0.2-0.5)ppbv. Однако, в условиях настоящей работы этот метод не привел к удовлетворительным по чувствительности измерений результатам. Причина неудачи состоит, по-видимому в том, что, в отличие от [16], в данной работе регистрируемый узкий фрагмент спектра (рис.2) не имеет ярко выраженных

особенностей. Это приводит к тому, что подгоночный полином уже достаточно низкой степени может хорошо воспроизводить реальный спектр оптического поглощения, тогда как основная функция подгонки состоит в «очищении» спектра поглощения от сигналов иного спектрального состава. Такое положение дел приводит к выводу, что метод регрессии требует дополнительного математического анализа и выработки дополнительных критериев подгонки синтезируемого спектра к реальному. По этим причинам метод регрессии в настоящей работе далее не обсуждается.

Обсуждение результатов

Минимально измеряемая концентрация молекул N_{min} , см⁻³, определяется минимально измеряемой величиной коэффициента поглощения α_{min} , см⁻¹. Соответствующие величины – чувствительности по концентрации и по поглощению на единицу оптического пути. В свою очередь, коэффициент поглощения находится из значения показателя поглощения αL и реально в эксперименте чувствительности по N_{min} и α_{min} ограничиваются возможностью измерения $(\alpha L)_{min}$. Будем исходить из того, что условие малости поглощения выполняется и формулы (1)-(3) точные, а пределы чувствительностей ограничиваются дисперсией шумов $s = \sqrt{s^2}$ в измерениях коэффициента поглощения

$$N_{min} = \frac{s}{\sigma}, \alpha_{min} = s. \quad (21)$$

При этом следует учитывать, что соотношения (1)-(3), (17) совместно справедливы только в условиях определенной схемы и условий проведения измерений. Например, изменение длины оптического пути L за счет перенастройки многопроходной кюветы или изменение показателя поглощения с увеличением концентрации поглощающих молекул может приводить к изменению уровня шумов, влияния оптики и др. (см., напр., [16]). При реализации одной и той же длины пути в измерениях с использованием многопроходной кюветы и в трассовых измерениях источники шумов и

нестабильностей одной и той же природы могут давать существенно различный вклад (шумы лазеров, неустойчивость оптики, турбулентность, пространственные неоднородности концентраций и температуры и пр.). Важен также выбор метода статистической обработки измеряемых величин. С этой точки зрения прямое сопоставление только лишь чувствительностей измерений в различных экспериментах, вообще говоря, достаточно условно. Более предметным такое сопоставление может быть при одновременном учете как чувствительности, так и воспроизводимости измерений.

В таблице 3 приведены результаты оценок чувствительности измерений поглощения NO_2 в атмосфере в настоящей работе. Все результаты относятся к измерениям по двухканальной схеме с фиксированной геометрией.

Таблица 3

Метод оценки	Дисперсия $s = \alpha_{min}, \text{см}^{-1}$	Время измерений, с	Чувствительность по концентрации, ppbv
Единичная регистрация спектра	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0.15
Фильтрация в спектре по 50 отсчетам	$2.7 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0.02
По уровню шума в АД	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0.3
По уровню шума в АД	$8 \cdot 10^{-10}$	100	0.05
По уровню шума в АД	$(8-15) \cdot 10^{-10}$	100-300	0.05-0.1

Отметим, прежде всего, что созданный для исследований в настоящей работе двухканальный лабораторный спектрометр уже решает проблему измерений содержания двуокси азота в атмосфере по поглощению в синей области спектра, если ее концентрации варьируются в пределах, известных из предшествующих исследований и указанных во введении, т.е. (0.1-100) ppbv.

Если, однако, ставить задачу о работе в условиях с меньшими концентрациями (которые в условиях настоящей работы, как и в условиях других известных предшествующих работ в естественных атмосферных

условиях не реализовывались), то видно, что предсказываемая предельная чувствительность сильно зависит от способа обработки результатов измерений. Если не затрагивать метода регрессии, то наименьшие перспективы сулят применение метода дисперсии Аллана при малых временах (строка 4) и оценка дисперсии по виду однократно записанного спектра (строка 2). В этих случаях и реальные и прогнозируемые чувствительности находятся на нижнем пределе уже отмеченных вариаций в атмосфере. Наибольшая чувствительность возможна при применении метода фильтрации, причем также за короткие времена проведения измерений. В последнем случае чувствительность 10 pptv оказывается такой же, как и наилучшая, указанная (экстраполяция по АД, реально продемонстрировано 34 pptv) в работе [13] при измерениях в ИК области, но, помимо уже отмечавшихся преимуществ работы в видимой области спектра, достигается за гораздо меньшие времена измерений.

Обсудим видное из таблицы 3 расхождение предсказываемых чувствительностей при применении различных методов обработки результатов измерений. Если сравнивать результаты с малыми временами измерений и накопления, где собственно статистика не играет решающей роли (строки 2, 4), то, имея в виду оценочный характер чувствительности, расхождение с точностью до коэффициента 2 можно принять допустимым. Более существенные расхождения отмечаются при сопоставлении методов фильтрации и АД. У нас нет оснований предполагать какие-либо дефекты в самих статистических процедурах, как и сомневаться в известной (квази)эргодической гипотезе [28] об эквивалентности усреднения массивов данных по времени и по спектру. Различие, скорее всего, можно объяснить тем, что эти процедуры дают несколько различающиеся по физическому смыслу результаты. Оно состоит в том, что под временем измерений в обсуждаемых процедурах традиционно понимаются разные величины. Так, величина дисперсии коэффициента поглощения в методе фильтрации получается путем усреднения по 50 отсчетам для каждой точки внутри интервала разбиения и по 82 интервалам т.е. статистика набирается по 4096 точкам для одной записи спектра за 0.02с. АД на рис.5 строится исходя из флуктуаций отношения интенсивностей в

фиксированной точке спектра. Для накопления такой же статистики в этом случае потребовалось бы, при том же «чистом» времени измерений и частоте повторения циклов записи спектра 15 Гц, $\sim 50 \cdot 6 \cdot 10^{-2} \text{ с} \sim 3 \text{ с}$. Из рис.5 видно, что это формально (экстраполяция по прямой линии «б») соответствовало бы дисперсии для коэффициента поглощения $\sim 4.4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ и, соответственно, ~ 0.01 ppbv. Однако, такая экстраполяция неправомерна, поскольку в области фактических времен проведения измерений $> 1 \text{ с}$ в погрешность преимущественный вклад дают не нормальные шумы, а более медленные флуктуации и дрейфы с иной зависимостью от частоты. В области нормальных шумов при времени проведения измерений 0.5 с кривая АД дает чувствительность ~ 0.7 ppbv, что соответствует в методе фильтрации 1024 выборкам при времени записи спектра $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ (частота повторения импульсов тока инъекции 2 кГц). Если учесть эти обстоятельства, то следует сделать следующие выводы относительно сопоставления использованных в работе методов.

Метод АД имеет то известное важное достоинство, что указывает погрешность измерений при достаточно больших временах (от единиц секунд и более) мониторинга концентрации поглощающих молекул, указывая оптимальное время накопления для статистики. Метод фильтрации обеспечивает более высокую чувствительность за малые времена измерений (сотые доли секунды). Важно, однако, указать, что и в том и в другом случае для абсолютных измерений спектрометр требует калибровки с заполнением оптического пути эталонным газом (обычно т.н. «нулевым» воздухом без поглотителя для контроля базовой линии). Необходимое для этого время составляет, типично, от десятков до сотен секунд. Это обозначает, что при наблюдении длительных (часовых) трендов концентрации примесей в атмосфере (см. [16]) целесообразно использовать метод АД для оценки шумовых ограничений с периодической калибровкой. При этом параллельно может использоваться метод фильтрации, обеспечивающий высокую чувствительность к изменению концентрации и оперативность измерений, но не гарантирующий

абсолютное значение. Он удобен, в частности, как метод индикации появления малой примеси. Вместе с методом АД он обеспечивает и абсолютные измерения.

Таким образом, в данной комбинации метод фильтрации обеспечивает высокую чувствительность, однако, долговременная воспроизводимость этих измерений может быть установлена методом АД. На примере настоящей работы из рис.5 и таблицы 2 видно, что воспроизводимость абсолютных измерений в течение нескольких (до 5-10 минут без перекалибровки) находится на уровне $\sim(0.05-1.0)$ ppbv, однако появление молекул NO_2 в «нулевом воздухе» в количестве 0.02 ppbv будет оперативно зарегистрировано методом фильтрации.

5. Заключение

Проведены измерения фоновой концентрации NO_2 в атмосфере по поглощению вблизи 415 нм методом диодной лазерной спектроскопии. Этот фрагмент спектра был выбран исходя из существовавших сведений о сечении фотопоглощения с малым спектральным разрешением как отвечающий максимуму сечения на электронных переходах молекулы в диапазоне 260-800нм. Данный фактор подтвердился как благоприятный.

Среди неблагоприятных обстоятельств сделанного выбора выявились следующие. Разработанные в последние годы «синие» лазеры (использовался диодный лазер Sanyo DL 5146-251) имеют узкую область непрерывной перестройки частоты $\sim 0.5 \text{ см}^{-1}$. В условиях уширения спектральных линий давлением и высокой плотности линий, регистрируемый фрагмент спектра не является достаточно контрастным и «характеристичным». Это ограничивает возможности использования ряда методов обработки спектров со слабым поглощением, использующим корреляционные процедуры, например, метод регрессии [16]. Сравнительно малая чувствительность частоты излучения от температуры затрудняет также применение перспективного метода нестационарного разогрева активной зоны лазера.

С целью компенсации отмеченных трудностей в разработанном спектрометре использовалась двухканальная схема с многопроходной

оптической кюветой, были применены и проанализированы различные методы статистической обработки измеряемых сигналов. Выяснилась перспективность метода фильтрации при усреднении массивов данных по спектру с дисперсией шума $\sim 2.7 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ для коэффициента поглощения и рекордной по оценке чувствительностью измерений $\sim 0.02 \text{ ppbv}$ при малых ($\sim 0.02 \text{ с}$) временах измерений. Сопоставление этого метода анализа с методом дисперсии Аллана показывает, что последний устанавливает воспроизводимость абсолютных измерений, выполненных по методу фильтрации. Воспроизводимость для созданного спектрометра оказывается на уровне $\sim 0.1 \text{ ppbv}$ при временах мониторинга концентрации в течение $\sim (5-10)$ мин без перекалибровки системы. Это указывает на перспективность использования комбинации методов статистической обработки как для длительного контроля за трендами атмосферных примесей, так и для оперативного наблюдения за появлением малых примесей.

Работа проводилась при поддержке грантов РФФИ 06-02-08091-офи_а, 05-08-50022-а, программы фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН "Оптическая спектроскопия и стандарты частоты" и Президиума РАН «Исследования вещества в экстремальных условиях».

Литература

1. Физические величины. Справочник./Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова. М.:Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
2. C. Bauer, P. Geiser, J. Burgmeier, G. Holl, W. Schade. Pulsed laser surface fragmentation and mid-infrared laser spectroscopy for remote detection of explosives, Appl. Phys. B 85, 251–256 (2006)
3. А.А.Радциг, Б.М.Смирнов. Параметры атомов и атомных ионов: Справочник. Б.: Энергоатомиздат. 344с. (1986).
4. K.K.Perkiins, T.F.Hanisco, R.C.Cohen, L.C.Koch, R.M.Stimpfle, P.B.Voss, G.P.Bonne, E.J.Lanzendorf, J.G.Anderson, P.O.Wennberg, R.S.Gao, L.A.Del

- Negro, R.J.Salawitch, C.T.McElroy, E.J.Hintsa, M.Loewenstein, T.P.Bui. The NO_x – HNO_3 system in the lower stratosphere: insights from in situ measurements and implications of the $\text{J}(\text{HNO}_3)$ - $[\text{OH}]$ relationship. *J.Phys.Chem.*, A105, 1521-1534, (2001)
5. J.A.Thornton, P.J.Wooldridge, R.C.Cohe. Atmospheric NO_2 : in situ laser-induced fluorescence detection at parts per trillion mixing ratios. *Anal.Chem.* 72, 528-539, 2000.
 6. Y.Matsumi, S. Murakami, M.Kono, K.Takahashi, M.Koike, Y.Kondo. High-sensitivity instrument for measuring atmospheric NO_2 . *Anal. Chem.*, 73, 5485-5493, 2001.
 7. В.П.Жаров, В.С.Летохов. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 320с., (1984)
 8. A.A.Kosterev, Yu.A.Bakhirkin, R.F.Kurl, F.K.Tittel. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy. *Optics Letters*, v.27, No21, (2002); A.A.Kosterev,F.K.Tittel, D.V.Serebryakov, A.L.Malinovsky, I.V.Morozov. Application of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing. *Rev. Sci. Instr.* V.76, 043105 (2005); A.A.Kosterev, T.S.Mosley, F.K.Tittel. Impact of humidity on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based detection of HCN. *Appl. Phys.* B85, p.p.295-300, (2006).
 9. J.Orphal. A critical review of the absorption cross-sections of O_3 and NO_2 in the ultraviolet and visible. *J.of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157, pp.185-209, 2003.
 - 10.L.S.Rothman e.a. The HITRAN molecular spectroscopic database^ edition of 2000 include updates through 2001. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer.* V.82, No1, p.p.5-44, (2003)
 11. R.B. Miles, W.R. Lempert and J.N. Forkey, *Laser Rayleigh scattering*, *Meas. Sci. Technol.* 12, R33–R51, (2001)
 12. P.A.Cleary, P.J.Wooldridge, R.C.Cohen. Laser-induced fluorescence detection of atmospheric NO_2 with a commercial diode laser and a supersonic expansion. *Appl.Optics*, 41, No 33, 6950-6959, 2002.

13. P.Werle, R Mucke, F.Slemr. The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS). *Appl.Phys.B57*, 131-139 (1993)
14. И.В.Николаев, В.Н.Очкин, М.В.Спиридонов, С.Н.Цхай, В.Г.Ломоносов. Абсорбционная спектроскопия по затуханию света с неаксиальными многопроходными кюветами. Препринт ФИАН № 4, М.,2006, 12 с.
15. R. Herriott, H. Kogelnik, and R. Kompfner, "Off-axis paths in spherical mirror interferometers," *Appl. Opt.* v.3, pp.523–526, 1964; D. R. Herriott and H. J. Schulte, "Folded optical delay lines," *Appl. Opt.* v.4, pp.883–889, 1965.
16. 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 р-п перехода, Препринт ФИАН, № 6, М., 2006, 17 с.
17. В.Н.Очкин. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.:Физматлит, 472с., (2006)
18. D.Romanini, A.A.Kachanov, F.Stoeckel, Diode laser cavity ring down spectroscopy, *Chem.Phys.Letts*, 270, 538-545, (1997).
19. G.Somesfalean, J.Alnis, U.Gustafsson, H.Edner, S.Svanberg, Long-path monitoring of NO₂ with a 635 nm diode laser using frequency-modulation spectroscopy, *Appl.Opt.*, 44 (25), 5148-5151, 2005.
20. P.L.Kebabian, S.C Hendon, A.Freedman, Detection of nitrogen dioxide by cavity attenuated phase shift spectroscopy, *Anal.Chem.*, 77(2), 724-728, (2005)
21. I. Courtillot, J. Morville, V. Motto-Ros, D. Romanini, Sub-ppb NO₂ detection by optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a blue diode laser, *Appl. Phys. B* 85, 407–412 (2006)
22. M.I.Mazurenka, B.L.Fawcett, J.M.F.Elks, D.E.Shallcross, A.J.Orr-Ewing, 410-nm diode laser cavity ring-down spectroscopy for trace detection of NO₂, *Chem.Phys.Letts*, 367, 1-9, 2003.
23. M.Mazurenka, R.Wada, A.J.L.Shillings, T.J.A.Butler, J.M.Beames, A.J.Orr-ewing, Fast Fourier transform analysis in cavity ring-down spectroscopy:

- application to an optical detector for atmospheric NO₂, *Appl.Phys.B* 81, 135-141 (2005).
24. V.L.Kasyutich, P.A.Martin, R.J.Holdsworth, Phase-shift off-axis cavity-enhanced absorption detector of nitrogen dioxide, *Meas.Sci.Technol.* 17, 923-931 (2006)
25. V.L.Kasyutich, C.S.E.Bale, C.E.Canosa-mas, C Pfrang, S.Vaughan, R.P.Wayne, Cavity-enhanced absorption: detection of nitrogen dioxide and iodine monoxide using a violet laser diode, *Appl.Phys.* B76, 692-697 (2003).
26. Дж.Бендат, А.Пирсол. Измерение и анализ случайных процессов. М.:Мир, 464с., (1974)
27. D.W.Allan. Statistics of atomic energy standard. *Proc. IEEE*,v.54, No2, p.p.221-231 (1966)
28. Физический энциклопедический словарь. т.2, с.309, М.: Советская энциклопедия (1962).