

**Учреждение Российской академии наук  
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН)**

**Препринт №**

**А.А. Ионин, Ю.М. Климачев, А.Ю. Козлов, А.А. Котков**

**Анализ многокомпонентных газовых смесей  
с помощью лазера, действующего на  
основных и обертоновых переходах  
молекулы окиси углерода**

**Москва 2011**

## **Анализ многокомпонентных газовых смесей с помощью лазера, действующего на основных и обертоновых переходах молекулы окиси углерода**

А.А. Ионин, Ю.М. Климачев, А.Ю. Козлов, А.А. Котков

Теоретически и экспериментально исследуется возможность применения СО лазера, действующего как на основных ( $\lambda \sim 4.9 - 7.5$  мкм), так и на обертоновых ( $\lambda \sim 2.5 - 4.2$  мкм) колебательных переходах молекулы СО, для спектрального газового анализа и лазерного дистанционного зондирования атмосферы. Рассчитаны параметры чувствительности и селективности при анализе газовой смеси, состоящей из одиннадцати газовых компонент. Показано, что при анализе атмосферы, в условиях небольшого превышения концентрации малых газовых составляющих над фоном, необходимо применять метод многокомпонентного газового анализа. Многокомпонентный газовый анализ моделировался путём измерения поглощения излучения СО лазера в газовой смеси, содержащей компоненты, у которых спектры поглощения перекрываются. Показано, что точность восстановления концентрации газов в многокомпонентной смеси возрастает при увеличении количества лазерных линий. Модельные эксперименты по применению метода дифференциального поглощения продемонстрировали возможность применения обертонового СО лазера для лазерного дистанционного зондирования атмосферы.

### **Multicomponent gas analysis with laser operating on fundamental and first overtone transitions of carbon monoxide molecule**

A.A. Ionin, Yu.M. Klimachev, A.Yu. Kozlov, A.A. Kotkov

Possibility of application of CO laser operating on both fundamental ( $\lambda \sim 4.9 - 7.5$   $\mu\text{m}$ ) and first overtone ( $\lambda \sim 2.5 - 4.2$   $\mu\text{m}$ ) bands for laser gas analysis and laser remote sensing of atmosphere is studied both theoretically and experimentally. Parameters of sensitivity and selectivity characterizing laser analysis of a gas mixture consisting of eleven gaseous components are calculated. A method of the multicomponent gas analysis is shown to necessary apply for the laser analysis of atmosphere for the condition of a little excess of low concentration components over the background. Multicomponent gas analysis is simulated by measurement of CO laser absorption in the gas mixture containing components with overlapped absorption spectra. The experimental accuracy of gas concentration measurement in a multicomponent mixture increases with a number of laser lines. Modeling experiments on application of a differential absorption technique demonstrates the possibility of application of first-overtone CO laser for laser remote sensing of atmosphere.

## ВВЕДЕНИЕ

Многие газообразные вещества имеют интенсивные полосы поглощения в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне спектра с длиной волны от 2.5 до 8 мкм, в котором действует газовый лазер на колебательно-вращательных переходах молекулы окиси углерода CO. Электроразрядный CO лазер способен эффективно действовать на множестве (~1000) колебательно-вращательных переходов как в основной колебательной полосе (на переходах  $V+1 \rightarrow V$ , где  $V$  – номер колебательного уровня) с длиной волны излучения от ~4.9 мкм до 7.5 мкм [1], так и в полосе первого колебательного обертона (на переходах  $V+2 \rightarrow V$ ) с длиной волны от ~2.5 мкм до 4.2 мкм [2-4].

Диапазон перестройки частоты излучения CO лазера перекрывает те спектральные диапазоны, в которых расположены линии и полосы поглощения как обычных веществ ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ , ацетон, бензин, метанол и т.д.), так и сильных загрязнителей, включая опасные (токсичные и взрывчатые) вещества, надежное детектирование которых представляет актуальную задачу. Среди спектральных линий CO лазера имеются такие линии, частота которых близка к частоте линий поглощения различных естественных и загрязняющих атмосферных компонент. Кроме того, диапазон перестройки частоты излучения обертонового CO лазера перекрывает «окно прозрачности» атмосферы в интервале длин волн от ~3.3 мкм до ~4.0 мкм (см., например, [5]), что позволяет решать задачи дистанционного зондирования атмосферы, а также задачи транспортировки лазерного излучения на большие расстояния.

Во многих задачах, возникающих при локальном зондировании атмосферы, возникает потребность в обнаружении и измерении концентрации газовых компонент, спектр которых перекрыт (замаскирован) спектрами других веществ. Для решения подобных задач разрабатываются методы многокомпонентного газового анализа [6, 7]. Расчёты, выполненные в работах [8 - 10], продемонстрировали, что, благодаря большому количеству линий излучения, перестраиваемый по частоте CO лазер лучше других газовых лазеров (HF-/DF- и  $CO_2$ - лазеров) подходит для решения задач количественного газового анализа многокомпонентных газовых смесей даже в условиях перекрытия спектров поглощения различных газовых компонент. Чтобы апробировать методику такого анализа, в данной работе обсуждаются результаты спектроскопического анализа двухкомпонентной газовой смеси метана и закиси азота, спектры которых частично перекрываются.

В задачах, которые связаны с дистанционным зондированием атмосферы, наибольшее распространение получил метод лидарного зондирования [5]. Поэтому нами был проведен математический анализ возможности применения СО лазера для решения задач многокомпонентного газоанализа при детектировании малых газовых составляющих атмосферы. Обсуждаются результаты модельных экспериментов по анализу этим методом газовой смеси, состоящей из двух компонент с перекрывающимися спектрами поглощения.

## МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

### Задача лазерного газового анализа

Основная задача лазерного многокомпонентного газового анализа заключается в нахождении концентраций компонент газовой смеси по результатам спектральных измерений (поглощения, оптико-акустического или лидарного сигналов), выполненных на различных спектральных линиях лазерного излучения. В монохроматическом приближении, при котором ширина лазерных линий много меньше ширины линий поглощения искомым газом, систему уравнений многокомпонентного газового анализа можно представить в матричном виде:

$$A = B C + N, \quad (1)$$

где  $A$  и  $N$  –  $m$ -мерные векторы результатов спектральных измерений и фонового (неселективного) сигнала, соответственно;  $C$  –  $n$ -мерный вектор концентраций искомым газовых компонент;  $B$  – матрица взаимодействия лазерного излучения с искомыми газовыми компонентами (например, матрица сечений поглощения в абсорбционной спектроскопии) размерностью  $m \times n$  ( $m \geq n$ ,  $n > 0$ ).

Неизвестными величинами в уравнении (1) являются концентрации газовых компонент  $C$ , а в ряде случаев фоновый сигнал  $N$ . Величина фонового (неселективного) сигнала обычно слабо зависит от частоты излучения, поэтому для измерений, например, по методу дифференциального поглощения выбирают две близкие по частоте лазерные линии так, чтобы различием в величине их фонового сигнала можно было пренебречь. При таком предположении количество неизвестных в уравнении (1) сокращается от  $m + n$  (при этом система уравнений (1) может не иметь решений, либо может иметь бесконечное множество решений) до  $0.5 m + n$  (при этом, если  $m \geq 2 n$ , то система уравнений (1) может иметь одно или несколько решений). Во многих задачах газового анализа атмосферы фоновый сигнал  $N$  заранее известен (измерен), поэтому

количество неизвестных в системе уравнений (1) равно количеству искомым концентраций газовых компонент.

Задача нахождения концентраций газовых компонент  $C$  из результатов лазерных измерений  $A$  относится к классу некорректных математических задач, поскольку решение таких задач может быть неустойчивым по отношению к малым вариациям (погрешностям) исходных данных [7]. В уравнении (1) такими данными являются вектор  $A$ , определённый с точностью до погрешности спектральных измерений, а также матрица  $B$ , элементы которой обычно вычисляются на основе спектроскопических баз данных в приближении монохроматичности лазерного излучения.

### **Задача выбора лазерных линий**

Измерения на различных линиях излучения зондирующего лазера, при многокомпонентном газовом анализе, отличаются по своей информативности. Малой информативностью обладают измерения на тех лазерных линиях, которые далеки по длине волны от линий поглощения газовых компонент и несут информацию не столько о составе газовой смеси, сколько о фоновом сигнале или о погрешности измерений. Большой информативностью обладают измерения на тех лазерных линиях, которые близки к центрам линий поглощения газовых компонент, что позволяет определить с высокой точностью концентрацию этих компонент. Промежуточным уровнем информативности обладают измерения на лазерных линиях, излучение которых поглощается двумя и более газовыми компонентами.

Точность количественного анализа многокомпонентных газовых смесей, в которых перекрыты спектры поглощения различных газовых компонент, в значительной мере зависит от выбора используемых для зондирования лазерных линий. Задача выбора лазерных линий заключается в том, чтобы при минимальном количестве спектральных измерений добиться максимальной точности нахождения концентраций газовых компонент в смеси. Эта задача приобретает особое значение при оперативном газовом анализе, когда для принятия решения об оптимальном наборе линий требуется ограниченное время.

Оптимальный набор лазерных линий для многокомпонентного газового анализа методами абсорбционной спектроскопии можно найти путём анализа матрицы сечений поглощения  $B$ . При таком анализе оцениваются такие параметры, как чувствительность детектирования и наименьшая обнаружимая концентрация газовых компонент, парциальная чувствительность и парциальная

селективность, перекрёстная чувствительность и комбинированная оценка чувствительности и селективности (см. обзор [6]).

Чувствительность детектирования газовой компоненты  $j$  в смеси определяется максимальным сечением поглощения среди всех лазерных линий:

$$S_j = \max_i(B_{ij}), \quad (2)$$

где  $B_{ij}$  - сечение поглощения газовой компоненты  $j$  на лазерной линии  $i$ . Величина минимально обнаружимой концентрации обратно пропорциональна чувствительности детектирования  $S_j$ :

$$C_j^{\min} = a^{\min} / S_j, \quad (3)$$

где  $a^{\min}$  - наименьший измеримый коэффициент поглощения при выбранном методе измерения с учётом точности используемой аппаратуры. Величину минимально обнаружимой концентрации часто выражают в относительных единицах  $c_j^{\min} = C_j^{\min} / C_0$ , где  $C_0$  – концентрация смеси. Следует отметить, что параметр, определяемый выражением (3), может действительно использоваться в качестве минимально обнаружимой концентрации, если газовая компонента  $j$  является единственной поглощающей газовой компонентой смеси (аналог однокомпонентной смеси) или при отсутствии перекрытия спектров поглощения газовых компонент. Если же спектры газовых компонент перекрываются, то при выборе лазерных линий следует учитывать парциальные параметры чувствительности и селективности. Для определения величин парциальной чувствительности  $\Sigma_j$  и парциальной селективности  $\Gamma_j$  введём вспомогательную квадратную матрицу  $D = B^T B$  порядка  $n$ , тогда парциальные параметры примут следующий вид [11]:

$$\Sigma_j = \sqrt{D_{jj}} \quad (4)$$

$$\Gamma_j = \frac{1}{\sqrt{[D_{jj}(D^{-1})_{jj}]}} \quad (5)$$

где знаками «Т» и «-1» обозначены транспонированная и обратная матрицы, соответственно. Парциальная чувствительность  $\Sigma_j$  является мерой интегрального поглощения излучения газовой компонентой  $j$  на всех лазерных линиях. Чем больше парциальная чувствительность, тем точнее можно найти концентрацию соответствующей газовой компоненты. Парциальная селективность  $0 < \Gamma_j \leq 1$  может служить мерой влияния остальных  $n - 1$  газовых компонент смеси на детектирование компоненты  $j$ . При  $\Gamma_j = 1$  (полная селективность) присутствие

других газовых компонент не влияет на точность нахождения концентрации  $j$ -ой газовой компоненты  $C_j$ . Если же  $\Gamma_j$  приближается к нулю, то количественное определение концентрации  $C_j$  становится затруднительным из-за сингулярности матрицы  $D$ . Обычно такая сингулярность возникает, если спектр газовой компоненты  $j$  подобен спектру какой-либо другой компоненты смеси или линейной комбинации спектров других газовых компонент.

При анализе некоторых смесей, в которых спектры газовых компонент перекрыты, возникают ситуации, когда увеличение одного из параметров: парциальной чувствительности или парциальной селективности, - приводит к уменьшению другого параметра. В подобных ситуациях применяют комбинированный параметр оценки чувствительности и селективности [12, 13]:

$$\Sigma_t = \sqrt{\det(D)} . \quad (6)$$

Чтобы повысить и чувствительность, и селективность (для достижения компромисса между ними), следует максимизировать параметр  $\Sigma_t$ , что достигается тогда, когда матрица  $D$  имеет вид близкий к диагональной матрице, т.е. при больших значениях диагональных и малых значениях недиагональных элементов.

Для более детального анализа лазерных линий при перекрытии спектров компонент смеси используют взаимную или перекрестную чувствительность  $Q_{jk} = B_{ik} / B_{ij}$  [6], которая учитывает влияние газовой компоненты  $k$  на определение концентрации компоненты  $j$  на лазерной линии  $i$ . Погрешность измеряемой концентрации  $\Delta C_j$  связана с погрешностью нахождения концентрации  $\Delta C_k$  соотношением:  $\Delta C_j \geq Q_{jk} \Delta C_k$ . Для повышения точности газового анализа следует выбирать такие лазерные частоты, для которых значения перекрестных чувствительностей  $Q_{jk}$  ( $j \neq k$ ) малы. Учёт перекрестной чувствительности  $Q_{jk}$  позволяет выбирать такие лазерные линии, использование которых минимизирует мешающее (маскирующее) влияние перекрытия спектров компонент смеси, и даже позволяет подобрать линии, подходящие для селективного измерения концентраций отдельных компонент смеси.

### **Выбор лазерных линий**

Задачу выбора лазерных линий можно обобщить до задачи выбора наиболее подходящего лазера (с присущим ему набором лазерных линий) в качестве источника зондирующего излучения для многокомпонентного газового анализа. В работе [14] было проведено сравнение параметров чувствительности

и селективности для трёх лазеров (HF-, DF- и обертонового СО-лазеров) при анализе семикомпонентной газовой смеси: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CO. Подобные задачи возникают также при выборе того или иного режима работы или спектрального диапазона лазера. Сравним параметры чувствительности и селективности при анализе смеси из одиннадцати газовых компонент: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, HCl, NH<sub>3</sub>, NO, SO<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, - в буферном газе (например, в азоте) при полном давлении 1 атм при зондировании с помощью СО лазера, действующего в одном из двух спектральных диапазонов: на основных  $\Delta V = 1$  или на обертоновых  $\Delta V = 2$  колебательных переходах. Вычисления проведём для одинакового количества лазерных линий (363 линии с колебательным квантовым числом  $V$  от 4 до 36 и вращательным квантовым числом  $J$  от 6 до 16), на которых получена генерация лазерного излучения в каждом из спектральных диапазонов. Положение центров линий СО лазера рассчитывалось с помощью спектроскопических констант для молекулы <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O [15], а для расчета сечений поглощения излучения использовалась база данных HITRAN [16].

В **Табл. 1** и **Табл. 2** представлены параметры чувствительности  $\Sigma_j$  и селективности  $\Gamma_j$ . При вычислении минимально обнаружимой концентрации использовалось такое же значение минимально регистрируемого коэффициента поглощения  $a^{min}$ , как в работе [14], равное  $10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

**Таблица 1.** Минимально обнаружимые концентрации  $c_j^{min}$  и параметры парциальной чувствительности  $\Sigma_j$  и селективности  $\Gamma_j$  при использовании СО лазера, действующего на переходах основной колебательной полосы.

	Газ	$c_j^{min}$	$\Sigma_j, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Gamma_j$
1.	H <sub>2</sub> O	$5.82 \cdot 10^{-8}$	101	0.9974
2.	CO <sub>2</sub>	$6.04 \cdot 10^{-4}$	0.0105	0.9934
3.	CH <sub>4</sub>	$1.22 \cdot 10^{-7}$	49.6	0.9384
4.	N <sub>2</sub> O	$5.84 \cdot 10^{-8}$	104	0.9554
5.	NO <sub>2</sub>	$1.63 \cdot 10^{-8}$	598	0.8940
6.	NH <sub>3</sub>	$1.51 \cdot 10^{-7}$	35.7	0.8928
7.	NO	$7.03 \cdot 10^{-8}$	82.8	0.9938
8.	SO <sub>2</sub>	$3.90 \cdot 10^{-8}$	269	0.9157
9.	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$2.44 \cdot 10^{-7}$	26.0	0.9029

Наибольшие значения парциальной чувствительности  $\Sigma_j$ , а значит, малые значения наименьшей обнаружимой концентрации  $c_j^{min}$  в **Табл. 1** соответствуют



двум газовым компонентам NO<sub>2</sub> ( $\Sigma_j = 5,98 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ ,  $c_j^{min} = 1.63 \cdot 10^{-8} = 16.3 \text{ ppb}$ , где  $1 \text{ ppb} = 10^{-9}$ ) и SO<sub>2</sub> ( $\Sigma_j = 2,69 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ ,  $c_j^{min} = 39 \text{ ppb}$ ). С другой стороны, из-за того, что молекулы C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и HCl слабо поглощают излучение СО лазера, действующего в полосе основных колебательных переходов, эти газы не указаны в **Табл. 1**. По той же причине мала парциальная чувствительность и, соответственно, велико значение  $c_j^{min}$  для углекислого газа CO<sub>2</sub> ( $c_j^{min} = 6.04 \cdot 10^{-4} = 604 \text{ ppm}$ , где  $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ ).

**Таблица 2.** Минимально обнаружимые концентрации  $c_j^{min}$  и параметры парциальной чувствительности  $\Sigma_j$  и селективности  $\Gamma_j$  при использовании СО лазера, действующего на переходах оберточной колебательной полосы.

	Газ	$c_j^{min}$	$\Sigma_j, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Gamma_j$
1.	H <sub>2</sub> O	$8.9 \cdot 10^{-8}$	45.5	0.9997
2.	CO <sub>2</sub>	$1.76 \cdot 10^{-7}$	29.8	0.9974
3.	CH <sub>4</sub>	$6.64 \cdot 10^{-8}$	74.1	0.9843
4.	N <sub>2</sub> O	$2.77 \cdot 10^{-7}$	20.1	0.9969
5.	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$2.86 \cdot 10^{-7}$	13.5	0.9946
6.	HCl	$6.3 \cdot 10^{-7}$	8.43	0.9927
7.	NH <sub>3</sub>	$5.26 \cdot 10^{-7}$	8.53	0.9601
8.	NO	$1.08 \cdot 10^{-5}$	0.574	0.9977
9.	SO <sub>2</sub>	$2.64 \cdot 10^{-6}$	3.47	0.9995
10.	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$1.04 \cdot 10^{-7}$	49.5	0.9622
11.	NO <sub>2</sub>	$2.66 \cdot 10^{-7}$	18.5	0.9829

Использование линий излучения оберточного СО лазера позволяет детектировать каждую из одиннадцати газовых компонент смеси (**Табл. 2**). Наибольшие значения парциальной чувствительности и малые значения  $c_j^{min}$  соответствуют углеводородным компонентам: метану CH<sub>4</sub> ( $c_j^{min} = 66.4 \text{ ppb}$ ) и ацетилену C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ( $c_j^{min} = 104 \text{ ppb}$ ). По сравнению с другими компонентами малая чувствительность в **Табл. 2**, а значит, большие значения  $c_j^{min}$  соответствуют двум газовым компонентам: NO ( $c_j^{min} = 10.8 \text{ ppm}$ ) и SO<sub>2</sub> ( $c_j^{min} = 2.6 \text{ ppm}$ ). Тем не менее, параметры парциальной селективности  $\Gamma_j$  достаточно высоки для газовых компонент, перечисленных в **Табл. 1** и **Табл. 2**, как на основных ( $\Gamma_j > 0.89$  в **Табл. 1**), так и на оберточных ( $\Gamma_j > 0.96$  в **Табл. 2**) переходах.

В **Табл. 3** и **Табл. 4** представлены значения полного количества  $N_j^{tot}$  лазерных линий, которые заметно поглощаются газовыми компонентами смеси

при атмосферном давлении. Вычисление параметров перекрестной чувствительности для каждой газовой компоненты позволило найти лазерные линии, пригодные для селективного измерения концентраций отдельных компонент для газовых смесей следующего состава:

1) набор из  $N_j^{eq}$  линий для смеси, в которой концентрации всех одиннадцати газовых компонент одинаковы и равны  $c_0 = 1$  ppm;

2) набор из  $N_j^{bg}$  линий для смеси, в которой концентрации газовых компонент равны их фоновому содержанию  $c_j^{bg}$  в атмосфере (типичные концентрации в приземном слое стандартной атмосферы [17, 18]).

Лазерные линии отбирались на основе следующего критерия: не менее 90% поглощённой мощности излучения на каждой лазерной линии должно поглощаться одной из газовых компонент. Чем больше количество лазерных линий  $N_{eq}$  или  $N_{bg}$ , удовлетворяющих такому критерию, тем выше точность нахождения концентрации соответствующей газовой компоненты смеси.

**Таблица 3.** Количество линий СО лазера, действующего на переходах основной колебательной полосы, для анализа газовой смеси из одиннадцати компонент.

$j$	Газ	$N_j^{tot}$	$N_j^{eq}$	$N_j^{bg}$	$c_j^{bg}$ , ppb
1.	H <sub>2</sub> O	316	34	267	$8 \cdot 10^6$
2.	CO <sub>2</sub>	57	0	3	$3.3 \cdot 10^5$
3.	CH <sub>4</sub>	309	2	10	$1.7 \cdot 10^3$
4.	N <sub>2</sub> O	256	13	7	$3.2 \cdot 10^2$
5.	NO <sub>2</sub>	280	33	6	20
6.	NH <sub>3</sub>	344	36	0	0.5
7.	NO	103	26	0	0.3
8.	SO <sub>2</sub>	61	23	2	0.3
9.	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	127	4	0	0.3

Рассмотрим газовую смесь с равной концентрацией газовых компонент. Число  $N_j^{eq}$  в **Табл. 3** и **Табл. 4** указывает количество лазерных линий, на которых можно измерить концентрацию  $j$ -ой газовой компоненты. Если провести такие измерения на каждой из  $N_j^{eq} > 1$  лазерных линий, то точность измерений можно повысить путём статистической обработки полученных данных. Такой способ позволяет повысить точность измерения восьми из девяти газовых компонент (**Табл. 3**; за исключением CO<sub>2</sub>) с помощью СО лазера,

действующего на основных колебательных переходах, и десяти из одиннадцати компонент (Табл. 4; за исключением SO<sub>2</sub>) с помощью оберточного СО лазера.

**Таблица 4.** Количество линий оберточного СО лазера для анализа газовой смеси из одиннадцати компонент.

	Газ	$N_j^{tot}$	$N_j^{eq}$	$N_j^{bg}$	$c_j^{bg}$ , ppb
1.	H <sub>2</sub> O	252	29	187	$8 \cdot 10^6$
2.	CO <sub>2</sub>	129	17	6	$3.3 \cdot 10^5$
3.	CH <sub>4</sub>	290	36	48	$1.7 \cdot 10^3$
4.	N <sub>2</sub> O	306	31	19	$3.2 \cdot 10^2$
5.	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	61	9	0	20
6.	HCl	3	2	0	2
7.	NH <sub>3</sub>	15	3	0	1
8.	NO	254	14	0	0.5
9.	SO <sub>2</sub>	46	1	0	0.3
10.	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	68	5	0	0.3
11.	NO <sub>2</sub>	25	16	0	0.3

В атмосферном воздухе фоновые концентрации  $c_j^{bg}$  рассматриваемых газовых компонент значительно отличаются друг от друга и от  $c_0 = 1$  ppm, поэтому количество лазерных линий  $N_j^{bg}$  отличается от числа  $N_j^{eq}$ . Для малых газовых компонент, для которых  $c_j^{bg} < c_0$ , число  $N_j^{bg}$  меньше числа  $N_j^{eq}$  ( $N_j^{bg} < N_j^{eq}$ ), а для тех компонент, для которых  $c_j^{bg} > c_0$ , как правило, выполняется обратное соотношение  $N_j^{bg} > N_j^{eq}$ . Исключением из правила является углекислый газ CO<sub>2</sub> в Табл. 4, для которого  $N_j^{bg} = 6 < N_j^{eq} = 17$  (хотя  $c_j^{bg} = 3.3 \cdot 10^2$  ppm  $> c_0$ ), что обусловлено перекрытием спектров поглощения углекислого газа со спектрами поглощения метана и паров воды, для которых также  $c_j^{bg} > c_0$  на линиях излучения оберточного СО лазера. Вместе с тем, полученные результаты демонстрируют значительное увеличение количества линий, подходящих для зондирования паров воды при переходе от анализа смеси с равными концентрациями компонент ( $N_j^{eq} = 29$ ) к анализу смеси с фоновым содержанием газовых компонент в атмосфере ( $N_j^{bg} = 187$ ). Это связано с высокой концентрацией паров воды в атмосфере по сравнению с остальными газами. Помимо этого, пары воды обладают широкими полосами поглощения почти во всем рассматриваемом спектральном диапазоне, за исключением “окна прозрачности” атмосферы в диапазоне длин волн от 3.3 до 4.0 мкм, в котором действует лазер на оберточных переходах молекулы СО. Однако именно в этом

спектральном диапазоне расположены полосы поглощения большинства из рассматриваемых компонент [14]. Поэтому для дистанционного зондирования атмосферы наиболее подходящим является излучения обертонового СО лазера.

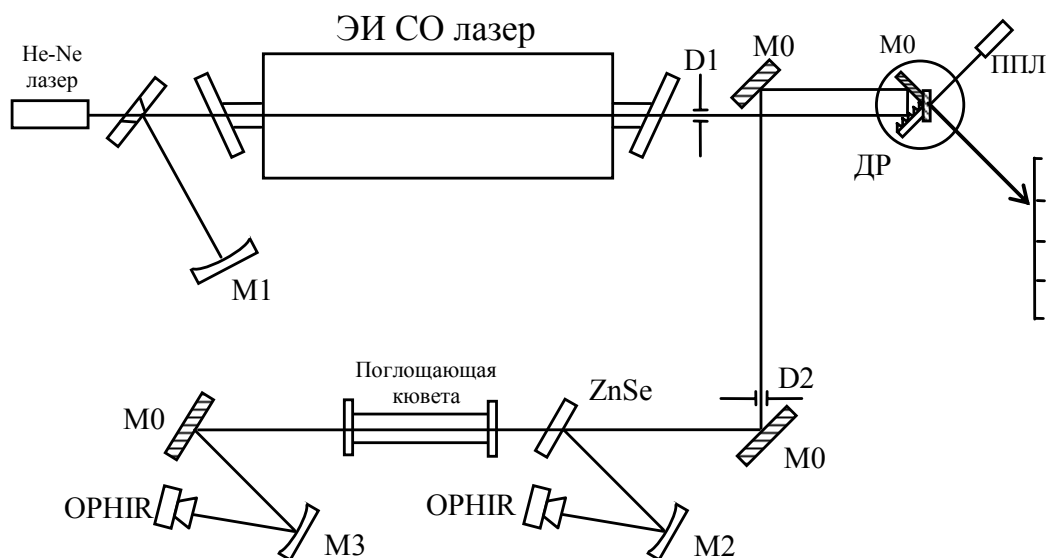
Критерий, который применялся при отборе лазерных линий для **Табл. 3** и **Табл. 4**, является довольно жёстким критерием в том смысле, что любая из  $N_j^{bg} > 0$  или  $N_j^{eq} > 0$  лазерных линий позволяет с хорошей точностью (при относительной погрешности не более 10%) находить концентрацию  $j$ -ой газовой компоненты, но при этом влиянием остальных компонент смеси можно пренебречь. В этом случае решается задача, аналогичная однокомпонентному газовому анализу. Однако такой критерий становится слишком жёстким при малых концентрациях газовых компонент. По этой причине для ряда газовых компонент не нашлось лазерных линий ( $N_j^{bg} = 0$  или  $N_j^{eq} = 0$ ), удовлетворяющих столь жёсткому критерию. Однако фоновые концентрации газовых компонент, указанные в **Табл. 3** и **Табл. 4**, можно найти по результатам измерений поглощения на тех лазерных линиях, которые удовлетворяют менее жёстким критериям, путем решения уравнения (1).

Рассмотренный пример демонстрирует достоинства и недостатки метода многокомпонентного газового анализа. Проведенный анализ позволяет с одной стороны минимизировать количество измерений, требующихся для нахождения концентраций искомых веществ, а с другой стороны, за счёт увеличения количества измерений на других лазерных линиях, позволяет повысить точность нахождения концентраций. Недостатком метода является то, что выбор лазерных линий (критерий отбора) существенно зависит от концентрации газовых компонент, особенно при малых значениях концентрации.

### **Анализ двухкомпонентной газовой смеси**

Возможность применения обертонового СО лазера для газового анализа обсуждалась до сих пор лишь теоретически. В настоящей работе впервые такая возможность была реализована на практике. В экспериментах измерялось поглощение излучения обертонового СО лазера в малокомпонентной газовой смеси, состоящей из двух поглощающих газовых компонент в буферном газе азоте при атмосферном давлении. В качестве поглощающих компонент были выбраны закись азота  $N_2O$  и метан  $CH_4$ , поскольку их спектры поглощения перекрываются в диапазоне длин волн 3.53 – 3.63 мкм, в котором действует обертоновый СО лазер, и при этом практически отсутствует мешающее поглощение излучения в парах воды.

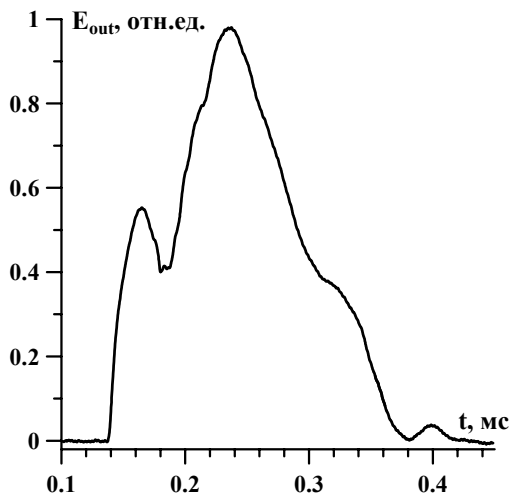
Газовая смесь  $N_2O:CH_4:N_2$  при давлении 1 атм напускалась в газовую кювету длиной 0.60 м. Оптическая схема для измерения поглощения лазерного излучения представлена на **Рис. 1**. В качестве источника излучения использовалась импульсная СО лазерная установка, подробно описанная в [19], которая действовала в частотно-селективном режиме на обертоновых переходах молекулы СО. Лазерный резонатор был образован сферическим зеркалом М1 (радиус кривизны 20 м) и отражательной дифракционной решеткой ДР (420 штр./мм, угол блеска  $27^\circ$ ). Решётка действовала в режиме близком к автоколлимации, поскольку устанавливалась под таким углом, чтобы излучение на выбранной лазерной линии при отражении от решётки в первый порядок дифракции возвращалось в лазерный резонатор. Излучение из резонатора выводилось при отражении лазерного излучения в нулевой порядок. Перестройка частоты излучения СО лазера по лазерным линиям осуществлялась поворотом дифракционной решетки. Чтобы направление вывода лазерного излучения не менялось при повороте решётки, вместе с решёткой поворачивалось плоское отводящее зеркало. Угол поворота решетки контролировался с помощью вспомогательного полупроводникового лазера (ЛЦ-1, длина волны излучения 0.65 мкм).



**Рис. 1.** Оптическая схема для измерения поглощения лазерного излучения в газовой кювете. ДР – дифракционная решетка, М0 – плоские металлические зеркала, М1, М2, М3 - сферические зеркала с радиусами кривизны 20 м, 0.25 м и 0.5 м соответственно, D1, D2 – диафрагмы диаметром 25 мм и 20 мм, ППЛ – полупроводниковый лазер ( $\lambda \sim 650$  нм).

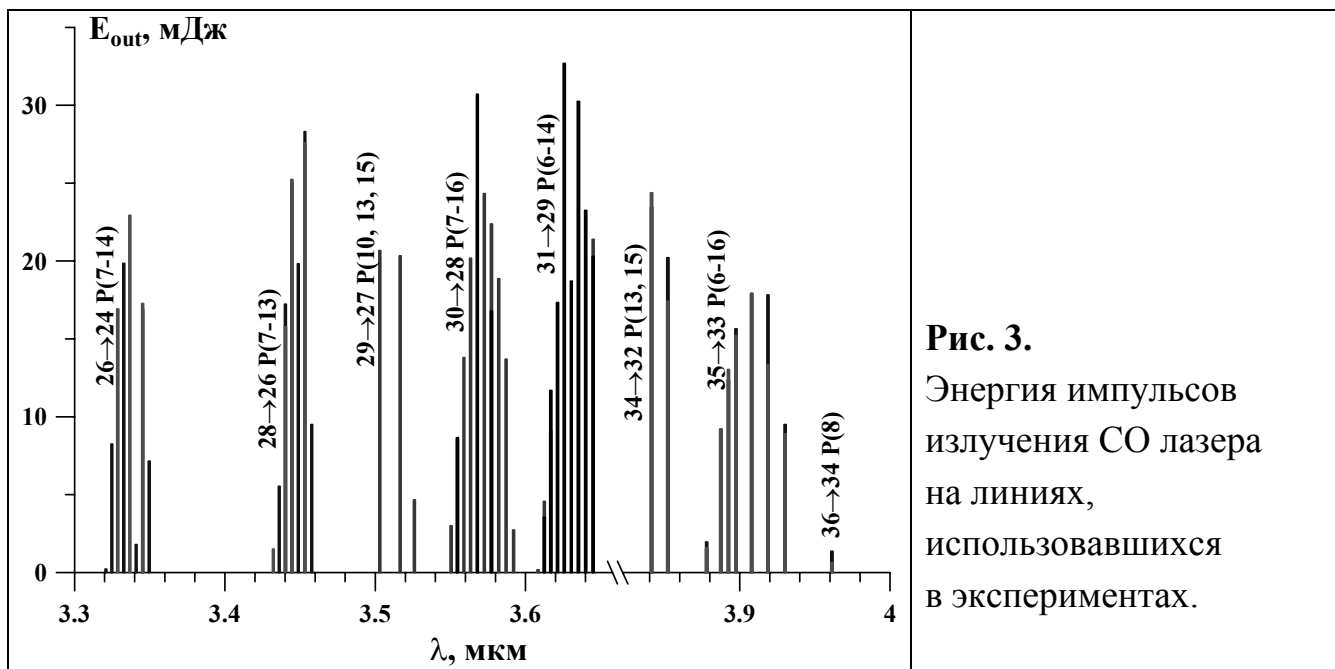
Временная форма импульса излучения обертонового СО лазера, действовавшего на лазерной линии  $26 \rightarrow 24 P(11)$  представлена на **Рис. 2**.

Длительность импульса лазерного излучения по уровню 0.1 от максимума составляла  $\sim 230$  мкс. Временная задержка начала импульса лазерного излучения по отношению к началу импульса накачки рабочей лазерной смеси (момент  $t = 0$  на **Рис. 2**) составляла  $\sim 140$  мкс. Повторение импульсов лазерного излучения происходило через 1-3 мин.



**Рис. 2.** Временная динамика огибающей импульса лазерного излучения на линии 26→24 P(11).

Энергия лазерных импульсов измерялась калориметрами OPHIR 3A-SH. Для измерения энергии излучения на входе в газовую кювету часть лазерного пучка отводилась на калориметр с помощью пластины из селенида цинка ZnSe (**Рис. 1**). Для того, чтобы обеспечить попадание излучения на приёмную площадку калориметров, излучение поджималось сферическими металлическими зеркалами M2 и M3. Энергия импульсов излучения на лазерных линиях, которые использовались для измерения поглощения в газовой кювете, представлены на **Рис. 3** и в **Табл. 5**.



**Рис. 3.** Энергия импульсов излучения CO лазера на линиях, использовавшихся в экспериментах.

**Таблица 5.** Энергия импульсов излучения на лазерных линиях ( $E_{out}$ ),  
использовавшихся в экспериментах.

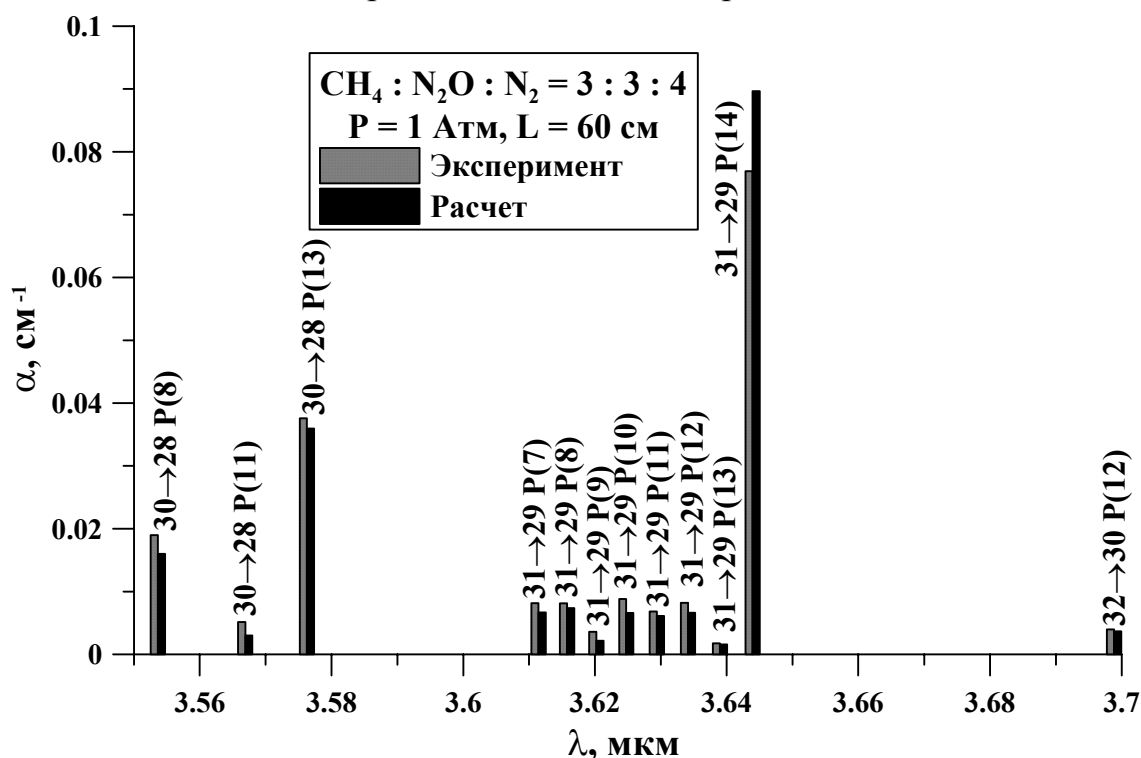
$\nu$  - волновое число,  $\lambda$  - длина волны в воздухе.

$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$\lambda$ , мкм	Линия	$E_{out}$ , мДж	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$\lambda$ , мкм	Линия	$E_{out}$ , мДж
3010.44	3.32087	26→24 P(7)	0.229	2794.61	3.57734	30→28 P(13)	22.4
3006.95	3.32472	26→24 P(8)	8.25	2790.85	3.58216	30→28 P(14)	18.9
3003.39	3.32866	26→24 P(9)	16.9	2787.02	3.58709	30→28 P(15)	13.7
2999.76	3.33269	26→24 P(10)	19.8	2783.12	3.59211	30→28 P(16)	2.74
2996.06	3.33680	26→24 P(11)	22.9	2770.64	3.60829	31→29 P(6)	0.18
2992.30	3.34100	26→24 P(12)	1.80	2767.39	3.61252	31→29 P(7)	4.57
2988.47	3.34528	26→24 P(13)	17.3	2764.07	3.61686	31→29 P(8)	11.7
2984.57	3.34966	26→24 P(14)	7.16	2801.93	3.62130	31→29 P(9)	17.3
2912.83	3.43215	28→26 P(7)	1.51	2798.31	3.62584	31→29 P(10)	32.7
2909.41	3.43618	28→26 P(8)	5.54	2794.61	3.63048	31→29 P(11)	18.7
2905.92	3.44031	28→26 P(9)	17.2	2790.85	3.63522	31→29 P(12)	30.2
2902.36	3.44453	28→26 P(10)	25.2	2787.02	3.64007	31→29 P(13)	23.3
2898.73	3.44884	28→26 P(11)	19.8	2742.72	3.64502	31→29 P(14)	21.4
2895.04	3.45324	28→26 P(12)	28.3	2742.72	3.69992	32→30 P(12)	4.18
2891.27	3.45774	28→26 P(13)	9.51	2602.55	3.84134	34→32 P(13)	24.38
2853.86	3.50306	29→27 P(10)	20.7	2595.22	3.85218	34→32 P(15)	20.2
2842.88	3.51660	29→27 P(13)	20.3	2577.96	3.87798	35→33 P(6)	1.97
2835.22	3.52610	29→27 P(15)	4.66	2571.67	3.88747	35→33 P(8)	9.20
2815.75	3.55048	30→28 P(7)	3.00	2568.42	3.89239	35→33 P(9)	13.0
2812.40	3.55471	30→28 P(8)	8.66	2565.10	3.89742	35→33 P(10)	15.7
2808.98	3.55904	30→28 P(9)	13.8	2558.25	3.90786	35→33 P(12)	17.9

Коэффициенты поглощения в газовой смеси  $N_2O:CH_4:N_2 = 3 : 3 : 4$  были измерены на двенадцати линиях в диапазоне длин волн от 3.55 до 3.7 мкм (**Рис. 4**), причём излучение на одиннадцати из них одновременно поглощали обе газовые компоненты: закись азота и метан. Из совокупности экспериментальных данных было сделано 10 - 15 выборок по  $N_L$  (от 2 до 10) лазерных линий и коэффициентов поглощения на них. Для каждой выборки методом сингулярного разложения (один из способов решения задач методом наименьших квадратов, см., например, [20]) были вычислены пробные значения концентраций компонент. Среди выборок с одинаковым количеством линий  $N_L$  были найдены

максимальные по модулю  $\delta C^{\max}$  и среднеквадратичные  $\langle \delta C \rangle$  отклонения пробных концентраций от заданной концентрации газовых компонент, которые представлены в Табл. 6.

В Табл. 6 при увеличении количества лазерных линий в выборке  $N_L$  с трёх до десяти среднеквадратичное отклонение  $\langle \delta C \rangle$  восстановления концентраций газовых компонент уменьшалась примерно в пять раз для обеих компонент. Примерно также уменьшалась максимальная погрешность  $\delta C^{\max}$ . Таким образом, точность восстановления концентраций газовых компонент возрастала при увеличении количества лазерных линий  $N_L$  в выборке.



**Рис. 4.** Измеренные и рассчитанные коэффициенты поглощения излучения на 12 линиях обертонового СО лазера в газовой смеси  $\text{CH}_4:\text{N}_2\text{O}:\text{N}_2 = 3 : 3 : 4$ .

**Таблица 6.** Максимальная  $\delta C^{\max}$  и средняя  $\langle \delta C \rangle$  погрешности нахождения концентраций, рассчитанных для выборок по  $N_L$  лазерных линий, при анализе газовой смеси  $\text{N}_2\text{O}:\text{CH}_4:\text{N}_2 = 3 : 3 : 4$  на 12 линиях обертонового СО лазера.

CH <sub>4</sub>									
$N_L$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\delta C_{\text{CH}_4}^{\max}, \%$	29.4	36.9	27.3	31.8	31.4	14.6	14.5	7.3	7.2
$\langle \delta C_{\text{CH}_4} \rangle, \%$	8.6	11.1	9.92	10.3	8.50	5.43	4.24	2.46	2.05
N <sub>2</sub> O									
$\delta C_{\text{N}_2\text{O}}^{\max}, \%$	87.7	61.5	46.3	42.0	41.3	28.7	28	14	13.7
$\langle \delta C_{\text{N}_2\text{O}} \rangle, \%$	32.6	20.5	16.6	15.7	15.2	10.9	9.72	4.9	3.79



При анализе экспериментальных данных обнаружилось, что при использовании в выборках лазерной линии  $31 \rightarrow 29$  P(14), на которой поглощение было наибольшим, погрешность восстановления концентраций газовых компонент значительно возрастала. Дело в том, что мощность излучения на этой линии после прохождения через газовую кювету уменьшалась примерно в сто раз и была близка к уровню шума, а это приводило к возрастанию погрешности измерения коэффициента поглощения. Этот пример демонстрирует, что точность лазерного газового анализа существенно зависит от точности измерений коэффициентов поглощения.

Для газовой смеси  $N_2O : CH_4 : N_2 = 1 : 1 : 8$  коэффициенты поглощения в газовой кювете были измерены на семнадцати лазерных линиях в диапазоне длин волн от 3.5 до 3.65 мкм (Рис. 5), причём излучение на десяти из них поглощали обе газовые компоненты  $N_2O$  и  $CH_4$ . В Табл. 7 при увеличении количества лазерных линий в выборке  $N_L$  с двух до пяти среднеквадратичная погрешность  $\langle \delta C \rangle$  восстановления концентраций газовых компонент резко уменьшалась примерно в 5-6 раз для обеих компонент. При последующем увеличении числа линий  $N_L$  с 6 до 14 средняя погрешность  $\langle \delta C \rangle$  уменьшалась медленно, причём для метана погрешность  $\langle \delta C \rangle$  не превышала 2%, а для закиси азота 5%.

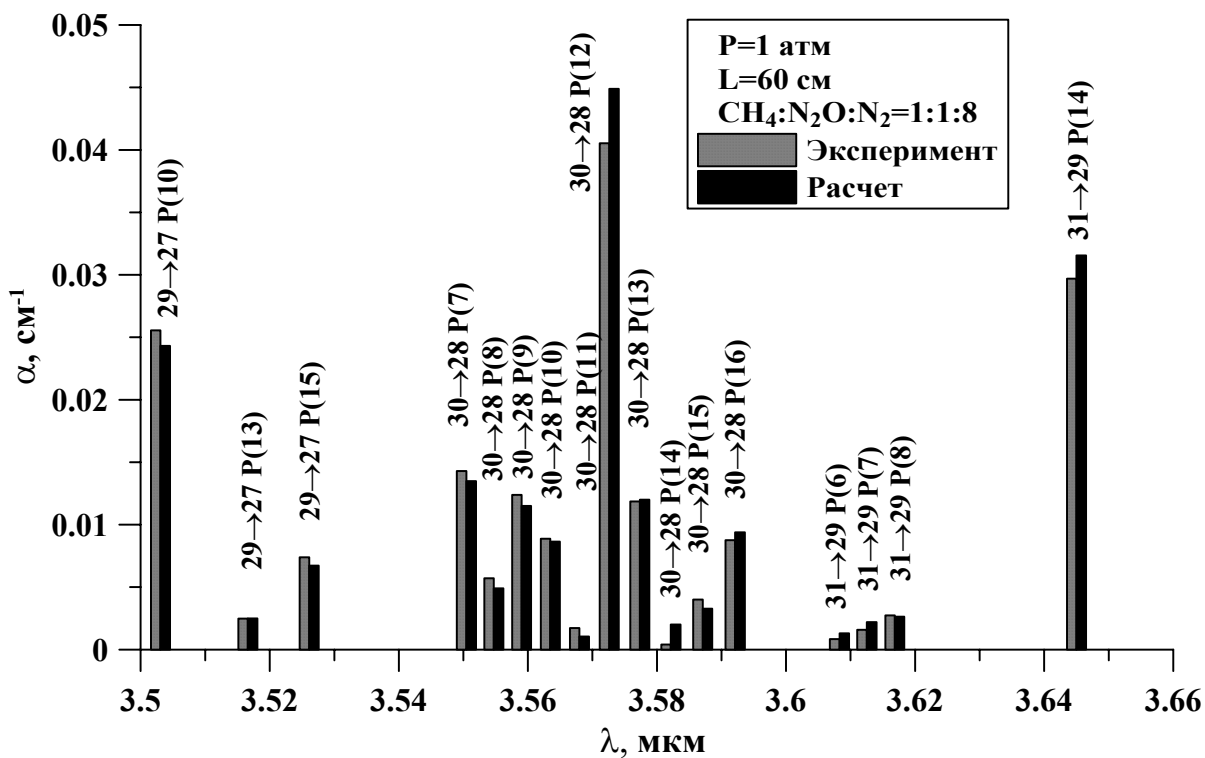


Рис. 5. Измеренные и рассчитанные коэффициенты поглощения излучения на линиях обертонового СО лазера в газовой смеси  $N_2O:CH_4:N_2 = 1 : 1 : 8$ .

**Таблица 7.** Максимальная  $\delta C^{\max}$  и средняя  $\langle \delta C \rangle$  погрешности нахождения концентраций, рассчитанных для выборок по  $N_L$  лазерных линий, при анализе газовой смеси  $N_2O:CH_4:N_2 = 1 : 1 : 8$  на 17 линиях обертоного СО лазера.

CH <sub>4</sub>											
$N_L$	2	3	4	5	6	7	8	10	12	13	14
$\delta C_{CH_4}^{\max}, \%$	83.2	26.8	22.4	18.2	6.9	6.7	6.8	4.5	5.3	4.9	4.8
$\langle \delta C_{CH_4} \rangle, \%$	26.1	7.83	6.66	4.14	1.91	1.91	1.88	0.82	1.18	1.1	0.85
N <sub>2</sub> O											
$\delta C_{N_2O}^{\max}, \%$	98.7	16.7	14.4	13.2	13.4	13.5	13.2	11.3	9.4	9.1	14.8
$\langle \delta C_{N_2O} \rangle, \%$	27.1	5.93	5.2	4.99	4.09	3.78	3.53	3.36	3.13	2.70	3.44

### Лазерный газовый анализ методом дифференциального поглощения

В настоящее время среди методов дистанционного зондирования атмосферы наибольшее развитие получил метод дифференциального поглощения. В этом методе, для того чтобы выделить вклад определённой газовой компоненты в поглощение лазерного излучения используют лазерное излучение на двух близких линиях, одна из которых совпадает с линией поглощения интересующей компоненты (измеряемый сигнал), а другая расположена между линиями поглощения (опорный сигнал). При этом частоты выбранных линий должны быть достаточно близкими, чтобы можно было пренебречь отличием фонового сигнала на этих частотах. Отношение измеряемого сигнала к опорному сигналу позволяет рассчитать коэффициент дифференциального поглощения.

В наших экспериментах для моделирования лазерного зондирования методом дифференциального поглощения были также использованы закись азота и метан, но для этих экспериментов выбирались лазерные линии в области более сильных полос поглощения каждой из газовых компонент.

Результаты измерения коэффициентов поглощения излучения обертоного СО лазера в смеси  $N_2O:N_2=1:99$  (1% закиси азота) и их сравнение с расчетом представлены на **Рис.6**.

Для измерения дифференциального поглощения на линиях  $34 \rightarrow 32$  P(14) и  $35 \rightarrow 33$  P(6) в качестве опорного сигнала было выбрано поглощение на линии  $34 \rightarrow 32$  P(12), а для измерения на линиях  $35 \rightarrow 33$  P(8-10, 12) и  $36 \rightarrow 34$  P(8) в качестве опорной была выбрана линия  $35 \rightarrow 33$  P(16). С целью калибровки измерительной системы нами были проведены измерения абсолютных коэффициентов поглощения в закиси азота на двух линиях  $35 \rightarrow 33$  P(9 и 12), в

отсутствие поглощающего газа и после его напуска в кювету. Сравнение рассчитанных и измеренных коэффициентов дифференциального и абсолютного (калибровка) поглощения продемонстрировало хорошее согласие между расчётными и экспериментальными данными.

Аналогичные эксперименты были проведены для газовых смесей  $N_2O:N_2$  и  $CH_4:N_2$ , напускавшихся в поглощающую кювету длиной 10 см, при концентрации поглощающего газа 4% (Рис. 7). Дифференциальное поглощение в закиси азота (Рис. 7,а), измерялось на линии  $35 \rightarrow 33$  P(6), для которых опорной была линия  $34 \rightarrow 32$  P(12), а также на линиях  $35 \rightarrow 33$  P(8-10, 12, 14) с опорной линией  $35 \rightarrow 33$  P(16). Лазерное зондирование метановой смеси (Рис. 7,б) проводилось на линиях  $26 \rightarrow 24$  P(9 и 13), для которых в качестве опорного сигнала использовалась линия  $26 \rightarrow 24$  P(11), и на линиях  $28 \rightarrow 26$  P(9, 10, 13) при опорном сигнале на линии  $28 \rightarrow 26$  P(7). Полученные экспериментальные результаты также согласуются с рассчитанными данными.

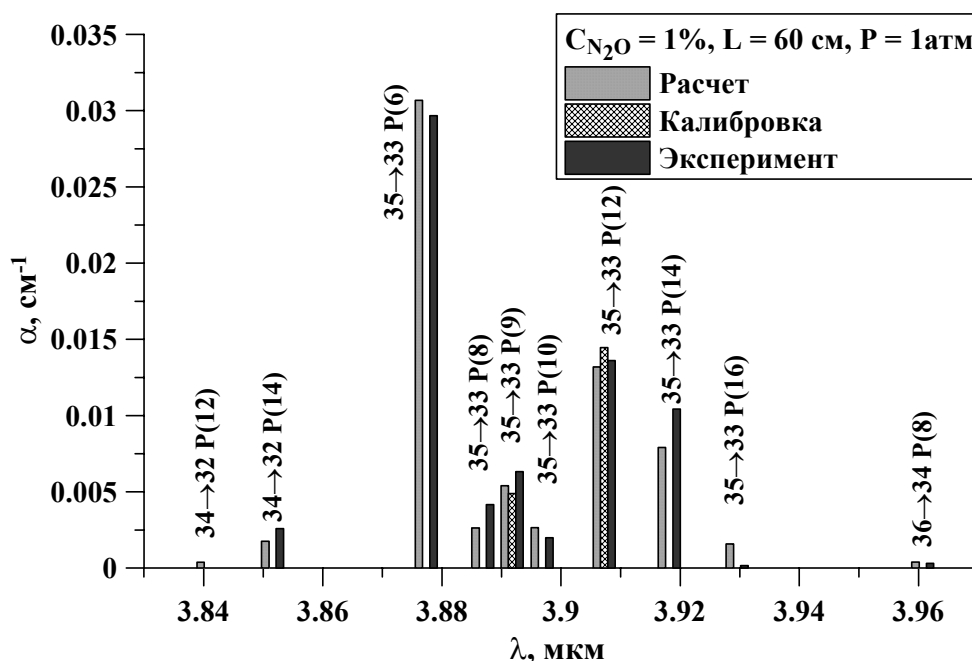
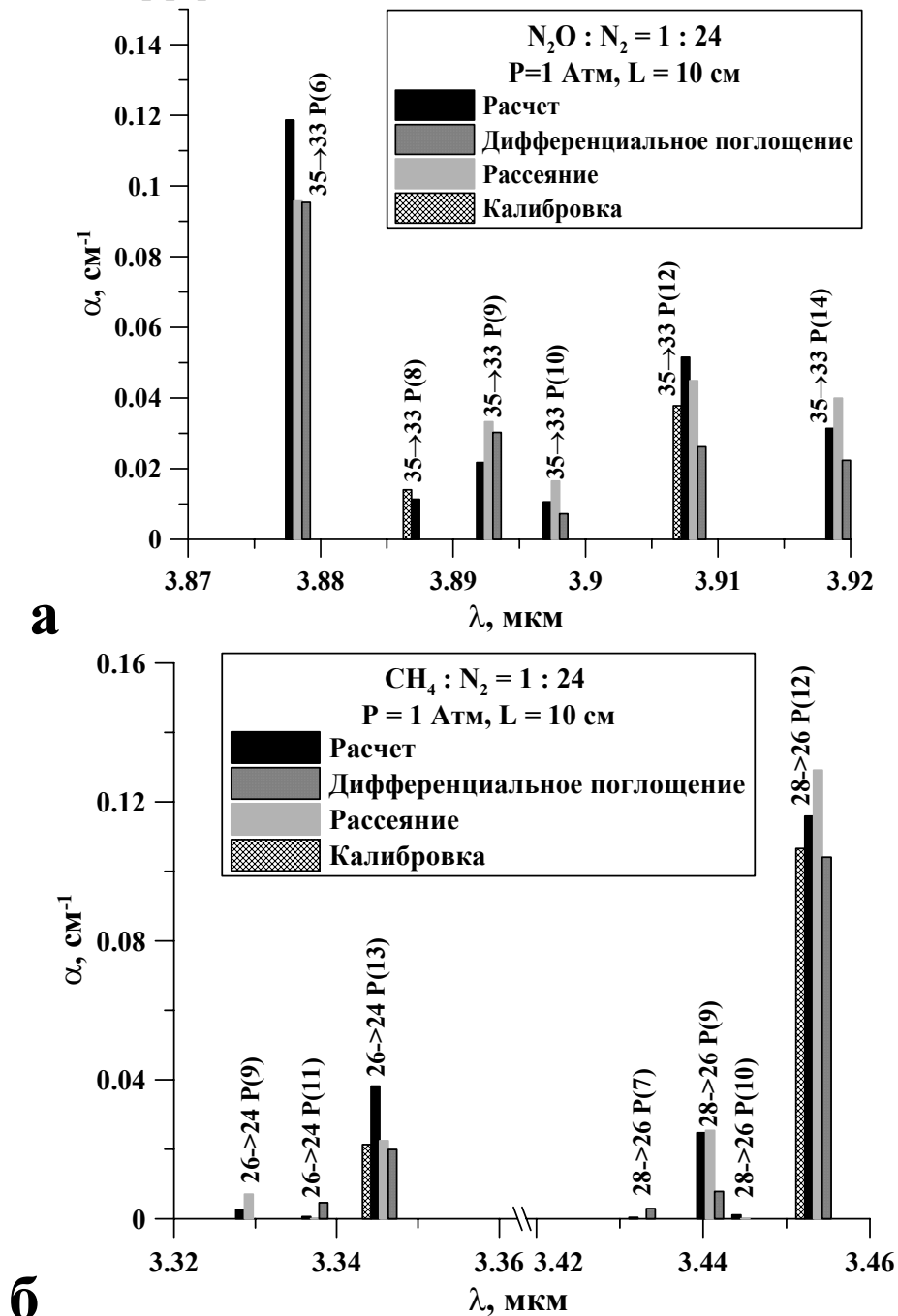


Рис. 6. Рассчитанные и измеренные коэффициенты поглощения излучения обертонового СО-лазера закисью азота.

Для моделирования возможности применения СО лазера в качестве источника излучения лидарного комплекса, в тех же условиях было проведено измерение поглощения излучения лазера, при котором в качестве измеряемого параметра использовалось рассеяние лазерного излучения на рассеивающем экране после его прохождения через поглощающую кювету. Такие измерения поглощения в закиси азота и в метане были выполнены на том же наборе линий

излучения СО лазера (**Рис. 7**). Из-за неоднородности рассеянного излучения отклонение измеренных значений от рассчитанных возросло (по сравнению с **Рис. 6**). Однако, анализ результатов обеих серий экспериментов, подтвердил, что обертоновый СО лазер можно использовать для дистанционного зондирования атмосферы методом дифференциального поглощения.



**Рис. 7.** Рассчитанные и измеренные коэффициенты поглощения излучения обертонового СО-лазера закисью азота (а) и метаном (б) методами прямого измерения энергии лазерных импульсов и по измерению рассеянного излучения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически и экспериментально исследована возможность применения СО лазера, действующего как на основных, так и на обертоновых колебательных переходах молекулы СО, для спектрального газового анализа и лазерного дистанционного зондирования атмосферы. Рассчитаны параметры чувствительности и селективности при лазерном анализе газовой смеси, состоящей из одиннадцати газовых компонент. Показано, что при анализе атмосферы, в условиях небольшого превышения концентрации малых газовых составляющих над фоном, необходимо применять метод многокомпонентного газового анализа. Сравнительный анализ применения СО лазера, действующего на основных или на обертоновых колебательных переходах, продемонстрировал преимущество применения обертонового СО лазера из-за того, что в его спектральном диапазоне спектр поглощения паров воды меньше влияет на измерение поглощения исследуемых веществ. Многокомпонентный газовый анализ был промоделирован путём измерения поглощения излучения СО лазера в газовой смеси, содержащей компоненты с перекрывающимися спектрами поглощения. Показано, что точность восстановления концентрации газов в многокомпонентной смеси возрастает при увеличении количества лазерных линий. Модельные эксперименты по применению метода дифференциального поглощения продемонстрировали возможность применения обертонового СО лазера для лазерного дистанционного зондирования атмосферы.

Авторы выражают признательность Е.Ю. Бондарчук и С.В. Яковлеву за помощь в проведении экспериментов и обработке полученных результатов. Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 11-05-00956), а также Учебно-научного комплекса ФИАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ионин А.А., “Лазеры на окиси углерода с накачкой электрическим разрядом”, в кн. “Энциклопедия низкотемпературной плазмы”, Сер. Б, т. XI-4, под ред. С.И. Яковленко, М., Физматлит, 2005, с.740.
2. Басов Н.Г., Ионин А.А., Котков А.А., Курносков А.К., Маккорд Д.Е., Напартович А.П., Селезнев Л.В., Туркин Н.Г., Хагер Г.Д., “Импульсный лазер на первом колебательном обертоне молекулы СО, действующий в спектральном диапазоне 2.5 - 4.2 мкм. 1. Многочастотный режим генерации”, *Квант. электрон.* **30**(9), с.771 (2000).

3. Басов Н.Г., Ионин А.А., Котков А.А., Курносков А.К., Маккорд Д.Е., Напартович А.П., Селезнев Л.В., Туркин Н.Г., Хагер Г.Д., “Импульсный лазер на первом колебательном оберitone молекулы СО, действующий в спектральном диапазоне 2.5 - 4.2 мкм. 2. Частотно-селективный режим”, *Квант. электрон.* **30**(10), с.859 (2000).
4. Ionin A.A., Kurnosov A.K., Napartovich A.P., Seleznev L.V., “Lasers on Overtone Transitions of Carbon Monoxide Molecule” *Laser Physics*, **20** (1), p.146 (2010).
5. Межерис Р. М., "Лазерное дистанционное зондирование", М.: Мир, 1987.
6. Meyer P.L., Sigrist M.W., “Atmospheric pollution monitoring using CO<sub>2</sub>-laser photoacoustic spectroscopy and other techniques”, *Rev. Sci. Instrum.* **61**(7), p.1779 (1990).
7. Козинцев В.И., Белов М.Л., Городничев В.А., Федотов Ю.В., “Лазерный анализ многокомпонентных смесей” в кн. “Основы количественного лазерного анализа” под ред. В.Н.Рождествина, М., Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана (2006).
8. Buzykin O.G., Ionin A.A., Ivanov S.V., Kotkov A.A., Seleznev L.V., Shustov A.V., “Resonant absorption of first-overtone CO laser radiation by atmospheric water vapor and pollutants”, *Laser and Particle Beams* **18**, p.697 (2000).
9. Ionin A., Kotkov A., Kozlov A., Seleznev L., Ivanov S. “Multicomponent gas analysis with first-overtone CO laser”, *Proc. SPIE* **4760**, p.1078 (2002).
10. Buzykin O.G., Ivanov S.V., Ionin A.A., Kotkov A.A., Kozlov A.Yu., “Spectroscopic Detection of Sulfur Oxides in the Aircraft Wake”, *Journal of Russian Laser Research* **26**(5), p.402 (2005).
11. Bergmann G., von Oepen B., Zinn P., “Improvement in the Definitions of Sensitivity and Selectivity”, *Anal. Chem.* **59**, p.2522 (1987).
12. Kaiser H., “Zur Definition von Selektivitiit, Spezifitlit und Empfindlichkeit von Analysenverfahren”, *Fresenius' Z. Anal Chem.* **260**, p.252 (1972).
13. Junker A., Bergmann G. “Auswahl, Vergleich und Bewertung optimaler Arbeitsbedingungen fiir die quantitative Mehrkomponenten-Analyse” *Fresenius' Z. Anal Chem.* **272**, p.267 (1974).
14. Бузыкин О.Г., Ионин А.А., Иванов С.В., Котков А.А., Селезнев Л.В., “Количественная спектроскопическая диагностика загрязнений атмосферы с помощью излучения СО лазера на первом оберitone”, *Известия РАН*, **66**(7) p.962 (2002).

15. Guelachvili G., de Villeneuve D., Farrenq R., Urban W., Verges J., “Dunham coefficients for seven isotopic species of CO”, *J. Molec. Spectrosc.* **98**(1), p.64 (1983).
16. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., et.al., “The HITRAN molecular spectroscopic database and hawks (HITRAN atmospheric workstation):1996 edition”, *JQSRT* **96**, p.139 (2005).
17. Anderson G., Clough S., Kneizys F., Chetwynd J., Shettle E., Air Force Geophysics Laboratory, AFGL-TR-86-0110, Environmental Research Paper No 954 (1986).
18. De Bievre P., Gallet M., Holden N.E., Barnes I.L., “Isotopic Abundances and Atomic Weights of the Elements”, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, p.809 (1984).
19. Ветошкин С.В., Ионин А.А., Климачев Ю.М., Козлов А.Ю., Котков А.А., Рулев О.А., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., “Многочастотное лазерное зондирование активных сред CO:He, CO:N<sub>2</sub> и CO:O<sub>2</sub> в широкоапертурном импульсном усилителе”, *Препринт ФИАН. №13*. М. (2005).
20. Лоусон Ч., Хенсон Р., “Численное решение задач метода наименьших квадратов”, Пер, с англ. М., Наука, 1986. 232 с.