

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.534, 539.194

Высокочувствительная Фурье-спектроскопия в высокочастотной области с небольшими многоходовыми кюветами

В.И. Сердюков, Л.Н. Сеница, С.С. Васильченко, Б.А. Воронин*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 14.12.2012 г.

Описывается высокочувствительный Фурье-спектрометр, регистрирующий спектры поглощения в диапазоне 20000–9000 см^{-1} , с чувствительностью по поглощению $1 \times 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ и разрешением 0,05 см^{-1} , созданный на базе Фурье-спектрометра Bruker IFS-125M с небольшой кюветой. Высокую чувствительность по поглощению обеспечило использование простой и надежной многоходовой кюветы (базовая длина 60 см) с высокой светосилой (отношение диаметра коллективного зеркала к базовой длине 1 : 4) вертикального типа и источника света большой яркости.

Проведено сравнение полученных спектров поглощения с экспериментальными и теоретическими спектрами. В спектрах паров воды наблюдаются также линии поглощения изотопомеров воды. Пороговая чувствительность определена из отношения сигнал-шум, а также из регистрируемых линий воды с минимальной интенсивностью.

Ключевые слова: Фурье-спектроскопия, спектр поглощения, многоходовая кювета; Fourier transform spectroscopy, multipass cell.

Введение

В настоящее время очень актуальной является проблема регистрации спектров поглощения молекул атмосферных газов в видимой и УФ-областях спектра. Это обусловлено, прежде всего, важностью данного спектрального диапазона в радиационном балансе приходящего солнечного излучения и сложностью теоретического расчета спектров [1].

Основным поглощающим компонентом атмосферы в этом спектральном диапазоне являются пары воды. Кроме того, присутствуют спектры поглощения O_2 , CO_2 и довольно сильное широкополосное поглощение O_3 и O_4 , хорошо видимые в спектрах солнечного излучения, прошедшего через атмосферу Земли [2]. Для регистрации таких слабых (от 10^{-5} до 10^{-9} см^{-1}), но очень плотных спектров используются различные методы, обеспечивающие высокую чувствительность регистрации по коэффициенту поглощения. В основном это лазерные методы, имеющие чувствительность на уровне 10^{-7} – 10^{-10} см^{-1} [3].

Классические дифракционные спектрометры с многоходовыми кюветами (МХК) не могут обеспечить высокое разрешение и высокую точность измерения параметров регистрируемых спектральных линий. Поэтому наиболее оптимальным для регистрации

слабых спектров поглощения является метод Фурье-спектроскопии, обладающий, по сравнению с классической дифракционной спектрометрией, существенно более высокой светосилой даже при высоком разрешении [4]. Это особенно актуально в видимой и УФ-областях спектра, где интенсивности линий составляют величину порядка 10^{-25} – $10^{-28} \text{ см}^2/\text{мол}$ и для их регистрации чувствительность спектрометра должна достигать 10^{-6} – 10^{-8} см^{-1} .

Для достижения такой высокой чувствительности Фурье-спектрометры используются совместно с длинными многоходовыми вакуумными кюветами с базой более 20 м, например спектрометры в Реймсе (база 50 м) [5], в Томске (база 30 м) [6]. Эти кюветы являются уникальными и достаточно дорогими приборами, требуют большого количества исследуемого газа (порядка 10000 л). Большие размеры кювет затрудняют их термостабилизацию, необходимую при длительном накоплении результатов измерений, усложняют достижение высокого отношения сигнал-шум. И возникает вопрос, насколько необходимо строить такие уникальные сооружения и можно ли получить высокую чувствительность с малыми кюветами?

Цель настоящей работы – показать возможности высокочувствительной Фурье-спектроскопии с небольшими многоходовыми кюветами. Нами была разработана простая и надежная многоходовая кювета с высокой светосилой (отношение диаметра коллективного зеркала к базовой длине 1:4) вертикального типа. Многократность проходов обеспечивалась

* Виктор Иванович Сердюков (serd49@mail.ru); Леонид Никифорович Сеница (Sln@asd.iao.ru); Семен Сергеевич Васильченко (vss544@gmail.com); Борис Александрович Воронин (vba@iao.ru).

трехзеркальной схемой Уайта с базовой длиной $L_0 = 0,6$ м в модификации Bernstein and Herzberg [7] и источником излучения высокой яркости. С помощью кюветы проведены измерения спектров поглощения паров воды в диапазоне $20000-9000$ см^{-1} с чувствительностью по поглощению до 10^{-8} см^{-1} .

Ограничение пороговой чувствительности

Пороговая чувствительность спектрометра $K_{\text{пор}}$ определяется формулой

$$K_{\text{пор}} = (1/L)x(\Delta I/I)_{\text{пор}}, \quad (1)$$

где L — длина поглощающего слоя; I — интенсивность прошедшего кювету излучения, регистрируемая фотоприемником [3].

Отсюда следует, что пороговая чувствительность зависит от двух экспериментальных величин — от длины пути поглощающего слоя $L_{\text{п}}$ и способности регистрирующей системы измерять малые изменения сигнала $(\Delta I/I)_{\text{пор}}$. Так, например, при длине поглощающего слоя 1 м и способности регистрации $(\Delta I/I)_{\text{пор}} = 0,001$ пороговая чувствительность системы $K_{\text{пор}}$ будет равна 10^{-5} см^{-1} .

При использовании многоходовой кюветы длины пути поглощающего слоя L превращается в произведение длины базы кюветы L_0 на число проходов (число отражений от зеркал) N . С ростом числа отражений происходит, с одной стороны, увеличение длины поглощающего слоя, а с другой — уменьшение интенсивности излучения и, следовательно, изменение отношения $(\Delta I/I)_{\text{пор}}$.

Интенсивность прошедшего через кювету светового пучка определяется потерями на отражение (без учета поглощения среды)

$$I = I_0 R^N, \quad (2)$$

где I_0 — интенсивность падающего в кювету излучения; R — коэффициент отражения зеркал кюветы; N — число отражений от зеркал. В этом случае $K_{\text{пор}}$ приобретает следующий вид:

$$K_{\text{пор}} = (1/NL_0)(\Delta I/(I_0 R^N)). \quad (3)$$

График зависимости $K_{\text{пор}}$ от числа отражений N для различных R (1; 0,99; 0,95; 0,9) приведен на рис. 1.

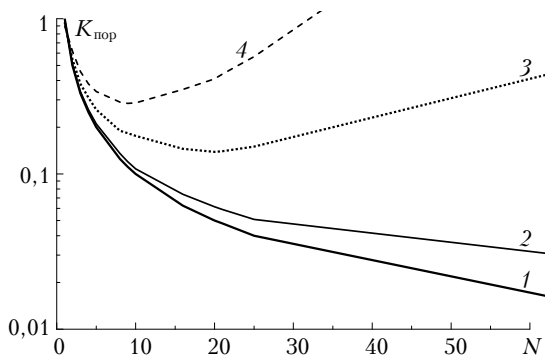


Рис. 1. Зависимость $K_{\text{пор}}$ от числа отражений N для различных значений R : 1 (1), 0,99 (2), 0,95 (3), 0,9 (4)

Из рис. 1 следует, что с ростом числа отражений $K_{\text{пор}}$ начинает заметно отличаться от пороговой чувствительности идеальной кюветы с 100%-ми зеркалами. Это ухудшение пороговой чувствительности будет тем сильнее и резче, чем меньше коэффициент отражения зеркал. И с определенного значения числа отражений возникает перелом в кривой, описывающей чувствительность спектрометра от количества отражений. Причем этот перелом проявляется тем резче и наблюдается при меньших N , чем меньше коэффициент отражения зеркал. Отсюда следует, что увеличение числа отражений при данном коэффициенте зеркал для уменьшения порогового коэффициента поглощения целесообразно только до определенного значения при данной интенсивности излучения.

Ранее мы показали, что без учета функции чувствительности фотоприемника наиболее оптимальное число отражений $N_{\text{опт}}$ после достижения пороговой величины $(\Delta I/I)_{\text{пор}}$ определяется равенством относительного увеличения длины оптического пути и относительного уменьшения интенсивности [8]:

$$1 - R = 1/N_{\text{опт}}. \quad (4)$$

Отсюда оптимальное число отражений от зеркал

$$N_{\text{опт}} = 1/(1 - R). \quad (5)$$

Таким образом, наряду с длиной поглощающего слоя большое влияние на пороговую чувствительность оказывает интенсивность излучения, регистрируемая фотоприемником спектральной системы. Достижение малой величины $(\Delta I/I)_{\text{пор}}$ возможно осуществлением повышением коэффициента отражения зеркал либо увеличением времени накопления сигнала (в этом случае отношение сигнал-шум пропорционально \sqrt{t}), либо повышением яркости источника излучения и уменьшением шумовых характеристик спектрометра. Если первые два подхода подошли к оптимальному пределу, то в использовании источников света высокой яркости имеется определенный резерв.

Эксперимент.

Многоходовая оптическая кювета

В основе конструкции, разработанной нами по аналогии с известными конструкциями многоходовой оптической кюветы вертикального типа для исследования спектров поглощения газов, лежит трехзеркальная схема Уайта в модификации Bernstein and Herzberg [7].

На двух основаниях, жестко скрепленных тремя стальными стержнями диаметром 16 мм, установлены коллективное и два объективных зеркала с радиусом кривизны 60 см. Юстировка зеркала позволяла получать от 3 до 60 отражений излучения галогеновой лампы через кювету. Таким образом, длина поглощающего слоя в кювете регулировалась от 2,4 до 36 м. Система сферических зеркал герметично накрывалась стальным колпаком с внутренним

диаметром 200 мм и высотой 700 мм. Рабочая емкость кюветы составляла 22 л. Колпак закреплялся на нижнем основании кюветы — массивном стальном фланце с кварцевыми окнами и установленным на юстировочном узле коллективным зеркалом.

Кювета устанавливалась на массивный стол с регулируемой высотой ножек. Напуск и откачка газа происходят посредством вакуумной системы, контроль давления в кювете осуществляется преобразователем давления АИР-20М, диапазон измерения давления 0–100 кПа, погрешность 0,1%.

Ввод паров воды в кювету (использовалась дистиллированная вода) проводился через вакуумный ввод. В МХК использовались широкополосные зеркала с серебряными покрытиями с защитными слоями (SiO_2 и Al_2O_3), которые обеспечивали коэффициент отражения $R = 96\div 98\%$ вплоть до 0,4 мкм. В отсутствие защитного слоя серебряные покрытия быстро окислялись и становились непригодными. Отношение диаметра коллективного зеркала МХК к базовой длине 1 : 4. Натекание в кювету составляло менее 0,1 торр за 5 сут.

Все измерения проводились нами на Фурье-спектрометре Bruker IFS-125M. Условия регистрации спектров приведены ниже.

| | |
|--------------------------|-----------------------------|
| Спектральный диапазон | 9000–20000 см^{-1} |
| Фотоприемник | кремниевый фотодиод |
| Делитель | кварц |
| Разрешение | 0,05 см^{-1} |
| Функция аподизации | Triangular |
| Скорость сканера | 10 кГц |
| Диаметр апертуры | 1,1 мм |
| Полное число сканов | 23328 |
| Полное время регистрации | 216 ч |

Возможность длительного измерения спектров (9 сут) обеспечивалась стабилизацией температуры помещения объемом 75 м^3 , в котором проводились измерения, с помощью кондиционера Midea MSE-24HR с погрешностью лучше 1 К.

Для зеркал с коэффициентом отражения $R = 0,98$ оптимальное число отражений от зеркал, как следует из выражения (5), $N_{\text{опт}} = 50$, что обеспечивает в нашей кювете длину поглощающего слоя $L = 30,6$ м.

Однако учет интенсивности излучения и спектральной функции чувствительности фотоприемника может существенно изменить ситуацию. В нашем случае интенсивность излучения значительно превосходит интенсивность, при которой достигается $(\Delta I/I)_{\text{пор}}$, и, следовательно, число ходов в кювете можно увеличить на N_0 , когда $(\Delta I/I)$ сравняется с $(\Delta I/I)_{\text{пор}}$, а дальше к числу отражений N_0 добавляется $N_{\text{опт}}$, которое следует из выражения (5).

В нашем эксперименте мы использовали в качестве излучателя галогенную лампу накаливания OSRAM GmbH мощностью 20 Вт в режиме перекала. Использовался источник питания GPR-30600, обеспечивающий нестабильность напряжения 1 мВ и тока менее 3 мА. Излучение лампы в таком режиме обеспечивало увеличение амплитуды сигнала в видимой области более чем в 2 раза. Максималь-

ный сигнал, не приводящий к насыщению фоторегистратора и обеспечивающий требуемое отношение сигнал-шум, достигался при длине пути $L = 36$ м. Отметим, что ресурс работы лампы в таком жестком режиме составлял 6,5 сут. При замене лампы юстировка МХК сохранялась прежней.

Ввод выходящего из кюветы излучения на Фурье-спектрометр проводился через эмиссионный вход, и необходимо было обеспечить параллельность светового луча после выхода из многоходовой кюветы. Этого можно было достичь установкой сферического телескопа перед поворотным отражающим зеркалом спектрометра. Однако мы поступили следующим образом.

Между поворотным зеркалом (эмиссионный вход) и диафрагмой спектрометра вводилась корректирующая линза, которая не искажала геометрию спектрометра, и, следовательно, не требовалось проводить коррекцию диаметра входной диафрагмы спектрометра. В результате интенсивность входящего в спектрометр излучения увеличивалась в $\sim 3\text{--}4$ раза, что обеспечивало увеличение отношения сигнал-шум также в $\sim 3\text{--}4$ раза. Регистрация спектров поглощения кислорода при давлении 4 торр в диапазоне 13000–13200 см^{-1} с установленной диафрагмой для разрешения 0,01 см^{-1} (ширина доплеровского контура линий кислорода в этом диапазоне составляет 0,0285 см^{-1} при температуре 297 К) показала, что регистрация спектров с корректирующей линзой не приводит к ухудшению разрешения спектрометра.

В результате на спектрометре с длиной луча в кювете 36 м и временем регистрации 9 сут было достигнуто отношение сигнала к шуму $5 \cdot 10^4$. Считаю, что полезный сигнал от линии поглощения должен по крайней мере в 2 раза превышать шум, получаем отношение $(\Delta I/I)_{\text{пор}}$, равное $4 \cdot 10^{-5}$, что соответствует пороговой чувствительности $1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. Это позволяет утверждать, что регистрируемые нами спектры сравнимы по чувствительности со спектрами, полученными с длинными многоходовыми кюветами с длиной хода луча $L = 650\div 864$ м с суточной регистрацией.

Эксперимент. Определение пороговой чувствительности из зарегистрированного спектра

Обзорный регистрируемый спектр воды в области 9500–12000 см^{-1} , зарегистрированный при давлении 19 торр и температуре 298 К, приведен на рис. 2. Поглощение достаточно большое только в центре полосы, в крыльях полосы оно составляет доли процента.

Для иллюстрации возможности методики регистрации был более подробно рассмотрен узкий диапазон 10820–10840 см^{-1} с относительно слабыми линиями, которые регистрировались ранее [9–15]. В полученном нами спектре содержится более 130 линий.

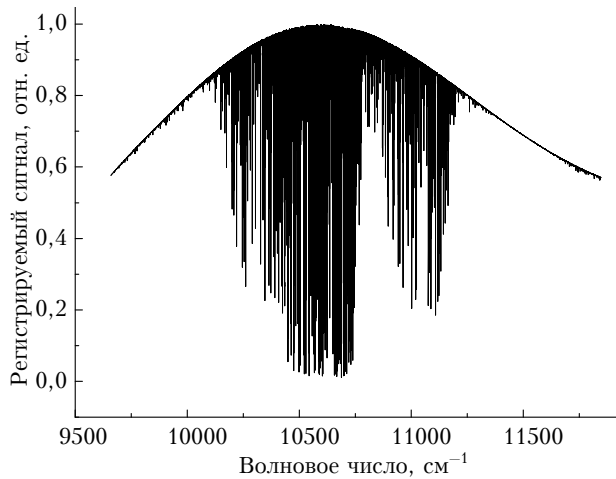


Рис. 2. Спектр пропускания паров воды при $P = 19$ торр без учета функции спектральной чувствительности фоторегистратора

В БД HITRAN [1] в диапазоне $10820\text{--}10840\text{ см}^{-1}$ содержится всего 59 линий трех изотопических модификаций $\text{H}_2^{16}\text{O}(32)$, $\text{H}_2^{17}\text{O}(15)$, $\text{H}_2^{18}\text{O}(12)$. В работе [9] Фурье-спектр регистрировался на трассе 433 м в Kitt Peak с давлением $1,97 \cdot 10^{-3}$ атм, и в интересующем нас диапазоне зарегистрировано 29 переходов. В более поздней работе [12], там же в Kitt Peak, зарегистрированы 27 переходов в данном диапазоне на Фурье-спектрометре на той же трассе в диапазоне давлений 2–16 торр. В работе [13] длина пути составляла 600 м, давление – 4,5–13,5 торр,

и были определены частоты 50 переходов. В работе [14] представлен спектр, зарегистрированный на Фурье-спектрометре Bruker 120M для температуры 3000 К, и в интересующем нас диапазоне приводится 17 переходов. В работе [11] проведено уточнение параметров слабых линий на основе ранее зарегистрированных спектров и в диапазоне $10820\text{--}10840\text{ см}^{-1}$ приводятся параметры 57 переходов основного изотопа. В работе [10] исследован узкий диапазон с помощью высокочувствительного метода Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS).

Полученный нами в области $10820\text{--}10840\text{ см}^{-1}$ и рассчитанный с помощью базы данных [16, 17] участок спектра поглощения $A = 1 - I(\nu)/I_0(\nu)$ приведен на рис. 3.

Сравнение зарегистрированного спектра с данными работ [17] показывает, что если для сильных линий по частотам переходов наблюдается хорошее совпадение, то центры слабых линий из расчетного и экспериментального спектров часто смещены друг относительно друга. Это связано с тем, что в расчетном лайн-листе [17] отсутствует коррекция энергетических уровней к экспериментальным данным.

Наиболее точным в настоящее время лайн-листом H_2O является VT2 [18]. Для его использования в нашей области была проведена процедура уточнения расчетных частот с помощью замены расчетных верхних и нижних уровней энергии на скорректированные с помощью работ [19, 20]. В данном диапазоне лежат переходы полос первой декады H_2^{16}O [19] ($300\text{--}(000)$, $(003)\text{--}(000)$, $(220)\text{--}(000)$, $(022)\text{--}(000)$,

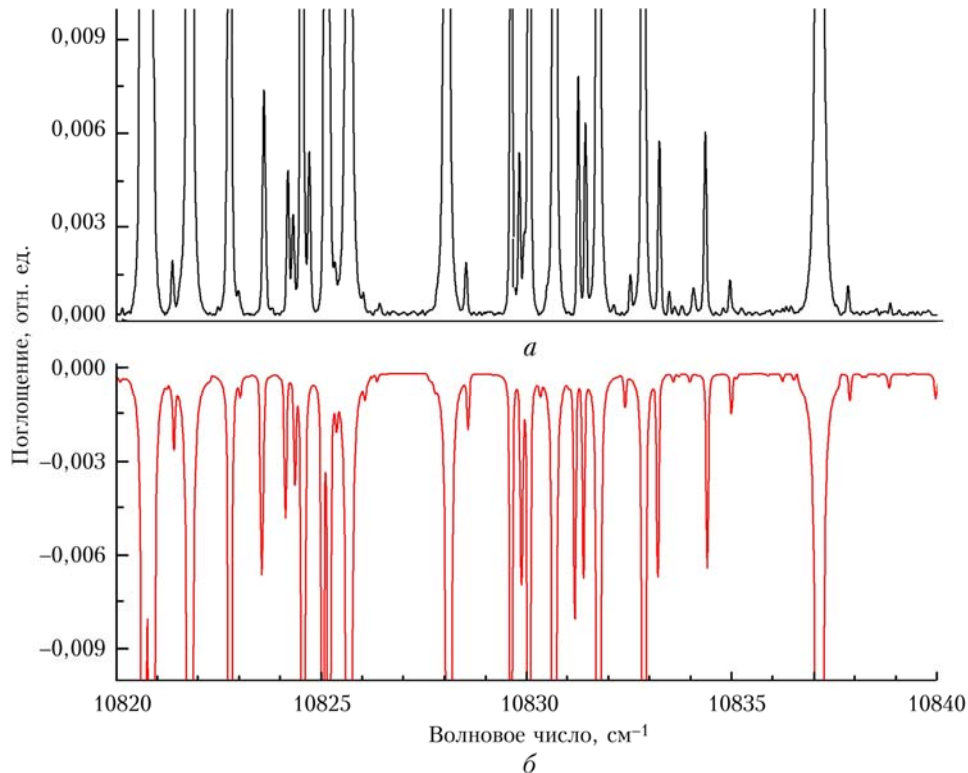


Рис. 3. Спектр поглощения паров воды в области $10820\text{--}10840\text{ см}^{-1}$ (коэффициент поглощения увеличен на графике в 1000 раз): *a* – спектр поглощения, полученный в настоящей работе; *б* – спектр поглощения, рассчитанный по данным [11] (для наглядности спектр поглощения умножен на -1)

(140)–(000), (041)–(000), (102)–(000), (201)–(000), (121)–(000) и горячие переходы полос второй декады (013)–(010), (032)–(010), (112)–(010), (211)–(010). В результате уточнения центров была проведена калибровка частотной шкалы спектрометра.

Для определения пороговой чувствительности спектрометра мы взяли более узкий диапазон 10834–10835,3 см⁻¹. В этом диапазоне в БД HITRAN [1] присутствуют 4 линии водяного пара. Одна линия (10834,347 см⁻¹ с интенсивностью 1,94·10⁻²⁵ см/мол) принадлежит основному изотопологу H₂¹⁶O и является доминантой в вышеуказанном регионе. Кроме того, в БД HITRAN представлены 2 перехода H₂¹⁸O (10834,057 см⁻¹; 2,7·10⁻²⁶ см/мол, 10834,780 см⁻¹; 7,8·10⁻²⁷ см/мол) и один переход H₂¹⁷O (10834,099 см⁻¹; 4,8·10⁻²⁷ см/мол).

Измерения этого участка спектра водяного пара выполнены с помощью наиболее высокочувствительного в настоящее время метода CRDS [10]. В табл. 2 приведены переходы, зарегистрированные нами с источником излучения высокой яркости, а также данные расчетов [18, 19] и измерений, выполненных с длинной многоходовой кюветой с ходом луча 434 м в Kitt Peak [1] и с ходом луча 600 м в Брюсселе [15].

В работе [10] при исследовании водяного пара с натуральным содержанием изотопов в вышеуказанном диапазоне зарегистрировано 9 линий: 5 переходов H₂¹⁶O, 2 – уже вышеуказанных H₂¹⁸O, один переход H₂¹⁷O и один переход без идентификации (10834,201 см⁻¹ с интенсивностью 1,39·10⁻²⁷ см/мол). Как видно из таблицы, данные измерения представляют собой наиболее полный набор линий, зарегистрированный к настоящему времени. В БД HITRAN [1] присутствуют только 4 линии, в работах [15] и [11] зарегистрированы 6 и 8 линий соответственно. Видно также, что пороговая чувстви-

тельность нашего спектрометра превышает чувствительность Фурье-спектрометра в Kitt Peak с длиной пути 434 м, представленного результатами по спектрам водяного пара в области 10000 см⁻¹ в базе данных HITRAN [1, 12], и спектрометра в Реймсе с длиной пути 600 м [15] и сравнима с чувствительностью CRDS-спектрометра [10].

Нами зарегистрированы 9 линий с интенсивностью 3·10⁻²⁸–1·10⁻²⁶ см/мол, включая две линии, отсутствующие в работе [10]. Ввиду того что в [10] использовалось давление 4,1 и 7,8 торр для слабых линий, а в настоящей статье 19 торр, линии 10834,007 и 10834,088 см⁻¹ расположены на крыле сильной линии и не разрешены в нашем спектре.

В расчете BT2 [18] есть переход H₂¹⁶O (013)[330]–(010)[431] (10834,156 см⁻¹ с интенсивностью 1,0·10⁻²⁷ см/мол). После уточнения верхнего и нижнего уровней энергии вышеуказанного перехода по работе [19] его частота составила 10834,211 см⁻¹. Данный переход указывается в работе [10] как наиболее слабый из зарегистрированных. Удовлетворительное совпадение линий по частоте и интенсивности с расчетом [18] и независимыми экспериментальными данными [10, 19] дает возможность утверждать, что идентифицирована новая линия поглощения H₂¹⁶O – (013)[330]–(010)[431].

Также необходимо отметить новую линию 10835,096 см⁻¹. Мы считаем, что данная линия образована переходом (121) [11 7 4] – (000) [11 5 7]. Уровень (121) [11 7 4] с энергией 12820,880 см⁻¹ определяется впервые. Кроме совпадения по частоте и интенсивности с данным переходом есть еще согласие с переходом (BT2) (121) [11 7 4]–(000) [10 7 3] (10766,51 см⁻¹ с интенсивностью 2,4·10⁻²⁷ см/мол) согласно комбинационному правилу. Переход на этот колебательно-вращательный уровень (121) [11 7 4]

Линии поглощения водяного пара в диапазоне 10834–10835,2 см⁻¹

| Изотополог* | Наши измерения, см ⁻¹ | Инт. [10], см/мол | Частота, см ⁻¹ [10] | BT2**, см ⁻¹ | Инт. [18], см/мол | $v_1 v_2 v_3$ | $J K_a K_c$ | $v_1 v_2 v_3$ | $J K_a K_c$ | [1, 12] | [15] | [11] |
|-------------|----------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------|------|------|
| 11 | – | 1,0·10 ⁻²⁶ | 10834,007 | 10834,016 | 8,2·10 ⁻²⁷ | 0 1 3 | 5 1 5 | 0 1 0 | 6 1 6 | – | – | + |
| 12 | 10834,051 | 3,1·10 ⁻²⁶ | 10834,057 | – | – | 0 0 3 | 5 2 4 | 0 0 0 | 6 2 5 | + | + | + |
| 13 | – | 7,0·10 ⁻²⁷ | 10834,088 | – | – | 3 0 0 | 1 0 1 | 0 0 0 | 1 1 0 | + | – | + |
| 11 | 10834,256 | 1,4·10 ⁻²⁷ | 10834,201 | 10834,211 | 1,0·10 ⁻²⁷ | 0 1 3 | 3 3 0 | 0 1 0 | 4 3 1 | – | – | – |
| 11 | 10834,341 | 2,7·10 ⁻²⁵ | 10834,347 | 10834,349 | 2,2·10 ⁻²⁵ | 0 0 3 | 5 1 5 | 0 0 0 | 5 3 2 | + | + | + |
| ? | 10834,609 | – | – | – | 3,0·10 ^{-28***} | – | – | – | – | – | – | – |
| 12 | 10834,782 | 8,8·10 ⁻²⁷ | 10834,780 | – | – | 0 0 3 | 6 1 6 | 0 0 0 | 7 1 7 | + | + | + |
| 11 | 10834,943 | 4,8·10 ⁻²⁶ | 10834,947 | 10834,947 | 4,2·10 ⁻²⁶ | 0 2 2 | 7 4 4 | 0 0 0 | 6 3 3 | – | + | + |
| 11 | 10835,039 | 5,1·10 ⁻²⁷ | 10835,030 | 10835,032 | 3,1·10 ⁻²⁷ | 0 1 3 | 3 3 1 | 0 1 0 | 4 3 2 | – | + | + |
| 11 | 10835,096 | – | – | 10835,191 | – | 1 2 1 | 11 7 4 | 0 0 0 | 11 5 7 | – | – | – |
| 11 | 10835,227 | 6,7·10 ⁻²⁷ | 10835,201 | 10835,202 | 4,6·10 ⁻²⁷ | 2 0 1 | 14 4 10 | 0 0 0 | 13 4 9 | – | + | + |

*Изотополог: 11 – H₂¹⁶O, 12 – H₂¹⁸O, 13 – H₂¹⁷O [1].

** Частота из расчета BT2 [18] уточнена по данным [19].

*** Оценочная интенсивность.

также наблюдается в зарегистрированном спектре, хотя в силу слабости и нахождения на крыле более сильной соседней линии определить центр линии с высокой точностью не представляется возможным.

Для перехода $10\,835,201\text{ см}^{-1}$ с интенсивностью $6,7 \cdot 10^{-27}\text{ см}^2/\text{мол}$ приводится идентификация, отличная от работы [10], согласующаяся с работой [17].

Остается открытым вопрос относительно линии $10\,834,605\text{ см}^{-1}$ с оценочной интенсивностью порядка $3 \cdot 10^{-28}\text{ см}^2/\text{мол}$. Является ли данная линия линией водяного пара, определить в рамках настоящей статьи не представляется возможным.

Оценим с помощью полученного спектра пороговую чувствительность спектрометра по наиболее слабым из зарегистрированных линий. Пороговая чувствительность регистрации спектров в диапазоне $10\,100\text{--}11\,200\text{ см}^{-1}$ на Фурье-спектрометре, определяемая по линиям $10\,834,211\text{ см}^{-1}$ и $10\,835,032\text{ см}^{-1}$, имеющим интенсивность $1,4 \cdot 10^{-27}$ и $5,1 \cdot 10^{-27}\text{ см}^2/\text{мол}$, при полуширине спектральных линий $0,05\text{ см}^{-1}$ составила $0,6 \cdot 10^{-8}$ и $2 \cdot 10^{-8}\text{ см}^{-1}$ соответственно. Данная величина хорошо согласуется с пороговой чувствительностью, определенной из отношения сигнал-шум зарегистрированного спектра.

Эта пороговая чувствительность достигнута при очень большом количестве сканов в течение 216 ч, что демонстрирует хорошую стабильность спектрометра в течение длительного времени. Как правило, регистрация спектров с высоким разрешением на Фурье-спектрометрах производится в течение не более суток. В этом случае отношение сигнал-шум уменьшится в \sqrt{n} раз (n — отношение числа сканов при 9-суточном измерении к числу сканов при суточном измерении), т.е. в 3 раза, и составит 17 000, что соответствует пороговой чувствительности спектрометра $3 \cdot 10^{-8}\text{ см}^{-1}$ соответственно. Такая пороговая чувствительность не достигает рекордных значений CRDS ($5 \cdot 10^{-11}\text{ см}^{-1}$ [21]) и внутрирезонаторных (10^{-9} см^{-1} [22]) лазерных спектрометров, но позволяет уверенно регистрировать слабые спектры малоатомных молекул, обусловленные переходами на высоковозбужденные колебательные состояния.

Интересно сравнить возможности данной системы с коммерческими кюветами, в частности с многоходовой кюветой фирмы Брукер, которая имеет параметры, близкие к параметрам кюветы, используемой нами. Кювета фирмы Брукер имеет базу 80 см, зеркала покрыты золотом, что обеспечивает длину хода лучей до 41,6 м [23]. Золото хорошо отражает излучение в инфракрасной области ($R = 0,98$), в области 1 мкм снижается до $R = 0,95$, а при дальнейшем продвижении в видимую область спадает до 0,29 в области 0,42 мкм.

Из рис. 1 и выражения (5) следует, что для области 1 мкм оптимальное число проходов $N_{\text{опт}}$ для нашей кюветы ($R = 0,98$) равно 50, а для кюветы фирмы Брукер ($R = 0,95$) $N_{\text{опт}} = 20$, что дает длину пути 30 и 16 м соответственно. Для того чтобы скомпенсировать потери на недостающие 20 отражений в брукеровской кювете и получить на выходе ту же интенсивность, что и в нашей кювете

(т.е. ту же чувствительность при равном числе сканов), необходимо увеличить интенсивность источника в 5 раз. Ситуация еще больше осложняется при переходе в видимую область, где R золота резко уменьшается, и использовать данную коммерческую кювету в этой области для получения высокой чувствительности ($10^{-7}\text{--}10^{-8}\text{ см}^{-1}$) практически не возможно.

Заключение

Проведена регистрация спектров поглощения в видимом и ближнем ИК-диапазонах с помощью Фурье-спектрометра с длиной пути 36 м. Достигнутая чувствительность спектрометра $1 \cdot 10^{-8}\text{ см}^{-1}$ сравнима с чувствительностью лазерных методик даже при использовании в качестве излучателей ламп накаливания. Использование интенсивных светодиодных излучателей может еще на порядок поднять чувствительность Фурье-спектрометров. Диапазон излучения современных светодиодов в настоящее время небольшой и составляет $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$. В этом случае теряется одно из достоинств Фурье-спектроскопии — ее панорамность в регистрации спектра, поэтому использование интенсивных светодиодных излучателей в ИК- и УФ-диапазонах позволит проводить измерения спектров поглощения на уровне $k(\nu) \sim 10^{-8}\text{--}10^{-9}\text{ см}^{-1}$ в сравнительно небольших участках, содержащих отдельные колебательно-вращательные полосы молекул.

Авторы выражают благодарность Ю.Г. Боркову за полезные консультации.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, программы РАН 3.9 и гранта Минобрнауки РФ (контракт 11.519.11.5009).

1. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.-P., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Fally S., Flaud J.-M., Gama-che R.R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., Lacome N., Lafferty W.J., Mandin J.-Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Miller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotger M., Simecková M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2009. V. 110, N 9–10. P. 533–572.
2. Васильченко С.С., Сердюков В.И., Синуца Л.Н. Спектральная система измерений газовых атмосферных компонентов с оптоволоконной следящей системой и некоторые результаты анализа атмосферных спектров // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 10. С. 920–925.
3. Синуца Л.Н. Методы спектроскопии высокого разрешения. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2006. 364 с.
4. Тонков М.В. Фурье-спектроскопия — максимум информации за минимум времени // Сорос. образоват. журн. 2001. Т. 7, № 1. С. 83–88.
5. Oudot C., Wang Le, Thomas X., Von der Heyden P., Daumont L., Régalia L. Intensity measurements of H_2^{16}O lines in the spectral region $8000\text{--}9350\text{ см}^{-1}$ // J. Mol. Spectrosc. 2010. V. 262, iss. 1. P. 22–29.

6. Пономарев Ю.Н., Петрова Т.М., Солодов А.М., Солодов А.А., Сулакишин С.А. Фурье-спектрометр с 30-метровой многоходовой кюветой для исследования слабых спектров поглощения атмосферных газов // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 8. С. 726–728.
7. Bernstein H.J., Herzberg G. Rotation-vibration spectra of diatomic and simple polyatomic molecules with long absorbing paths // J. Chem. Phys. 1948. V. 16, iss. 1. P. 30–38.
8. Поплавский Ю.А., Сердюков В.И. Светодиодная Фурье-спектрометрия газов в видимом диапазоне // Мат-лы 14-го Междунар. симпоз. «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» 12–15 октября 2009 г. Томск, 2009. С. 12–15.
9. Chevillard J.-P., Mandin J.-Y., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. H₂O: line positions and intensities between 9500 and 11500 cm⁻¹. The interacting vibrational states (041), (220), (121), (022), (300), (201), (102), and (003) // Can. J. Phys. 1989. V. 67, N 11. P. 1065–1084.
10. Lisak D., Hodges J.T. Low-uncertainty H₂O line intensities for the 930-nm region // J. Mol. Spectrosc. 2008. V. 249, iss. 1. P. 6–13.
11. Tolchenov R., Tennyson J. Water line parameters from refitted spectra constrained by empirical upper state levels: Study of the 9500–14500 cm⁻¹ region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2008. V. 109, N 8. P. 559–568.
12. Brown L.R., Toth R.A., Dulick M. Empirical Line Parameters of H₂¹⁶O near 0,94 μm: Positions, Intensities and Air-Broadening Coefficients // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 212, iss. 1. P. 57–82.
13. Tolchenov R.N., Naumenko O., Zobov N.F., Shirin S.V., Polyansky O.L., Tennyson J., Carleer M., Coheur P.-F., Fally S., Jenouvrier A., Vandaele A.C. Water vapour line assignments in the 9250–26000 cm⁻¹ frequency range // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 233, iss. 1. P. 68–76.
14. Zobov N.F., Shirin S.V., Ovsyannikov R.I., Polyansky O.L., Barber R.J., Tennyson J., Bernath P.F., Carleer M., Colin R., Coheur P.-F. Spectrum of hot water in the 4750–13000 cm⁻¹ wavenumber range (0,769–2,1 μm) // Mon. Not. Roy. Astron. Soc. 2008. V. 387, iss. 3. P. 1093–1098.
15. Merienne M.F., Jenouvrier A., Hermans C., Vandaele A.C., Carleer M., Clerbaux C., Coheur P.F., Colin R., Fally S., Bach M. Water vapor line parameters in the 13000–9250 cm⁻¹ region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2003. V. 82, iss. 1–4. P. 99–117.
16. Partridge H., Schwenke D.W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106, iss. 11. P. 4618–4639.
17. URL: <http://spectra.iao.ru/1280x866/ru/mol/>
18. Barber R.J., Tennyson J., Harris G.J., Tolchenov R.N. A high accuracy computed water line list – BT2 // Mon. Not. Roy. Astron. Soc. 2006. V. 368, iss. 3. P. 1087–1094.
19. Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Czeszar A.G., Daumont L., Gamache R.R., Hodges J.T., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman S., Vandaele A.C., Zobov N.F., Derzi A.R., Csaba C.F., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Lodi L., Misus I.I. IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor. Part III. Energy levels and transition wavenumbers for H₂¹⁶O // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2013. V. 117. P. 29–58.
20. Vorob'eva L.P., Voronin B.A., Naumenko O.V. Assignment of 9250–13000 cm⁻¹ water vapor absorption spectrum // Atmos. and Ocean. Optics. 2003. V. 6, N 12. P. 961–966.
21. Campargue A., Wang Le, Mondelain D., Kassi S., Bezard B., Lellouch E., Coustenis A., de Bergh C., Hirtzig M., Drossart P. An empirical line list for methane in the 1,26–1,71 μm region for planetary investigations (T = 80–300 K). Application to Titan // ICARUS. 2012. V. 219, iss. 1. P. 110–128.
22. Beguier S., Mikhailenko S., Campargue A. The absorption spectrum of water between 13540 and 14070 cm⁻¹: ICLAS detection of weak lines and a complete line list // J. Mol. Spectrosc. 2011. V. 265, iss. 2. P. 106–109.
23. URL: <http://www.bruker.de, Manual White-Cell.doc>

V.I. Serdyukov, L.N. Sinitsa, S.S. Vasil'chenko, B.A. Voronin. **High sensitive Fourier transform spectroscopy with a small multipass absorption cell.**

This paper describes a highly sensitive spectrometer in the range 20000–9000 cm⁻¹ with an absorption sensitivity of 1 × 10⁻⁸ cm⁻¹ and a spectral resolution of 0,05 cm⁻¹, created on the basis of Bruker IFS-125M Fourier spectrometer with a small multipass cell. The high sensitivity of the spectrometer was achieved through the use of the multipass absorption cell (base length is 60 cm) with a high aperture ratio (the ratio of the diameter of the collective mirror to the base length is 1:4) and a high intensity light source.

A comparison of the recorded spectra with the experimental and theoretical spectra of the water vapor shows that the spectrometer reliably detects the presence of absorption lines of natural isotopomers of water. The threshold sensitivity of the spectrometer was defined from the signal/noise ratio and from the recorded water lines with minimal intensities.