



"МИС-РТ"-2023 Сборник № 84-4 <http://ikar.udm.ru/mis-rt.htm>



# Анализ вариаций содержания спиновых изомеров $\text{H}_2\text{O}$ в воздухе методами диодной лазерной спектроскопии

Е.В. Степанов

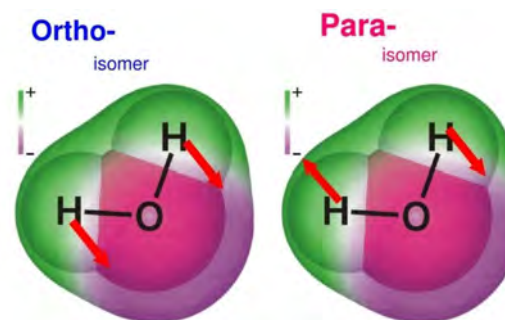
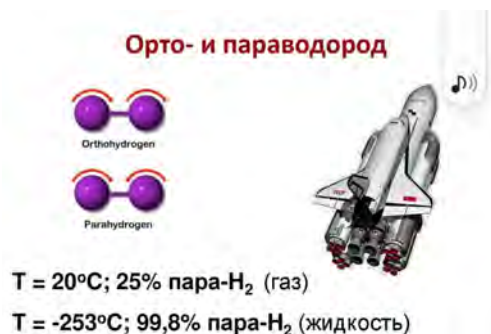
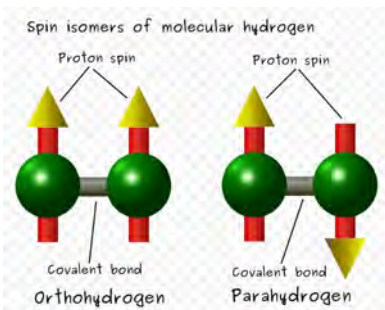
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН  
Российский университет дружбы народов

[EugeneStepanov@yandex.ru](mailto:EugeneStepanov@yandex.ru)

# Спиновые изомеры молекул

Ядерные **спиновые изомеры молекул** – наиболее стабильные квантовые состояния **молекул**, различающиеся между собой симметрией волновой функции **спинов** идентичных ядер, бозонов либо фермионов.

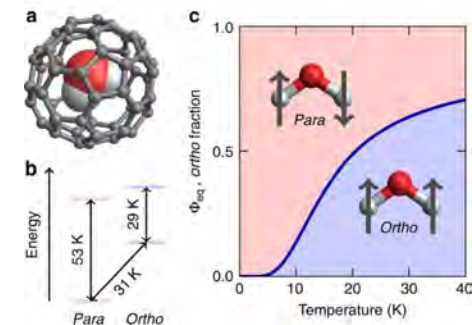
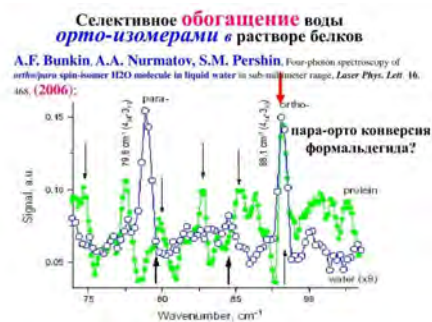
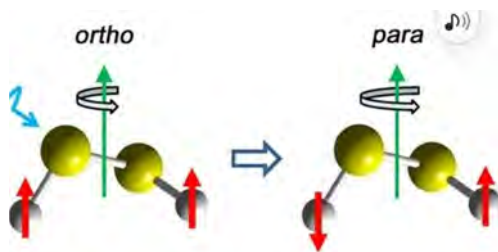
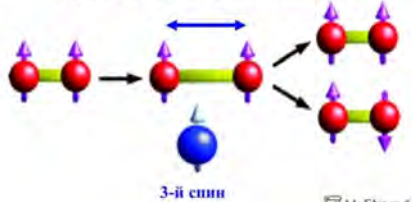
**Спиновыми изомерами** обладают двухатомные **молекулы**, например,  $H_2$  (2 типа **изомеров**, орто- и параводород); симметричные волчки, например,  $CH_3F$  (2 типа **изомеров**); асимметричные волчки, например,  $H_2O$  (2 типа **изомеров**) и  $C_2H_4$  (4 типа **изомеров**).



Mechanism of nuclear spin initiated para-H<sub>2</sub> to ortho-H<sub>2</sub> conversion

G. Buntkowsky,\* H.-H. Limbach et al.

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 1929 (2006)

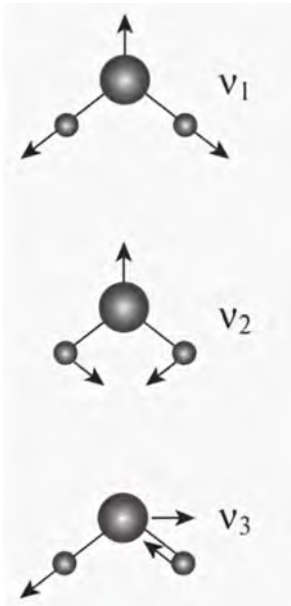


## Где могут проявляться различия физико-химических свойств спиновых изомеров $\text{H}_2\text{O}$ – молекул орто- и параводы

- Сорбция и десорбция молекул воды на поверхностях и в пористых материалах.
- Растворение, испарение и кристаллизация.
- Взаимодействие с биологическими молекулам (белками, ферментами и ДНК)
- Димеризация, кластерообразование и смогообразование
- Протонный обмена и спин-конверсии
- Химические, каталитические и газофазные процессы с участием воды
- Диффузия через нанопленки
- Влагообмен и внешнее дыхания в живых организмах
- Влияние электромагнитных полей на структуру и свойства воды.

# Типы движения свободных молекул H<sub>2</sub>O, симметрия C<sub>2v</sub>

## Колебания



Симметричное валентное  
 $\nu_1 = 3657 \text{ см}^{-1}$

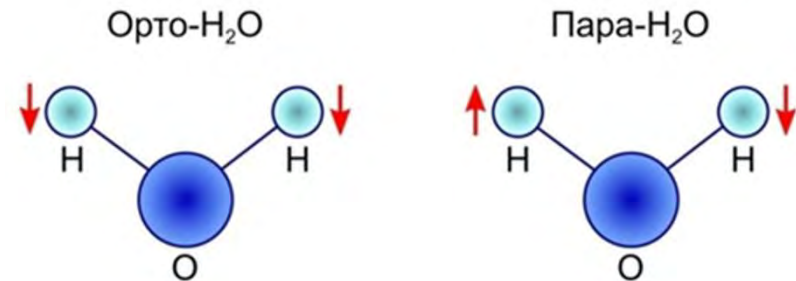
Деформационное  
 $\nu_2 = 1595 \text{ см}^{-1}$

Антисимметричное валентное  
 $\nu_3 = 3756 \text{ см}^{-1}$

### Квантование колебаний

Фундаментальное поглощение	000-001, 000-010, 000-100
Обертон основных полос	000-002, 000-003, 000-020
Составные колебания	000-101, 000-110, 000-011
«Горячие» полосы	001-002, 010-020, 001-200

## Вращение



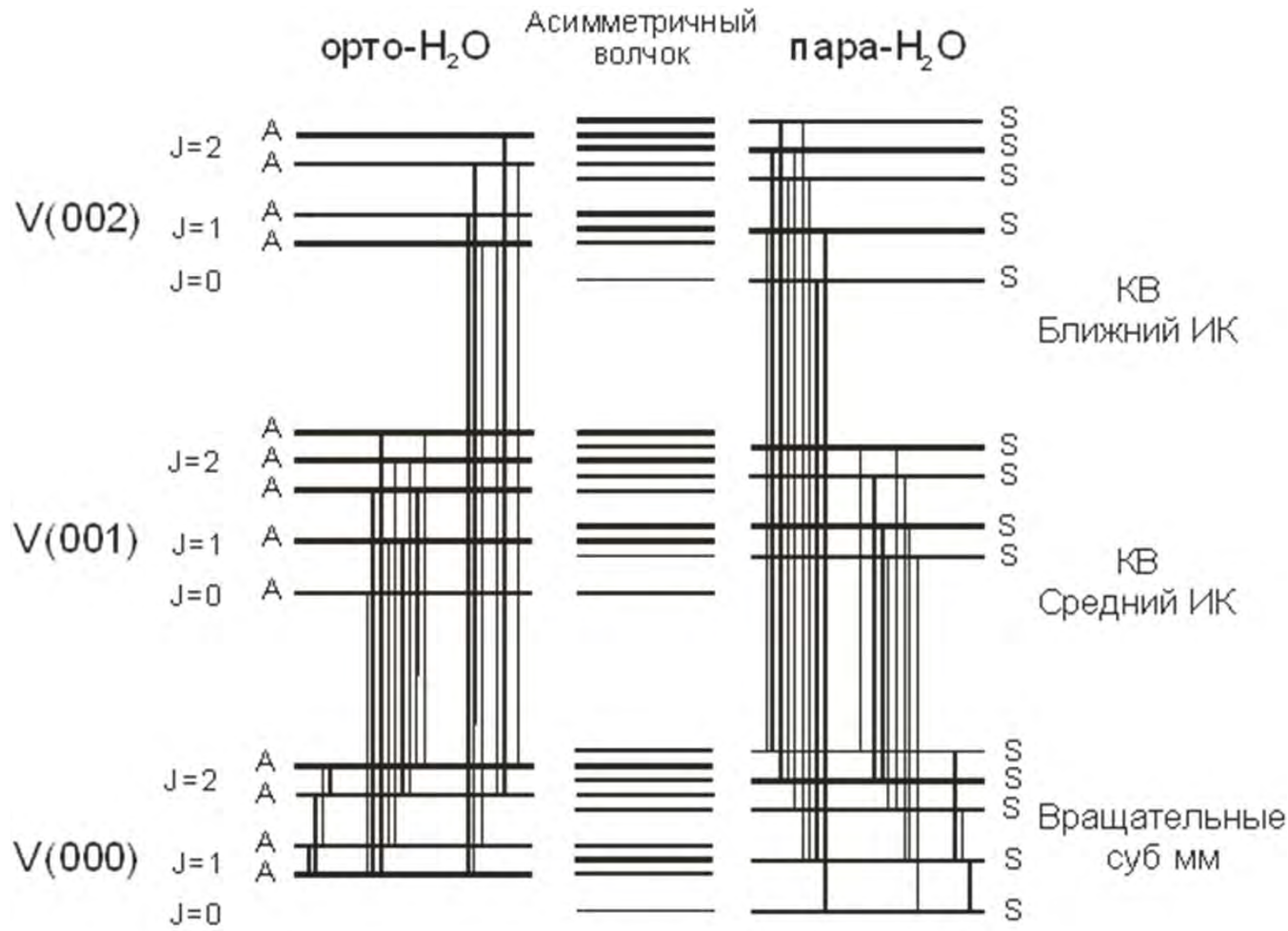
### Квантование вращения

Полный момент вращения J  
Проекция J на выделенную ось

### Вырождение вращательных состояний при наличии ядерного спина I

Спин ядер водорода	$\frac{1}{2}$
Разнонаправленные спины	$I=0$
Проекция	0
Сонаправленные спины	$I=1$
Проекция	-1, 0, +1
Четыре состояния	
Одно симметричное	$I=0$
Три асимметричных	$I=1 (-1, 0, +1)$

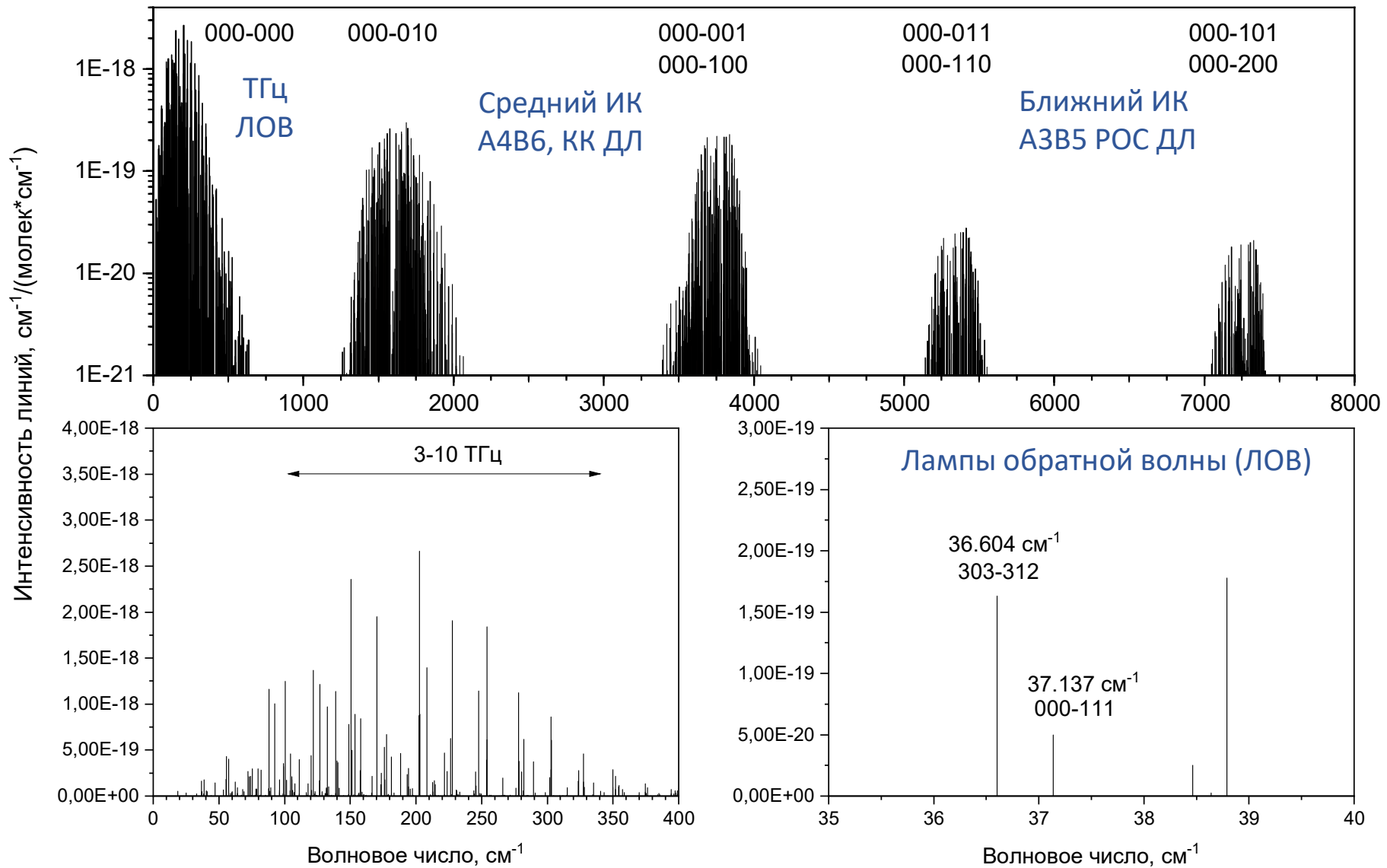
# Схема колебательно-вращательных энергетических уровней молекулы типа асимметричного волчка $C_{2v}$



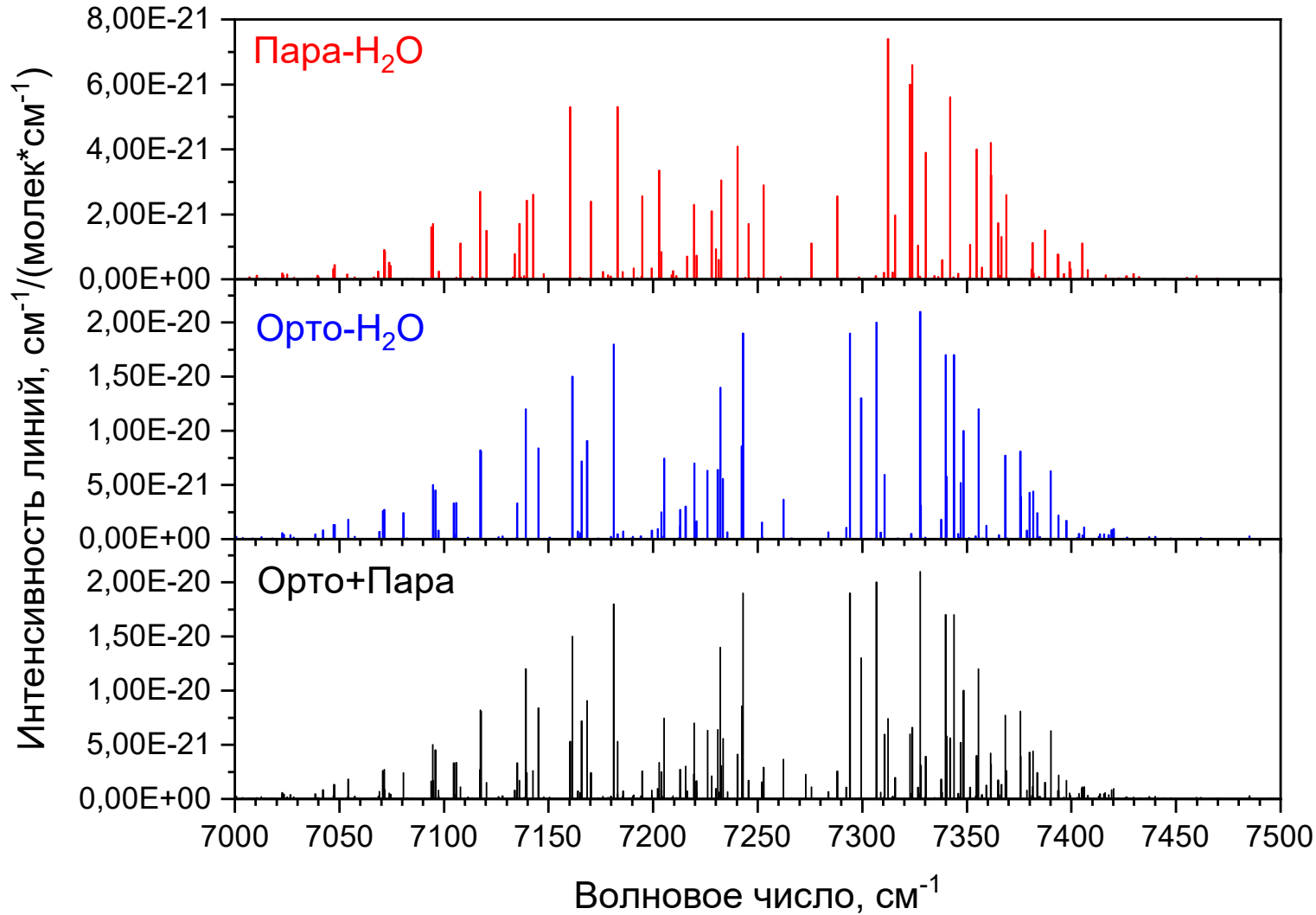
Правила отбора  
 ВП  $\Delta J=0, +1$   $\Delta K_a=\pm 1$   
 КВП  $\Delta J=0, \pm 1$   $\Delta(K_a-K_c)=\pm 1$   
 Сохранение симметрии (строго!)

$H_2O (C_{2v})$	
Сим. колебания	Асим. колебания
000	
100	001
010	101
200	011
020	
002	
011	

# Колебательно-вращательные полосы поглощения H<sub>2</sub>O

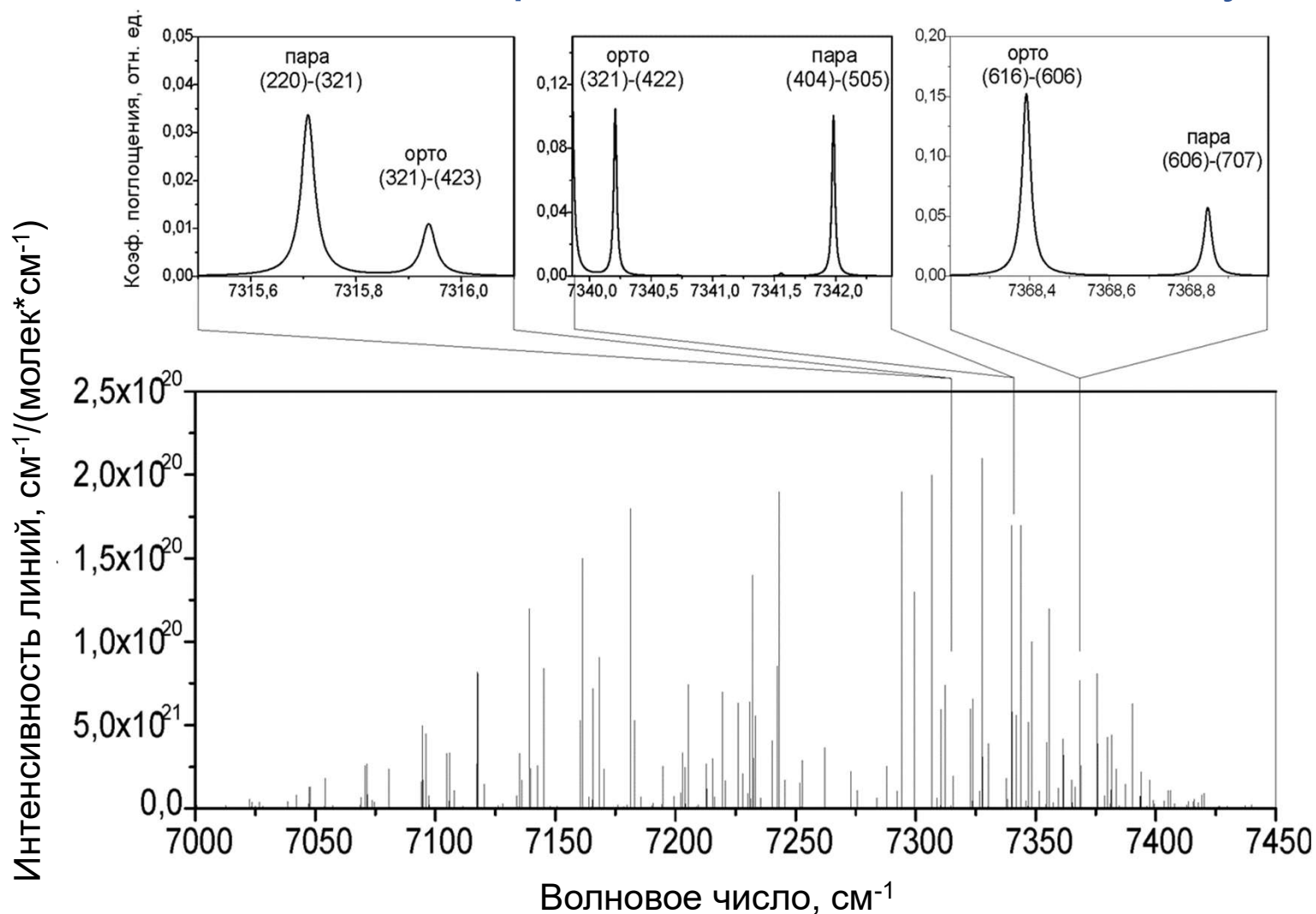


# Составная колебательно-вращательная полоса $\nu_1 + \nu_3$ орто- и пара-изомеров $\text{H}_2\text{O}$ вблизи 1.37 мкм



Спиновые изомеры формируют каждый свои колебательно-вращательные полосы поглощения

# Колебательно-вращательная полоса $\nu_1 + \nu_3$ $\text{H}_2\text{O}$ вблизи 1.37 мкм и несколько пар линий поглощения молекул орто- и пара-воды



Пары линий, удобные для анализа относительного содержания орто-пара изомеров  $\text{H}_2\text{O}$ .

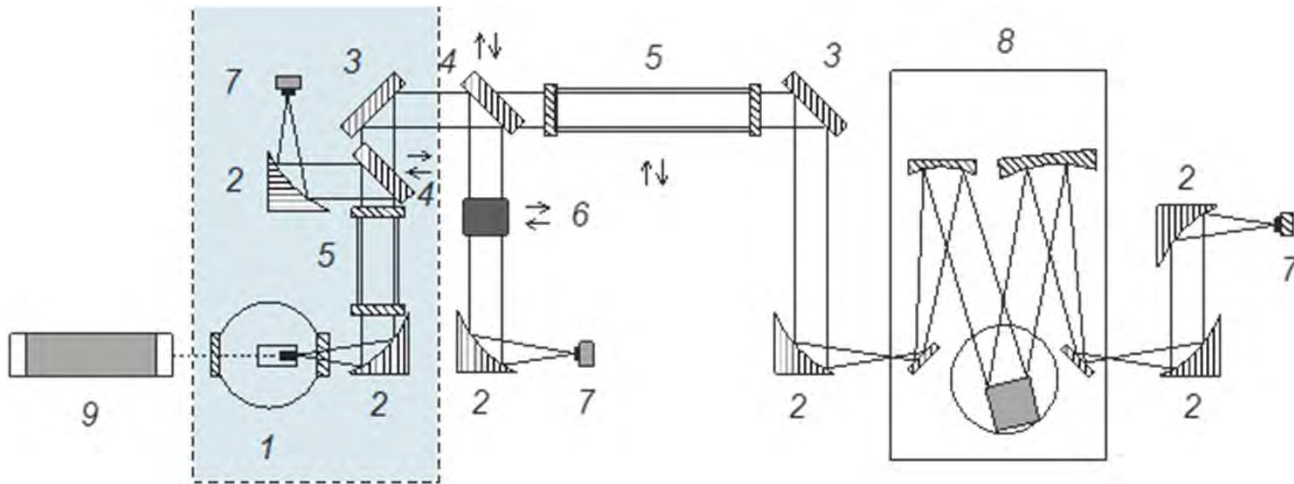
Различное отношение интенсивности линий, зависящее от заселенности нижнего уровня, температуры, коэффициента столкновительного уширения.



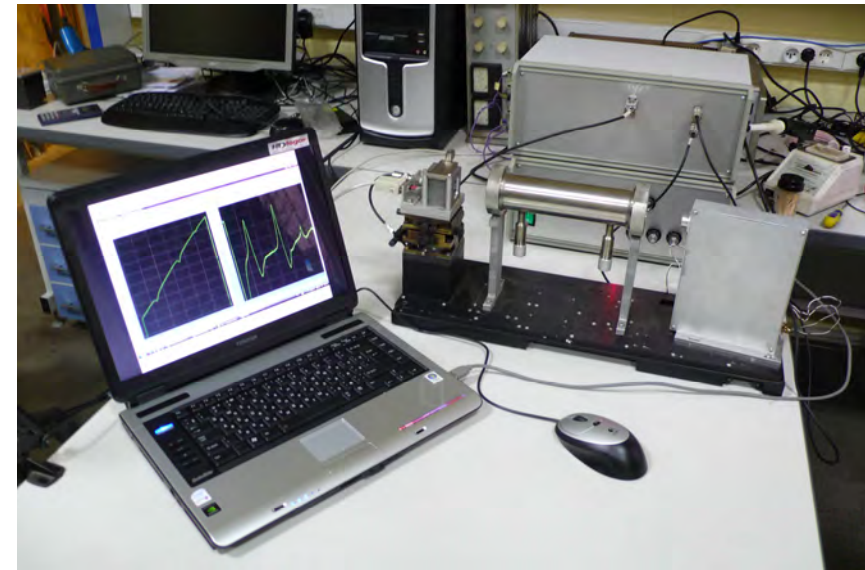
## Наилучшие для анализа пары линий орто- и пара-воды полосы $\nu_1+\nu_3$ (101-000) в спектральном диапазоне 7100-7400 $\text{см}^{-1}$

Частота центра линии, $\text{см}^{-1}$	Изомер	Интенсивность линии, $\text{см}^{-1}/(\text{молек}\cdot\text{см}^{-2})$	Коэф. столкн. уширения воздухом, $\text{см}^{-1}/\text{атм}$	Коэф. само уширения, $\text{см}^{-1}/\text{атм}$	Энергия нижн. уровня, $\text{см}^{-1}$	Полоса	Верхнее вращат. состояние ( $J'', K_a, K_c$ )	Нижнее вращат. состояние ( $J', K_a, K_c$ )
7139.107	О	1.20E-20	0.0935	0.504	325.348	101-000	404	505
7139.610	П	2.42E-21	0.0778	0.525	326.625	101-000	414	515
7181.172	О	1.80E-20	0.1031	0.463	136.762	101-000	202	303
7182.995	П	5.30E-21	0.098	0.488	142.279	101-000	212	313
7232.117	О	1.40E-20	0.0861	0.414	285.419	101-000	331	330
7232.526	П	3.05E-21	0.0735	0.466	285.219	101-000	330	331
7340.209	О	5.81E-21	0.0915	0.440	212.156	101-000	422	321
7341.982	П	5.60E-21	0.0837	0.440	222.052	101-000	505	404
7354.599	О	4.00E-21	0.0778	0.387	326.625	101-000	616	515
7355.557	П	1.20E-20	0.075	0.410	325.348	101-000	606	505
7368.392	О	7.70E-21	0.071	-	447.252	101-000	717	616
7368.848	П	2.60E-21	0.0617	0.359	446.697	101-000	707	606

# Схема ИК-спектрометра на основе перестраиваемых диодных лазеров для анализа относительного содержания спиновых изомеров $H_2O$ .

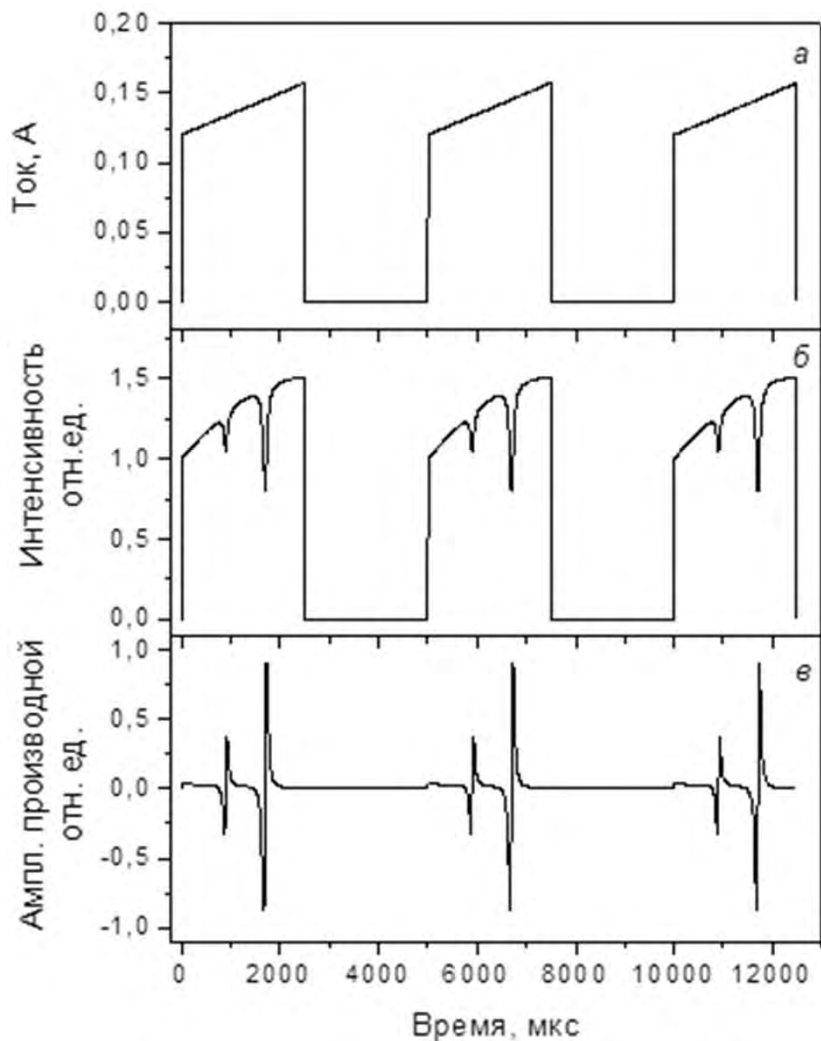


- 1 – диодный РОС-лазер InGaAsP в термостате,
- 2 – параболические зеркала (Al),
- 3 – плоские зеркала (Al),
- 4 – плоские передвижные зеркала (Al),
- 5 – кюветы с реперным и исследуемым газами,
- 6 – воздушный интерферометр Фабри-Перо,
- 7 – фотодиоды,
- 8 – автоматизированный монохроматор ORIEL MS257,
- 9 – юстировочный He-Ne лазер.



Лабораторный прототип лазерного анализатора отношения спиновых изомеров  $H_2O$  в газовых средах

## Схема формирования лазерных спектров пропускания молекул орто- и пара-воды

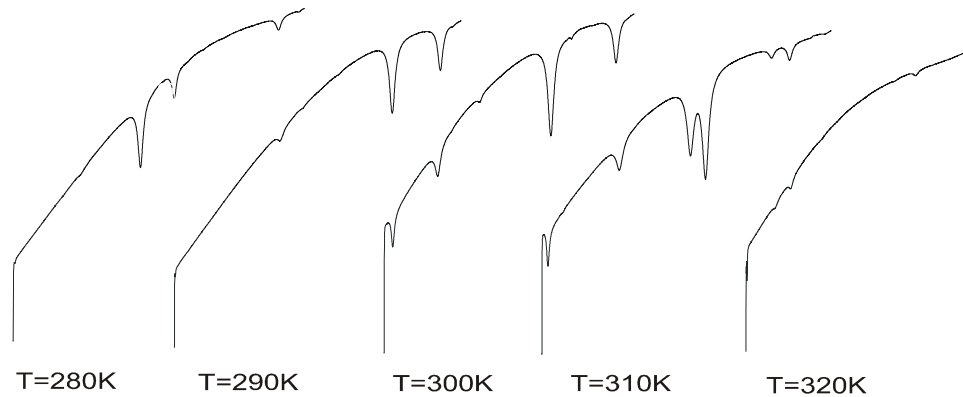


а – периодически повторяющиеся импульсы тока накачки ПДЛ,

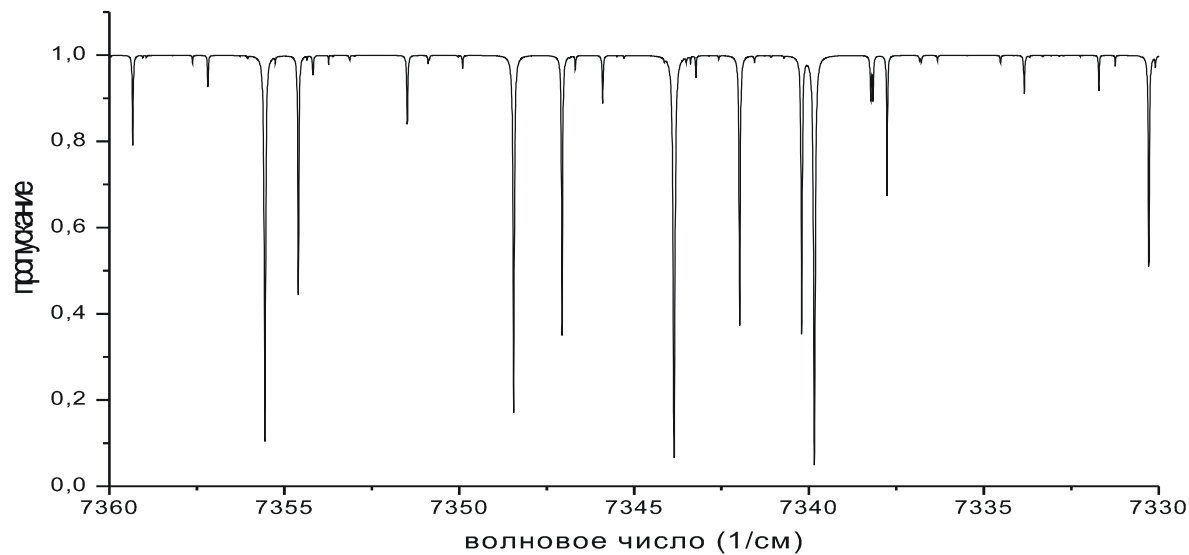
б – лазерный сигнал в канале прямой регистрации,

в – сигнал в канале дифференциального усиления.

# Лазерные спектры пропускания паров воды

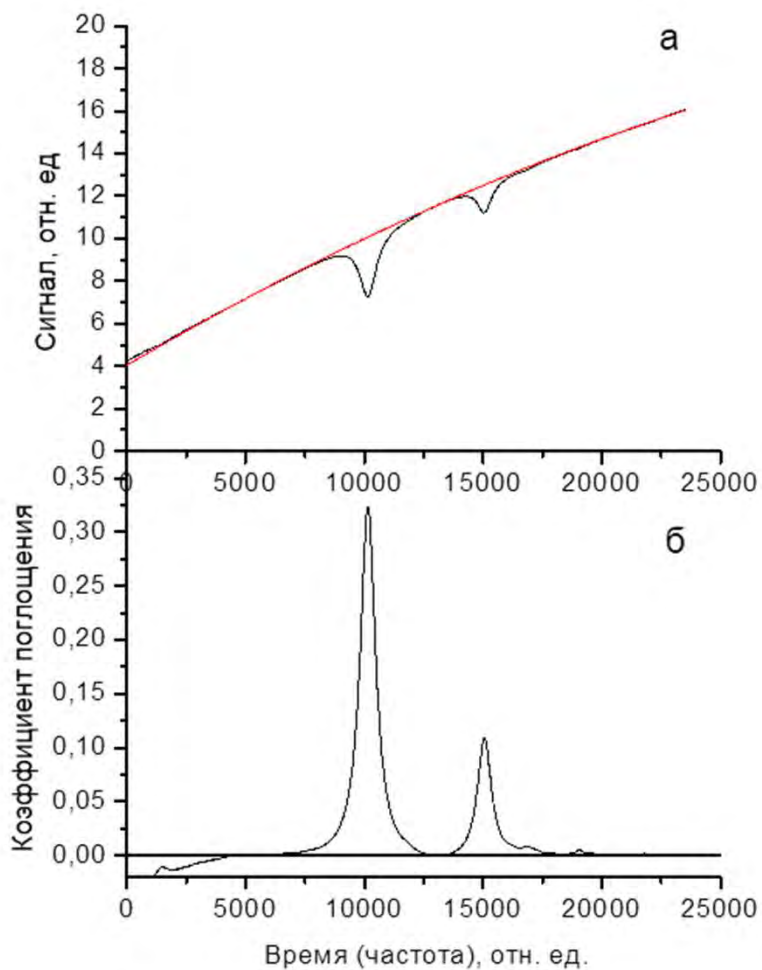


Несколько лазерных спектров пропускания  $\text{H}_2\text{O}$ , каждый протяженностью около  $7 \text{ см}^{-1}$ , зарегистрированных при перестройке стартовой частоты диодного лазера за счет изменения его температуры.

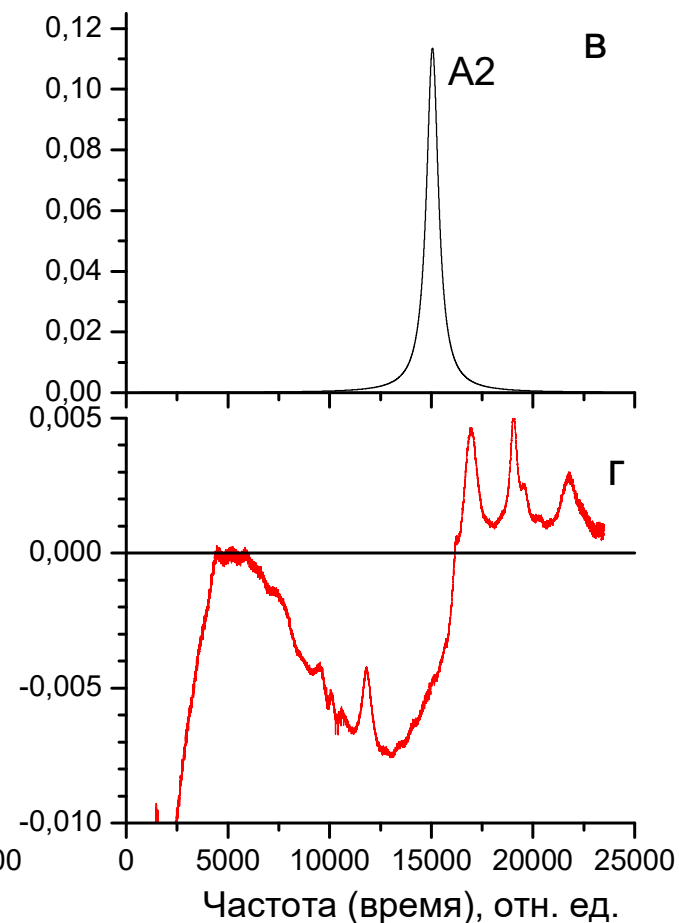
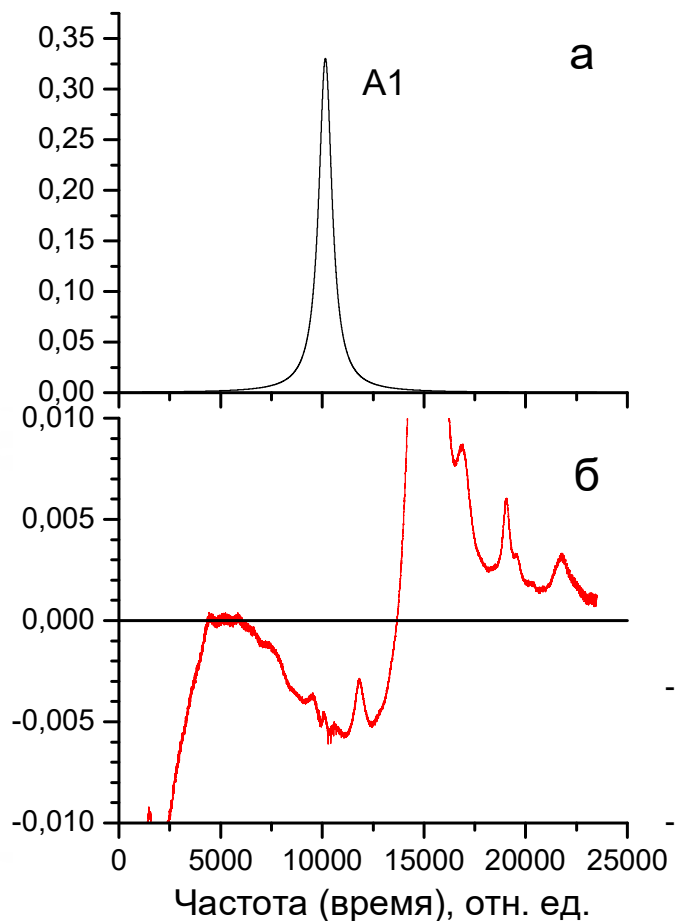


Спектр пропускания водяных паров, рассчитанный по базе данных молекулярных спектров высокого разрешения HITRAN 2005.

# Методика обработки лазерных спектров



Спектр поглощения после нормировки на огибающую лазерного импульса

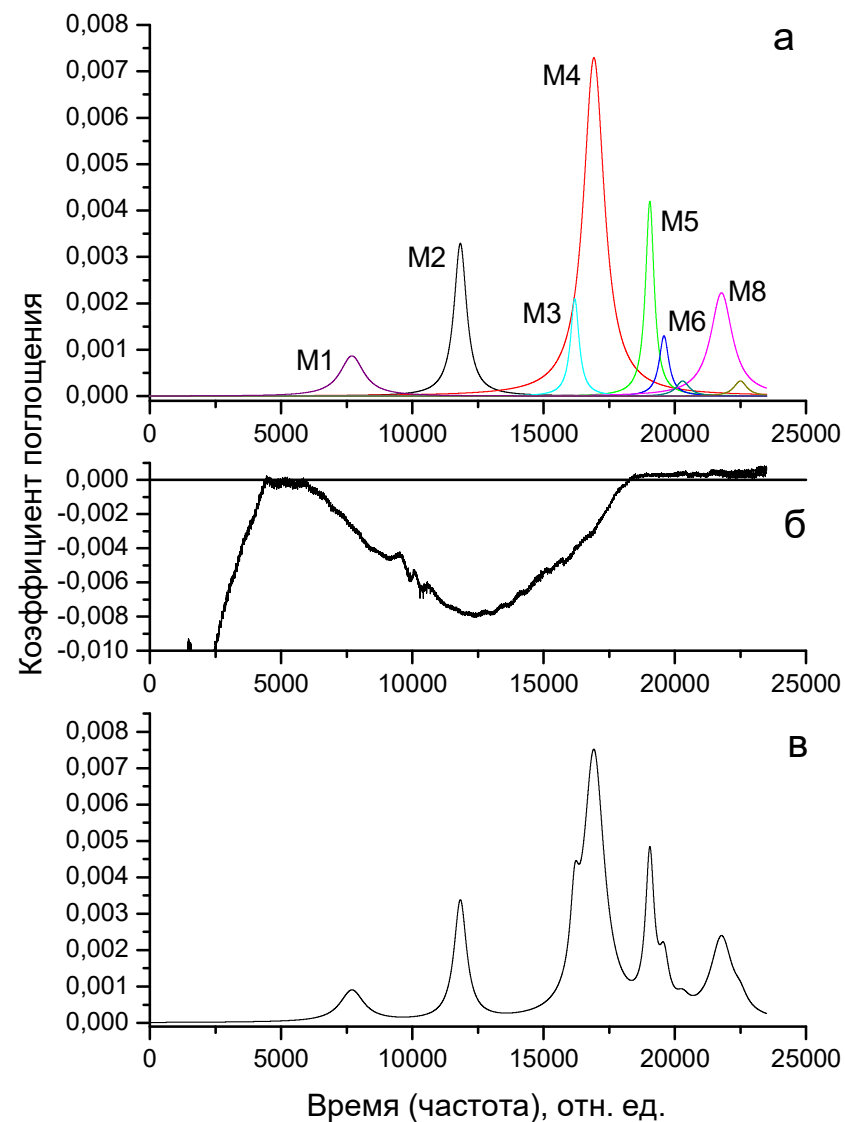


Определение параметров наиболее сильных линий A1 и A2 за счет подгонки контуром Лоренца и их вычитание из измеренного спектра.

# Методика обработки лазерных спектров

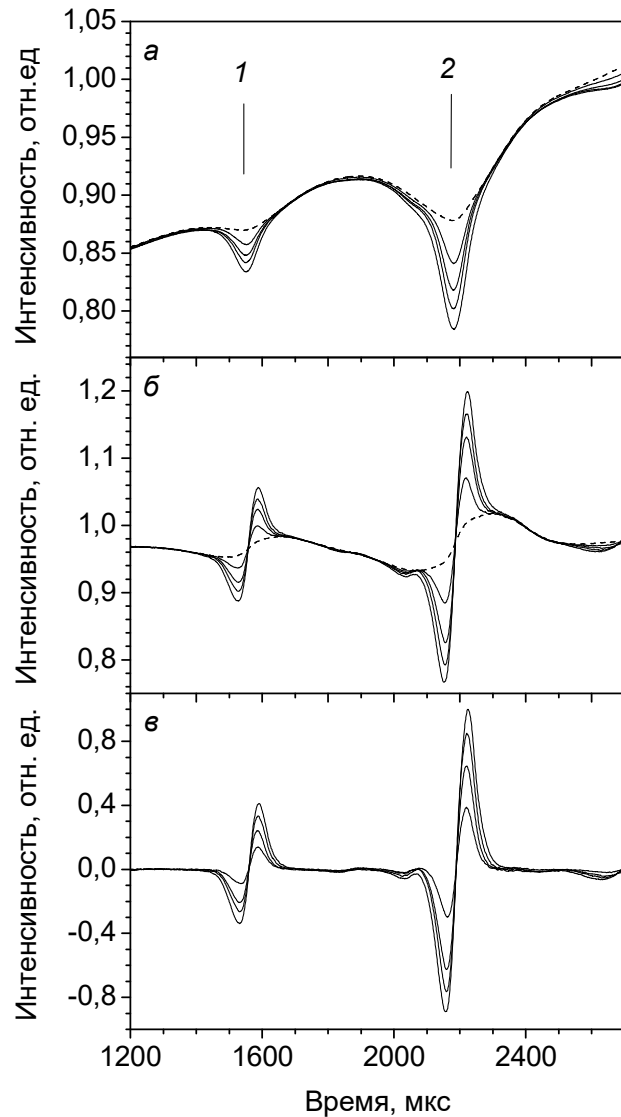
## Параметры детектируемых линий $H_2O$ и их сравнение с данными HITRAN 2005

Номер линии	Экспериментальные данные			Данные HITRAN2005			
	Частота центра, $cm^{-1}$	ПШПВ $cm^{-1}$	Интенсивн, $S \cdot 10^{21} cm^{-1}/(молек \cdot cm^{-1})$	Идентиф перехода	Частота центра, $cm^{-1}$	Интенсивн, $S \cdot 10^{21} cm^{-1}/(молек \cdot cm^{-1})$	ПШПВ $cm^{-1}$
M1	7356,034	0,107	0,045	-	-	-	-
A1	7355,557	0,077	12,0	606-505	7355,557	12,0	0.0750
M2	7355,228	0,057	0,09	-	-	-	-
A2	7354,599	0,069	4,0	616-515	7354,599	4,0	0.0778
M3	7354,378	0,038	0,039	-	-	-	-
M4	7354,236	0,094	0,33	220-101	7354.182	0.275	0.1039
M5	7353,820	0,038	0,078	-	-	-	-
M6	7353,715	0,043	0,027	-	-	-	-
M7	7353,577	0,059	0,009	871-770	7353.615	0.0165	0.0644
M8	7353,288	0,098	0,105	-	-	-	-
M9	7353,148	0,059	0,009	-	-	-	-



Определение параметров слабых линий M1-M8 за счет подгонки контуром Лоренца (а), их вычитание из измеренного спектра (б), привязка к базе данных HITRAN 2005 (Таблица) и построение мультиплета слабых линий, интерферирующих с аналитическими линиями A1 и A2 орто- и пара- $H_2O$  (в).

# Методы обработки лазерных спектров



1 – линия поглощения молекул параводы, центр –  $7368.848 \text{ см}^{-1}$ ,  
2 – линия поглощения молекул ортоводы, центр –  $7368.392 \text{ см}^{-1}$ .

А - Фрагмент регистрируемых лазерных спектров пропускания паров воды в аналитической кювете при постепенном снижении в ней суммарного давления

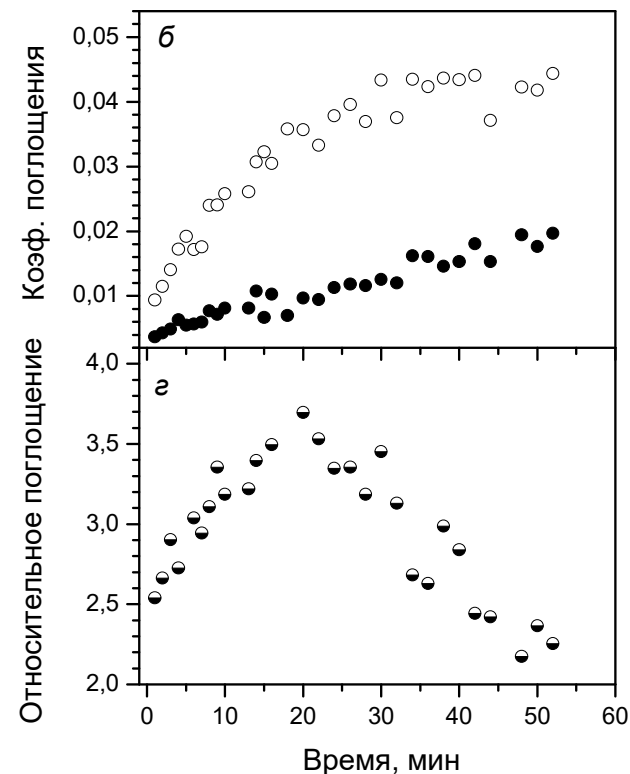
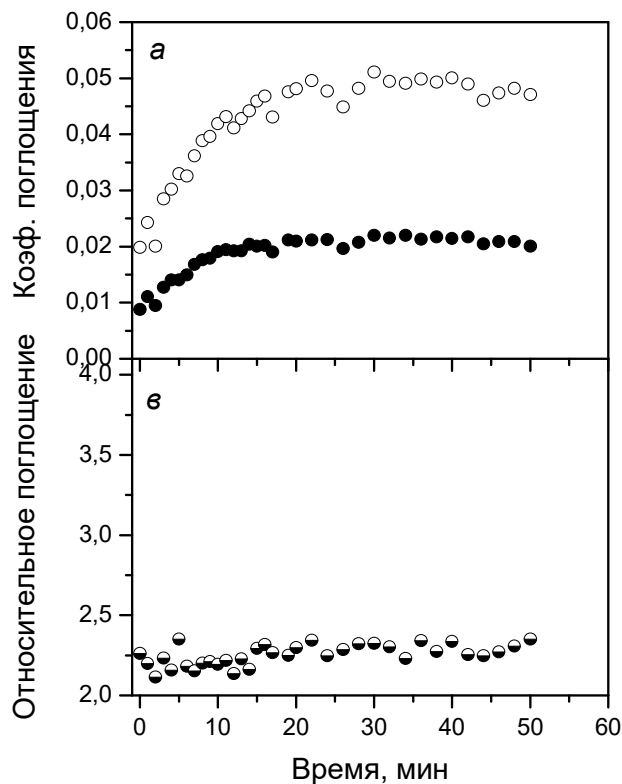
Б – те же спектры в дифференциальном канале

В – дифференцированные спектры орто- и параводы после вычитания атмосферной составляющей (показана на спектрах а и б пунктирной линией).

# Экспериментальные наблюдения вариаций относительного содержания орто-пара-Н<sub>2</sub>О



2005 г



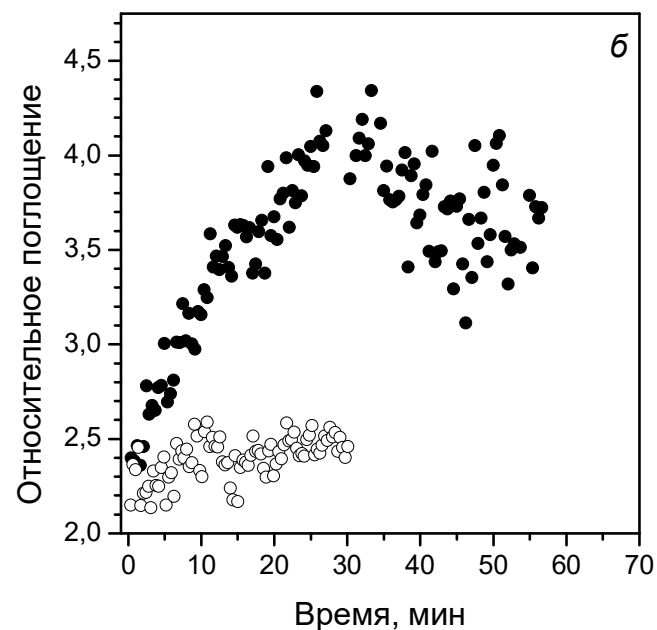
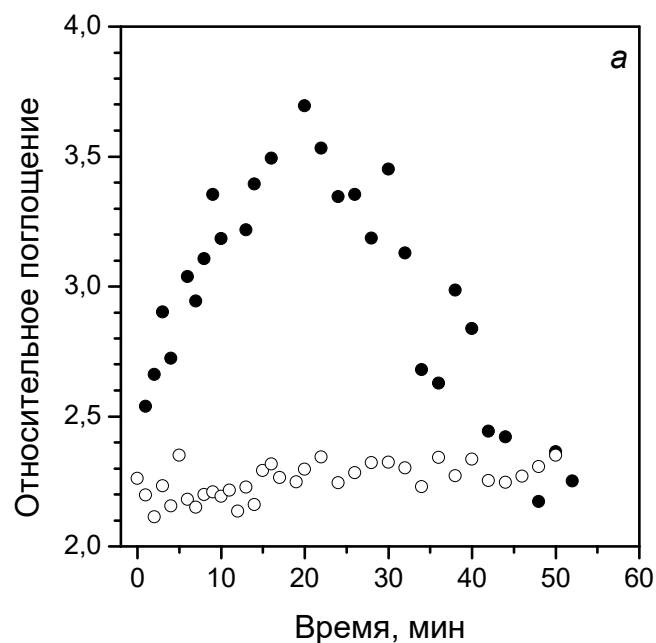
- а - динамика поглощения в линиях орто-воды (○) и пара-воды (●) в пустой откачанной кювете после отсечки от форвакуумного насоса,  
б – то же для кюветы, содержащей сорбент.  
в - динамика относительного поглощения в линиях орто- и параводы в пустой кювете после отсечки от форвакуумного насоса,  
г – то же для кюветы с сорбентом.



# Исследования спин-селективных процессов методами ДЛС и ЛОВ-спектроскопии

ДЛС			
Симметрия	Идентификация ( $JK_aK_c$ )	Частота центра, $\text{см}^{-1}$	Положение нижнего уровня, $\text{см}^{-1}$
орто	(717)-(616)	7368.392	447.252
пара	(707)-(606)	7368.848	446.697

ЛОВ-спектроскопия			
Симметрия	Идентификация ( $JK_aK_c$ )	Частота центра, $\text{см}^{-1}$	Положение нижнего уровня, $\text{см}^{-1}$
орто	(312)-(303)	36.604	1.07
пара	(111)-(000)	37.137	3.45



Сопоставление результатов по наблюдению эффекта обогащения паров воды молекулами ортоизомера методами ДЛС (а) и ЛОВ спектроскопии (б) [4]. (○) – пустая кювета, (●) – кювета с сорбентом.

## Заключение

- Методы диодной лазерной спектроскопии эффективны для высокоточных исследований вариаций относительного содержания спиновых изомеров воды в газообразных средах.
- Они обеспечивают высокие чувствительность, точность и скорость измерений и определения относительного содержания спиновых изомеров в парах воды.
- С их помощью были зарегистрированы эффекты обогащения орто-молекулами паров воды при использовании сорбентов и воспроизведены результаты исследований с помощью ЛОВ в терагерцовом диапазоне.
- В других многочисленных экспериментах с парами воды (пары над водной поверхностью, над кипящей водой, в пару, производимом ультразвуком, при разряжении в кюветах) изменения относительного содержания спиновых изомеров воды обнаружены не были.

УДК 535.33/34+621.373.826

Е.В. СТЕПАНОВ

## ДИОДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И АНАЛИЗ ОРТО- И ПАРА-ИЗОМЕРОВ МОЛЕКУЛЫ $H_2O$

**Ключевые слова:** диодная лазерная спектроскопия, спиновые изомеры воды, орто- и паравода, лазерный спектральный анализ

**Keywords:** diode laser spectroscopy, water spin isomers, ortho- and parawater, laser spectral analysis

### 1. Введение

Диагностика и изучение особенностей и механизмов спин-селективных процессов в молекулах воды актуальны как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в связи с возможными приложениями. Как следует из результатов исследований последних лет [1–5], можно предполагать, что различия физико-химических свойств спиновых изомеров  $H_2O$  — молекул орто- и параводы — могут проявляться в широкой группе явлений и процессов, протекающих с участием молекул воды, причем как в газовой, так и жидкой [6, 7] фазе. Среди них сорбция и десорбция молекул воды на поверхностях и в пористых материалах [4, 8, 9], растворение, испарение [10, 11] и кристаллизация [12], взаимодействие с биологическими молекулами (молекулами белков, ферментов и ДНК) [13, 14], димеризация, кластерообразование и смогообразование [1, 15], протонный обмен и спин-конверсия [16], химические, каталитические [17] и газофазные процессы с участием воды, диффузия через нанопленки, влагообмен и внешнее дыхание в живых организмах, влияние электромагнитных полей на структуру и свойства воды [18, 19]. Эти процессы в настоящее время находятся в стадии изучения, а возможные перспективы их практического использования в таких областях, как химия, биология, медицина, фармацевтика пока еще только намечаются.

Одна из причин недостаточно интенсивного изучения таких явлений обусловлена отсутствием простых и надежных приборов для прямого, точного, быстрого и высокоселективного определения относительного содержания молекул орто- и параводы в сложных для анализа газовых средах, а также мони-

торинга в реальном времени процессов, происходящих с участием этих молекул в атмосферном и выдыхаемом воздухе, в технологических газовых смесях химических и биологических реакторов и т.п. Целью нашей работы стало восполнение этого пробела и разработка прибора, который позволил бы решать перечисленные выше задачи.

Один из известных диагностических подходов к решению данной задачи в случае молекул воды, находящихся в газовой фазе, связан с применением методов субмиллиметровой спектроскопии, основанной на использовании ламп обратной волны (ЛОВ-спектроскопии) [4]. Этот метод позволяет с достаточно высокой точностью измерять форму отдельных линий поглощения во вращательных спектрах молекул орто- и парамодификаций  $H_2O$  [4, 11, 20]. Однако уникальность и сложность данной физической методики препятствуют ее широкому практическому использованию. В то же время технологии высокоточного лазерного спектрального анализа позволяют относительно просто решать эту диагностическую задачу. О первом наблюдении спин-селективных процессов с участием молекул орто- и параводы с помощью методов диодной лазерной спектроскопии сообщалось нами в [5, 21].

Возможность использования методов спектрального анализа для изучения спин-селективных процессов с участием молекул воды обусловлена тем, что спиновые изомеры  $H_2O$  обладают колебательно-вращательными уровнями различной симметрии [22, 23]. Благодаря этому вращательные и колебательно-вращательные спектры молекул орто- и параводы различны [22], что и позволяет отличать эти изомеры спектрально с помощью методов высокого разрешения. Поскольку вероятность изменения суммарного ядерного спина при столкновениях молекул очень мала, молекулы орто- и параводы в газовой фазе ведут себя как две различные модификации вещества, относительное содержание которых при нормальных условиях составляет 3:1 [23]. Это различие энергетической структуры может одновременно приводить к небольшому отличию физико-химических свойств молекул орто- и параводы, а также проявляться при взаимодействии с другими газообразными молекулами, сорбентами, поверхностями, жидкими средами и большими биологическими молекулами.

В данной работе детально рассмотрены физические принципы лазерного спектрального анализа относительного содержания молекул орто- и параводы в газовой фазе, основанные на использовании методов диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) и упомянутые в предшествующих кратких публикациях [5, 19, 21]. Эти методы, как известно, позволяют измерять с высокой точностью параметры отдельных колебательно-вращательных линий молекулярного поглощения и, таким образом, определять относительное содержание анализируемых веществ в исследуемой газовой среде. Применительно к анализу молекул воды одна из особенностей данного подхода обусловлена тем, что семейство перестраиваемых диодных лазеров (ПДЛ) перекрывает практически весь ИК-диапазон, от 0.7 до 16 мкм, где лежит несколько полос поглощения  $H_2O$  разной интенсивности. Это позволяет при решении конкретной диагностической задачи, связанной с определением относительного содержания изомеров воды, выбрать спектральную область, где расположены аналитиче-

ские линии, имеющие оптимальную для решения данной задачи интенсивность поглощения. Благодаря значительному различию (в несколько порядков) интенсивности линий в полосах фундаментального поглощения  $H_2O$ , лежащих в среднем ИК-диапазоне, и полосах обертонов и составных колебаний, лежащих в ближнем ИК-диапазоне, могут быть обеспечены измерения в широком диапазоне концентраций паров воды (от ppm до %) и длин оптического пути (от миллиметров до десятков метров). Кроме того, за счет возможности легкой и быстрой перестройки оптической частоты ПДЛ методы ДЛС (в отличие от упомянутого выше метода микроволновой спектроскопии) позволяют выбрать пару рядом расположенных аналитических линий орто- и параводы и регистрировать поглощение в них практически одновременно (с разницей не более 1 мс), что важно для корректной диагностики достаточно быстро протекающих и динамичных спин-селективных процессов.

## 2. Спектроскопия орто- и параводы в ИК-диапазоне

Рассмотрим спектральные особенности молекул воды, находящихся в газообразном, т.е. несвязанном, состоянии, и закономерности образования их колебательно-вращательных спектров поглощения в ИК-диапазоне, которые лежат в основе применения методов лазерного спектрального анализа в целях определения относительного содержания молекул орто- и параводы.

### 2.1. Симметрия и вырождение колебательно-вращательных состояний молекул $H_2O$ и правила отбора при поглощении

Как известно, полная симметрия конкретного колебательно-вращательного состояния молекулы определяется его электронной, колебательной и вращательной симметрией [22]. При этом симметрия колебательных состояний определяется симметрией колебания, а симметрия нижнего вращательного состояния для каждого колебания определяется колебательной и электронной (полной) симметрией состояния.

Молекула  $H_2O$  является асимметричным волчком и принадлежит к группе симметрии  $C_{2v}$ . Она имеет три основных типа колебаний, обозначаемых как  $V(001)$ ,  $V(010)$  и  $V(100)$ ; состояние  $V(000)$  соответствует отсутствию колебательного возбуждения. Симметрия этих колебаний в молекуле воды, а также некоторых их обертонов  $V(200)$ ,  $V(020)$ ,  $V(002)$  и составных колебаний  $V(110)$ ,  $V(101)$ ,  $V(011)$  представлена в табл. 1 [22]. Симметрия вращательных уровней в молекуле  $H_2O$  чередуется в соответствии с общим законом для молекул группы  $C_{2v}$ , в которых ось симметрии совпадает с осью вращения со средним моментом инерции  $b$ .

Если суммарный ядерный спин молекулы отличается от нуля, то наблюдается вырождение вращательных состояний. Поскольку молекула воды состоит

**Таблица 1.** Симметрия некоторых колебательных состояний в молекуле  $H_2O$

$H_2O$ ( $C_{2v}$ )	Симметричные колебания	000	100	010	200	020	002	110
	Ассимметричные колебания		001	101	011			

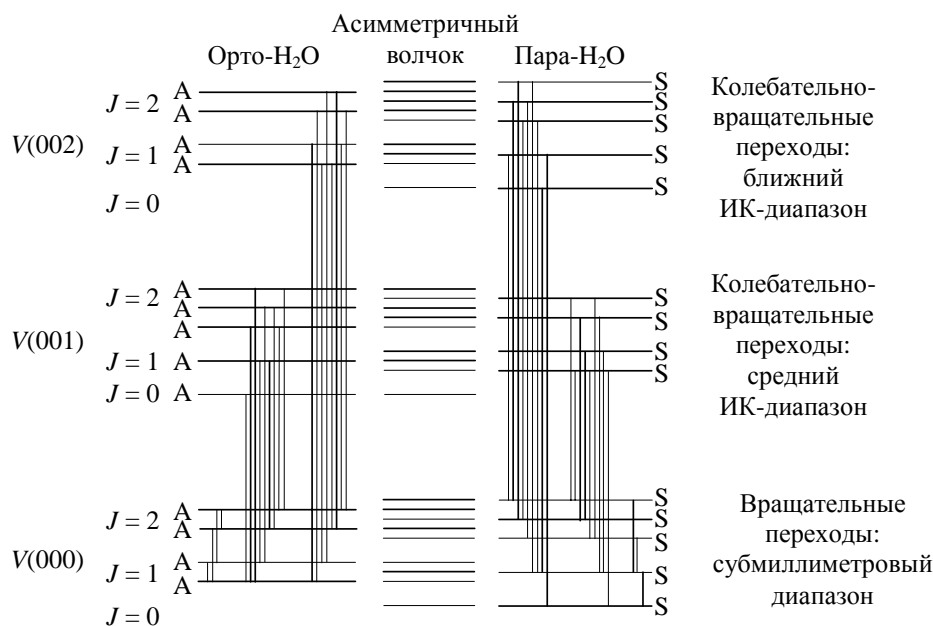
из двух атомов водорода, имеющего спин  $\frac{1}{2}$ , и одного атома кислорода со спином 0, суммарный ядерный спин  $I$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  принимает значения 0 или 1. Каждому  $I$  соответствует  $2I + 1$  возможная проекция спина на выделенную ось, поэтому состояние с  $I = 0$  является однократно вырожденным, а состояние с  $I = 1$  — трехкратно вырожденным. Из теории групп перестановок для  $\text{H}_2\text{O}$  следует, что для симметричных состояний  $I = 0$ , а для асимметричных состояний  $I = 1$ .

При формировании полос поглощения наблюдаются следующие правила отбора для переходов между состояниями [22]. При чисто вращательных переходах квантовое число вращательного момента молекулы сохраняется либо увеличивается на единицу,  $\Delta J = 0, +1$ ; а его проекция на ось  $a$  должна либо уменьшится, либо увеличится на единицу,  $\Delta K_a = \pm 1$ . Для переходов между колебательно-вращательными состояниями должны соответственно соблюдаться следующие правила:  $\Delta J = 0, \pm 1$ ;  $\Delta(K_a - K_c) = \pm 1$ . При этом при переходах между вращательными уровнями соблюдается строгое сохранение полной симметрии.

## 2.2. Структура колебательно-вращательных уровней $\text{H}_2\text{O}$

На рис. 1 схематически представлена структура колебательно-вращательных уровней молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  для трех колебательных состояний: невозбужденного  $V(000)$ , однократно и двукратно возбужденного,  $V(001)$  и  $V(002)$  соответственно. В центре показана структура энергетических уровней молекулы типа асимметричного волчка группы симметрии  $C_{2v}$ . Для каждого колебательного состояния показаны только три нижних вращательных подуровня с  $J = 0, 1, 2$  и их расщепление за счет различия проекций вращательного момента. Как следует из табл. 1, колебания  $V(000)$  и  $V(002)$  в молекуле воды являются симметричными, а колебание  $V(001)$  — асимметричным [22], что определяет симметрию соответствующих нижних вращательно-невозбужденных состояний. Слева показана структура колебательно-вращательных состояний для молекул ортоводы, в которой из всей структуры энергетических уровней асимметричного волчка сохраняются лишь асимметричные состояния. А справа — структура колебательно-вращательных состояний для молекул параводы, состоящая лишь из симметричных состояний. Переходы между вращательными уровнями на нижнем колебательном состоянии образуют линии поглощения в субмиллиметровом диапазоне спектра. Переходы с вращательных уровней колебательного состояния  $V(000)$  на уровни колебательно-вращательных состояний  $V(001)$  и  $V(002)$  формируют колебательно вращательные полосы поглощения в среднем ИК-диапазоне (полосы основных колебаний) и в ближнем ИК-диапазоне (обертон колебаний) соответственно.

Как видно с точки зрения формирования спектров поглощения, молекулы орто- и параводы обладают различной энергетической структурой, т.е. ведут себя как два совершенно различных молекулярных объекта. Однако из-за различного вырождения симметричных и асимметричных состояний молекул, обладающих структурой с асимметричными состояниями и имеющих  $I = 1$ , т.е. в орто-модификации, будет в три раза больше, чем молекул в пара-модификации (что, впрочем, справедливо лишь при достаточно высоких темпера-



**Рис. 1.** Схема колебательно-вращательных энергетических уровней молекулы типа асимметричного волчка  $C_{2v}$  и молекул орто- и параводы, участвующих в формировании полос поглощения в субмиллиметровом, среднем и ближнем ИК-диапазонах

турах, порядка комнатных [23]). Поэтому при прочих равных условиях линии поглощения орто-модификации  $H_2O$  при нормальных и равновесных условиях будут иметь в три раза более интенсивные линии, чем линии параводы.

Важно отметить также, что в формировании вращательных полос, полос основных колебаний и обертонов участвуют одни и те же стартовые уровни нижнего колебательного состояния  $V(000)$ . Поэтому для определения относительного содержания молекул орто- и параводы в исследуемой среде с помощью спектральных методов не имеет принципиального значения, в каком спектральном диапазоне проводится диагностика, т.е. используются ли чисто вращательные линии, линии основных полос поглощения или обертонов и составных колебаний.

### 2.3. Спектр поглощения $H_2O$ в районе 1.37 мкм (полоса 000–101)

Одна из удобных для высокоточного лазерного анализа относительного содержания изомеров воды спектральных областей лежит в диапазоне  $7100\text{--}7400\text{ см}^{-1}$  (1.35–1.40 мкм). Здесь располагаются достаточно сильные линии поглощения составной полосы  $\nu_1 + \nu_3$  (000–101)  $H_2O$ , имеющие интенсивность до  $2.0 \cdot 10^{-20}$  см/мол. С помощью базы спектральных данных HITRAN96 [24] нами было проведено предварительное моделирование спектров поглощения воды в этом спектральном диапазоне и выделено несколько пар линий орто- и параводы, наиболее подходящих для дальнейшего использования в аналитических целях. Критериями отбора пар являлись: достаточно близкое взаимное

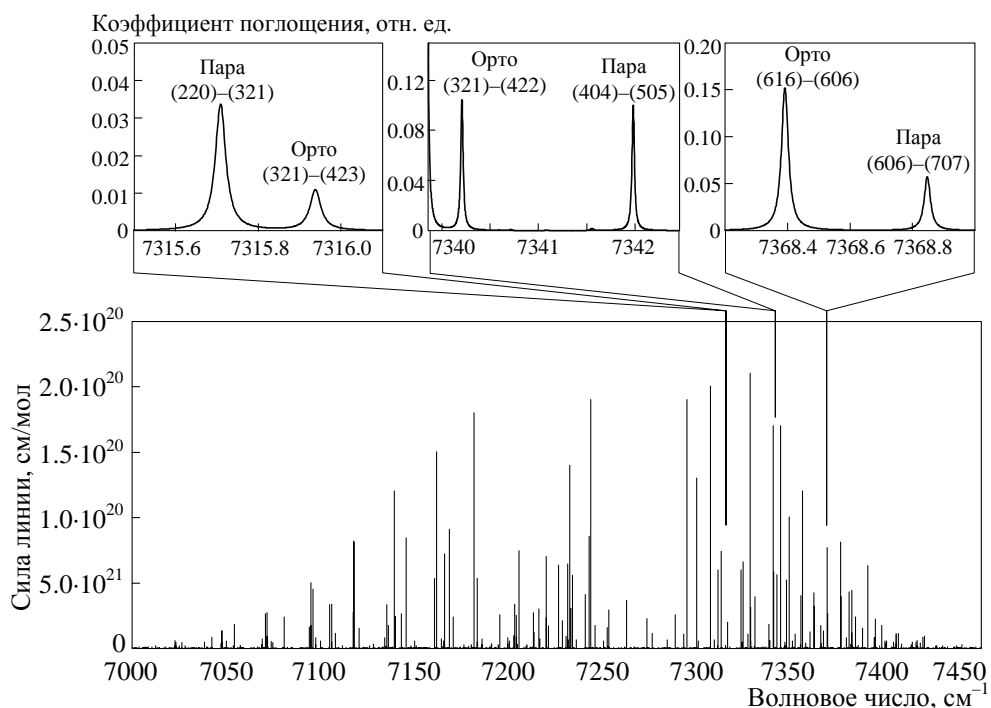
Таблица 2. Наилучшие для анализа пары линий орто- и параоводы полосы  $\nu_1 + \nu_3$  (101–000) в спектральном диапазоне 7100–7400  $\text{см}^{-1}$

Частота центра линии, $\text{см}^{-1}$	Изомер	Интенсивность линии, $\text{см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$	Коэффициент столкновительного уширения воздухом, $\text{см}^{-1}/\text{атм}$	Коэффициент само уширения, $\text{см}^{-1}/\text{атм}$	Энергия нижнего уровня, $\text{см}^{-1}$	Полоса	Верхнее вращательное состояние ( $J'', K_a'', K_c''$ )	Нижнее вращательное состояние ( $J', K_a', K_c'$ )
7139.107	орто	$1.20 \cdot 10^{-20}$	0.0935	0.504	325.348	101–000	404	505
7139.610	пара	$2.42 \cdot 10^{-21}$	0.0778	0.525	326.625	101–000	414	515
7181.172	орто	$1.80 \cdot 10^{-20}$	0.1031	0.463	136.762	101–000	202	303
7182.995	пара	$5.30 \cdot 10^{-21}$	0.098	0.488	142.279	101–000	212	313
7232.117	орто	$1.40 \cdot 10^{-20}$	0.0861	0.414	285.419	101–000	331	330
7232.526	пара	$3.05 \cdot 10^{-21}$	0.0735	0.466	285.219	101–000	330	331
7340.209	орто	$5.81 \cdot 10^{-21}$	0.0915	0.440	212.156	101–000	422	321
7341.982	пара	$5.60 \cdot 10^{-21}$	0.0837	0.440	222.052	101–000	505	404
7354.599	пара	$4.00 \cdot 10^{-21}$	0.0778	0.387	326.625	101–000	616	515
7355.557	орто	$1.20 \cdot 10^{-20}$	0.075	0.410	325.348	101–000	606	505
7368.392	орто	$7.70 \cdot 10^{-21}$	0.071	—	447.252	101–000	717	616
7368.848	пара	$2.60 \cdot 10^{-21}$	0.0617	0.359	446.697	101–000	707	606



расположение (не далее  $2 \text{ см}^{-1}$  друг от друга), чтобы гарантировать попадание обеих линий в диапазон сканирования частоты ПДЛ; соразмерные интенсивности поглощения в линиях при нормальных условиях для обеспечения оптимума по чувствительности регистрации относительного содержания; близкие энергии нижних уровней оптического перехода, чтобы избежать зависимости получаемого результата от температуры среды; отсутствие перекрытия с другими интерферирующими линиями сопоставимой силы.

Было установлено, что с точки зрения удобства одновременного детектирования с помощью ПДЛ двух линий поглощения, принадлежащих различным изомерам воды, предпочтительно использовать спектральные диапазоны вблизи  $7139, 7161, 7182, 7232, 7341, 7355$  или  $7368 \text{ см}^{-1}$ . Как видно на табл. 2, линии в этих парах имеют достаточно высокую интенсивность поглощения. Расстояние между аналитическими линиями составляет не более  $2 \text{ см}^{-1}$  (т.е. линии могут быть зарегистрированы в одной моде ПДЛ) и отсутствуют сравнимые по величине поглощения интерферирующие линии. Несколько пар линий, принадлежащих молекулам орто- и параводы и расположенных в этой спектральной области, показаны на рис. 2. Отметим, что отношение интенсивностей поглощения расположенных по соседству линий орто- и параводы не обязательно должно в точности равняться трем, так как могут различаться вероятности оптических переходов и коэффициенты столкновительного уши-



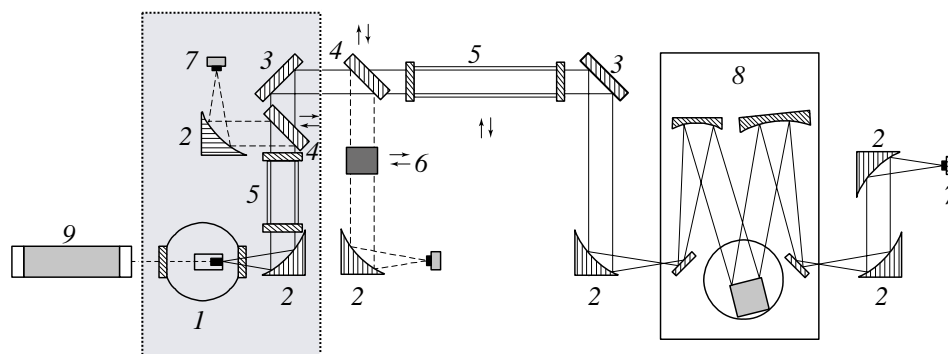
**Рис. 2.** Колебательно-вращательная полоса  $\nu_1 + \nu_3$   $\text{H}_2\text{O}$  вблизи  $1.37 \text{ мкм}$  и несколько пар линий поглощения молекул орто- и параводы, удобных для спектрального анализа относительного содержания спиновых изомеров  $\text{H}_2\text{O}$

рения линий. Например, как видно на рис. 2, линии поглощения орто- и параводы, расположенные вблизи  $7341\text{ см}^{-1}$  и образуемые переходами между вращательными квантовыми числами ( $J, K_a, K_c$ )  $(321) \rightarrow (422)$  и  $(404) \rightarrow (505)$  имеют близкие интенсивности. Существенными для практической реализации анализа относительного содержания спиновых изомеров воды с помощью ПДЛ являются коэффициенты уширения детектируемых линий поглощения. Для линий  $\text{H}_2\text{O}$  в данном спектральном диапазоне доплеровское уширение при комнатных температурах составляет  $\sim 0.022\text{ см}^{-1}$ , а коэффициенты столкновительного уширения воздухом лежат в диапазоне  $0.06\text{--}0.1\text{ см}^{-1}/\text{атм}$ .

### 3. Лазерный анализатор относительного содержания молекул орто- и параводы

Для измерения относительного содержания изомеров воды был разработан спектрометр, основанный на использовании перестраиваемых диодных лазеров, оптическая схема которого показана на рис. 3. В качестве источника был применен ПДЛ с распределенной обратной связью (РОС) на основе соединения  $\text{InGaAsP}$  и работающий в районе  $1.37\text{ мкм}$ , где расположена составная полоса  $\nu_1 + \nu_3$   $\text{H}_2\text{O}$ . Для одновременной регистрации резонансного поглощения молекул орто- и параводы использовались их рядом расположенные линии, имеющие частоты центров  $7368.848\text{ см}^{-1}$  и  $7368.392\text{ см}^{-1}$  и интенсивности  $2.6 \cdot 10^{-21}\text{ см}^2/\text{мол}$  и  $7.7 \cdot 10^{-21}\text{ см}^2/\text{мол}$  соответственно [24]. Они образованы переходами с основного колебательного состояния  $(000)$  в возбужденное  $(101)$  со следующими вращательными квантовыми числами: для парамодификации  $(606) \rightarrow (707)$  и для ортомодификации  $(616) \rightarrow (717)$ . Основные спектроскопические параметры этих линий представлены в табл. 2.

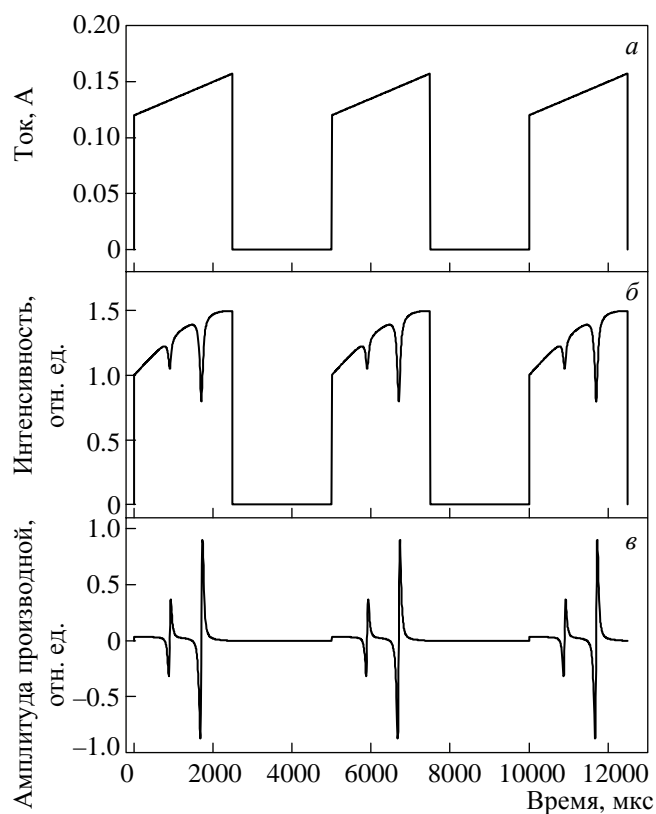
Расходящееся излучение диодного лазера коллимировалось в плоско-параллельный пучок с помощью параболического зеркала, пропускать



**Рис. 3.** Схема ИК-спектрометра на основе перестраиваемых диодных лазеров для анализа относительного содержания спиновых изомеров молекулы воды: 1 — диодный РОС-лазер  $\text{InGaAsP}$  в термостате, 2 — параболические зеркала (Al), 3 — плоские зеркала (Al), 4 — плоские передвижные зеркала (Al), 5 — кюветы с реперным и исследуемым газами, 6 — воздушный интерферометр Фабри–Перо, 7 — фотодиоды, 8 — автоматизированный монохроматор ORIEL MS257, 9 — юстировочный He–Ne лазер

рез аналитическую газовую кювету длиной ~12 см, наполненную исследуемой газовой средой, и затем фокусировалось на фотоприемник. Эта, аналитическая, часть оптической схемы спектрометра, достаточная для изучения собственно спин селективных процессов в молекулах воды, выделена на рис. 3 с помощью пунктирного прямоугольника. Для точной частотной привязки спектрометра и его калибровки, а также для определения модового состава и скорости перестройки диодного лазера использовалась оставшаяся часть спектрометра, содержащая еще два канала регистрации лазерного сигнала, включавшие юстировочные зеркала, кювету с реперными газами, воздушный интерферометр Фабри–Перо, автоматизированный монохроматор ORIEL MS257 и юстировочный He–Ne-лазер.

Для измерения спектров пропускания  $\text{H}_2\text{O}$  применялся импульсно-периодический режим генерации ПДЛ, при котором перестройка частоты излучения происходит в течение каждого импульса за счет разогрева лазерного кристалла током накачки (рис. 4). Для накачки использовались импульсы тока длительностью ~3500 мкс и частотой повторения ~120 Гц. Амплитуда тока в начале каждого импульса составляла от 70 до 150 мА в зависимости от используемого спектрального диапазона и линейно возрастала к концу импульса



**Рис. 4.** Схема формирования лазерных спектров пропускания молекул орто- и параводы: *а* — периодически повторяющиеся импульсы тока накачки ПДЛ, *б* — лазерный сигнал в канале прямой регистрации, *в* — сигнал в канале дифференциального усиления

на 10–20 %, что позволяло линеаризовать перестройку частоты ПДЛ во времени. Рабочая спектральная область выбиралась за счет вариации температуры лазера и амплитуды тока накачки. Используемый в данной работе лазер излучал в требуемом спектральном диапазоне при температуре  $\sim 32.3^\circ\text{C}$ , значение которой поддерживалась электронной системой с точностью  $\sim 10^{-3}$  К. Скорость перестройки оптической частоты лазера составляла  $\sim 1000$   $\text{см}^{-1}/\text{с}$ , что позволяло в течение одного импульса регистрировать участок спектра протяженностью  $\sim 3.5$   $\text{см}^{-1}$ . Мощность излучения ПДЛ составляла  $\sim 0.5$  мВт, более 97 % ее составляло собственно лазерное излучение, а несколько оставшихся процентов приходилось на люминесцентную некогерентную составляющую. По оценке ширина линии генерации была менее  $10^{-3}$   $\text{см}^{-1}$ , а относительная величина шумов мощности излучения ПДЛ находилась на уровне  $\sim 10^{-4}$ . Благодаря высокой воспроизводимости амплитуды и перестроечной кривой излучения лазера от импульса к импульсу спектральное разрешение составляло  $< 10^{-3}$   $\text{см}^{-1}$ . После детектирования излучения ПДЛ его радиочастотная составляющая предварительно усиливалась в полосе 0–3 МГц и подавалась на вход системы регистрации формы лазерных импульсов, результатом чего являлась регистрация лазерных спектров пропускания воды (рис. 4б). При измерении слабых линий поглощения использовалась регистрация производных спектра пропускания (рис. 4в).

Для обеспечения работы лазерного спектрометра и автоматизации процессов сбора и обработки регистрируемых лазерных спектров был использован специально разработанный программно-аппаратный комплекс [25]. Состав комплекса следующий.

1. Цифровой программируемый блок управления и регистрации, предназначенный для установки и поддержания задаваемых параметров системы, синхронизации процессов генерации регистрации лазерного излучения, многоканальной оцифровки, накопления, сохранения, передачи и первичной обработки спектральных данных, поддержания связи с управляющим компьютером, осуществления связи между отдельными модулями программно-аппаратного комплекса. Блок построен с использованием нескольких программируемых логических матриц (FPGA Cyclone, Altera) и быстродействующего 5-МГц, 16-Бит сигма-дельта АЦП (Texas Instruments), имеет два независимых канала сбора и обработки спектральной информации и связь с персональным компьютером через скоростной порт USB 2.0.

2. Цифровой драйвер тока накачки диодного лазера, предназначенный для генерации периодических импульсов тока требуемой длительности, амплитуды, формы и частоты повторения, с высокой воспроизводимостью заданных параметров. Параметры генерируемых импульсов тока накачки: длительность импульсов 100–30000 мкс, частота повторения 10–10<sup>4</sup> Гц, форма импульсов — прямоугольник/трапеция. Воспроизводимость заданных параметров накачки гарантирует получение лазерных спектров высокого разрешения.

3. Цифровой стабилизатор температуры ПДЛ, предназначенный для установки и поддержания с высокой точностью температуры перестраиваемого диодного лазера в области как криогенных, так и комнатных температур. Блок стабилизации обеспечивает возможность работы лазеров как при комнатных от

–60 до 60 С, так и при криогенных температурах (80–200 К), шаг выбора температуры ~0.1 град, точность стабилизации температуры ~0.001 град.

4. Программное обеспечение для работы с ПК, предназначенное для визуализации терминала управления системой, обеспечения возможности управления комплексом оператором, введения и установки параметров работы системы, выбора алгоритмов обработки спектральных данных, визуализации регистрируемых спектров в режиме реального времени, визуализации результатов обработки спектральных данных. Программное обеспечение работает в среде WinXP/WinVista.

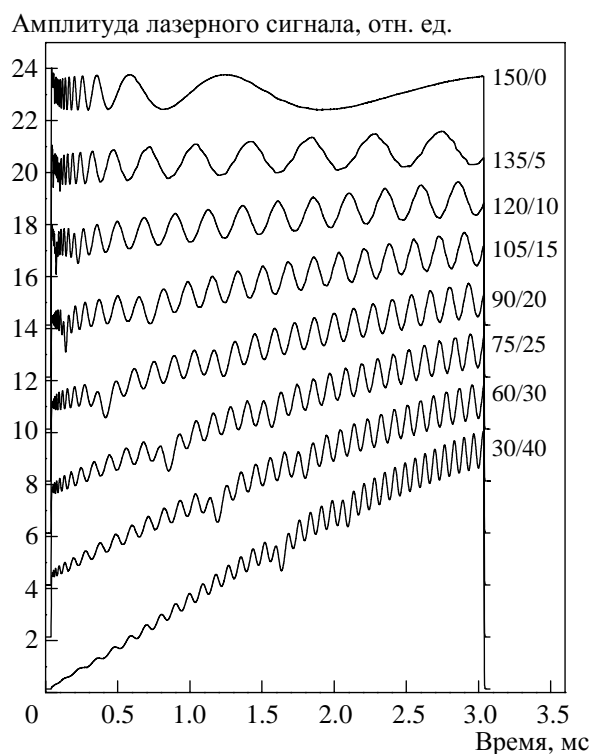
5. Персональный компьютер, обеспечивающий управление системой, сбор и хранение спектральной информации, обработку спектральных данных.

Параметры системы соответствуют требованиям, обусловленным необходимостью регистрации лазерных спектров при длительности лазерного импульса (развертки регистрируемого спектра) от 100 до 30000 мкс, частоте повторения от 10 Гц до 10 кГц, протяженности спектра 2–15 см<sup>-1</sup> и скорости перестройки оптической частоты 10<sup>2</sup>–10<sup>4</sup> см<sup>-1</sup>/с. При этом обеспечивается регистрация от 500 до 150000 точек на спектр и от 30 до 5000 точек на одну аналитическую линию поглощения (в зависимости от скорости сканирования и столкновительного уширения линии). Скорость регистрации спектров может составлять от 100 мкс (одиночный короткий лазерный импульс без накопления) до нескольких минут (суммирование более 10000 импульсов длительностью 4 мс, 20000 точек на спектр при частоте повторения 100 Гц). При этом высокая скорость оцифровки сигнала и обмена данными между системой регистрации и управляющим компьютером, реализуемая за счет соединения комплекса с компьютером с помощью высокоскоростного порта USB 2.0, позволяет регистрировать без пропусков все лазерные импульсы в двух регистрирующих каналах одновременно. Регистрация формы лазерных импульсов с такими характеристиками позволяет осуществить качественную запись контуров линий поглощения, детектируемых с помощью перестраиваемых диодных лазеров, и их производных, что важно для достижения требуемых характеристик спектрального анализа по точности, чувствительности, селективности и быстродействию. Реализуемая с помощью порта USB 2.0 высокая скорость передачи данных в компьютер (~400 Мб/с) позволяет избежать потери полезной информации и увеличить быстродействие системы.

#### **4. Методические аспекты прецизионных измерений параметров аналитических линий**

##### **4.1. Управление перестроечными характеристиками ПДЛ**

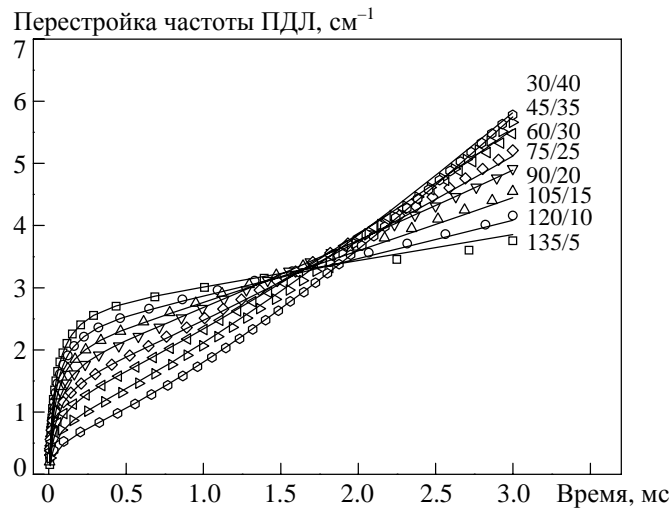
Для обоснованного выбора оптимального режима регистрации спектров пропускания паров воды нами были исследованы основные закономерности перестройки ПДЛ с распределенной обратной связью (РОС-ПДЛ) при накачке прямоугольными импульсами и импульсами с нарастающей амплитудой. На рис. 5 показана эволюция интенсивности и перестройки частоты излучения РОС-ПДЛ с распределенной связью, работающего в районе 7350 см<sup>-1</sup>, при изменении амплитуды импульсов тока накачки от 30 до 150 мА и изменении



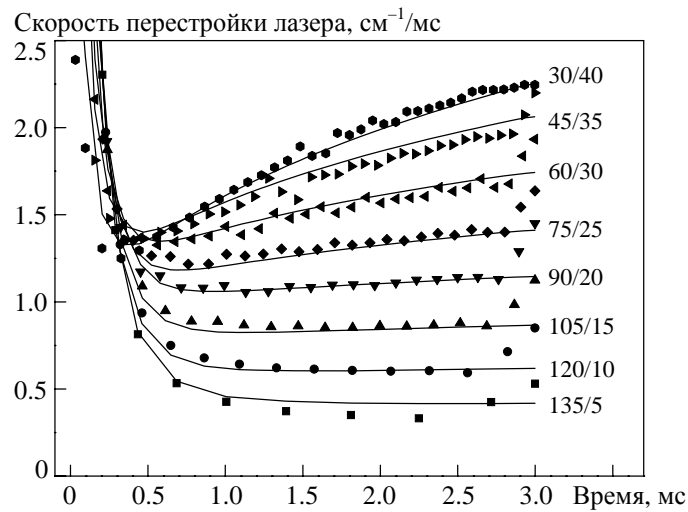
**Рис. 5.** Спектры пропускания интерферометра Фабри–Перо с областью свободной дисперсии  $0.15 \text{ см}^{-1}$ , полученные при накачке ПДЛ прямоугольными импульсами тока с нарастанием амплитуды в течение импульса длительностью 3 мс. Справа от каждого из спектров указана амплитуда прямоугольной составляющей (мА) и скорость нарастания тока (мА/мс)

скорости нарастания тока накачки в течение импульса от 0 до 40 мА/мс. ПДЛ находился при фиксированной температуре хладопровода (297.0 К). Протяженность импульсов накачки составляла  $\sim 3000$  мс, а частота повторения  $\sim 102$  Гц. Для наблюдения перестройки частоты ПДЛ использовался воздушный интерферометр Фабри–Перо с областью свободной дисперсии  $\sim 0.15 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 6 и 7 символами представлены экспериментальные данные по зависимости оптической частоты и скорости перестройки ПДЛ от времени в течение импульса накачки, полученные при обработке представленных на рис. 5 данных и соответствующие использованным параметрам токам накачки.

Как видно на рис. 5–7, перестройка частоты излучения в течение прямоугольного импульса, т.е. без нарастания тока, существенно нелинейна и меняется в диапазоне от  $\sim 0.3$  до  $5 \text{ см}^{-1}/\text{мс}$ . Эта нелинейность обусловлена экспоненциальным ростом температуры активной области при подаче ступеньки тока вследствие диффузии тепла в лазерном кристалле и хладопроводе. Такой режим не очень удобен для регистрации спектров поглощения и, в частности, для целей молекулярной спектроскопии и анализа, так как в этом случае нерационально используется вся протяженность импульса генерации, неравно-



**Рис. 6.** Символы — зависимость оптической частоты ПДЛ (относительно стартового значения) от времени в течение импульса. Справа от каждой серии символов указана амплитуда прямоугольной составляющей (мА) и скорость нарастания тока (мА/мс). Кривые — результат моделирования процесса перестройки с использованием соотношения (1)



**Рис. 7.** Символы — скорости перестройки частоты ПДЛ (относительно стартового значения) от времени в течение импульса. Справа от каждой серии символов указана амплитуда прямоугольной составляющей (мА) и скорость нарастания тока (мА/мс). Кривые — результат моделирования процесса перестройки с использованием соотношения (1)

мерна плотность оцифровки данных по спектру и требуется существенная коррекция частотной шкалы регистрируемых спектров.

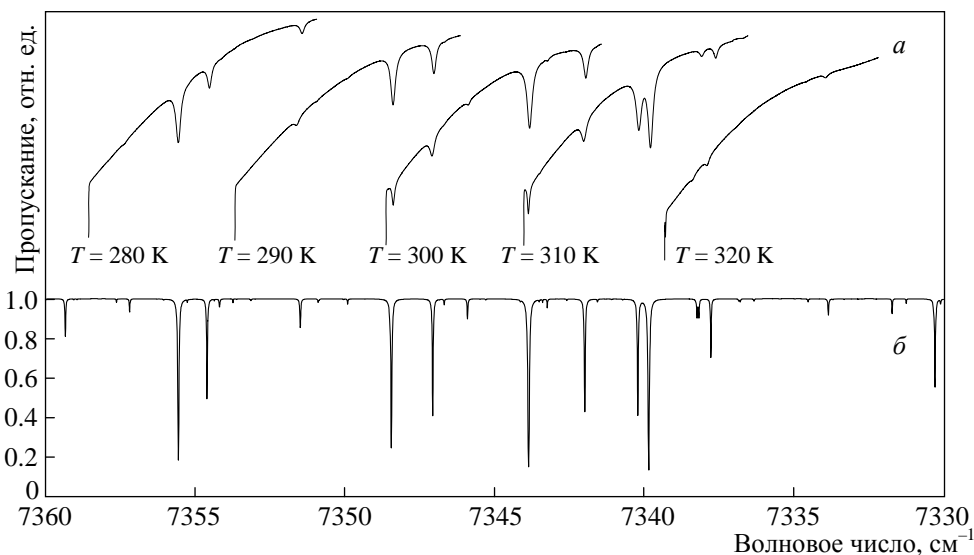
На рис. 6 и 7 видно, что существенное улучшение перестроечных характеристик ПДЛ наблюдается при небольшом линейном нарастании тока накачки

в течение импульса. При этом используются два дополнительных управляющих фактора. За счет постепенного нарастания амплитуды тока, во-первых, уменьшается снижение скорости токового разогрева, а во-вторых, увеличивается плотность носителей в активной зоне кристалла, что приводит к дополнительному увеличению скорости перестройки за счет изменения показателя преломления среды.

Из данных на рис. 7 видно, что близкая к линейной перестройка частоты исследуемого ПДЛ наблюдается в большей части лазерного импульса (от 0.7 до 3 мс) при нарастании тока в течении импульса со скоростью  $\sim 20$  мс. При этом скорость перестройки составляет около  $1 \text{ см}^{-1}/\text{мс}$ . Этот факт может быть использован для аппаратной линейризации частотной шкалы при проведении спектрального анализа.

После подбора скорости нарастания тока в течение импульса, при которой наблюдается близкая к линейной перестройка частоты ПДЛ, управление перекрываемым в течение импульса частотным диапазоном можно проводить либо за счет вариации амплитуды прямоугольной составляющей тока накачки, либо за счет изменения температуры лазера. Таким способом были получены спектры паров воды, представленные на рис. 8. Они записаны при разных температурах лазерного кристалла и прямоугольной составляющей тока накачки и одинаковой крутизне нарастания тока накачки в течение импульса.

Таким образом, соответствующие изменения температуры хладопровода, начальной амплитуды токового импульса, крутизны нарастания тока и скважности импульса позволяют выбрать максимальную интенсивность генерации лазера, управлять линейностью перестроечной кривой, скоростью перестройки



**Рис. 8.** (а) Лазерные спектры пропускания паров воды, зарегистрированные при различных температурах ПДЛ и одинаковых параметрах тока накачки (прямоугольная составляющая — 100 мА, 3 мс, скорость нарастания тока 20 мА/мс). (б) Спектр поглощения водяных паров, рассчитанный по базе данных HITRAN 96



**Таблица 3.** Коэффициенты для описания перестроечной кривой с помощью соотношения (1)

$A_1 = 0.003$	$A_2 = 0.00175$	$A_3 = 0.0075$	$A_4 = 0.00725$	$A_5 = 0.00675$
$T_i = 1.45$	$T_i = 0.25$	$T_i = 0.11$	$T_i = 0.033$	$T_i = 0.0082$

ки в требуемый для регистрации момент импульса и протяженностью регистрируемого спектрального диапазона.

#### 4.2. Аналитическое описание перестройки частоты ПДЛ

На основе анализа полученных экспериментальных данных нами было найдено аналитическое выражение, описывающее перестройку ПДЛ в течение импульса как функцию параметров импульса накачки – его постоянной и нарастающей составляющих. Это выражение имеет следующий вид:

$$v(t) = v_0 + I_0 \left\{ \frac{[0.0129t \exp(0.074s)]^{n(s)}}{4} - 0.0175 + \sum_i^5 A_i \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_i}\right) \right] \right\}. \quad (1)$$

Здесь  $v_0$  — начальная частота генерации лазера,  $I_0$  — амплитуда прямоугольной составляющей импульса накачки (мА),  $t$  — время в течение импульса (мс),  $s$  — нарастание тока в течение импульса (мА/мс),  $n(s)$  — степенной показатель,  $T_i$  — характерное время (мс),  $A_i$  — коэффициенты пропорциональности.

На основе полученных экспериментальных данных, представленных на рис. 6 и 7, были найдены подгоночные параметры  $T_i$ ,  $A_i$ ,  $n(s)$ , наилучшим образом описывающие процесс перестройки частоты ПДЛ в течение импульса. Они представлены в табл. 3 и на рис. 9.

На рис. 6 и 7 также показаны расчетные кривые, полученные с использованием этих параметров. Таким образом, по сути, нами было показано, что основные закономерности перестройки частоты РОС-ПДЛ в течение импульса можно описать единой аналитической формулой и набором фиксированных констант, за исключением параметра показателя степени  $n$ , являющегося функцией величины нарастания тока в течение импульса,  $s$ . Экспериментально полученная зависимость  $n$  от нарастания тока накачки в течение импульса показана на рис. 9.

Найденное аналитическое выражение для перестройки частоты ПДЛ может быть использовано для программной линеаризации частотной шкалы измеряемых лазерных спектров. Это позволяет снять достаточно жесткие ограничения на используемый режим токовой накачки ПДЛ, если должно выполняться требование линейности перестройки частоты лазера в течение импульса. В частности, такая



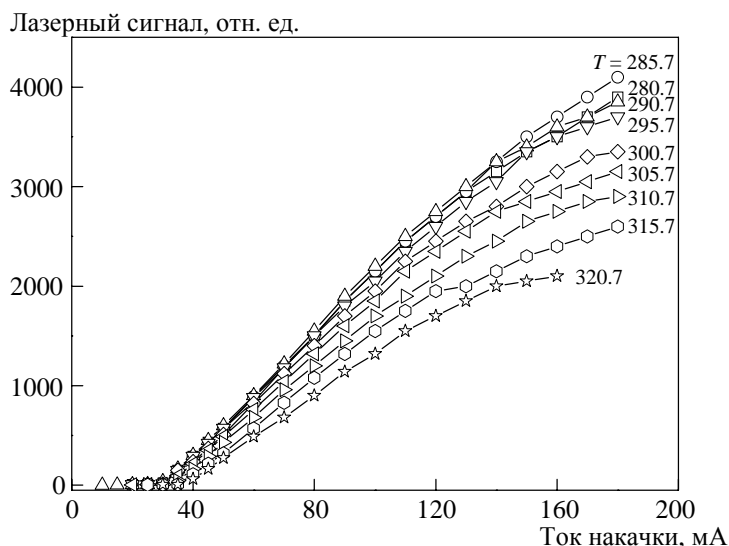
**Рис. 9.** Показатель степени  $n$  в соотношении (1) как функция параметра нарастания тока накачки в течение импульса

программная линейризация может позволить работать с достаточно короткими импульсами (длительностью до 500 мкс) в диапазоне, где перестройка частоты ПДЛ существенно нелинейна, а также при достаточно крутом нарастании тока накачки в течении импульса, что может быть полезно для расширения спектрального участка, сканируемого в течение импульса.

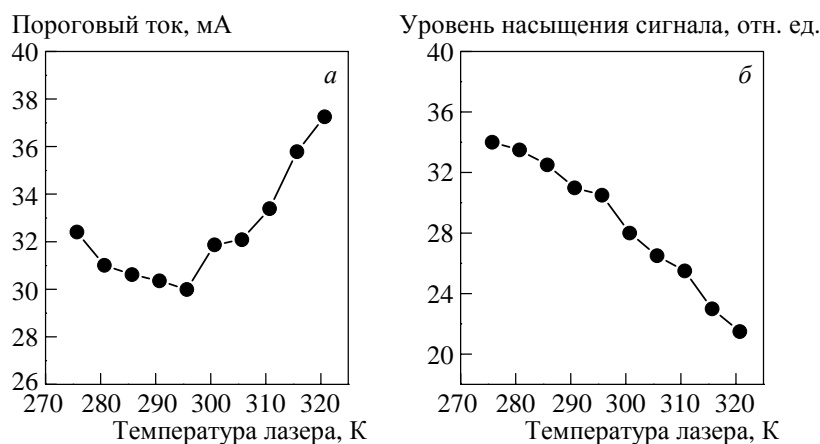
### 4.3. Оптимизация амплитуды лазерного сигнала

Были изучены амплитудные характеристики РОС-ПДЛ, использованных для регистрации спектров поглощения высокого разрешения спиновых модификаций  $\text{H}_2\text{O}$ , и разработаны алгоритмы получения максимальных отношений параметра сигнал/шум при регистрации спектров пропускания исследуемых объектов. Для этих целей были определены основные закономерности изменения мощности генерации перестраиваемых диодных лазеров при изменении тока накачки и температуры.

Наличие оптимума в выборе амплитуды сигнала ПДЛ на требуемой оптической частоте обусловлено, с одной стороны, увеличением порогового тока и, таким образом, снижением эффективности токовой накачки при движении в сторону высоких температур, а с другой стороны, насыщением мощности генерации с увеличением тока накачки и/или при снижении температуры. На рис. 10 представлены результаты исследования зависимости амплитуды лазерного сигнала от тока и температуры. Для накачки лазера в этих исследованиях использовались прямоугольные импульсы тока длительностью 200 мкс и частотой повторения 100 Гц. Амплитуда тока накачки изменялась от 10 до 180 мА. На рис. 10 отчетливо виден пороговый характер генерации ПДЛ. При рабочих температурах лазера в диапазоне 285–320 К пороговый ток варьиру-



**Рис. 10.** Зависимость интенсивности лазерного сигнала от амплитуды тока накачки при различных стартовых температурах ПДЛ. Параметры импульса накачки: длительность 200 мкс, частота повторения 100 Гц, форма — прямоугольная



**Рис. 11.** (а) Зависимость порогового тока генерации ПДЛ от температуры, (б) зависимость уровня насыщения мощности лазерного сигнала от температуры.

ется от 30 до 38 мА. Экспериментальная зависимость величины порогового тока РОС-ПДЛ от температуры приведена на рис. 11а. Кроме того, на рис. 10 видно еще несколько эффектов, которые необходимо учитывать при выборе оптимального режима лазерной генерации: во-первых, снижение крутизны нарастания лазерного сигнала с ростом температуры, во-вторых, насыщение амплитуды сигнала с ростом тока накачки при фиксированной температуре, в-третьих, постепенное снижение предельной мощности генерации с ростом температуры. Экспериментальная зависимость для этого эффекта приведена на рис. 11б. Аналогичная картина наблюдается и для протяженных импульсов (длительностью 3–5 мс) в режиме низкой скважности с поправкой на динамику изменения температуры активной области в течении импульса.

## 5. Методы и алгоритмы обработки спектральных данных

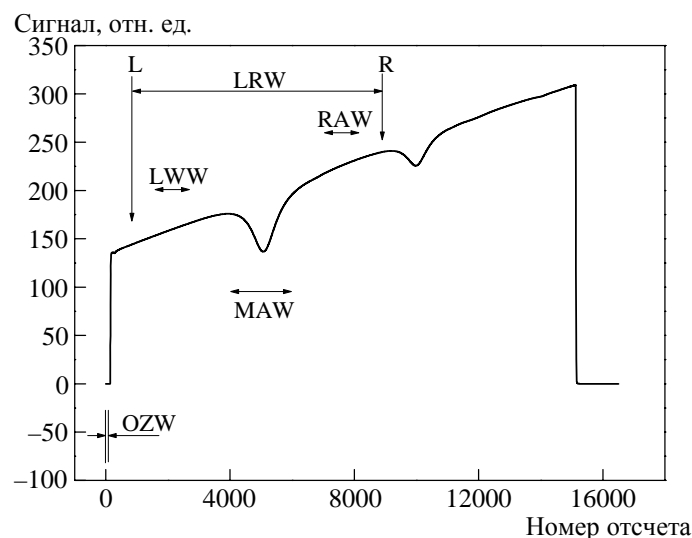
Ниже описаны методы и алгоритмы обработки спектральных данных, в частности расчета коэффициента поглощения, вычисления базовой линии, определения основных параметров линий поглощения (интенсивности поглощения, ширины линии, интегрального поглощения в линии). При расчете используются массивы цифровых спектральных данных, которые ниже обозначены прописными латинскими буквами.

### 5.1. Алгоритм обработки спектров пропускания с достаточно интенсивными линиями поглощения

Представленный алгоритм применяется для автоматизированного расчета концентрации газа с использованием достаточно хорошо изолированных линий поглощения.

#### 5.1.1. Определение концентрации по одиночной столкновительно-уширенной линии

В начале регистрируется (или считывается из памяти) референсный спектр (BS) пропускания искомого вещества (спектр с уверенным поглощением в



**Рис. 12.** Схема выбора интервалов обработки регистрируемого лазерного спектра пропускания при вычислении концентрации исследуемого газообразного вещества (пояснение в тексте)

аналитической линии, т.е. поглощение в ней намного больше шумов и вариаций огибающей спектра). Он представляет собой импульс лазерного излучения, в течение которого происходит сканирование частоты лазера (рис. 12). Время в течение импульса соответствует изменению оптической частоты.

На основании BS задаются следующие параметры (см. рис. 12).

- Интервал MAW, где может располагаться максимум поглощения в аналитической линии.
- Окно OZW, где расположен участок сигнала, по которому будет вычисляться уровень оптического нуля.
- Два окна, LWW и RWW, достаточно далеко отстоящих от максимума поглощения в линии, где поглощение в линии можно считать несущественным.
- Точки начала L и конца R спектра, т.е. участок, который будет подвергаться обработке (LRW), чтобы устранить участки резкого изменения лазерного сигнала в начале и конце импульса).
- При необходимости задается доля люминесцентной составляющей оптического сигнала  $K_{LUM}$  (подбирается вручную из экспериментальных данных).
- Ширина  $F$  фильтра (в точках), сглаживающего быстрые шумы.
- Ряд табличных параметров аналитической линии поглощения и параметров исследуемой среды, которые будут использованы далее в расчетах:
  - положение центра аналитической линии поглощения  $\nu_0$  [см<sup>-1</sup>];
  - интенсивность линии  $S(T_0)$  [см/мол];
  - нижний энергетический уровень оптического перехода  $E_0$  [см<sup>-1</sup>];
  - коэффициент столкновительного уширения в воздухе  $\gamma_{air}(P_0, T_0)$  [см<sup>-1</sup>/атм];
  - коэффициент столкновительного самоуширения  $\gamma_{self}(P_0, T_0)$  [см<sup>-1</sup>/атм];
  - абсолютная температура  $T$  (в виде параметра либо измеряемой величины) [K];

- атмосферное давление (в виде параметра либо измеряемой величины)  $P_{\text{atm}}$  [атм];
- длина оптического пути  $L$  [см];
- параметр, определяющий вид зависимости уширения линии от температуры,  $n$  (безразмерный);
- параметры функции  $Q_0(T_0)$ ,  $Q_1(T_0)$ ,  $Q_2(T_0)$ , определяющей температурную зависимость статсуммы энергетических уровней молекулы,

$$\frac{Q(T)}{Q(T_0)} = Q_0(T_0) + Q_1(T_0)T + Q_2(T_0)T^2.$$

Параметры сохраняются в памяти программы обработки спектров, откуда могут быть запрошены. Далее заданные параметры применяются к текущим измеряемым спектрам, AS.

С заданными массивами данных и параметрами проводятся следующая последовательность вычислений.

1. В окне OZW рассчитывается среднее значение сигнала, соответствующего оптическому нулю (число, являющееся усреднением по всем точкам окна, например по 100 точкам), OZ.

2. Значение OZ вычитается из всего спектра,  $AS(i) - OZ(i)$ , здесь  $i$  — номер точки в регистрируемом массиве данных.

3. Из всего массива данных сохраняется участок в окне LRW, т.е. ASLRW.

4. На участке LRW проводится фильтрация низких частот (сглаживание быстрых шумов), например с помощью фурье-фильтрации, получается спектр  $FS(i) = F(\text{ASLRW})$ .

5. Для контроля мощности лазерного сигнала в таблицу полученных данных выводятся амплитуды лазерного сигнала в точках L и R.

6. Рассчитывается люминесцентная составляющая сигнала в каждой точке спектра, для чего используются параметры импульсов тока накачки — амплитуда постоянной ( $I_{\text{const}}$ ) и наклонной ( $I_{\text{gr}}$ ) составляющих тока. Для этих целей используются следующие соотношения: значение тока накачки в течение импульса,  $I_{\text{const}} + I_{\text{gr}} i$ ; относительная люминесцентная составляющая тока,  $K_{\text{LUM}}(I_{\text{const}} + I_{\text{gr}} i) / (I_{\text{const}} + I_{\text{gr}} \tau_L)$ , где  $\tau_L$  — некоторая точка из лазерного импульса (выбирается на участке LWW), используемая для нормировки. В результате получается массив данных по люминесцентной составляющей в лазерном сигнале:  $\text{SLUM}(i) = \text{FS}(\tau_L) K_{\text{LUM}}(I_{\text{const}} + I_{\text{gr}} i) / (I_{\text{const}} + I_{\text{gr}} \tau_L)$ , здесь  $\text{FS}(\tau_L)$  — значение спектра FS в точке  $\tau_L$  (отсчет идет от начала импульса).

7. Люминесцентная составляющая вычитается из детектируемого сигнала, что позволяет получить спектр собственно лазерного излучения  $\text{RS}(i) = \text{FS}(i) - \text{SLUM}(i)$ .

8. По массивам значений  $\text{RS}(i)$  в окнах LWW и RWW с помощью экстраполяции данных полиномом второй степени находится кривая, наилучшим образом описывающая эти массивы данных, т.е. огибающая лазерного спектра — кривая  $\text{ES}(i)$ .

9. В окне LRW проводится нормировка спектра лазерного излучения  $\text{RS}(i)$  на огибающую  $\text{ES}(i)$  и логарифмирование полученного спектра и таким обра-

зом рассчитывается спектр коэффициента поглощения  $AS(i)$ , т.е. в каждой точке находится значение  $AS(i) = -\ln[RS(i)/ES(i)]$ .

10. В спектре  $AS(i)$  в окне MAW ищется положение и величина максимального коэффициента поглощения в аналитической линии и его величина  $\alpha$ .

11. Вычисляется расчетное значение интенсивности аналитической линии при температуре анализа  $T$  (при этом  $T_0 = 296$  К):

$$S_{\text{расч}}(T) = S(T_0) \frac{\exp(-1.443E_0/T) \exp(1-1.443\nu_0/T)}{\exp(-1.443E_0/T_0) \exp(1-1.443\nu_0/T_0)} \times \\ \times [Q_0(T_0) + Q_1(T_0)T + Q_2(T_0)T^2]. \quad (2)$$

12. Вычисляется расчетное значение полуширины линии (на полувысоте) в условиях анализа,

$$\Delta_{\text{расч}}(P_{\text{атм}}, T) = \left(\frac{T_0}{T}\right)^n [\gamma_{\text{air}}(P_0, T_0)(P_{\text{атм}} - P_s) + \gamma_{\text{self}}(P_0, T_0)P_s]. \quad (3)$$

13. На основании измеренного значения  $\alpha$  и рассчитанных значений  $S_{\text{расч}}$  и  $\Delta_{\text{расч}}$  вычисляется парциальное давление по формуле

$$p = \frac{\Delta_{\text{расч}}(P_{\text{атм}}, T) \pi k T \alpha \left[ \frac{\Gamma}{\text{см} \cdot \text{с}^2} \right]}{S_{\text{расч}}(T) L}, \quad (4)$$

где  $\pi = 3.1415$ ,  $k = 1.38 \cdot 10^{-16}$  [Г·см<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>/град] — постоянная Больцмана. Это значение совпадает со значением измеряемой относительной концентрации в ppm.

### 5.1.2. Определение концентрации по интегралу поглощения в линии

Выполняются все процедуры по разд. 5.1.1 до подпункта 10 включительно. Далее выполняются следующие действия.

11. По измеренному спектру коэффициента поглощения  $AS(i)$  находится ширина аналитической линии на полувысоте, равной  $2\Delta_{\text{изм}}$ , в точках.

12. По спектру  $AS$  интервале  $\pm 4\Delta_{\text{изм}}$  от ранее найденного центра аналитической линии рассчитывается интеграл поглощения в линии,  $S_{\text{изм}}$ , в точках.

13. Рассчитывается парциальное давление  $p$  анализируемого газа, используя соотношение

$$p[\text{ppm}] = 4.04 \cdot 10^{-14} \left[ \frac{\Gamma \cdot \text{см}^2}{\text{с}^2} \right] \frac{S_{\text{изм}}[\text{точка}] \cdot \Delta_{\text{расч}}(T, P_{\text{атм}}) [\text{см}^{-1}]}{S_{\text{расч}}(T) [\text{см} \cdot \text{мол}^{-1}] L[\text{см}] \Delta_{\text{изм}}[\text{точка}]}. \quad (5)$$

Ниже в табл. 4 приведен пример с конкретными значениями реализуемых на практике параметров.

### 5.1.3. Определение относительного поглощения в двух достаточно сильных линиях поглощения

Фактически проводится процедура, описанная в разд. 5.1.1, только для двух линий поглощения, регистрируемых в течение каждого лазерного им-

пульса. В результате обработки на заключительном этапе производятся следующие действия.

1. Рассчитывается отношение коэффициентов поглощения в центрах линий,

$$R_\alpha = \alpha_1/\alpha_2.$$

2. Вычисляется расчетное значение интенсивности для каждой из аналитических линий  $S_1$  и  $S_2$  при температуре анализа  $T$  (при этом  $T_0 = 296$  К) по формуле (2).

3. Вычисляется расчетное значение полуширины линий  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  на полувысоте в условиях анализа по формуле (3).

**Таблица 4.** Задаваемые параметры расчета молекулы  $H_2O$

Параметр	Значение
Спиновая модификация	орто
Статвес $A$ (для относительных измерений)	0.75
$\nu_0$	7355.557 $cm^{-1}$
$S(T_0)$	$1.2 \cdot 10^{-20}$ $cm \cdot mol^{-1}$
$E_0$	325.348 $cm^{-1}$
$\gamma_{air}(P_0, T_0)$	0.075 $cm^{-1}/atm$
$\gamma_{self}(P_0, T_0)$	0.41 $cm^{-1}/atm$
$Q_0(T_0)$	4.23444
$Q_1(T_0)$	-0.01663 $K^{-1}$
$Q_2(T_0)$	$1.93481 \cdot 10^{-5}$ $K^{-2}$
$n$	0.53
$T_0$	296 К
$T$ (измеряется или вводится)	286 К
$P_{atm}$ (измеряется или вводится)	754 мм рт. ст. 0.992 атм
$L$	14 см
Параметры спектра	
MAW	4000–6000 точки
OWZ	0–100 точки
LWW	1600–2000 точки
RWW	7500–8000 точки
L	1600 точки
R	8000 точки
LWR	1600–8000 точки
$K_{LUM}$	0.001
$F$	100 точки
$I_{const}$	75 мА
$I_{gr}$	18 мА/мс 0.0036 мА/точка
$\tau_L$	1600 точек

4. На основании измеренных значений  $\alpha$  и рассчитанных значений  $S_{\text{расч}}$  и  $\Delta_{\text{расч}}$  вычисляется парциальное давление для каждой молекулы по формуле (4).

5. Рассчитывается отношение парциальных давлений молекул с учетом их статвеса, например  $A_1:A_2=3:1$  для орто- и пара-модификаций молекул воды (см. табл. 4),

$$R_p = A_1 p_1 / A_2 p_2.$$

6. Находится ширина линий поглощения на полувысоте, равной  $2\Delta_{\text{изм}}$ , в точках.

7. Рассчитывается отношение произведений коэффициентов поглощения на полуширину линий,

$$R_{\alpha\Delta} = \alpha_1 \Delta_{1\text{изм}} / \alpha_2 \Delta_{2\text{изм}}.$$

8. По спектрам AS1 и AS2 интервале  $\pm 4\Delta_{\text{изм}}$  от центра каждой линии поглощения рассчитывается интегральное поглощение в линии  $S_{\text{изм}}$  в точках.

9. Рассчитывается отношение интегрального поглощения в линиях,

$$R_s = S_{1\text{изм}} / S_{2\text{изм}}.$$

10. Рассчитывается давление каждого из анализируемых газов, используя соотношение (5).

11. Рассчитывается отношение давлений по результатам измерения интегралов поглощения,

$$R_I = A_1 p_{I1} / A_2 p_{I2}.$$

## 5.2. Учет формы контура линий поглощения

В ряде случаев для повышения точности определения параметров линий или анализируемых газовых сред требуется учитывать форму контура измеряемых линий поглощения. Приведем ряд соотношений, применяемых на практике.

Гауссов профиль линий поглощения наблюдается при низких суммарных давлениях газовых смесей и обусловлен неоднородным уширением за счет распределения молекул по скоростям (доплерово уширение). Формфактор для гауссова контура имеет вид

$$f_G(\nu - \nu_0, \delta\nu_G) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \delta\nu_G} \exp\left[-\ln 2 \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\delta\nu_G^2}\right],$$

где  $\delta\nu_G$  — полуширина доплерова контура на полувысоте (ПШПВ),  $\nu$  — частота излучения источника,  $\nu_0$  — частота центра линии поглощения. Коэффициент перед экспонентой вытекает из условий нормировки гауссова контура:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_G(\nu - \nu_0, \delta\nu_G) d\nu = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \delta\nu_G} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\ln 2 \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\delta\nu_G^2}\right] d\nu = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \delta\nu_G} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \delta\nu_G = 1.$$

Полуширина контура на полувысоте при доплеровом уширении связана с температурой среды  $T$  и массой молекул следующим соотношением:



$$\delta v_G = \frac{v}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m} \ln 2}.$$

Величина доплерова уширения для линий молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в спектральном диапазоне 1.35 мкм при комнатной температуре (296 К) составляет  $1.078 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ .

Лоренцев профиль линий поглощения обусловлен столкновительным уширением, которое доминирует при атмосферном давлении. Формфактор для лоренцева контура имеет вид

$$f_L(v - v_0, \delta v_L) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta v_L}{(v - v_0)^2 + \delta v_L^2},$$

где  $\delta v_L$  — полуширина лоренцева контура на полувысоте (ПШПВ). Коэффициент перед частотно зависимым множителем опять же связан с условием нормировки контура:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_L(v - v_0, \delta v_L) dv = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta v_L}{(v - v_0)^2 + \delta v_L^2} dv = \frac{1}{\pi} \delta v_L \frac{\pi}{\delta v_L} = 1.$$

Расчетное значение ПШПВ лоренцевой линии в условиях анализа определяется соотношением (3).

Оценка величины лоренцевского уширения для линий молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в спектральном диапазоне 1.35 мкм при комнатной температуре (296 К) и атмосферном давлении ( $P_{\text{atm}} = 740 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $P_s = 25 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $\gamma_{\text{air}}(P_0, T_0) = 0.075 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ ,  $\gamma_{\text{self}}(P_0, T_0) = 0.41 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ ,  $n = 0.53$ ) дает значение  $0.0864 \text{ см}^{-1}$ .

Для водяного пара в откачанной кювете, когда  $P_{\text{atm}} = 0 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $P_s = 25 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $\gamma_{\text{air}}(P_0, T_0) = 0.075 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ ,  $\gamma_{\text{self}}(P_0, T_0) = 0.41 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ , расчетная ширина лоренцева контура составляет  $0.0139 \text{ см}^{-1}$ .

В условиях, когда и доплеровское и столкновительное уширение вносят сопоставимый вклад в уширение линий, результирующая форма контура будет иметь фойгтов профиль  $f_V$ , который является сверткой первых двух контуров:

$$f_V(v - v_0, \delta v_L, \delta v_G) = f_L \otimes f_G = \frac{\sqrt{\ln 2} a}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{-\ln 2 (v' - v_0)^2 / \delta v_G^2}{(v - v')^2 + \delta v_L^2} dv',$$

где  $a$  отношение вкладов различных типов уширения ( $\delta v_L / \delta v_G$ ). Фойгтов контур не может быть записан в виде точного аналитического выражения. Для описания профиля Фойгта с достаточной точностью удобно использовать эмпирическую аналитическую аппроксимацию, предложенную Liu et al. [26],

$$\begin{aligned} f_V(v - v_0, \delta v_V) &\approx c_L f_L(v - v_0, \delta v_V) + c_G f_G(v - v_0, \delta v_V) = \\ &= c_L \frac{1}{\pi} \frac{\delta v_V}{(v - v_0)^2 + \delta v_V^2} + c_G \frac{\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \delta v_V} \exp \left[ -\ln 2 \frac{(v - v_0)^2}{\delta v_V^2} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

При этом для определения ПШПВ фойгтового контура можно использовать соотношение, полученное Olivero и Longbothum [27],

$$\delta v_V \approx 0.5346 \delta v_L + \sqrt{0.2166 \delta v_L^2 + \delta v_G^2}. \quad (7)$$

Весовые коэффициенты  $c_L$  и  $c_G$  в соотношении (7) являются функциями безразмерного параметра профиля

$$d = \frac{\delta v_L - \delta v_G}{\delta v_L + \delta v_G}, \quad c_L = f_1(d), \quad c_G = f_2(d). \quad (8)$$

Для лоренцевого профиля  $d = 1$ , для гауссова  $d = -1$ .

Liu et al. также нашли, что

$$c_L = 0.68188 + 0.61293d - 0.18384d^2 - 0.11568d^3, \quad (9)$$

$$c_G = 0.32460 - 0.61825d + 0.17681d^2 + 0.12109d^3. \quad (10)$$

Из уравнения (7) следует квадратура для нахождения  $\delta v_L$  через известные  $\delta v_V$  и  $\delta v_G$ :

$$\delta v_L^2(0.5346^2 - 0.2166) - 2 \cdot 0.5346 \delta v_V \delta v_L + (\delta v_V^2 - \delta v_G^2) = 0. \quad (11)$$

В то же время из (8) следует, что

$$\delta v_L = \frac{1+d}{1-d} \delta v_G. \quad (12)$$

Подставляя (12) в (11), получим квадратуру, связывающую  $\delta v_V$  с  $\delta v_G$  и  $d$ :

$$\left(\frac{1+d}{1-d}\right)^2 (0.5346^2 - 0.2166) \delta v_G^2 - \left[2 \cdot 0.5346 \left(\frac{1+d}{1-d}\right) \delta v_V + 1\right] \delta v_G + \delta v_V = 0. \quad (13)$$

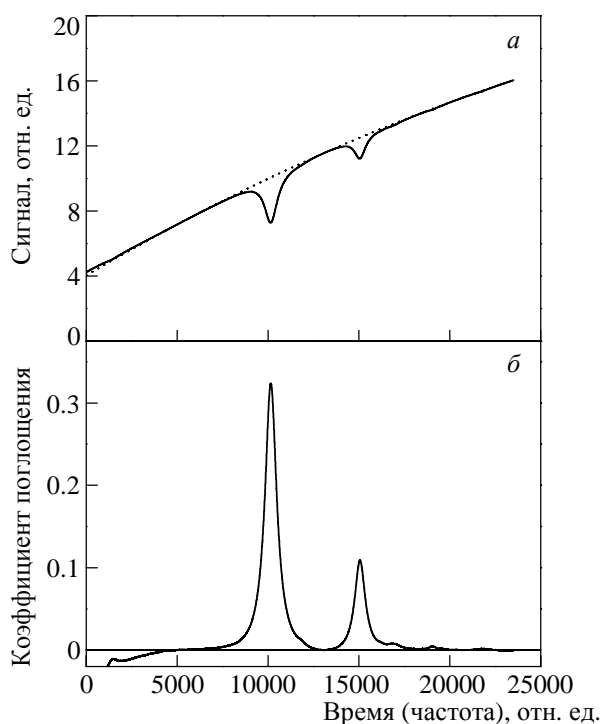
Таким образом, исходя из уравнений (6)–(13) для каждой линии из измеряемого спектра при подгонке нужно будет определить четыре величины:  $S$  — интегральную интенсивность,  $\delta v_V$  — полуширину на полувывсоте,  $v_0$  — положение центра линии и параметр  $d$ .

Далее, воспользовавшись соотношениями (12) и (13), можно найти величину доплерова уширения,  $\delta v_G$ , которая будет общей для всех линий спектра, и вклад столкновительного уширения,  $\delta v_L$ , который может немного отличаться для разных линий (в пределах 5–10 %).

Для некоторого упрощения процедуры подгонки можно заранее на основании параметров внешней среды (суммарное давление, парциальное давление, температура, спектральный диапазон, масса молекулярного объекта) приблизительно указывать область изменений варьируемого при подгонке параметра  $d$ , например вблизи  $-1$ ,  $+1$  или  $0$ . Далее можно производить автоматический фитинг линий поглощения, попадающих в регистрируемую область спектра.

### 5.3. Экспериментальное исследование спектров поглощения спиновых модификаций $\text{H}_2\text{O}$ вблизи 1.35 мкм

Было проведено детальное экспериментальное исследование спектров поглощения спиновых модификаций  $\text{H}_2\text{O}$  (молекул орто- и параводы) в выбран-



**Рис. 13.** Лазерный спектр пропускания паров воды в атмосферном воздухе и огибающая спектра (*a*), рассчитанный спектр пропускания (*б*)

ном для анализа спектральном диапазоне и определены параметры аналитических и интерферирующих линий поглощения.

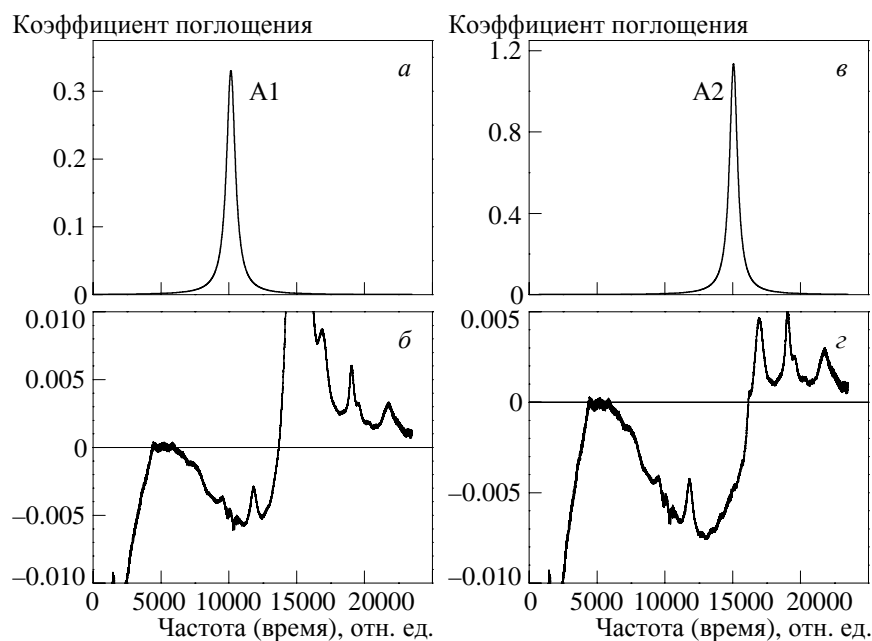
Для определения параметров линий применялся автоматический фитинг линий поглощения в лазерном спектре. Он выполнялся по следующей схеме обработки экспериментальных спектров.

1. Проводится предварительная обработка измеряемого лазерного спектра пропускания исследуемого вещества (коррекция уровня оптического нуля и устранение начального и конечного фронтов лазерного импульса) и по трем участкам измеренного спектра проводится огибающая (рис. 13*a*).

2. Рассчитывается экспериментальный спектр коэффициента поглощения путем нормировки спектра пропускания на огибающую и последующего логарифмирования (рис. 13*б*).

**Таблица 5.** Параметры аналитических линий A1 и A2

Номер линии	Относительные единицы			Абсолютные единицы		
	Центр	ПШПВ	Интеграл	Частота центра, см <sup>-1</sup>	ПШПВ, см <sup>-1</sup>	Интенсивность, S·10 <sup>21</sup> см <sup>-1</sup> /(мол·см <sup>-1</sup> )
	Экспериментальные данные			Данные базы HITRAN		
A1	10152.6	393	408	7355.557	0.077	12.0
A2	15057.5	356	127	7354.599	0.069	4.0



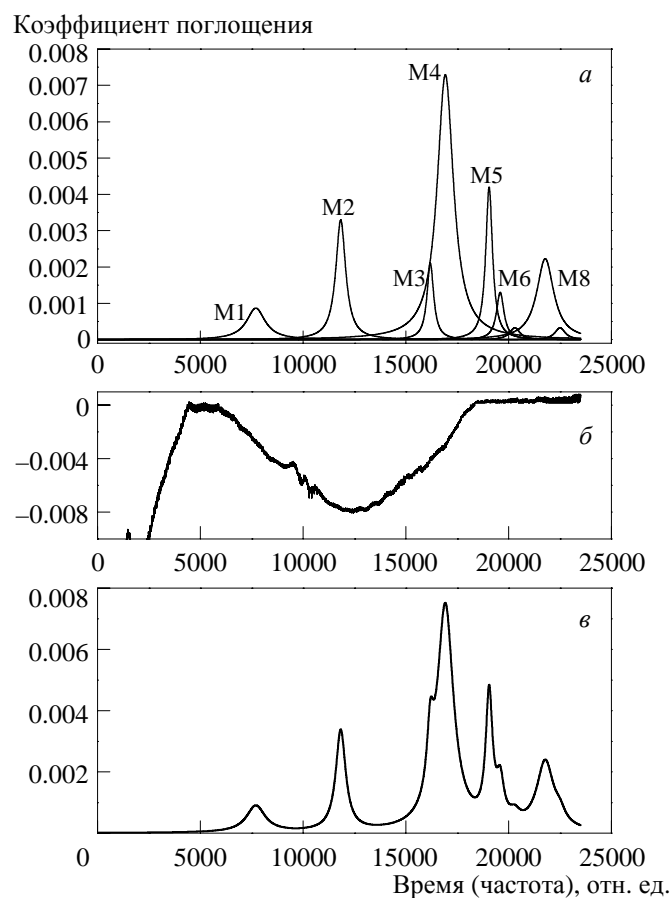
**Рис. 14.** (а) Положение и интенсивность первой аналитической линии A1 и (б) результат вычитания этой линии из экспериментального спектра поглощения, показанного на рис. 13б, (в) положение и интенсивность второй аналитической линии A2 и (г) результат ее вычитания из спектра поглощения, показанного на рис. 14б

3. Используя полученный спектр коэффициента поглощения, проводится подгонка контуров аналитических линий A1 и A2 (рис. 14). Их параметры указаны в табл. 5.

4. Найденные в результате подгонки контура линий A1 и A2 вычитаются из спектра коэффициента поглощения и методом «линия за линией» проводится подгонка девяти мешающих линий поглощения. Найденные параметры мешающих линий, показанных на рис. 15, приведены в табл. 6.

**Таблица 6.** Параметры мешающих линий

Номер линии	Относительные единицы			Абсолютные единицы		
	Центр	ПШПВ	Интеграл	Частота центра, см <sup>-1</sup>	ПШПВ, см <sup>-1</sup>	Интенсивность, S·10 <sup>21</sup> , см <sup>-1</sup> /(мол·см <sup>-1</sup> )
M1	7700	550	1.5	7356.034	0.107	0.045
M2	11830	290	3	7355.228	0.057	0.09
M3	16190	197	1.3	7354.378	0.038	0.039
M4	16920	480	11	7354.236	0.094	0.33
M5	19050	197	2.6	7353.820	0.038	0.078
M6	19590	220	0.9	7353.715	0.043	0.027
M7	20300	300	0.3	7353.577	0.059	0.009
M8	21780	500	3.5	7353.288	0.098	0.105
M9	22500	300	0.3	7353.148	0.059	0.009



**Рис. 15.** (а) Расположение и интенсивности мешающих линий, найденных по результатам подгонки, (б) коэффициент поглощения после вычитания рассчитанных контуров мешающих линий, (в) разница между спектром поглощения, полученным после вычитания двух аналитических линий (рис. 14б), и спектром, представленным на графике (б). Спектр (б) отражает ошибку проведения огибающей лазерного импульса, возникающую вследствие трудности учета поглощения на крыльях линий

Было проведено сопоставление полученных экспериментальных результатов с данными, приведенными в базе данных по молекулярным спектрам высокого разрешения HITRAN96 [3]. Результаты приведены в табл. 7. На таблице видно, что 7 из 11 экспериментально зарегистрированных линий поглощения  $H_2O$  в исследованном спектральном диапазоне отсутствует в базе данных, т.е. нами они были измерены впервые. Для имеющихся в базе данных HITRAN96 линий их положение совпадает с точностью  $0.04 \text{ см}^{-1}$ , причем наблюдающиеся отклонения имеют один знак, что может быть связано с эффектом столкновительного сдвига. Интенсивность слабых линий совпала с точностью 25 %, а параметр уширения — с точностью до 10 %.

Таким образом, предварительное исследование слабого резонансного поглощения молекулами  $H_2O$  в исследуемом спектральном диапазоне, в линиях

**Таблица 7.** Параметры измеренных линий и данные базы HITRAN96 [3]

Номер линии	Экспериментальные данные			Данные HITRAN96			
	Частота центра, см <sup>-1</sup>	ПШПВ, см <sup>-1</sup>	Интенсивность, S·10 <sup>21</sup> , см <sup>-1</sup> /(мол·см <sup>-2</sup> )	Идентиф. перехода	Частота центра, см <sup>-1</sup>	Интенсивность, S·10 <sup>21</sup> , см <sup>-1</sup> /(мол·см <sup>-2</sup> )	ПШПВ, см <sup>-1</sup>
M1	7356.034	0.107	0.045	—	—	—	—
A1	7355.557	0.077	12.0	606–505	7355.557	12.0	0.0750
M2	7355.228	0.057	0.09	—	—	—	—
A2	7354.599	0.069	4.0	616–515	7354.599	4.0	0.0778
M3	7354.378	0.038	0.039	—	—	—	—
M4	7354.236	0.094	0.33	220–101	7354.182	0.275	0.1039
M5	7353.820	0.038	0.078	—	—	—	—
M6	7353.715	0.043	0.027	—	—	—	—
M7	7353.577	0.059	0.009	871–770	7353.615	0.0165	0.0644
M8	7353.288	0.098	0.105	—	—	—	—
M9	7353.148	0.059	0.009	—	—	—	—

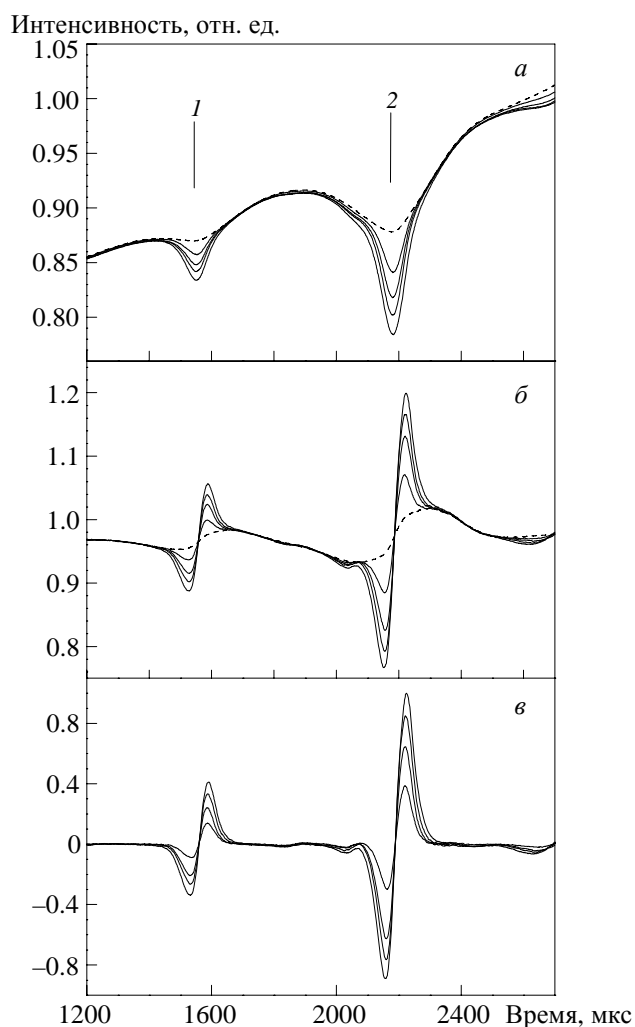
M1–M9, оказалось важным и необходимым с точки зрения повышения точности измерения параметров аналитических линий A1 и A2, которые являются целью анализа.

## 6. Применение для анализа динамики спин-селективных процессов в молекулах H<sub>2</sub>O

На рис. 16 показаны фрагменты измеряемых лазерных спектров пропускания паров воды вблизи 7368 см<sup>-1</sup>, использованных при изучении динамики спин-селективных процессов в молекулах H<sub>2</sub>O. Они получены при 256-кратном накоплении. Дискретность цифровой записи лазерных спектров по амплитуде при этом составляла ~10<sup>-7</sup> от падающей мощности, а по времени — 0.2 мкс. Для измерения лазерного импульса длительностью 3500 мкс при указанных выше параметрах и частоте повторения импульсов ~120 Гц требовалось около 2 с.

На приведенных спектрах видны упоминавшиеся выше линии орто- и параводы. Отметим, что перестройка частоты данного типа ПДЛ в использованном режиме генерации происходит в сторону уменьшения волнового числа. Спектр, показанный штриховой линией, записан после длительной откачки аналитической кюветы с помощью форвакуумного насоса и соответствует пропусканию открытой в атмосферу части оптического пути (~15 см).

После отсечки аналитической кюветы от вакуумной системы наблюдался постепенный рост резонансного поглощения воды, обусловленный десорбцией молекул воды со стенок кюветы. На рис. 16а сплошными линиями изображены спектры пропускания, полученные через 10, 15, 20 и 30 мин после отсечки. Линии поглощения воды в кювете при этом сужены до ~0.022 см<sup>-1</sup>, что в пределах погрешности измерений соответствует величине доплерова уширения линий H<sub>2</sub>O в данном спектральном диапазоне при комнатной температуре. Поглощение порядка 10 % в регистрируемой линии ортоводы при таком уширении и длине кюветы ~12 см соответствует общему давлению H<sub>2</sub>O ~3 ммрт. ст. На рис. 16б показаны записанные одновременно со спектрами пропускания, представленными на верхнем рисунке, спектры производной ре-



**Рис. 16.** (*a*) Фрагмент регистрируемых лазерных спектров пропускания паров воды в аналитической кювете при постепенном снижении в ней суммарного давления, (*б*) те же спектры в дифференциальном канале, (*в*) дифференцированные спектры орто- и параводы после вычитания атмосферной составляющей (показана на спектрах *a* и *б* штриховой линией): 1 — линия поглощения молекул параводы, центр  $7368.848 \text{ см}^{-1}$ ; 2 — линия поглощения молекул ортоводды, центр  $7368.392 \text{ см}^{-1}$

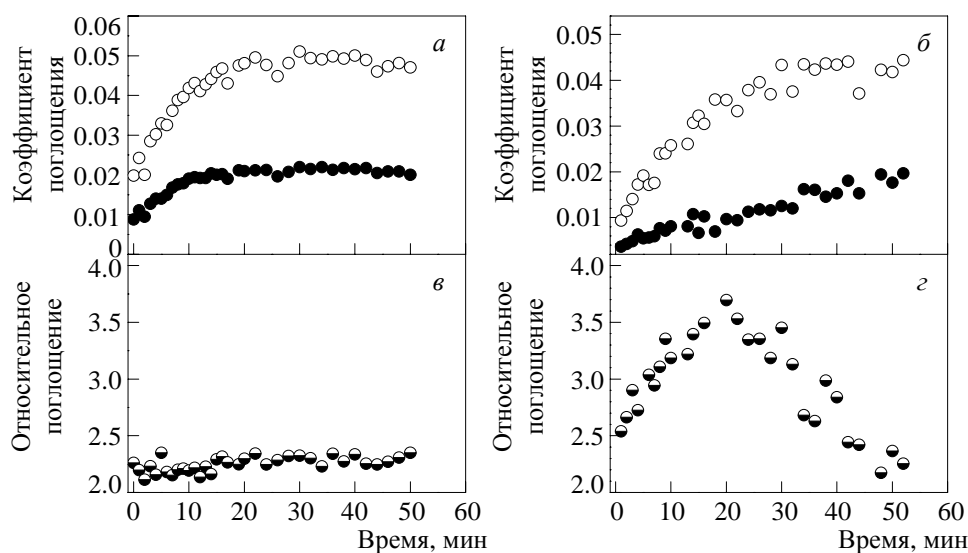
гистрируемого лазерного сигнала, а на рис. 16в — результат вычитания из них спектра атмосферного поглощения.

Подобные спектры (или их производные) использовались для расчета величины относительного содержания молекул орто- и параводы в кювете. Для обработки спектров применялись методы и алгоритмы, разработанные ранее для высокоточного лазерного анализа относительного содержания изотопомеров  $^{12}\text{CO}_2$  и  $^{13}\text{CO}_2$ , которые были описаны ранее в [28, 29]. Как показывает экспериментальный опыт, при оптической плотности поглощения исследуе-

мых соединений порядка единицы точность и чувствительность определения их относительного содержания с помощью ПДЛ может составлять сотые доли процента.

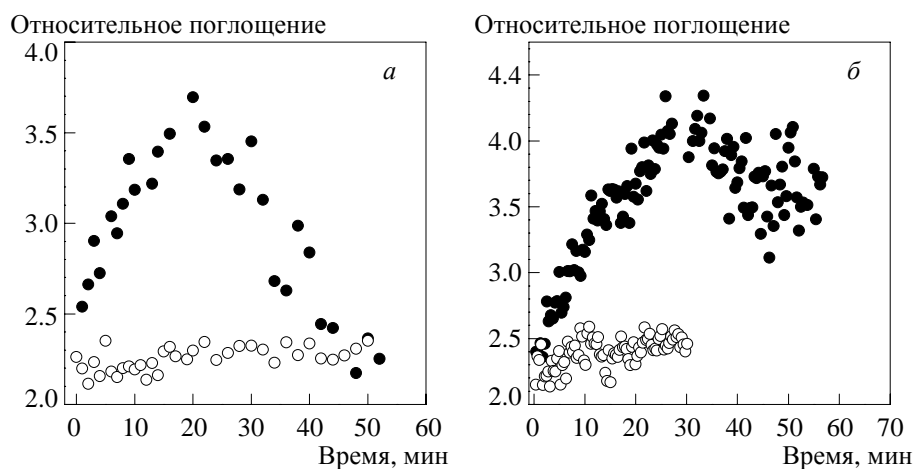
Описанная лазерная система была опробована нами в диагностике процессов спин-селективной адсорбции молекул воды нанопористыми полимерными сорбентами, а результаты были сопоставлены с данными, получаемыми в экспериментах с применением методов ЛОВ-спектроскопии. Первые результаты этих исследований были коротко представлены нами ранее в работе [5] и фактически впервые подтвердили с помощью альтернативной физической методики, основанной на применении лазерного спектрального анализа, данные ЛОВ-спектроскопии о возможности разделения молекул орто- и параводы с помощью сорбентов [4, 15].

На рис. 17 приведены результаты измерения относительного содержания орто- и параводы в двух экспериментах. В первом (рис. 17а и 17в) исследовалось постепенное нарастание содержания паров воды в предварительно откачанной кювете, происходящее после ее отсечки от системы вакууммирования за счет десорбции воды со стенок кюветы. Во втором (рис. 17б и 17г) — тот же процесс, но в кювете с нанопористым полимерным сорбентом, который обладает селективностью связывания молекул орто- и параводы [4]. Как видно, в первом случае отношение величин поглощения изомеров, определяемое отношением концентраций орто- и параводы, практически не изменяется в течение часа. В то же время при наличии сорбента в кювете в течение первых 20 мин наблюдается более высокое по сравнению с равновесным содержание молекул ортоводды. В течение последующих 30 мин относительное содержание орто- и параводы возвращается к равновесному состоянию.



**Рис. 17.** (а) Динамика поглощения в линиях ортоводды (○) и параводы (●) в пустой откачанной кювете после отсечки от форвакуумного насоса; (б) то же для кюветы, содержащей сорбент; (в) динамика относительного поглощения в линиях орто- и параводы в пустой кювете после отсечки от форвакуумного насоса; (г) то же для кюветы с сорбентом





**Рис. 18.** (а) Сопоставление результатов по наблюдению эффекта обогащения паров воды молекулами ортоизомера методами ДЛС и (б) ЛОВ спектроскопии [4]: (○) — пустая кювета, (●) — кювета с сорбентом

Видно, что при максимальном обогащении среды молекулами ортоводы их относительное содержание более чем в полтора раза превышает равновесное значение. На рис. 18 сопоставлены результаты анализа динамики относительного содержания молекул орто- и параводы в кювете с сорбентом и без сорбента после отсечки от вакуумной системы, полученные методами ДЛС и ЛОВ-спектроскопии [4]. В табл. 8 для сравнения сведены параметры аналитических линий, использованных в этих исследованиях. Для спектрального анализа молекул орто- и параводы в ИК-диапазоне использовалась пара линий поглощения, упоминавшаяся выше, а в субмиллиметровом диапазоне использовались две вращательные линии, расположенные вблизи  $37\text{ см}^{-1}$  и соответствующие переходам  $(000) \rightarrow (111)$  для парамодификации и  $(303) \rightarrow (312)$  для ортомодификации. Как видно на рис. 18, и тот и другой диагностические методы демонстрируют похожую динамику относительного содержания молекул орто- и параводы как при анализе содержания паров воды в пустой кювете, так и в кювете, содержащей сорбент.

**Таблица 8.** Параметры линий поглощения, использованных для исследования спин-селективных процессов методами ДЛС и ЛОВ-спектроскопии

Симметрия	Идентификация ( $JK_aK_c$ )	Частота центра, $\text{см}^{-1}$	Положение нижнего уровня, $\text{см}^{-1}$
ДЛС			
пара	(606)–(707)	7368.392	447.252
орто	(616)–(717)	7368.848	446.697
ЛОВ-спектроскопия			
пара	(000)–(111)	37.137	3.45
орто	(303)–(312)	36.604	1.07

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о воспроизводимости эффектов спинселективной адсорбции орто- и параводы, которые наблюдались ранее лишь методами субмиллиметровой спектроскопии [4, 15]. Разработанный нами метод лазерного анализа относительного содержания молекул орто- и параводы может быть применен в исследованиях спинселективных процессов взаимодействия  $H_2O$  с поверхностью, сорбентами, сложными биологическими молекулами и другими объектами, а также для развития методов и технологий разделения спиновых модификаций воды. Как показали экспериментальные результаты, методы ДЛС достаточно эффективны для спектрального анализа относительной концентрации орто- и параводы в газовой фазе — они обеспечивают достаточно высокую чувствительность, точность и скорость анализа исследуемых процессов. Сочетание относительной простоты анализа исследуемого молекулярного объекта с высокой точностью измерения параметров аналитических линий поглощения, реализуемые при использовании методов ДЛС, предоставляет возможность для вариации в широких пределах условий наблюдения спин-селективных процессов в молекулах орто- и параводы (параметров аналитических линий, концентраций, давлений, температуры, буферных газов, электромагнитных полей и т.п.).

## 7. Заключение

Разработан лазерный анализатор относительного содержания молекул орто- и параводы газовой фазе, основанный на использовании методов диодной лазерной спектроскопии. Принцип действия прибора базируется на высокоточном измерении поглощения в отдельных колебательно-вращательных линиях молекулы  $H_2O$ , расположенных в ближнем ИК-диапазоне. Для анализа изомеров воды были использованы колебательно-вращательные линии полосы  $\nu_1 + \nu_3$   $H_2O$ , лежащие вблизи 1.35 мкм. В качестве источника ИК-излучения использован перестраиваемый диодный лазер с распределенной обратной связью на основе соединения InGaAsP. Для автоматизации измерений применялся специально разработанный программно-аппаратный комплекс, позволяющий с высокой точностью и быстродействием регистрировать спектры пропускания молекул, получаемые с помощью диодных лазеров. Диапазон измерений относительного содержания изомеров воды (орто/пара) 0.1–10, рабочий диапазон парциального давления паров воды в исследуемой газовой смеси 0.01–100 мм рт. ст., рабочий диапазон суммарных давлений исследуемой газовой смеси 0.01–760 мм рт. ст., точность измерения относительного содержания 2 %, быстродействие 0.01–1 с. Прибор может применяться для исследований и контроля различных спин-селективных процессов в парах воды как в открытой атмосфере, так и в герметичных объемах при пониженном общем давлении. Эффективность разработанного метода диагностики продемонстрирована в применении к диагностике процессов спин-селективной адсорбции в нанопористых полимерных сорбентах. Впервые методом оптической спектроскопии подтверждено существование эффектов спин-селективной адсорбции молекул орто- и параводы, которые наблюдались до этого лишь методами субмиллиметровой спектроскопии.

Работа выполнена в рамках государственного контракта ГК № 16.740.11.0010 и Соглашения № 8248 Федеральной целевой программы «Научные и педагогические кадры инновационной России», а также Программы Президиума РАН «Фундаментальные науки — медицине».

## ABSTRACT

The physical principles of laser spectral analysis of the relative content of ortho- and para-water molecules, which is aimed at studying the spin-selective processes in gaseous media, are considered. An analyzer of the content of water spin isomers is described. It is based on a tunable diode laser and implies high-precision measurement of the near-IR absorption in vibrational–rotational lines of the H<sub>2</sub>O molecule. The efficiency of the diagnostic method developed is demonstrated in the diagnostics of spin-selective adsorption in nanoporous polymer sorbents. There was confirmed the existence of the effects of spin-selective adsorption of ortho- and para-water molecules, which had been previously observed by only submillimeter spectroscopy.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Конюхов В.К., Прохоров А.М., Тихонов В.И., Файзулаев В.Н.* Вращательно-селективная конденсация тяжелой воды в сверхзвуковой струе углекислого газа // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. С. 65–67.
2. *Конюхов В.К., Тихонов В.И., Тихонова Т.Л.* Спин-селективная адсорбция молекул воды на поверхности корундовой керамики // Краткие сообщения по физике. 1988. № 9. С. 12–14.
3. *Конюхов В.К., Логвиненко В.П., Тихонов В.И.* Разделение воды на спин-модификации и определение времени спин-конверсии молекул воды // Краткие сообщения по физике. 1995. № 5–6. С. 83–86.
4. *Tikhonov V.I., Volkov A.A.* Separation of water into its ortho and para isomers // Science. 2002. Vol. 296. P. 2363–2364.
5. *Степанов Е.В., Тихонов В.И., Миляев В.А.* Диагностика молекул орто- и параводы с помощью перестраиваемых диодных лазеров // Квантовая электроника. 2005. Т. 35, № 3. С. 205–206.
6. *Бункин А.Ф., Нурматов А.А., Першин С.М.* Когерентная четырехфотонная спектроскопия низкочастотных либраций молекул в жидкости // УФН. 2006. Т. 176, № 8. С. 883–889.
7. *Pershin S.* Two liquid water // Phys. Wave Phenom. 2005. Vol. 13, N 4. P. 192–208.
8. *Капралов П.О., Артемов В.Г., Лескин А.А., Тихонов В.И., Волков А.А.* О возможности сортировки орто и пара молекул воды при диффузии в нанопорах // Краткие сообщения по физике. 2008. № 7. С. 43–49.
9. *Капралов П.О., Артемов В.Г., Гусев Г.А., Тихонов В.И., Волков А.А.* Кинетика диффузии молекул воды в нанопористом адсорбенте // Изв. РАН. Серия физическая. 2008. Т. 72, № 12. С. 1775–1779.
10. *Парбузин В.С., Полякова М.В., Быстров В.П.* Тетрахлоруглерод как жидкая матрица для орто-пара-диагностики воды. Возможности ИК- и ЯМР-спектроскопии // Краткие сообщения по физике. 2007. Т. 34, № 10. С. 44–51.
11. *Tikhonov V.I., Makurenkov A.M., Artemov V.G., Porodinkov O.E., Volkov A.A.* Sorption experiments with water spin isomers in glycerol // Phys. Wave Phenom. 2007. Vol. 15, N 2. P. 106–110.

12. *Pershin S.M.* Coincidence of rotational energy of H<sub>2</sub>O ortho-para molecules and translation energy near specific temperatures in water and ice // *Phys. Wave Phenom.* 2008. Vol. 16, N 1. P. 15–25.
13. *Potekhin S.A., Khuainova R.S.* Spin-dependent absorption of water molecules // *Biophys. Chem.* 2005. Vol. 118, N 2–3. P. 84–87.
14. *Бункин А.Ф., Першин С.М.* Спин-селективное взаимодействие пара-молекул с белками и молекулами ДНК, растворенными в воде // *Квантовая электроника.* 2007. Т. 37, № 10. С. 941–945.
15. *Вигасин А.А., Волков А.А., Тихонов В.И., Щелушкин Р.В.* Эффект спин-селективной адсорбции водяного пара // *Докл. РАН.* 2002. Т. 387, № 5. С. 1–5.
16. *Кнюхов В.К.* Запрет на орто-пара переходы в молекуле воды // *Краткие сообщения по физике.* 2008. № 4. С. 9–14.
17. *Устынюк Ю.А., Гавриков А.В., Сергеев Н.М.* Квантово-химическое исследование возможности синтеза ядерных спиновых изомеров воды гомогенным каталитическим гидрированием соединений с семиполярными связями X—O (X = N, P, S) // *Журнал физ. химии.* 2007. Т. 81, № 7. С. 1244–1252.
18. *Andreev S., Makarov V., Tikhonov V., Volkov A.* Ortho and para water molecules in electric field // *arXiv:physics/0703038v1.* 2006.
19. *Binhi V.N., Stepanov E.V.* Tunable diode-laser spectroscopy of the para- and ortho-water vapour as a tool for investigation of metastable states of liquid water // *Biological Effects of EMFs Crete Conference.* Heraklion, Crete, Greece, October 17–20, 2000.
20. *Макуренков А.М., Артёмов В.Г., Капралов П.О., Тихонов В.И., Волков А.А.* ЛОВ-спектроскопия спин-модифицированной воды при десорбции из глицерина // *Изв. ВУЗ. Радиофизика,* 2007. Т. 50, № 10–11. С. 918–923.
21. *Stepanov E.V., Zyryanov P.V., Milyaev V.A.* Laser analysis of the relative content of ortho- and para-water molecules for the diagnostics of spin-selective processes in gaseous media // *Phys. Wave Phenom.* 2010. Vol. 18, N 1. P. 33–43.
22. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Перевод с англ. под ред. М.А. Ельяшевича. М.: ИЛ, 1949. 647 с.
23. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5: Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Часть 1. 584 с.
24. *Rothman L.S., Rinsland C.P., Goldman A., Massie S.T., Edwards D.P., Flaud J.-M., Perrin A., Camy-Peyret C., Dana V., Mandin J.-Y., Schroeder J., McCann A., Gamache R.R., Wattson R.B., Yoshino K., Chance K.V., Jucks K.W., Brown L.B., Nemtchinov V., Varanasi P.* The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 Edition // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1998. Vol. 60, N 5. P. 665–710.
25. *Степанов Е.В., Зырянов П.В., Богданов Ю.С., Глушко А.Н., Лапшин Д.А.* Цифровая система для высокочувствительной регистрации лазерных спектров пропускания молекул-биомаркеров в выдыхаемом воздухе / Конференция по программе РАН «Фундаментальные науки — медицине». М.: Слово, 2007. С. 116–117.
26. *Liu Y., Lin J., Huang G., Guo Y., Duan C.* Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2001. Vol. 18. P. 666–672.
27. *Olivero J.J., Longbothum L.R.* Empirical fits to the Voigt line width: A brief review // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1977. Vol. 17, N 2. P. 233–236.
28. *Степанов Е.В.* Лазерный анализ изотопического отношения углерода <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C в CO<sub>2</sub> выдыхаемого воздуха // *Квантовая электроника.* 2002. Т. 32, № 11. С. 981–986.
29. *Степанов Е.В.* Определение изотопического отношения углерода <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C в выдыхаемой двуокиси углерода методами диодной лазерной спектроскопии // *Лазерный спектральный анализ молекул-биомаркеров для биомедицинской диагностики* / Под ред. Е.В. Степанова. М.: Наука, 2005. С. 211–252 (Труды ИОФАН; Т. 61).