

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

На правах рукописи

Николаев Игорь Владимирович

**АМПЛИТУДНЫЕ И ФАЗОВЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ МАЛЫХ ПОГЛОЩЕНИЙ В
УШИРЕННЫХ ДАВЛЕНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРАХ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕ
ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЕ ДИОДНЫЕ ЛАЗЕРЫ И ОПТИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ**

Специальность 01.04.05 – Оптика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2014

Работа выполнена в Отделе оптики низкотемпературной плазмы Отделения оптики
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Очкин Владимир Николаевич,
зав. Отделом, зам. директора ФИАН

Научный консультант: кандидат физико-математических наук,
Цхай Сергей Николаевич,
ФИАН, ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Гончуков Сергей Александрович,
Национальный исследовательский
ядерный университет МИФИ,
профессор

доктор физико-математических наук
Степанов Евгений Валерьевич,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей физики им.
А.М.Прохорова Российской академии наук,
заведующий Отделом

Ведущая организация: МГУ имени М.В.Ломоносова

Защита состоится «01» декабря 2014 года в 12 часов 00 минут на заседании
диссертационного совета Д 002.023.03 при ФИАН
Адрес: 119991, г.Москва, Ленинский проспект, д. 53

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН по адресу:
119991, г.Москва, Ленинский проспект, д. 53

Автореферат разослан «___» _____ 2014 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.023.03
д.ф.-м.н.

М.А.Казарян

Актуальность работы. Обнаружение и идентификация малых газовых примесей, измерение их количеств востребованы в химических, чистых электровакуумных и нанотехнологиях, экологии, медицине, разведке и добыче природных ресурсов, предупреждении техногенных и антропогенных кризисов и катастроф. В настоящее время трудно допустить, чтобы все эти, далеко не полно перечисленные, задачи могли бы сколько ни будь универсально решаться одним либо даже узкой группой аналитических методов, среди которых масс-спектрометрия, хроматография, электрохимия и др. Традиционно важное место занимают оптико-спектральные методы. Видна тенденция постепенного замещения классических спектральных методов лазерными. Среди них перспективны методы, использующие частотно-перестраиваемые лазеры. Активно разрабатываются новые типы полупроводниковых лазеров и необходима научная и методологическая база для применений их в газовом анализе, учитывающая их особенности и возможности. Среди них – измерение малых примесей в газах при атмосферном давлении, когда уширение молекулярных линий столкновениями часто приводит к утрате контраста тонкой структуры спектров поглощения. Это, в первую очередь, относится к исследованиям собственно атмосферы вблизи поверхности Земли, но также и к другим, в т.ч. указанным выше, проблемам.

Цель работы. Разработка и реализация новых методов диодной лазерной спектроскопии высокой чувствительности газовых сред при атмосферном давлении.

Научная новизна. Найденные решения и полученные с их помощью результаты являются новыми. Среди них:

- предложение и реализация высокочувствительных одно- и многоканальных оптических схем с нерезонансными и резонансными оптическими ячейками;
- применение математических методов многомерной регрессии аналитических спектров к опорным и синтезированным спектрам, статистического анализа как *on-line* процедур в условиях измерений при слабой контрастности спектров поглощения молекул;
- выявление специальных режимов работы диодных лазеров для устранения остаточной амплитудной модуляции при частотной модуляции излучения;
- разработка метода фазовых измерений в общих условиях одновременных глубоких частотной и амплитудной модуляций лазерного излучения;
- разработка метода интегральной диодной лазерной спектроскопии с компенсацией эффектов рассогласования частот лазера и внешнего резонатора с поглощающим веществом.

Защищаемые положения.

1. Сочетание методов статистического и регрессионного анализа, сопоставлений с модельными спектрами при использовании многоканальных оптических схем позволяет проводить высокочувствительные и высокоточные измерения концентраций малых примесей поглощающих частиц в условиях сложных уширенных давлением молекулярных спектров.

2. Применение специальных методов модуляции тока инжекции, техники детектирования и обработки результатов позволяет производить фазовые измерения поглощения в условиях глубокой амплитудной модуляции лазерного излучения при сохранении спектрального разрешения.

3. Специальным подбором лазеров и режимов инжекции при частотной модуляции сопутствующая ей амплитудная модуляция может быть подавлена.

4. Оптическая схема интегрального поглощения с комбинацией лучей в каналах базовой линии, прошедшего и отраженного внешним резонатором лучей позволяет резко

ослабить эффекты случайного рассогласования мод лазера и внешнего резонатора, обеспечивая высокочувствительную и рекордно быструю регистрацию спектров слабого поглощения.

Достоверность результатов достигается применением современных методов измерений и оборудования, теоретической проработкой постановки экспериментов и анализа результатов, их внутренним согласованием, сопоставлением с результатами, опубликованными в мировой научной литературе.

Практическая ценность.

1. Применение разработанных методов позволило получить рекордные результаты по чувствительности (продемонстрировано на примере измерения содержания молекул NO₂ в атмосфере), точности (показано на примере определения углеродного изотопного отношения в выдохе человека) и скорости регистрации спектров слабого поглощения (подтверждено на примере детектирования метана в атмосфере).

2. Разработанные решения и лабораторные макеты лазерных газоанализаторов могут быть взяты за основу для инженерных проработок приборов соответствующих назначений.

Структура и объем работы. Работа состоит из 6 глав в составе 3 частей и Заключение. Общий объем 160 страниц, включая 46 рисунков, 10 таблиц и списка литературы из 159 наименований.

Апробация работы. Основные результаты докладывались на семинарах Отдела оптики низкотемпературной плазмы ФИАН, Отделения оптики ФИАН, автор награжден премией им Н.Г.Басова по итогам конкурса молодежных научных работ ФИАН 2007 года за цикл работ "Измерение предельно малых поглощений в атмосфере методами диодной лазерной спектроскопии". По материалам работы представлены доклады на конференциях: V Российский семинар Современные средства диагностики плазмы и их применение для контроля веществ и окружающей среды, Москва, МИФИ, 27-29 июня 2006 г.; XV Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2006, July 18-21, 2006, N.Novgorod; The 8-th Sino-Russian Symposium of Laser Physics and Laser Technology SRLPLT-2006, 10-15 Aug 2006, Harbin, China; 15 Международная конференция «Высокие технологии в медицине, биологии и геоэкологии – 2007», п. Абрау-Дюрсо, г.Новороссийск, Краснодарский край 10-14 сентября 2007 г.; XVIII конференция «Фундаментальная атомная спектроскопия» 22-26 октября 2007г. Звенигород; The 9-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technologies, Tomsk, Russia, October 26-31, 2008г.; XVI Symposium on high resolution molecular spectroscopy HighRus-2009 July 5-10, 2009г.; 17 international conference on advanced laser technologies ALT'09, 26 Sept-01 Oct. 2009 Antalya, Turkey; 52-ая научная конференция МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук», Москва, Долгопрудный, 2009; Laser technique for isotopic breath test, International symposium on laser medical applications, Moscow, July 5 – July6, 2010; 8th International conference on TDLS. July 11-15, 2011, Zermatt, Switzerland; International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2013), International Conference on Lasers, Applications, and Technologies ICONO/LAT, Moscow, 2013; The 21th annual International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'13 Budva, Montenegro September 16–20, 2013

Тезисы всех докладов изданы в трудах указанных конференций (23 наименования).

Основное содержание диссертации основано на материалах 10 (без учета переводов) научных работ в рецензируемых журналах из списка ВАК и 8 статей в иных изданиях.

Работа выполнялась в рамках планов ФИАН по теме «Оптика и спектроскопия неравновесных сред» (2005-2010гг, № гос. регистрации 01201001007) и «Оптика и спектроскопия неравновесных процессов» (2011-2014гг, № гос. регистрации 01201156509) и поддерживалась грантами РФФИ 08-02-12164-офи-а, 08-02-00145-а, 10-02-01111-а, 10-08-0687-а, 11-08-01127а, 12-02-31100-мол-а, Программой фундаментальных исследований Президиума РАН «Исследования вещества в экстремальных условиях» (РАН П-09, 2010-2014гг), Программой Отделения Физических Наук РАН «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты» (проекты 2.3, 5.4, 2010-2014гг), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» (тема 01.40.01.08.02, 2005-2006гг), Программой «Кадры» МОН (гос. контракт 02.740.11.0447, 2009-2010гг), грантом РНФ 14-12-00784 (2014г).

Личный вклад автора. Все представленные в диссертационной работе оригинальные результаты получены автором лично или при его прямом участии. Все описанные экспериментальные установки созданы и обеспечены средствами сбора и обработки данных при его решающем вкладе. Автору принадлежат идея метода детектирования с глубокой фазовой модуляцией и ее математическое обеспечение. Участвовал в постановке остальных, решаемых в рамках диссертации, задач и физической интерпретации полученных экспериментальных результатов. Внес решающий вклад в разработку многолучевых оптических схем, включая схему компенсации рассогласований мод лазера и внешнего резонатора, схему фазовых измерений, электронных управляющих схем. Был исполнителем всех описанных в диссертации измерений.

Содержание диссертации.

К **Части I** отнесены вопросы, имеющие общее отношение к работе в целом. Она состоит из двух глав.

Глава I, Введение. Обосновывается актуальность работы, формулируются цель и задачи исследований, приводятся научные утверждения, подлежащие проверке при выполнении работы, описывается ее структура.

Глава II носит обзорно- аналитический характер и содержит сведения о состоянии проблем детектирования малых составляющих газовых смесей. Среди них мониторинг состава атмосферы Земли и воздуха производственных помещений, обнаружение следов взрывчатых веществ и наркотиков, измерения изотопных углеродных отношений в медицинской диагностике и др. Формулируются общие требования к методам газового анализа, включая такие параметры, как чувствительность, точность, селективность, время анализа, доступность средств анализа в тех или иных условиях.

Кратко характеризуются основные группы методов, включая классический химический анализ, спектрометрия ионной подвижности, хроматография, масс-спектрометрия. Выделяется группа оптико-спектральных методов, описывается история применений к задачам анализа, их современное состояние, ставится задача развития прямых абсорбционных методов. Из общих принципов оцениваются возможности оптических методов по обеспечению предельных величин чувствительности и точности измерений для трассовых и локальных версий. Обсуждается роль статистических и дисперсионных методов анализа результатов измерений при слабом поглощении и наличии шумов различного типа.

В группе оптико-спектральных выделяются лазерные методы с их особенностями, достоинствами и ограничениями, приводятся сведения из практики применения с использованием лазеров различного типа. Делается вывод о перспективности и гибкости подходов, использующие полупроводниковые инжекционные диодные лазеры (ДЛ).

Описывается состояние вопроса о спектроскопии слабого поглощения с использованием ДЛ в комбинациях с оптическими ячейками, сочетающие достоинства

большого оптического пути и локальности измерений. Анализируются физические и технические проблемы в системах, использующих эти комбинации. Отмечаются особенности режимов работы лазеров с одновременными изменениями интенсивности, частоты и фазы излучения, включая ограничения диапазонов перестройки из-за скачков мод. Внешние ячейки предлагается подразделить на три класса – классические многопроходные без формирования резонансных собственных мод, резонансные на аксиальных модах, резонансные с не аксиальным вводом и формированием широкого спектра поперечных мод. Обсуждается специфика каждого класса ячеек при использовании в диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) слабого поглощения и разработанные к настоящему времени методы, учитывающие эту специфику. Среди них спектроскопия затухания сигнала во времени (CRDS) и интегральная спектроскопия (ICOS-SEAS).

По результатам анализа намечаются задачи собственных исследований, намечается соответствующая им структура работы:

1. Регистрация молекулярных спектров поглощения на колебательно-вращательных и электронных переходах, идентификация по ним малых составляющих анализируемых частиц в условиях пониженной контрастности тонкой структуры уширенных давлением спектров на подавляющем спектральном фоне других, в том числе, основных компонентов газовой смеси при малых ($\sim 1 \dots 10 \text{ см}^{-1}$) спектральных интервалах непрерывной перестройки частоты ДЛ.

2. Разработка одно- и многолучевых оптических схем с внешними ячейками с использованием модуляционных методов спектроскопии высокой чувствительности и быстродействия. Исследования поглощения в нерезонансных ячейках.

3. Изучение возможности уменьшения шумов (увеличение чувствительности и точности) измерений поглощения за счет подбора режимов работы ДЛ, при которых обычно взаимно сопутствующие амплитудная и частотная модуляции могут быть разделены, используя специфику физических механизмов частотной перестройки лазеров.

4. Создание метода измерений поглощения по фазовому сдвигу модулированного излучения при сильной сопутствующей частотной модуляции, обеспечивающего высокую чувствительность.

5. Разработка метода измерения изотопного углеродного отношения в выдохе человека с необходимой для медицинской диагностики точностью.

6. Разработка метода интегрального поглощения, учитывающего рассогласования лазерных мод и мод внешнего резонатора для уменьшения уровня высокочастотных шумов и времени анализа по сравнению с известным методом ICOS.

Во **второй части** описываются исследования по количественной диодной спектроскопии молекул высокой чувствительности и точности с применением внешних *нерезонансных многопроходных ячеек*.

Глава III посвящена спектроскопии слабого поглощения газа в ячейках Эрио на примере измерений содержания двуокиси азота в атмосфере. Выбор объекта мотивируются существованием большого числа глобальных проблем при избыточном содержании NO_2 в воздухе - безопасность людей на производствах и в открытых местностях, экологические нарушения, возможности прогнозирования климата и вулканической деятельности и др. Исходя из анализа существующих методов контроля за содержанием двуокиси азота и их пределов, ставится задача разработки лазерного спектроскопического метода, обеспечивающего контроль примесей в широком диапазоне (0.1-1000) ppbv.

За условие принимается возможность работы измерительной системы без криогенного охлаждения. Этому отвечает спектр поглощения на электронных переходах NO_2 в видимой области. Как альтернативные выбираются два интервала вблизи 400нм и 600нм, каждый из которых имеет свои особенности. Первый случай соответствует

максимуму сечения поглощения, но имеет слабую контрастность. Во втором случае сечение на 2-3 порядка меньше, но спектр имеет более выраженную структуру.

Для достижения намеченной чувствительности проводится анализ свойств ячеек Эрио с вводом излучения через отверстие в зеркале и рассчитываются их оптимальные конфигурации. Ограничения оптического пути в таких ячейках связаны с конечным отношением поперечных размеров светового луча s_1 и зеркал, что, в свою очередь, связано с ослаблением луча из-за потерь на зеркалах и с интерференционными эффектами, искажающими наблюдаемый спектр. Показано, что оптимальное соотношение диаметра окружности D , включающей отверстие на зеркале, расстояние между зеркалами L , радиус кривизны сферических зеркал R , коэффициент отражения зеркал r , число Z обходов лучом ячейки до замыкания его траектории, предельно измеряемые коэффициент поглощения вещества α_{\min} и ослабление интенсивности света $\Delta I/I_0$ должны быть связаны соотношениями:

$$D \approx \frac{s_1}{2(1-r) \cdot \pi}, \quad L = \frac{\Delta I}{I_0} \frac{2(1-r)}{\alpha_{\min}}, \quad L \approx R \left[1 \pm \cos \frac{K\pi}{Z} \right]_{\min},$$

в последнем соотношении индекс \min означает меньшее из двух (\pm) значений. Ячейки изготавливались в соответствии с этими требованиями.

Использовалась однолучевая оптическая схема. При регистрации спектра частота генерации лазера менялась с током инжекции, дополнительной модуляции не производилось. Двумя детекторами регистрировалась интенсивность света в ячейке без поглощения и при наличии поглощения средой, что позволяло учесть поведение «базовой» и ослабленной интенсивностей.

Результаты измерений показали, что даже при столь простой оптической схеме и статистической обработке данных поставленная задача может быть решена. Минимально измеряемая концентрация NO_2 в воздухе составила 0.3ppbv при времени измерений 20мс и 0.05ppbv при накоплении сигнала в течение 100с. Этот результат превосходил известные, полученные ранее, в т.ч. и методами ДЛС. Однако, высокая чувствительность по концентрации сочетается с довольно «крейсерской» для ДЛС чувствительностью по коэффициенту поглощения ($\sim 10^{-9} \text{см}^{-1}$), а высокий результат обеспечивается, с одной стороны, выбором области в максимуме сечения поглощения, с другой – оптимизацией конфигурации ячейки.

Исследования показали, что пределы чувствительности по коэффициенту поглощения в данной схеме связаны с двумя причинами – разумным ограничением диаметра зеркал ячейки (100мм в данном случае) и слабой контрастностью спектра поглощения. Первое непрактично, второе ограничивает применения иных способов детектирования и обработки, помимо прямого статистического анализа, сигналов и целесообразность введения в схему дополнительных опорных оптических каналов.

Эти обстоятельства были нами приняты во внимание при модификации метода измерений по поглощению в области 635нм. Использовалась трехлучевая схема, в которой при частотной перестройке одновременно регистрировались интенсивности излучения лазера, излучения, прошедшего ячейку Эрио и излучения, прошедшего через реперную ячейку с повышенной (по сравнению с примесью в атмосфере) концентрацией исследуемых молекул.

С целью повысить контрастность регистрируемого спектра использовалась частотная модуляция лазерного излучения. При этом мы сталкиваемся с известной, в том числе и для ДЛС, проблемой сосуществования частотной и амплитудной модуляций, затрудняющей детектирование. Нами был предложен способ нестационарного нагрева для подавления остаточной амплитудной модуляции, основанный на двух основных физических механизмах перестройки лазерной частоты ДЛ при инжекции тока, один из которых связан с нагревом, а другой с изменением рефракции активной зоны. Они имеют разное время срабатывания.

Используется специальный вид модуляции, иллюстрируемый рисунком 1 для одного цикла (a+b+c) инжекционного тока.

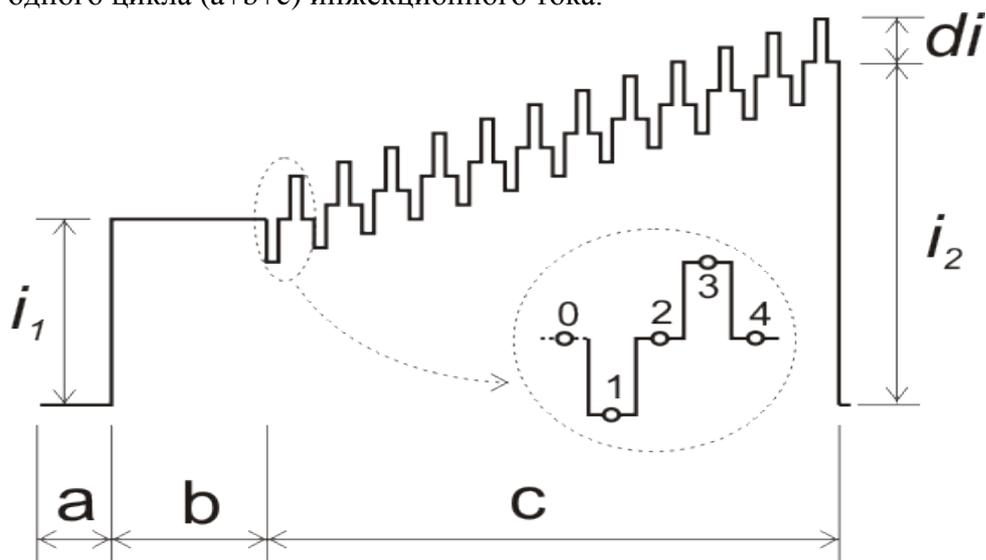


Рис.1. Форма одного периода тока инжекции DL (показано в упрощенном виде - в реальной форме число периодов модуляции в области "c" составляет от 200 до 1000) На вставке приведена форма одного периода модуляции тока инжекции.

Ток инжекции периодически уменьшается (точка 1) и увеличивается (точка 3) на величину di в области токов больше порогового значения i_1 . Значения тока в точках 2 и 4 равны, и, в отсутствие поглощения, интенсивность лазерного излучения в этих точках практически одинакова. При этом температуры активной среды и, как следствие, частоты излучения в этих точках различны из-за инерционности нагрева. Интенсивности, соответствующие различным точкам, отмеченным на рисунке 1, формируют отдельные массивы при последовательно повторяющихся циклах инжекции и их сопоставление позволяет регистрировать спектр поглощения. В эксперименте частота следования циклов инжекции составляла 30-200 Гц, длительность периода модуляции - от 10 до 40 мкс т.е. при диапазоне перестройки частоты $\sim 1\text{см}^{-1}$ спектральное разрешение $\sim 10^{-3}\text{см}^{-1}$. Глубина модуляции di/i_2 обычно не превышала (1-5)% с тем, чтобы спектральное разрешение было лучше, чем реальная ширина спектральных фрагментов.

Использование трехлучевой схемы позволяло использовать дополнительный прием выделения слабого спектра на фоне шумов. Для этого использовался достаточно интенсивный спектр поглощения в реперной ячейке и находились его корреляции с рабочим спектром. Процедуры проводились методами регрессии, позволяющими установить масштабные коэффициенты для интенсивностей спектров, тем самым определять абсолютные величины поглощения. Используя различные комбинации массивов значений интенсивностей в каждом из оптических каналов схемы можно реализовать различные методы обработки сигналов для получения спектра поглощения. Так, разность частот в массивах точек 1 и 3 ($I_3 - I_1$) в каждом из каналов соответствует обычному методу амплитудной модуляции и, фактически, записи первой производной спектра. Используя данные для массивов точек 2 и 4 ($I_4 - I_2$) мы реализуем предложенный метод нестационарного нагрева, а комбинируя данные из массивов 1, 2 и 3 ($I_3 + I_1 - 2I_2$) мы приходим к методу регистрации второй производной спектра. Все эти возможности допускают статистический анализ по дисперсии Алана и сравнение результатов в режиме реального времени. Эксперименты показали, что наиболее высокая чувствительность ($\sim 5 \cdot 10^{-11}\text{см}^{-1}$) достигается методом нестационарного нагрева. Наихудшую ($\sim 10^{-9} - 5 \cdot 10^{-10}$) см^{-1} демонстрирует метод первой производной, при использовании которого низкочастотные нестабильности проявляются уже при достаточно малых ($\sim 1-2$ мин) временах накопления сигнала.

Пример измерений фоновой концентрации NO_2 в воздухе лаборатории в течении дня методом нестационарного нагрева показан на рисунке 2. Такое поведение

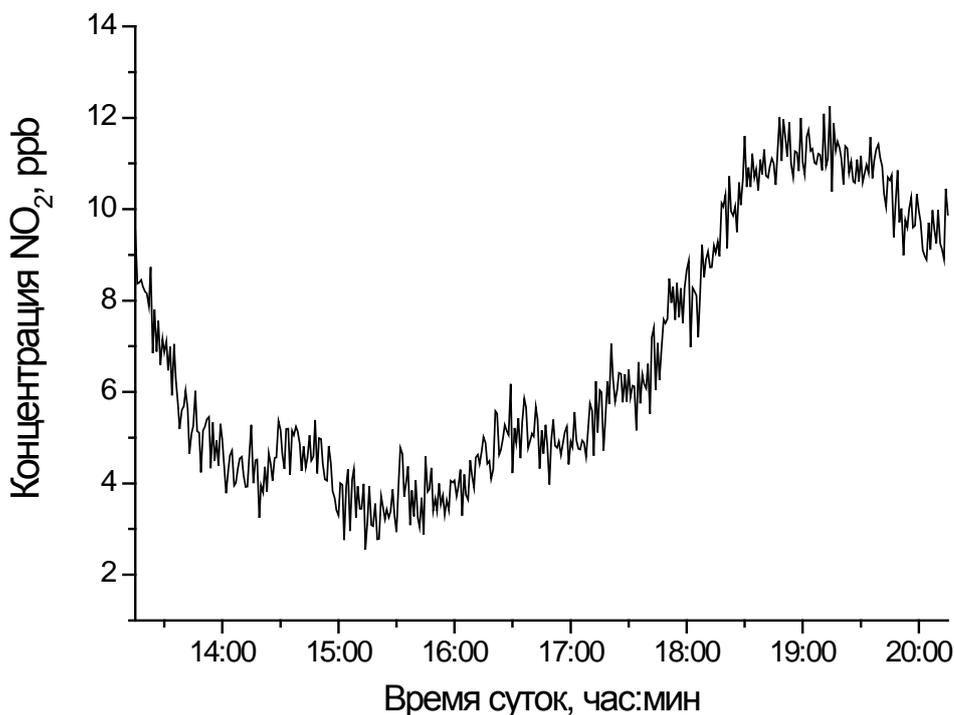


Рис.2. Измерения фоновой концентрации NO_2 в атмосфере.

соответствует графику движения транспорта в городе.

Четвертая глава описывает метод и результаты измерений углеродного изотопного отношения $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ в выдохе человека. Вариации этой величины в выдохе человека положены в основу ряда медицинских диагностик. Центральной проблемой здесь является не столько чувствительность измерений концентраций редкого ($^{13}\text{CO}_2$) изотопа в виде малой примеси к газу, как это обсуждалось в предыдущей главе в отношении NO_2 , сколько точность δ определения вариаций этого отношения. Согласно медицинскому консенсусу она должна быть не хуже $\delta=0.05\%$. На сегодня это обеспечивается дорогостоящими средствами лабораторной масс-спектрометрии, более простые и мобильные оптические подходы только выходят на этот уровень, в основном, с применением охлаждаемых лазеров и детекторов. Для решения этой проблемы нами предложена оптическая схема, показанная на рисунке 3.

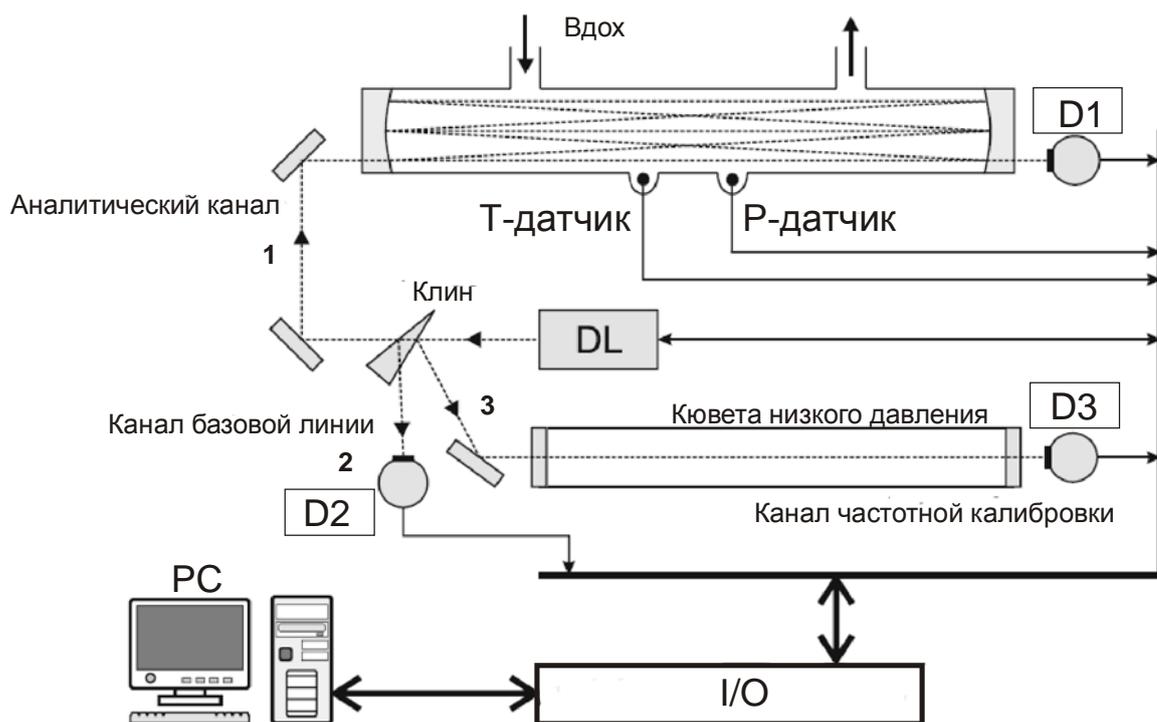


Рис. 3. Схема установки. DL – лазер; D1, D2, D3 – фотоприемники; I/O – 16-ти битная многофункциональная плата ввода/вывода для управления лазером и считывания сигналов с фотоприемников; Кли́н – светоделительный клин, P, T – датчики давления и температуры соответственно, Кювета низкого давления – кювета с чистым CO₂, при давлении 70 Торр. PC – персональный компьютер.

Используются три канала – аналитический с ячейкой Эрио, наполненной воздухом выдоха и детектором D1, канал базовой линии с детектором D2 и канал частотной калибровки с кюветой с CO₂ при пониженном давлении и детектором D3 для частотной калибровки. Лазер с вертикальным выводом ДЛ работает в области вблизи 2мкм. Флуктуации температуры и давления в ячейке контролируются датчиками T, P. Все оптические и электрические (включая сигналы блока управления лазером) сигналы генерируются и оцифровываются многофункциональной платой I/O, связанной с компьютером, задающим режимы измерений и обрабатывающим сигналы по единому алгоритму.

Аналитическая область спектра выбрана так, что в нее попадают линии обоих углеродных изотопов и одна из линий воды. Принцип измерений состоит в установлении и минимизации величины невязки зарегистрированного спектра поглощения в аналитическом канале и синтезированного по современным спектральным базам спектра сравнения. При сопоставлении в режиме реального времени использовались методы статистической обработки и регрессии.

Проведены исследования кратковременной и долговременной стабильности и воспроизводимости результатов измерений. В созданной установке минимальная необходимая точность измерений изотопного отношения $\delta=0.05\%$ достигается за время 3с, максимальная точность $\delta=0.007\%$ достигается за 3 минуты накопления статистики.

В резюме ко **второй части** диссертации говорится, что решение ряда важных задач газоанализа при атмосферном давлении может быть найдено с помощью оптических схем, включающих комбинации классических многопроходных кювет с частотно-

перестраиваемыми инжекционными лазерами и детекторами без криогенного охлаждения. Для рассмотренных случаев получены рекордные результаты по чувствительности и точности.

Высказывается мнение, что для дальнейшего улучшения точности и чувствительности локальных измерений слабого поглощения следует еще более увеличивать оптический путь. Это требует применения многопроходных ячеек с оптикой очень высокого отражения, когда, в отличие от рассмотренных классических ячеек, требуется учитывать и использовать наличие в них собственных резонансов.

Третья часть работы отведена для описания проведенных исследований и их результатов по ДЛС с применением внешних резонаторов для увеличения оптического пути в поглощающей среде по сравнению с нерезонансными ячейками. Обсуждаются два новых подхода к фазовым и амплитудным измерениям.

В пятой главе рассматривается фазовый метод. На первом этапе нами была использована традиционная схема фазового детектирования и, для сопоставления с описанными во второй части результатами амплитудных измерений, проводились исследования содержания NO_2 в воздухе. При том, что и в тех и в других измерениях использовались практически те же приборная и элементная базы, фазовые измерения позволили улучшить чувствительность до рекордной величины 0.01ppbv при времени накопления 400 секунд. Сводка достигнутых в прошедшие годы результатов показана на рисунке 5. Видно, что фазовым методом обеспечивается чувствительность, достигавшаяся ранее только при охлаждении лазеров и детекторов до температуры жидкого азота.

Вместе с тем, опыт работы показал, что у традиционного фазового метода в диодной лазерной спектроскопии малых поглощений имеется принципиальное ограничение. Особенность ДЛС, как уже отмечалось в третьей главе, состоит в том, что, как амплитудная, так и частотная модуляции производятся модуляцией инжекционного тока и существуют совместно. А традиционная схема фазового детектирования предполагает постоянство несущей частоты (света) при модуляции интенсивности. Повышение чувствительности требует увеличения глубины модуляции, но, как нами показано, приводит к потере информации о спектре. С точки зрения применений в газоанализе это означает потерю селективности по частицам. Делается вывод, что для регистрации спектра при измерениях в условиях с одновременной глубокой фазовой и амплитудной модуляциями требуется новый подход к фазовым измерениям.

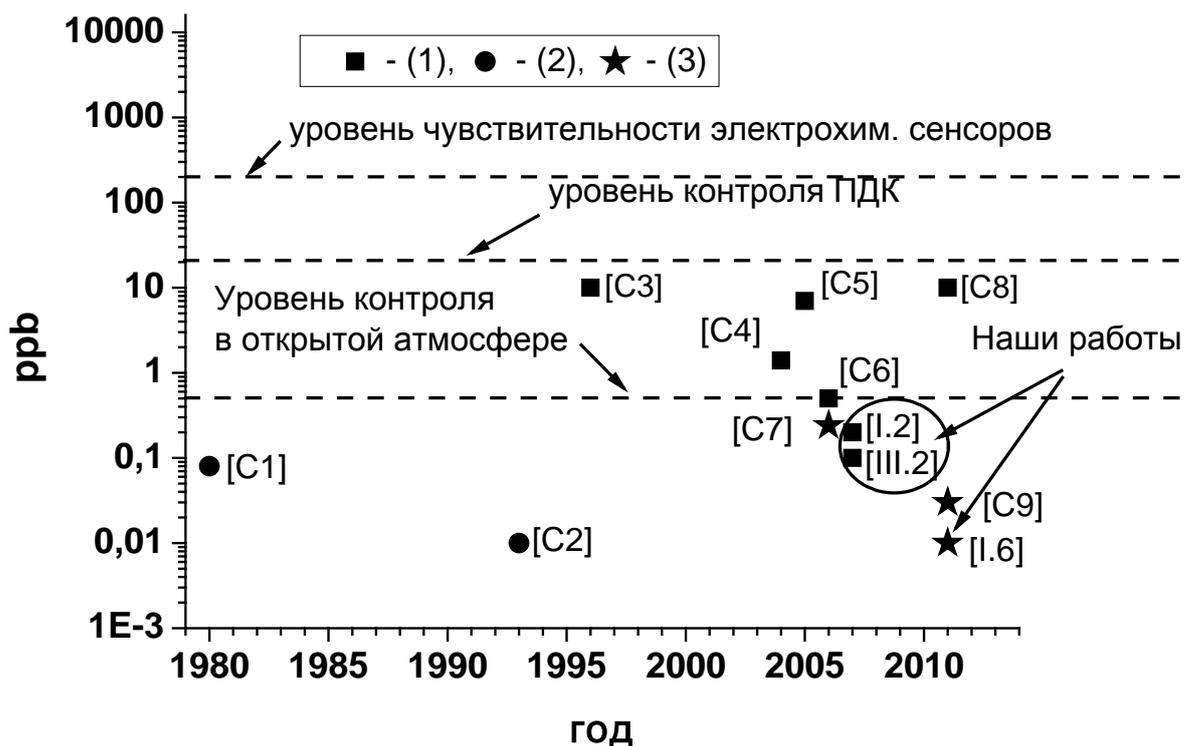


Рис.5. Чувствительности измерения концентраций NO_2 для систем, работающих при комнатной/криогенной температуре и использующих нерезонансные и резонансные ячейки. (1) – работы с ячейками нерезонансного типа и при комнатных температурах, (2) – работы с ячейками нерезонансного типа и при криогенных температурах, (3) – работы с ячейками резонансного типа и при комнатных температурах.

Предлагаемый нами подход основывается на разбиении периодического модулированного сигнала на короткие элементарные импульсы, такие, что частота излучения за время такого импульса практически постоянна, но фазы модуляции и оптические частоты соседних импульсов различаются. Описана и проанализирована процедура работы по такой схеме. Для произвольной формы импульсов задача обработки сигналов сводится к необходимости решения системы нелинейных интегральных уравнений с известными для таких задач трудностями.

Оказывается, однако, что указанные математические проблемы могут быть упрощены за счет специального подбора вида модулирующего сигнала. Подробно исследован режим модуляции в виде меандра с рабочим циклом 0.5. Показано, что для этого случая математическая задача сводится к решению одного интегрального уравнения типа Фредгольма 1 рода с ядром, вид которого может быть установлен измерениями.

В созданной установке реализуется предложенный принцип и используется резонансная ячейка с высокоотражающими зеркалами в не аксиальной схеме, позволяющая проводить сопоставительные исследования спектров поглощения предложенным методом с известным амплитудным методом интегрального поглощения. Для обеспечения высокой точности экспериментального определения ядра интегрального уравнения реализована специальная схема модуляции, при которой формируются серии участков меандра, отличающиеся друг от друга амплитудой, как показано на рисунке 6.

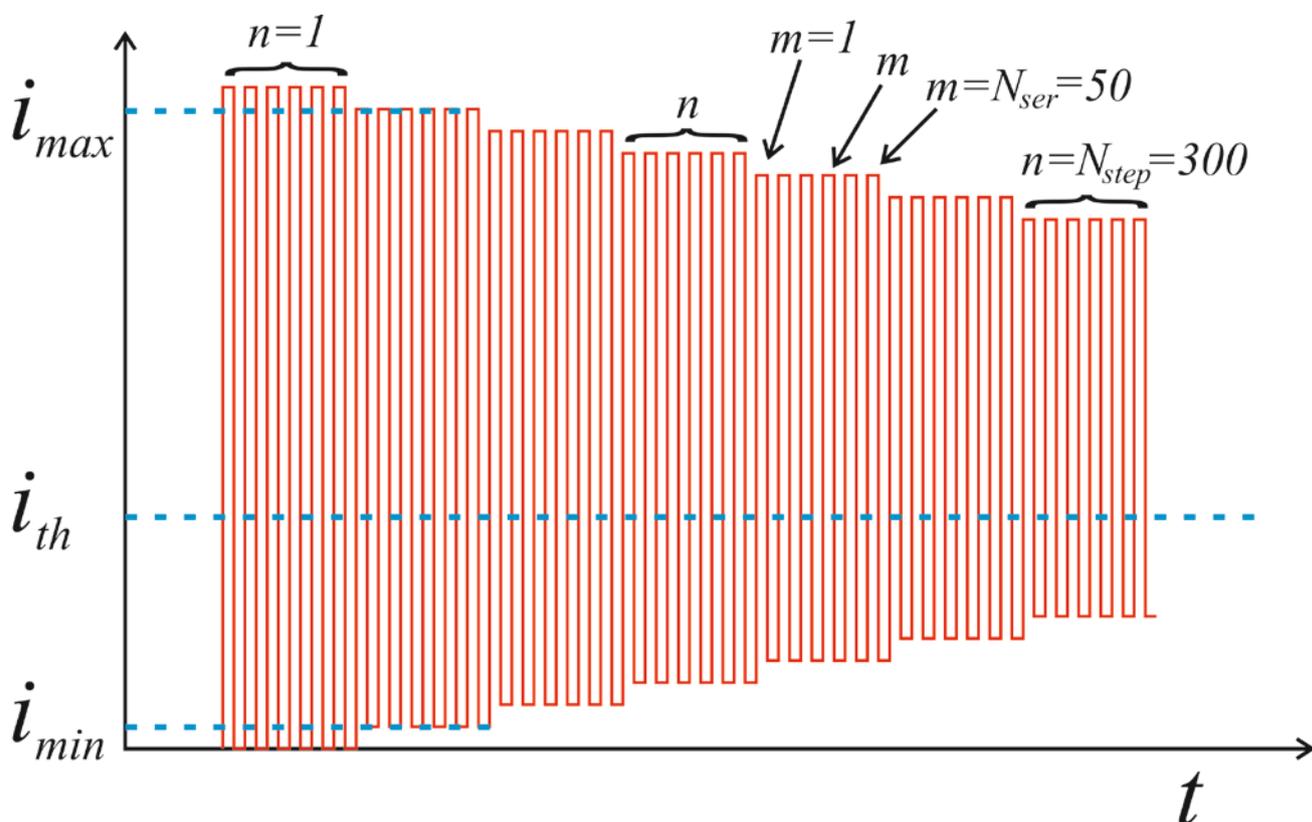


Рис.6. Схема модуляции тока инжекции. n - номер серии импульсов, m - номер импульса в серии.

Последовательность импульсов тока i инжекции (и мощности генерации) разбивается на серии из N_{ser} импульсов каждая с равной глубиной модуляции в пределах серии n . Они образуют последовательность из N_{step} шагов с различной глубиной модуляции (первая серия на рисунке соответствует 100% модуляции). Типичные используемые нами в экспериментах значения n , N указаны на рисунке. Для каждого последующего шага пороговый ток инжекции сохраняется, а амплитуда модуляции тока варьируется так, что изменение Δi импульсных значений тока i_{max} и i_{min} выше и ниже порогового значения i_{th} происходит на одинаковую величину. Это дает возможность поддерживать баланс тепловыделения в активной зоне лазера.

Объектом исследований при работе с данным методом выбраны пары воды.

Описана практическая реализация схемы демодуляции и алгоритмы процедур обработки, включая выбор минимизирующего функционала для процедур регуляризации при решении интегрального уравнения и функции фильтрации, устраняющей артефакты, связанные с конечностью числа отсчетов сигналов при модуляции (эффекты Гиббса). Удастся обеспечить весь цикл обработки данных для записи одного спектра поглощения за время 1-2с, что близко к режиму работы в реальном времени.

Излагаются методика работы, процедуры частотной калибровки. Приведены результаты по фазовой спектроскопии поглощения, их обсуждение и сопоставление с результатами регистрации спектров методом амплитудной модуляции. С помощью техники дисперсии Алана показано, что новый фазовый метод обеспечивает выигрыш в 50-70 раз в чувствительности измерений поглощения. Получены ранее не известные данные по параметрам ударного уширения некоторых линий молекулы воды.

Глава VI содержит материалы исследований, связанных с разработкой еще одного нового метода лазерной спектроскопии слабого поглощения R-ICOS, являющегося развитием широко распространенного метода интегральной спектроскопии ICOS (Integrated Cavity Output Spectroscopy). Мотивацией этих работ стали многократно

отмеченные в литературе ограничения ICOS из-за проблем согласования мод лазерного излучения с собственными модами внешнего резонатора.

В отличие от однолучевой схемы ICOS, спектрометр R-ICOS создан по трехлучевой схеме, в которой одновременно измеряются интенсивности луча лазерной генерации (базовая линия) и взаимно дополнительных лучей света, прошедших ячейку и отраженных ей. Схема показана на рисунке 7 и позволяет сопоставлять спектры, полученные одновременно как с помощью ICOS, так и R-ICOS методов.

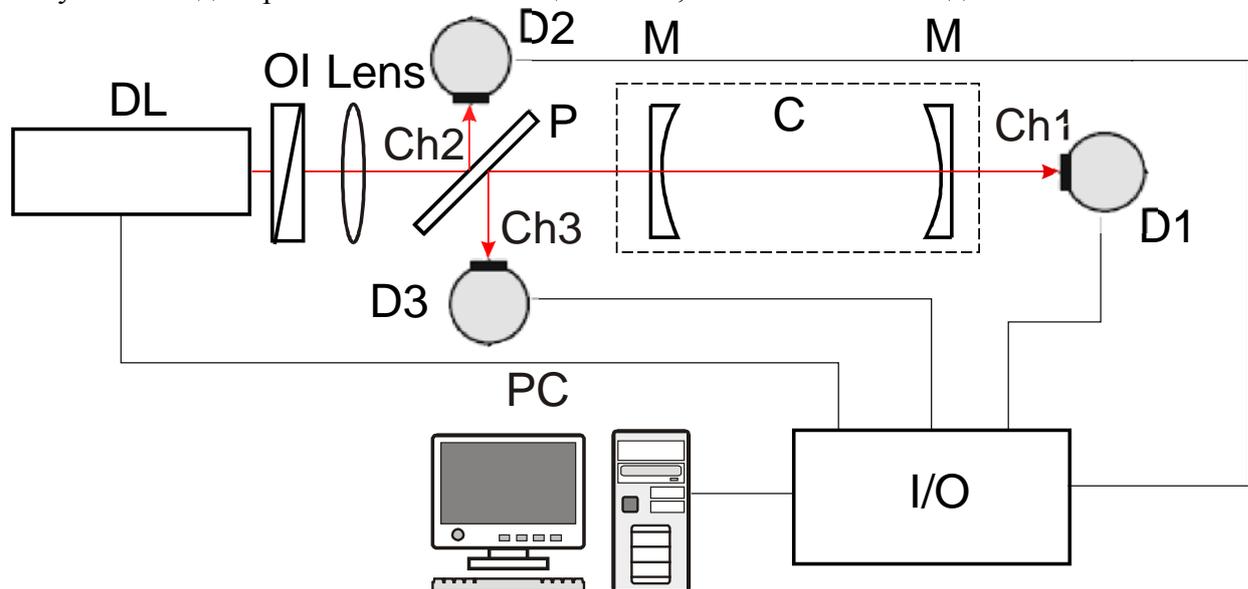


Рисунок 7.

DL – диодный лазер, L – согласующая оптика OI – оптический изолятор, P – плоско-параллельная кварцевая пластина, C – резонатор, D1...D3 – фотоприемники, I/O – многоканальная плата ввода/вывода, PC – компьютер.

Проанализированы предпосылки, обеспечивающие преимущества нового метода.

Объектом исследований выбраны слабые полосы поглощения газа метана. Это связано с возрастающим интересом к контролю его содержания в атмосфере в условиях усугубляющихся проблем обеспечения безопасности в горной и угольной промышленности, а также расширения технологий добычи природного газа, в частности из гидратных скоплений под землей и в океане.

Результаты работы по этому методу показывают, что типичный выигрыш схемы R-ICOS перед ICOS составляет около 20 по чувствительности и около 500 по дисперсии при измерении коэффициентов поглощения. Показывается, что анализ предпосылок метода, в целом, подтверждается. Теоретически, однако, этот выигрыш мог бы быть и больше, однако он не достигается из-за того, что помимо шумов, связанных с рассогласованием мод, в системе присутствуют и шумы другой природы, в частности в оптоэлектронных устройствах. При этом чувствительность R-ICOS ограничивается именно последними, тогда как для ICOS она определяется рассогласованиями мод и предложен способ разделения соответствующих вкладов в точность и чувствительность измерений.

Наиболее специфичным, однако, является достоинство R-ICOS, состоящее в скорости регистрации спектра поглощения. Это связано с подавлением высокочастотных шумов уже на малых временах накопления сигнала за счет выбранной оптической схемы. Так, спектр метана регистрируется за время около 0.3мс, что ограничивается используемой нами электроникой. Этого времени оказывается достаточно, чтобы провести измерение концентрации метана в стандартной атмосфере (1.7ppm). При времени накопления 20с метан может обнаруживаться в количествах в 30-50 раз меньше.

При этом возможности далеко не исчерпываются, поскольку работа велась на весьма слабых оптических переходах.

III часть завершается выводами, общими для ее двух глав и комментариями к рассмотренным в них схемам лазерных спектрометров, использующих внешние оптические резонаторы. Отмечается, что фазовый метод CAPS показал преимущества в отношении чувствительности к поглощению благодаря большей естественной защищенности от амплитудных флуктуаций сигналов как в базовом лазерном излучении, так и от дополнительных флуктуаций при распространении в реальной оптической системе. Это дает возможность более длительного накопления сигналов. Напротив, амплитудный метод R-ICOS обнаруживает преимущества при экспрессной регистрации слабых спектров поглощения.

Заключение

В качестве общих выводов отметим, что:

А. Поставленная цель - разработка ряда новых средств лазерной спектроскопии слабого поглощения – достигнута;

Б. Отдельные утверждения, сформулированные в форме положений, защищаемых в диссертации доказаны.

В. Разработанные в работе методы апробированы на важных задачах мониторинга малых составляющих атмосферы, изотопного анализа, спектроскопии контуров линий молекулярных переходов. Во всех случаях достигнутые нами результаты на конкретных примерах превысили известные до настоящего времени либо получены впервые.

Получены следующие основные результаты:

1. Проведены исследования методов абсорбции для измерения содержания NO_2 в атмосфере для двух спектральных областей. Применение широкоапертурной оптики позволило реализовать до 200 проходов излучения в ячейке Эрио в отсутствие остаточной интерференции и долговременной устойчивости сигнала поглощения.

При измерениях в области максимума сечения поглощения $\sim 400\text{нм}$ и амплитудной модуляции достигнута чувствительность по поглощению $(8-15)\times 10^{-10}\text{ см}^{-1}$ или по концентрации $(0.05-0.1)\text{ ppbv}$.

2. В области 635нм реализована методика частотной модуляции с полным подавлением остаточной амплитудной модуляции. Показано, что выбором специального профиля модуляции током инжекции измерения на разных частотах можно проводить при одинаковой амплитуде излучения ДЛ за счет нестационарного разогрева/охлаждения p-n перехода. Хотя сечение поглощения в этой области примерно в 100 раз меньше максимального, использование более рельефно выраженной структуры спектра позволяет применить эффективный метод регрессии для отождествления спектра и повышения чувствительности. Реализована чувствительность $0.5\times 10^{-10}\text{ см}^{-1}$ или 0.2 ppbv . Совместное применение этих методик позволило проводить долговременные $\sim 7\text{ч}$ измерения концентрации NO_2 в атмосфере с чувствительностью $1.2\times 10^{-10}\text{ см}^{-1}$ (0.5 ppbv).

3. Методами многоканальной лазерной абсорбционной спектроскопии с применением многомерной линейной регрессии проведены высокоточные измерения интенсивностей спектральных линий в условиях их переналожения в спектре. При атмосферном давлении проведены измерения углеродного изотопного состава выдыхаемого воздуха надежно обеспечивающие точности, необходимые для медицинской диагностики. Случайная погрешность измерения изотопного углеродного отношения δ , определенная по дисперсии Аллана, составила 0.07% при времени усреднения 3 минуты. Стандартное отклонение значений δ , измеренных в течение 16 часов не превышало 0.2% , несмотря на то, что никаких специальных мер по температурной и механической изоляции и стабилизации установки не предпринималось.

4. Разработан математический аппарат и предложена специальная форма глубокой амплитудной модуляции тока инжекции частотно- перестраиваемого ДЛ для проведения измерения поглощения света методом фазового сдвига модулированного сигнала высокочастотным резонатором с малыми потерями с высоким спектральным разрешением.

Измерен спектр поглощения воды в области 644 нм с чувствительностью $\sim 7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$ и спектральным разрешением не хуже 0.0045 см^{-1} . Получены константы уширения линий воды в столкновениях с атомами гелия.

5. Предложена новая техника лазерной абсорбционной спектроскопии R-ICOS для измерений малых поглощений излучения перестраиваемого лазера во внешнем резонаторе с дополнительной, по отношению к традиционному методу ICOS, регистрацией светового сигнала в каналах базовой линии и отраженного резонатором излучения. Показано, что флуктуации сигнала, вызванные рассогласованием лазерных мод и собственных мод внешнего резонатора, могут быть учтены и существенно подавлены. В целях сопоставления возможностей развита теория метода R-ICOS. Предсказанная более высокая чувствительность R-ICOS подтверждена экспериментально.

Чувствительность предлагаемой методики R-ICOS при измерениях коэффициента поглощения уже за одно быстрое сканирование спектра более чем на порядок превышает чувствительность стандартного ICOS, реализуемого в тех же экспериментальных условиях. Зарегистрированы спектры поглощения излучения диодного лазера в области 1650 нм фоновой примесью метана в атмосфере. Минимальное время записи такого спектра за один цикл перестройки частоты лазера составило 320 мкс и ограничивалось возможностями электроники в системах управления и детектирования.

Благодаря подавлению фазовых шумов метод R-ICOS позволяет для решения практических задач детектирования малых примесей использовать зеркала с умеренными по современным понятиям коэффициентами отражения. Для зеркал с коэффициентом отражения 0,99 в методе R-ICOS возможно за время усреднения 20с проводить измерения концентрации метана в 40 раз меньше фоновой в атмосфере. При этом чувствительность измерений по поглощению составляет $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. За время цикла сканирования частоты менее 1мс чувствительность в 30-50 раз меньше, однако, также достаточна для измерения фоновой концентрации.

Цитируемая литература

- C1. Reid J., El-Sherbiny M., Garside B.K., and Ballik E.A. Sensitivity limits of a tunable diode laser spectrometer, with application to the detection of NO₂ at the 100-ppt level // Appl. Opt. 1980. V.19. P. 3349–54.
- C2. Werle P., Muecke R., Slemr F. The Limits of Signal Averaging in Atmospheric Trace Gas Monitoring by Tunable Diode-Laser Absorption Spectroscopy // Appl. Phys. B. 1993.V.57. P.131-139.
- C3. Sonnenfroh D.M., Allen M.G. Ultrasensitive, visible tunable diode laser detection of NO₂. // Appl. Opt. 1996. V. 35. P. 4053–8.
- C4. Cheng A.Y.S., Chan M.H. Acousto-optic differential optical absorption spectroscopy for atmospheric measurement of nitrogen dioxide in Hong Kong // Appl. Spectrosc. 2004. V.58. P.1462–8.
- C5. Somesfalean G., Alnis J., Gustafsson U., Edner H., Svanberg S. Long-path monitoring of NO₂ with a 635 nm diode laser using frequency-modulation spectroscopy // Appl.Opt. 2005. V.44. No 25. P. 5148-5151.
- C6. Pushkarsky M., Tsekoun A., Dunayevskiy I.G., Go R. and Patel C.K.N. Sub-parts-per-billion level detection of NO₂ using room-temperature quantum cascade lasers // Proc. Natl Acad. Sci. USA. 2006. V.103. P.10846–9.
- C7. Kasyutich V.L., Martin P.A., Holdsworth R.J. Phase-shift off-axis cavity-enhanced absorption detector of nitrogen dioxide // Meas. Sci. Technol. 2006. V.17. P.923–931.

C8. Saarela J., Sorvajarvi T., Laurila T. and Toivonen J. Phase-sensitive method for background-compensated photoacoustic detection of NO₂ using high-power LEDs // *Opt. Express*. 2011. V.19. No S4. P. A725–32.

C9. Rao G.N., Karpf A. Extremely sensitive detection of NO₂ employing off-axis integrated cavity output spectroscopy coupled with multiple-line integrated absorption spectroscopy // *Applied Optics*. 2011. V. 50, No 13, P. 1915-1924.

I. Публикации по теме диссертации в журналах

I.1. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Diode ring-down spectroscopy without intensity modulation in an off-axis multipass cavity // *Spectrochimica Acta part A*. 2007. V. 66, P.832-835.

I.2. Андреев С.Н., Николаев И.В., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. Частотная модуляция при нестационарном разогреве р—n-перехода в диодной лазерной спектроскопии высокой чувствительности // *Квантовая электроника*. 2007. Т.37. № 4. С. 399-404.

I.3. Мирончук Е.С., Николаев И.В., Очкин В.Н., Родионова С.С., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. Измерение отношения концентраций изотопов ¹³С и ¹²С при атмосферном давлении по поглощению излучения диодного лазера углекислым газом в области ~2 мкм // *Квантовая электроника*. 2009. Т.39. № 4. С. 388-391.

I.4. Brazhnikov D.A., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Measurements of the Atmospheric Concentrations of Nitrogen Dioxide Using the Radiation Absorption in a Spectral Range of 415 nm // *Laser Physics*. 2009. V.19. No 6. P. 1323-1329.

I.5. Andreev S.N., Mironchuk E.S., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. High precision measurements of the ¹³CO₂/¹²CO₂ isotope ratio at atmospheric pressure in human breath using a 2 μm diode laser // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 2011. V. 104. No 1. P. 73-79.

I.6. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Methods of Reference Signal and Phase Shifts in the Multipass Laser Schemes for the Detection of Trace Gas Impurities // *Laser Physics*. 2011. V. 21, No. 12. P. 2088-2093.

I.7. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Peters G.S., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Recording weak absorption spectra by the phase-shift method with deep amplitude and frequency modulation using a diode laser and a high Q cavity // *Laser Phys*. 2013. V.23. P. 035701-14.

I.8. Николаев И.В., Очкин В.Н., Хаджийский Ф.Ю., Цхай С.Н., Чиркин В.Ф. Измерение концентрации озона в атмосфере по поглощению излучения УФ светодиода // *Краткие Сообщения по Физике*. 2013. Т. 40. № 2. С. 36-41.

I.9. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Tskhai S.N. Fast recording of weak absorption spectra in optical cavity using tunable laser // *Laser Physics Lett*. 2013. V.10. P.115701-5.

I.10. Короленко П.В., Николаев И.В., Очкин В.Н., Цхай С.Н. Регистрация абсорбционных спектров интегральным трехлучевым методом с использованием перестраиваемого лазера и внешнего резонатора // *Квантовая электроника*. 2014. Т.44. № 4. С. 353 – 361.

II. Публикации по теме диссертации в трудах конференций

II.1. Николаев И.В., Очкин В.Н., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. Абсорбционная спектроскопия по затуханию света без прерывания излучения // *Материалы V Российского семинара "Современные средства диагностики плазмы и их применение для контроля веществ и окружающей среды"*. 2006. Москва. С.34-35.

II.2. Andreev S.N., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Wavelength modulation spectroscopy due to unsteady heating of a diode laser active medium // *Abstracts of Reports. XV Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2006*. 2006. N.Novgorod – Tomsk. P.77.

- П.3. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Cavity Ring-Down Spectroscopy with Diode Array // Abstracts of Reports. XV Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2006, 2006. N.Novgorod – Tomsk. P. 164.
- П.4. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Cavity Ring-Down Spectroscopy without intensity modulation // Proc. The 8-th Sino-Russian Symposium of Laser Physics and Laser Technology SRLPLT-2006. 2006. Harbin, China. P. 112-116.
- П.5. Andreev S.N., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. High sensitive diode laser modulation spectroscopy with non-stationary p-n junction heating // Proc. The 8-th Sino-Russian Symposium of Laser Physics and Laser Technology SRLPLT-2006. 2006. Harbin, China. P. 117-121.
- П.6. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Cavity ring-down spectroscopy with diode array // Proc. SPIE. 2006. V. 6580. P. 65800L-6.
- П.7. Николаев И.В., Очкин В.Н., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. Многоканальная лазерная спектроскопия для измерения малых примесей в атмосфере // Труды 15 международной конференции «Высокие технологии в медицине, биологии и геоэкологии - 2007». 2007. П. Абрау-Дюрсо, г.Новороссийск, Краснодарский край. С. 11-14.
- П.8. Нигматуллин Р.А., Николаев И.В., Родионова С.В., Спиридонов М.В., Углов И.В., Цхай С.Н., Южакова И.П. Измерение отношения изотопов углекислого газа в атмосфере по поглощению излучения диодного лазера // Труды 15 международной конференции «Высокие технологии в медицине, биологии и геоэкологии - 2007». 2007. П. Абрау-Дюрсо, г.Новороссийск, Краснодарский край. С. 137-139.
- П.9. Николаев И.В., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. Измерение поглощения двуокси азота в атмосфере методом двулучевой диодной лазерной спектроскопии // Тезисы докладов XVIII конференции «Фундаментальная атомная спектроскопия». 2007. Звенигород. С. 139-140.
- П.10. Николаев И.В., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Углов И.В., Цхай С.Н. Использование регрессионного анализа для измерения соотношения концентраций $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ методом ДЛС // Тезисы докладов XVIII конференции «Фундаментальная атомная спектроскопия». 2007. Звенигород. С. 141-142.
- П.11. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Measurement of small gas impurity with application of multichannel diode laser spectroscopy // Proceedings of SPIE 2007. V. 7006. P. 70060F-8.
- П.12. Mironchuk E.S., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Measurement of isotope ratio of carbon by CO_2 absorption near 2 μm in human breath test // Proc. Of The 9-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technologies. 2008. Tomsk, Russia. P.207-210.
- П.13. Brazhnikov D.A., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Uglov I.V., Tskhai S.N. Measurement of background absorptions by phase shift method // Proc. Of The 9-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technologies. 2008. Tomsk, Russia. P. 247-248.
- П.14. Brazhnikov D.A., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Application of diode laser for background measurements of concentration NO_2 in atmosphere by phase shift of the modulated radiation at 415 nm // Abstract of reports XVI Symposium on high resolution molecular spectroscopy HighRus-2009. 2009. Tomsk. P.110.
- П.15. Mironchuk E.S., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Diode laser spectroscopy analysis of isotopologues ratio $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ by absorption near 2 mm in human breath // Abstract of reports XVI Symposium on high resolution molecular spectroscopy HighRus-2009. 2009. Tomsk. P.156.
- П.16. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Tskhai S.N. Reference and phase shift technique in multipass laser schemes for trace gas particles detection // Book of abstracts 17 international conference on advanced laser technologies ALT'09. 2009. Antalya, Turkey. P. 63.
- П.17. Мирончук Е.С., Николаев И.В., Цхай С.Н. Измерение отношения концентраций изотопов $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ по поглощению в выдыхаемом воздухе методом диодной лазерной

- спектроскопии // Труды 52-ой научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук». 2009. Долгопрудный-Москва. Ч. II. С.63-65.
- II.18. Boreysho A.S., Mironchuk E.S., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N., Vasiliev D.N. Laser technique for isotopic breath test // Book of abstract International symposium on laser medical applications. 2010. Moscow. P.26.
- II.19. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. High precision measurements of carbon isotope ratio at atmospheric pressure in human breath using a 2 μ m diode laser // Abstract of papers 8th International conference on TDLS. 2011. Zermatt, Switzerland. P.66.
- II.20. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. High resolution phase shift cavity ringdown spectroscopy technique for trace gas detection // Abstract of papers 8th International conference on TDLS. 2011. Zermatt, Switzerland. P.78.
- II.21. Korolenko P.V., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Tskhai S.N., Khadzhiisky F.Yu., Khizhenok A.N. Small Absorption Measurements by CRDS Using the Cavity with the Light Input/Output through a Mirror Hole // Conference Programm International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2013), International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT 2013) ICONO/LAT. 2013. Moscow. P.72.
- II.22. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Tskhai S.N. Fast Record of Weak Absorption Spectra by Modified ICOS Technique with the Help of Cavity Reflected Beam // Book of Abstracts The 21th annual International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'13. Budva, Montenegro. 2013. P. 43.

III. Публикации по теме диссертации в иных изданиях

- III.1. Николаев И.В., Очкин В.Н., Спиридонов М.В., Цхай С.Н., Ломоносов В.Г. Абсорбционная спектроскопия по затуханию света с неаксиальными многопроходными кюветами. Препринт ФИАН № 4. М.: РИИС ФИАН, 2006. - 12 с.
- III.2. Николаев И.В., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. Измерение поглощения двуокиси азота в атмосфере методом двулучевой диодной лазерной спектроскопии. Препринт ФИАН №2. М.: РИИС ФИАН, 2007. - 30 с.
- III.3. Бражников Д.А., Николаев И.В., Очкин В.Н., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. Применение диодных лазеров для контроля содержания двуокиси азота в атмосфере по поглощению на электронных переходах // Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Атомная и молекулярная спектроскопия. /ред. Л.Н.Синица, Е.А.Виноградов. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2009. С.330-368.
- III.4. Andreev S.N., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Laser measurement of the carbon isotope ratio variation in human breath at atmospheric pressure. Препринт ФИАН № 8. М.: РИИС ФИАН, 2011. - 22 с.
- III.5. Николаев И.В., Очкин В.Н., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. Регистрация спектров слабого поглощения фазовым методом с использованием диодного лазера и высокодобротного резонатора. Препринт ФИАН №23. М.: РИИС ФИАН, 2011. - 36 с.
- III.6. Andreev S.N., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Savinov S. Yu., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Wavelength modulation spectroscopy due to unsteady heating of a diode laser active medium. // Proc. SPIE. 2006. V. 6580. P. 65800L-6.
- III.7. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Cavity ring-down spectroscopy with diode array // Proc. SPIE. 2006. V.6580. P.65800M-6.
- III.8. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Measurement of small gas impurity with application of multichannel diode laser spectroscopy // Proc. SPIE Lasers for Measurements and Information Transfer. 2008. V.7006. P. 70060F-8