

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИИ,
МЕДИЦИНЫ, БИОЛОГИИ

УДК 535.375.56

ГАЗОАНАЛИЗАТОР, ОСНОВАННЫЙ НА СПЕКТРОСКОПИИ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ, С МНОГОМОДОВЫМ
ДИОДНЫМ ЛАЗЕРОМ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ

©2024 г. М. А. Костенко^{a,*}, И. И. Матросов^a, А. Р. Зарипов^a, А. С. Таничев^a, В. К. Волков^a,
С. Д. Коркишко^a, Д. В. Петров^{a,b}

^a Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения

Российской академии наук

Россия, 634055, Томск, просп. Академический, 10/3

^b Томский государственный университет

Россия, 634050, Томск, просп. Ленина 36

*e-mail: matvey_mtv97@mail.ru

Поступила в редакцию 29.03.2024 г.

После доработки 31.05.2024 г.

Принята к публикации 16.08.2024 г.

Представлена концепция газоанализатора, основанного на спектроскопии комбинационного рассеяния, в котором в качестве источника возбуждения используется многомодовый диодный лазер синего диапазона. Исследованы методы уменьшения спектральной ширины излучения такого лазера за счет обеспечения внешней обратной связи. Показано, что при использовании для этой цели схемы с интерферометром Фабри–Перо разрешение регистрируемых спектров комбинационного рассеяния может достигать 8 см⁻¹. В результате апробации разработанного газоанализатора было установлено, что при времени анализа 2 с достигнутое отношение сигнал/шум позволяет детектировать любой тип молекул, концентрация которых превышает 1%.

DOI: 10.31857/S0032816224060145 EDN: EKKXWI

1. ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является перспективным методом для определения состава газовых смесей. Это обусловлено тем, что КР-газоанализаторы позволяют в режиме реального времени бесконтактно детектировать все виды молекул с помощью одного лазера, работающего в видимом диапазоне длин волн [1]. Помимо этого, они не требуют расходных материалов и сложной пробоподготовки, а время анализа может быть менее 1 с [2]. К настоящему моменту возможности данных устройств были продемонстрированы в области анализа состава топливных газов [3–7], продуктов горения [8], выдыхаемого [9–11] и атмосферного воздуха [11, 12].

Основным недостатком данного метода является низкая интенсивность полезных рассеянных сигналов [13]. Одним из решений является использование возбуждающего источника монохроматического излучения с высокой выходной мощностью. Как правило, для КР-газоанализа применяются твердотельные лазеры с диодной накачкой, в частности, основанные на удвоении частоты кристаллов Nd:YAG или Nd:YVO₄ ($\lambda = 532$ нм). Это обусловлено тем, что данные источники излучения характеризуются надежностью и стабильностью длины волны генерации при сравнительно малой спектральной полуширине (менее 0.2 нм). Однако для создания компактных и недорогих КР-газоанализаторов такие лазеры не подходят из-за стоимости

и габаритов при выходной мощности более нескольких ватт. Альтернативой на сегодняшний день являются диодные лазеры, которые характеризуются малыми размерами и низкой стоимостью за 1 Вт выходной мощности. Помимо этого, возможность использования излучения синего диапазона длин волн позволяет увеличить интенсивность сигналов КР, поскольку сечения рассеяния молекул пропорциональны четвертой степени частоты возбуждающего света. Однако многомодовые диодные лазеры обладают большей, чем газовые или твердотельные лазеры, полушириной линии генерации, а также нестабильностью спектральных параметров излучения со временем. В этой связи источники такого типа могут быть использованы в составе КР-газоанализаторов только при устранении данных недостатков. Возможности применения многомодовых диодных лазеров в данной области продемонстрированы в работах [7, 14–16], однако в большинстве случаев разработанные КР-спектрометры представляли собой достаточно сложные экспериментальные установки с большим количеством оптических элементов и высокими требованиями к стабильности юстировки. Более простая схема, с помощью которой были получены впечатляющие результаты как по спектральному разрешению, так и по чувствительности, представлена в работах [11, 17, 18], однако для уменьшения полуширины линии излучения в этих работах применялся узкополосный брэгговский фильтр, который является достаточно дорогостоящим. За счет этого стоимость такой системы возбуждения может превысить стоимость твердотельного лазера эквивалентной мощности. В этой связи такая система может быть признана плохим вариантом при разработке коммерческих газоанализаторов.

В данной работе мы исследовали методы уменьшения полуширины линии излучения многомодового диодного лазера без использования дорогих оптических элементов. Помимо этого, был разработан и апробирован компактный КР-газоанализатор, основанный на таком источнике излучения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве источника излучения для возбуждения спектров КР был использован многомодовый диодный лазер Nichia NDB7Y75 с максимальной выходной мощностью 5 Вт на длине

волны 450 нм. Теплоотвод осуществлялся с помощью радиатора размером $60 \times 30 \times 30$ мм³ и воздушного охлаждения, термостабилизация отсутствовала. В ходе исследования контроль спектров излучения осуществлялся с помощью спектрографа МДР-12 (входное относительное отверстие 1:3, $f = 300$ мм), оснащенного многоканальным фотодетектором Hamamatsu S11639 (2048 пикселей размером 14×200 мкм²). При ширине щели 50 мкм и дифракционной решетке 1200 штр./мм ширина аппаратной функции составляла 0.2 нм.

Регистрация спектра излучения используемого диодного лазера показала, что его контур является неоднородным с полушириной около 1.6 нм (рис. 1). Для сужения спектральной ширины линии излучения было апробировано два подхода, в которых были реализованы спектральная селекция излучения и внешняя обратная связь. Первый метод был основан на использовании отражательной дифракционной решетки, второй — на использовании интерферометра Фабри–Перо (рис. 2).

Для реализации первого подхода была использована плоская отражательная дифракционная решетка (1200 штр./мм) с алюминиевым покрытием. Она была установлена таким образом, чтобы излучение первого дифракционного порядка направлялось назад в лазер и чтобы обеспечивалась внешняя обратная связь. Отраженный от решетки нулевой порядок являлся выходным излучением из данной системы. Необходимо отметить, что торец полупроводникового кристалла, через который выходило излучение, имел прямоугольную форму размером 0.8×0.2 мм². В этой связи для минимизации спектрального диапазона излучения, направляемого назад в кристалл, он был установлен таким образом, чтобы большие ребра этого торца были параллельны штрихам решетки. Регистрация контура излучения с настроенной внешней обратной связью показала, что это приводит к его сужению, при этом полуширина зависит от расстояния между решеткой и кристаллом (рис. 3). За счет расходимости излучения, идущего от решетки, по мере увеличения данного расстояния внутрь кристалла попадал более узкий спектральный интервал. До удаления решетки от лазера на 550 мм это приводило к сужению контура излучения лазера. При большем расстоянии ширина начинала возрастать, поскольку уменьшалась

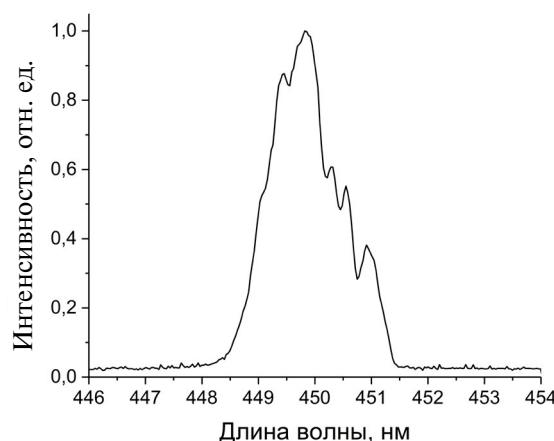


Рис. 1. Спектр излучения лазерного диода.

интенсивность обратной связи, и ее было уже недостаточно, чтобы обеспечить оптимальную конкуренцию мод. Минимальная полуширина контура излучения, полученная в данной схеме, составила 0.29 нм. При этом длина волны ($\lambda = 449.7$ нм) была близка к максимуму первоначального контура излучения.

Мощность данного излучения составила примерно 41% от первоначальной выходной мощности лазера. В первую очередь, потери обусловлены малой долей отраженного решеткой света в нулевом порядке дифракции. Основным недостатком данной схемы, на наш взгляд, является сравнительно большая длина, при которой достигается минимальная спектральная ширина линии излучения. Тем не менее мы полагаем, что при использовании решетки с большей плотностью штрихов (например 3600 штр./мм) оптимальная длина может быть меньше 200 мм.

Для реализации второго подхода был использован интерферометр Фабри–Перо, основанный на зеркалах с коэффициентом отражения 90%. Учитывая полуширину контура излучения лазерного диода, мы выбрали базу, равную 25 мкм, чтобы после прохождения сквозь интерферометр в спектре была только одна линия шириной 0.15 нм. Интерферометр был установлен под небольшим углом относительно опти-

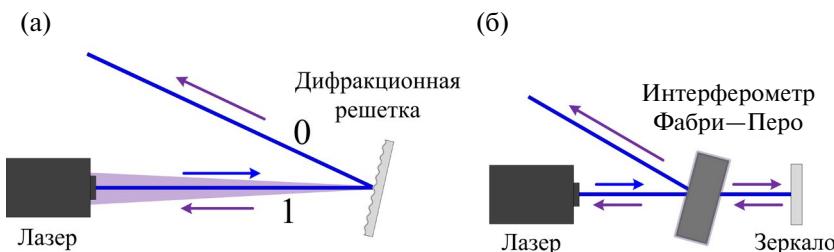


Рис. 2. Оптические схемы для уменьшения спектральной ширины линии генерации диодного лазера: с использованием дифракционной решетки (а) и интерферометра Фабри–Перо (б).

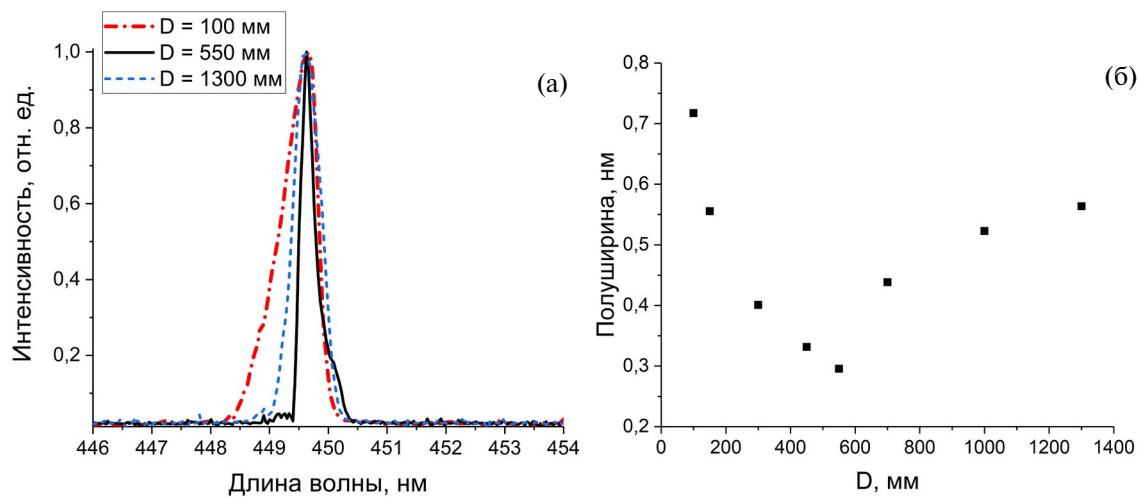


Рис. 3. Спектры (а) и полуширины (б) линии генерации при различном расстоянии (D) между лазером и дифракционной решеткой.

ческой оси лазера для того, чтобы использовать отраженный луч в качестве выходного излучения из данной схемы. Изменение диапазона пропускания интерферометра осуществлялось за счет вариации данного угла. Для обеспечения обратной связи было использовано плоское алюминиевое зеркало. Измерение параметров выходящего из системы луча показало, что его спектральная полуширина составляет 0.26 нм, а мощность достигает 60% от первоначальной (рис. 4).

Важно отметить, что полученные полуширины линий (S_{obs}) не являются истинными полуширинами линий лазера (S_{las}), поскольку они уширены аппаратной функцией спектрометра (S_{sp}) в соответствии с соотношением

$$S_{obs} = S_{las} \otimes S_{sp}. \quad (1)$$

В рамках приближения, в котором формы всех данных контуров близки к функциям Гаусса, свертка (1) может быть представлена в виде

$$S_{obs} = \sqrt{(S_{las})^2 + (S_{sp})^2}. \quad (2)$$

Принимая во внимание, что $S_{sp} = 0.2$ нм, получим, что истинные полуширины лазерных линий равны 0.21 нм и 0.17 нм на схемах рис. 2а и 2б соответственно. Таким образом, нам удалось уменьшить полуширину линии генерации лазера почти на порядок. Несмотря на то, что обе исследуемые схемы позволили получить излучение с достаточно близкими спектрально-энергетическими характеристиками, схема с интерферометром продемонстрировала чуть большую эффективность как по выходной мощности, так и по сужению линии. Помимо этого, она является более компактной, чем схема с используемой нами дифракционной решеткой.

На основе разработанной схемы с интерферометром был создан макет КР-газоанализатора (рис. 5). Отметим, что при его проектировании основное внимание уделялось габаритам и стоимости комплектующих. Отраженное от интерферометра излучение фокусировалось линзой ($f=75$ мм) в центр кюветы объемом 20 см³. Рассеченное излучение собиралось в направлении, перпендикулярном направлению распространения лазерного излучения, с помощью пары идентичных линзовых объективов с относительным отверстием 1:1.4 и фокусным расстоянием

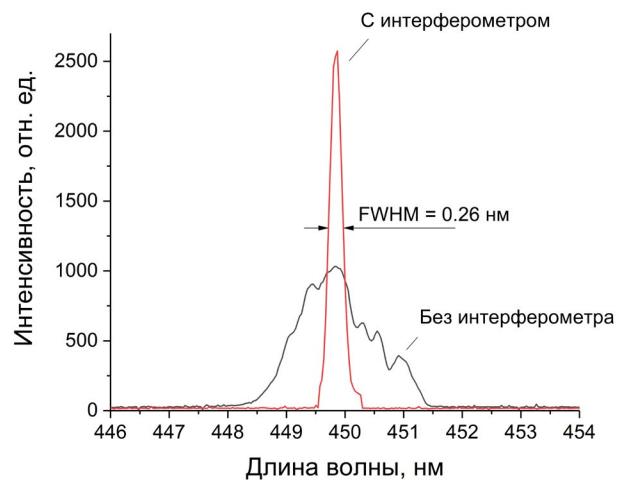


Рис. 4. Спектры излучения лазера в схеме, представленной на рис. 2б, с интерферометром и без него.

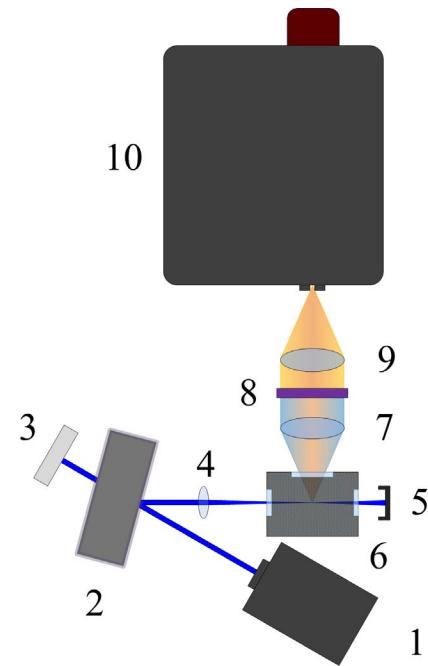


Рис. 5. Блок-схема макета КР-газоанализатора:
1 — лазер, 2 — интерферометр Фабри–Перо, 3 — зеркало, 4 — линза ($f=75$ мм), 5 — ловушка излучения, 6 — газовая кювета, 7 и 9 — линзовые объективы ($f/1.4, f=25$ мм), 8 — абсорбционный светофильтр ЖС-16, 10 — $f/1.4$ -спектрометр.

25 мм. Для ослабления рэлеевского рассеяния между данными объективами был установлен абсорбционный светофильтр ЖС-16. Для регистрации спектров был использован компактный спектрометр ($15 \times 15 \times 10$ см³) с входным относительным отверстием 1:1.4, оснащенный неохлаждаемой CMOS-матрицей Sony IMX 290 (1096×1936 пикселей размером 2.9 мкм). Дан-

ный спектрометр был оснащен дифракционной решеткой 600 шт./мм, что позволило одновременно регистрировать диапазон длин волн шириной 120 нм. Это соответствует интервалу частотных сдвигов от 0 до 4500 см^{-1} , куда попадают фундаментальные колебательные полосы всех известных молекул. Ширина аппаратной функции при щели 50 мкм составляла примерно 90 см^{-1} на длине волны 500 нм.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тестирование разработанного устройства было проведено на двух образцах атмосферного воздуха. Время регистрации спектров составляло 2 с. Несмотря на сравнительно низкое разрешение используемого спектрометра, колебательные полосы его основных компонент — O_2 (1555 см^{-1}), N_2 (2330 см^{-1}) и H_2O (3652 см^{-1}) — хорошо различимы (см. рис. 6). Отношение сигнал/шум, вычисленное по пикивой интенсивности N_2 , составило более 500. Концентрации водяного пара в анализируемых образцах воздуха были оценены из измерений температуры и относительной влажности, они составили 1.1% и 0.3%. Согласно рис. 6, интенсивность полосы H_2O даже при содержании 0.3% значительно выше уровня шума.

Оценим минимальные детектируемые концентрации (LOD_i) с помощью отношения

$$\text{LOD}_i = \frac{3\sigma C_i}{I_i}, \quad (3)$$

где I_i — пикивая интенсивность полосы компоненты i , C_i — ее концентрация в анализируемом спектре, σ — величина шума, определенная как стандартное отклонение значений интенсивности в области, где нет спектральных линий. Для оценки σ в данной работе был использован диапазон $500\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Хорошо известно, что осущененный атмосферный воздух состоит из 78% N_2 , 21% O_2 и 0.9% Ar . В случае содержания в воздухе водяного пара указанные относительные концентрации пропорционально уменьшаются. Принимая во внимание линейность сигналов КР в зависимости от концентраций [4, 6, 19], используя измеренные спектральные параметры (I_i и σ) из спектра образца 1, мы получили значения LOD (см. табл. 1). Отметим, что меньшее значение $\text{LOD}_{\text{H}_2\text{O}}$ относительно LOD_{N_2} или LOD_{O_2} обусловлено различными сечениями рассеяния

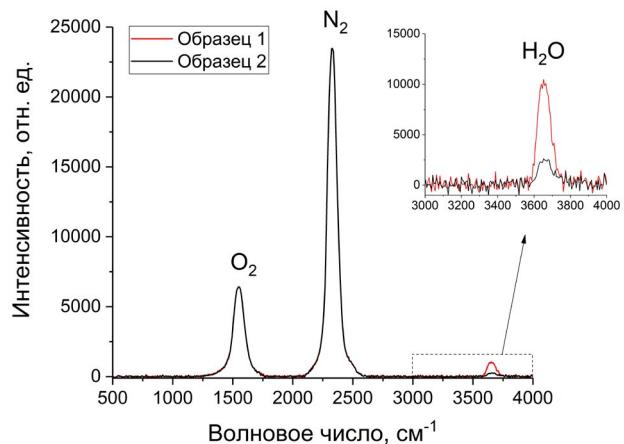


Рис. 6. Спектры КР атмосферного воздуха в диапазоне волновых чисел $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

данных молекул. В свою очередь, используя LOD_{N_2} и относительные дифференциальные сечения рассеяния Σ , которые могут быть найдены в работе [20], можно оценить предел детектирования для любых молекул с помощью соотношения

$$\text{LOD}_i = \frac{\text{LOD}_{\text{N}_2}}{\sum_i}. \quad (4)$$

Принимая во внимание, что сечения рассеяния полос, соответствующих симметричным валентным колебаниям, для подавляющего большинства молекул больше, чем для N_2 , получаем, что минимальные детектируемые концентрации для них ниже 0.4%. В частности, LOD для таких молекул, как CH_4 , H_2 , H_2S и NH_3 , находится в диапазоне 0.05–0.12%. В свою очередь, согласно работе [20], наименьшее относительное сечение рассеяния имеет соединение NO ($\Sigma = 0.4$), что дает $\text{LOD}_{\text{NO}} = 1\%$. Таким образом, можно заключить, что минимальные детектируемые концентрации в разработанной газоаналитической системе не превышают 1%.

Необходимо отметить, что разработанная система обладает потенциалом улучшения чувствительности. Во-первых, для этой цели может быть дополнительно установлена многопроходная оптическая система, представленная в работе [21]. Опыт ее применения [12] показал, что интенсивность регистрируемых сигналов увеличивается более, чем на порядок. Во-вторых, увеличение времени накопления спектра с 2 до 300 с может обеспечить увеличение отношения сигнал/шум также более, чем на порядок. Таким образом, одновременное применение данных

Таблица 1. Минимальные детектируемые концентрации и параметры, использованные для их вычисления

Компоненты	C, %	I , отн.ед.	σ , отн.ед.	LOD, %
N ₂	77.1	23476	41	0.40
O ₂	20.8	6437	41	0.39
H ₂ O	1.1	1047	41	0.13

подходов приведет к улучшению отношения сигнал/шум более, чем в 100 раз. Другими словами, минимальная детектируемая концентрация CO₂ составит менее 0.004%. Однако в случае определения содержания компоненты с малой концентрацией и, следовательно, с малой интенсивностью спектра необходимо учитывать возможное перекрытие ее характеристического пика полосами других компонент. В случае с CO₂ важным является перекрытие со спектром O₂, концентрация которого в атмосферном воздухе примерно в 500 раз больше. Чтобы исследовать влияние перекрытия более детально, мы смоделировали спектры данных компонент и их сумму с отношением концентраций O₂/CO₂, равным 21/0.04, при аппаратных функциях, равных 10 см⁻¹, 50 см⁻¹ и 100 см⁻¹ (см. рис. 7). Модельный спектр был вычислен в виде суммы контуров Фойгта для каждой колебательно-вращательной линии [22, 23]. Частоты линий были взяты из работы [24] для CO₂ и из базы данных HITRAN2016 [25] для O₂. Интенсивности были посчитаны с помощью выражения, представленного в работе [26], с использованием параметров из работ [25, 27]. Коэффициенты уширения ли-

ний были взяты из работы [25]. Относительные интенсивности были скорректированы с использованием сечений рассеяния, приведенных в работе [20].

Анализ расчетных спектров показал, что при ширине аппаратной функции более 100 см⁻¹ крыло от полосы O₂ перекрывает обе полосы ферми-дублета CO₂. В этом случае для определения концентраций необходимо использовать метод разложения спектра смеси по спектрам отдельных компонент [28]. В свою очередь, при аппаратной функции 50 см⁻¹ полоса, соответствующая низкочастотной компоненте ферми-дублета CO₂ (1285 см⁻¹), становится хорошо разрешимой. Это позволяет использовать более простые методы для оценки концентраций (например, основанные на отношении пиковых или интегральных интенсивностей). Отметим, что полученная полуширина контура излучения лазера (0.17 нм) позволяет регистрировать спектры КР при аппаратной функции 8 см⁻¹. В данном случае частично разрешаются отдельные колебательно-вращательные линии O- и S-ветвей O₂ и перекрытие полосы CO₂ (1285 см⁻¹) крылом O₂ становится пренебрежимо малым (см. рис. 7). Измерения состава атмосферного воздуха с таким разрешением были проведены в работе [12], где точность измерения CO₂ составила менее 1 ppm.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты показали, что КР-газоанализаторы могут быть построены на основе недорогих многомодовых диодных лазеров синего диапазона длин волн. Сравнительно простые оптические схемы с обеспечением внешней обратной связи, основанные на использовании интерферометра Фабри–Перо или отражательной дифракционной решетки, позволили нам уменьшить полуширину линии генерации до 0.17 нм при сохранении 60% выходной мощности. Проведенная экспериментальная апробация показала, что за счет высокой выход-

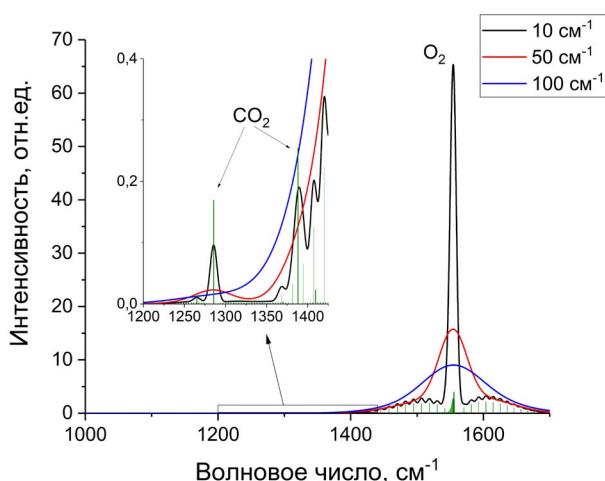


Рис. 7. Расчетные спектры смеси кислорода и диоксида углерода в соотношении, близком к соотношению в атмосферном воздухе, при различных ширинах аппаратной функции.

ной мощности таких лазеров для регистрации спектров КР газовых сред с отношением сигнал/шум более 100 могут применяться неохлаждаемые матричные фотодетекторы. Это открывает широкие возможности как по существенному снижению стоимости КР-газоанализаторов, так и по их миниатюризации. Представленный в работе макет КР-газоанализатора позволяет детектировать за 2 с любой тип молекул, концентрация которых в измеряемой пробе превышает 1%. При этом он обладает потенциалом улучшения чувствительности более, чем на 2 порядка. Мы полагаем, что такие устройства могут найти свое применение в области оптимизации технологических процессов на химических производствах, объектах электроэнергетики, нефтегазодобычи и во многих других сферах, где требуется непрерывный мониторинг состава многокомпонентных газовых сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petrov D.V., Matrosov I.I., Tanichev A.S., Kostenko M.A., Zaripov A.R. // Atmos. Ocean. Opt. 2022. V. 35. P. 450.*
<https://doi.org/10.1134/S1024856022040157>
2. *Schluter S., Krischke F., Popovska-Leipertz N., Seeger T., Breuer G., Jeleazcov C., Schuttler J., Leipertz A. // J Raman Spectrosc. 2015. V. 46. P. 708.*
<https://doi.org/10.1002/jrs.4711>
3. *Petrov D.V., Matrosov I.I., Zaripov A.R., Tanichev A.S. // Sensors. 2022. V. 22. P. 3492.*
<https://doi.org/10.3390/S22093492>
4. *Gao Y., Dai L.-K., Zhu H.-D., Chen Y.-L., Zhou L. // Chinese J. Anal. Chem. 2019. V. 47. P. 67.*
[https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(18\)61135-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(18)61135-1)
5. *Khannanov M.N., Kirpichev V.E. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2021. V. 85. P. 169*
<https://doi.org/10.3103/S1062873821020131>
6. *Sieburg A., Knebl A., Jacob J. M., Frosch T. // Anal. Bioanal. Chem. 2019. V. 411. P. 7399.*
<https://doi.org/10.1007/s00216-019-02145-x>
7. *Hippler M. // Anal. Chem. 2015. V. 87. P. 7803.*
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b01462>
8. *Magnotti G., KC U., Varghese P.L., Barlow R. S. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2015. V. 163. P. 80.*
<https://doi.org/10.1016/J.JQSRT.2015.04.018>
9. *Petrov D.V., Matrosov I.I., Kostenko M.A. // Quantum. Elec. 2021. V. 51. P. 389.*
<https://doi.org/10.1070/qel17543>
10. *Hanf S., Keiner R., Yan D., Popp J., Frosch T. // Anal. Chem. 2014. V. 86. P. 5278.*
<https://doi.org/10.1021/ac404162w>
11. *Velez J. S.G., Muller A. // Opt. Lett. 2020. V. 45. P. 133.*
<https://doi.org/10.1364/ol.45.000133>
12. *Petrov D.V., Matrosov I.I., Kostenko M.A. // Opt. Laser Technol. 2022. V. 152. P. 108155.*
<https://doi.org/10.1016/J.OPTLASTEC.2022.108155>
13. *Wang P., Chen W., Wan F., Wang J., Hu J. // Appl. Spectrosc. Rev. 2019. V. 55. P. 393.*
<https://doi.org/10.1080/05704928.2019.1661850>
14. *Wang P., Chen W., Wan F., Wang J., Hu J. // Opt. Express. 2019. V. 27. P. 33312.*
<https://doi.org/10.1364/OE.27.033312>
15. *Wang P., Chen W., Wang J., Tang J., Shi Y., Wan F. // Anal. Chem. 2020. V. 92. P. 5969.*
<https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.0C00179>
16. *Yang Q.Y., Tan Y., Qu Z.H., Sun Y., Liu A.W., Hu S.M. // Anal. Chem. 2023. V. 95. P. 5652.*
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c05432>
17. *Velez J.S.G., Muller A. // Meas. Sci. Technol. 2021. V. 32. P. 045501.*
<https://doi.org/10.1088/1361-6501/abd11e>
18. *Singh J., Muller A. // Analyst. 2021. V. 146. P. 6482.*
<https://doi.org/10.1039/D1AN01254A>
19. *Sharma R., Poonacha S., Bekal A., Vartak S., Weling A., Tilak V., Mitra C. // Opt. Eng. 2016. V. 55. P. 104103.*
<https://doi.org/10.1117/1.oe.55.10.104103>
20. *Schrotter H.W., Klockner H.W. Raman Spectrosc. Gases Liq. / Ed. by A. Weber, Berlin: Springer-Verlag, 1979. P. 123.*
https://doi.org/10.1007/978-3-642-81279-8_4
21. *Petrov D.V. // Appl. Opt. 2016. V. 55. P. 9521.*
<https://doi.org/10.1364/AO.55.009521>
22. *Butterworth T.D., Amyay B., Bekerom D.v.d., Steeg A.v.d., Minea T., Gatti N., Ong Q., Richard C., van Kruijsdijk C., Smits J.T., van Bavel A.P., Boudon V., van Rooij G.J. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2019. V. 236. P. 106562.*
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.07.005>
23. *Tanichev A.S., Petrov D.V. // J. Raman Spectrosc. 2022. V. 53. P. 654.*
<https://doi.org/10.1002/jrs.6145>
24. *Papineau N., Pealat M. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 5758.*
<https://doi.org/10.1063/1.445763>
25. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2017. V. 203. P. 3.*
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.06.038>
26. *Fletcher W.H., Rayside J.S. // J. Raman Spectrosc. 1974. V. 2. P. 3.*
<https://doi.org/10.1002/jrs.1250020102>
27. *Miller C.E., Brown L.R. // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 228. P. 329.*
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2003.11.001>
28. *Petrov D.V., Matrosov I.I. // Appl. Spectrosc. 2016. V. 70. P. 1770.*
<https://doi.org/10.1177/0003702816644611>