

Измерение контуров линий поглощения паров изотопмеров воды в окрестности 1.39 мкм методами диодной лазерной спектроскопии

А.С.Кузьмичев, А.И.Надеждинский, Я.Я.Понуровский

Рассмотрены вопросы, связанные с прецизионными измерениями контуров линий поглощения водяного пара и его изотопмеров методами диодной лазерной спектроскопии в ближнем ИК диапазоне для задач анализа и обнаружения парниковых газов. Исследована форма линии поглощения $H_2^{16}O$ в зависимости от давления различных буферных газов. Изучено влияние аппаратной функции диодного лазера (ДЛ) на точность измерения контура линии. Из подгонки контура доплеровски уширенной линии поглощения $H_2^{16}O$ к модельному контуру определена ширина линии генерации ДЛ с волоконным выводом излучения. Измерены частоты и интенсивности линий поглощения изотопмеров воды $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, $H_2^{18}O$ и HDO в диапазоне генерации ДЛ. Выбраны аналитические области спектра для дистанционного зондирования водяного пара с использованием самолета-лаборатории.

Ключевые слова: диодный лазер, оптическое волокно, контур линии, спектроскопия.

1. Введение

Одним из важнейших направлений в области исследований изменений климата является мониторинг содержания парниковых газов H_2O , CO_2 , CO и CH_4 в тропосфере. Его актуальность объясняется тем, что в настоящее время существует необходимость непрерывного контроля парниковых газов в атмосфере. Это связано с активно обсуждаемыми проблемами глобального потепления и изменения климата, обусловленными в основном деятельностью человека. Наиболее важным с точки зрения мобильности является использование самолетов-лабораторий. Самолет-лаборатория представляет собой идеальную платформу для изучения пространственно-временных распределений малых концентраций различных газов в тропосфере на больших площадях, в том числе и в труднодоступных регионах. Большое значение для контроля климатических изменений имеет также исследование источников парниковых газов и их движения в атмосфере, основанное на анализе изотопного состава этих газов. Такой анализ возможен благодаря детальному изучению линий поглощения с помощью современных диодных лазеров (ДЛ), обладающих узкой линией генерации. Ценность изучения изотопного состава парниковых газов состоит в том, что определенное отношение изотопных составляющих характеризует происхождение газа. Для измерения содержания основных газовых составляющих разрабатывается самолетный ДЛ-спектрометр. Основная часть самолетного спектрометра – ДЛ ближнего ИК диапазона с волоконным выводом излучения. Для получения объективных данных о концентрациях примесных газов необходимо точное зна-

ние параметров спектральных линий поглощения, таких как положение центра линии, ее интенсивность и ширина.

В работе представлены результаты прецизионных измерений контуров линий поглощения паров воды и ее изотопмеров в ближнем ИК диапазоне. Использовался ДЛ с распределенной обратной связью и волоконным выводом излучения, генерирующий вблизи 1.39 мкм. Работа проводилась в рамках совместного проекта ЦАО и ИОФ РАН «Атмосфера» (№09-09/ГФ) по созданию ДЛ-спектрометра для измерения малых концентраций парниковых газов. Она также обуславливалась необходимостью уточнения параметров спектральных линий изотопмеров водяного пара в окрестности 1.39 мкм для корректировки спектральных баз данных HITRAN-2008 [1], GEIZA [2], VPL [3].

2. Экспериментальная установка

Схема двухканального ДЛ-спектрометра представлена на рис.1. Оптоэлектронный модуль ДЛ с распределенной обратной связью и волоконным выводом излучения состоял из собственно ДЛ (NTT Electronics, США [4]) с одномодовым волоконным выводом излучения, оптического изолятора с развязкой 30 дБ и системы терморегулирования (элемент Пельте и терморезистор). ДЛ генерировал излучение в импульсно-периодическом режиме с длительностью импульса 4–10 мс и частотой повторения 40 Гц. Система стабилизации температуры обеспечивала нестабильность температуры $\sim 10^{-4}$ К в диапазоне ее изменения 4–50 °С. Излучение ДЛ, выходящее из оптического волокна лазера, через коллиматор и оптический делитель направлялось в аналитический и реперный каналы. Делителем излучения служила стеклянная пластина толщиной 2 мм с диаметром 30 мм.

Аналитический канал состоял из набора вакуумируемых оптических кювет длиной 5–200 см. Кюветы были изготовлены из нержавеющей стали, а их окна – из CaF_2 . В зависимости от длины кюветы использовались клиновидные окна с углами 10' и 1.5°. Также имелась возможность использовать в качестве аналитической кюветы ма-

А.С.Кузьмичев. Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9; e-mail: askuzmichev@gmail.com
А.И.Надеждинский, Я.Я.Понуровский. Институт общей физики им. А.М.Прохорова, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: nad@nsc.gpi.ru, jak@nsc.gpi.ru

Поступила в редакцию 28 сентября 2010 г., после доработки – 24 февраля 2011 г.

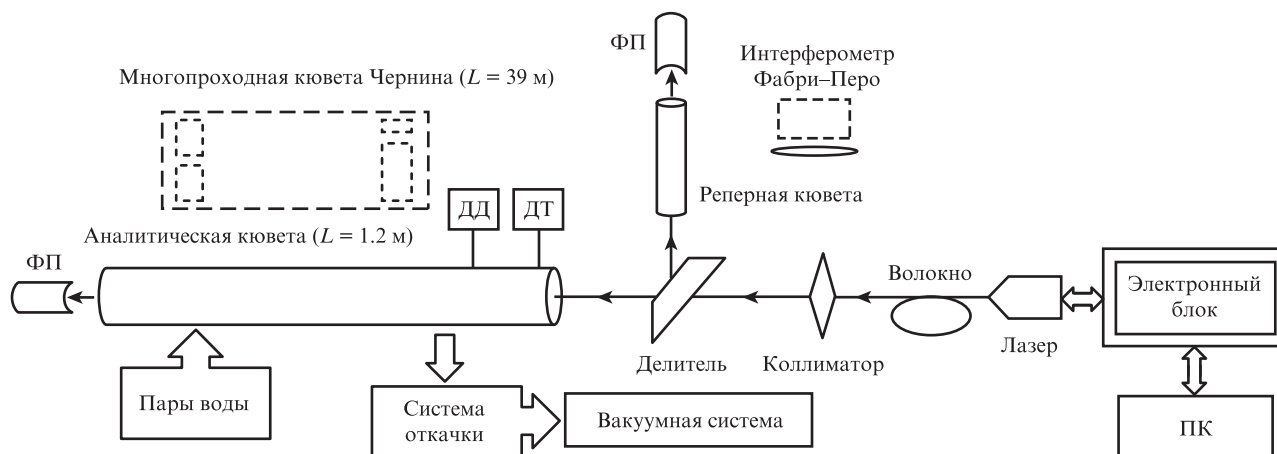


Рис.1. Схема двухканального ДЛ-спектрометра: ФП – фотоприемники; ДД и ДТ – датчики давления и температуры.

тричную многопроходную кювету Чернина [5] с базой 25 см и общей длиной оптического пути 39 м. Реперный канал состоял из кюветы длиной 20 см, фотоприемника и предусилителя. Давление паров в кювете составляло 10 Тор при температуре $T = 25^\circ\text{C}$.

Контроль давления и температуры в кюветах осуществлялся цифровыми датчиками давления Elemer [6] (диапазон измерений 0–100 кПа, погрешность 0.2%) и Sensor [7] (диапазон измерений 0–100 мбар, погрешность 0.1%), а также датчиком температуры NTS-termistor (сопротивление 3 кОм, погрешность 0.5%) [8].

Использовались InGaAs-фотоприемники с диаметром чувствительной площадки 2 мм и обнаружительной способностью $D^* = 3 \times 10^{12} \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{Гц}^{1/2}$, а также фотоприемники фирмы Hamamatsu (Япония) [9]. Коэффициенты преобразования предусилителей реперного и аналитического каналов составляли 12 В/мА, а полосы пропускания – 120 кГц. Электронный блок управления и регистрации состоял из платы ввода/вывода NI DAQ 6052-E (National Instruments, США [10]), источника питания, платы сопряжения электронного блока с платой ввода/вывода, источников тока ДЛ, термоэлемента Пельтье, предусилителей реперного и аналитического каналов, платы распределения питания. Программа управления ДЛ-спектрометром и

регистрации сигналов написана в среде графического программирования LabView 9.0 и драйверов фирмы National Instruments.

Работу двухканального ДЛ-спектрометра иллюстрирует рис.2. Сигнал аналитического канала – это фактически спектр поглощения исследуемого вещества; сигнал реперного канала, когда в нем установлен интерферометр Фабри–Перо, необходим для линейаризации частотной шкалы спектров; сигнал реперного канала, когда в нем установлена реперная кювета, предназначен для абсолютной частотной привязки спектров и дополнительной температурной стабилизации излучения ДЛ по линии поглощения реперного газа. Основные характеристики спектрометра: относительная погрешность определения частоты менее $2 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, отношение сигнал/шум при накоплении и усреднении выборки, состоящей из 64 спектров, превышает 10^5 .

3. Спектры поглощения паров воды в ближнем ИК диапазоне

В области спектра вблизи длины волны 1.39 мкм располагаются достаточно интенсивные ИК полосы поглощения изотопмеров воды H_2^{16}O , H_2^{18}O , H_2^{17}O и HDO , принадлежащие обертонам колебаний и составным частотам колебаний молекул. Для поиска оптимального спектрального диапазона для детектирования паров воды методами диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) предварительно проводилось моделирование спектров поглощения с использованием базы данных HITRAN-2008 и высотных профилей концентраций изотопмеров воды (модель стандартной атмосферы). Спектральный диапазон 7170–7190 см^{-1} является оптимальным для газоанализа H_2O методами ДЛС, а область 7183.0–7184.6 см^{-1} пригодна для одновременного детектирования четырех изотопных модификаций воды. На рис.3 представлен экспериментальный спектр поглощения паров воды естественного изотопного состава, записанный с помощью двухканального ДЛ-спектрометра. Использовалась кювета с длиной оптического пути 2 м, давление пара составляло 7 Тор, а температура $T = 23^\circ\text{C}$.

В табл.1 приведены основные параметры исследуемых линий. Наиболее интенсивный дублет в области 7183 см^{-1} принадлежит основному изотопмеру H_2^{16}O . Его можно использовать для газоанализа водяного пара на открытой трассе при небольшой оптической длине (до 50 см) (при

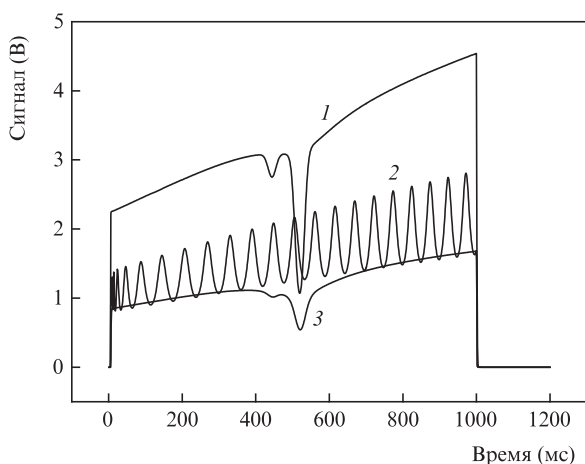


Рис.2. Типичные сигналы двухканального ДЛ-спектрометра: сигнал аналитического канала (кювета длиной 200 см с парами воды при давлении 10 Тор) (1), сигналы реперного канала, в котором установлен интерферометр Фабри–Перо (2) или кювета с реперным газом (3).

Табл.1. Спектроскопические параметры линий поглощения изотопомеров паров воды.

Изотопмер	ν_0 (см ⁻¹)	S_H (см ⁻¹ /(мол.·см ⁻²))	S_{exp} (см ⁻¹ /(мол.·см ⁻²))	$(S_H - S_{exp})/S_H$ (%)	γ_{airH}^0 (см ⁻¹ ·атм ⁻¹)	γ_{selfH}^0 (см ⁻¹ ·атм ⁻¹)	δ_{airH}^0 (см ⁻¹ ·атм ⁻¹)
H ₂ ¹⁶ O	7183.6858	3.671×10^{-24}	$3.27(3) \times 10^{-24}$	10.8	0.0888	0.455	0.0108
H ₂ ¹⁸ O	7183.5857	6.334×10^{-24}	$5.73(6) \times 10^{-24}$	9.47	0.054	0.32	0.01176
H ₂ ¹⁷ O	7183.7354	1.194×10^{-24}	$1.04(1) \times 10^{-25}$	12.9	0.1	0.47	0.0045
HDO	7183.9727	3.385×10^{-25}	$2.73(2) \times 10^{-25}$	19.3	0.0961	0.52	–
H ₂ ¹⁶ O	7184.1009	1.49×10^{-24}	$1.38(1) \times 10^{-24}$	7.69	0.0389	0.25	0.01496
H ₂ ¹⁸ O	7184.4563	1.99×10^{-23}	$1.945(2) \times 10^{-23}$	2.36	0.098	0.537	0.00691

Примечания: S_H – интенсивность линии в базе данных HITRAN-2008; S_{exp} – интенсивность линии, измеренная в настоящей работе; γ_{airH}^0 и γ_{selfH}^0 – коэффициенты уширения в воздухе и в парах воды по данным HITRAN-2008; δ_{airH}^0 – коэффициент сдвига частоты по данным HITRAN-2008; ν_0 – частота центра линии; в скобках приведены погрешности измерения интенсивностей.

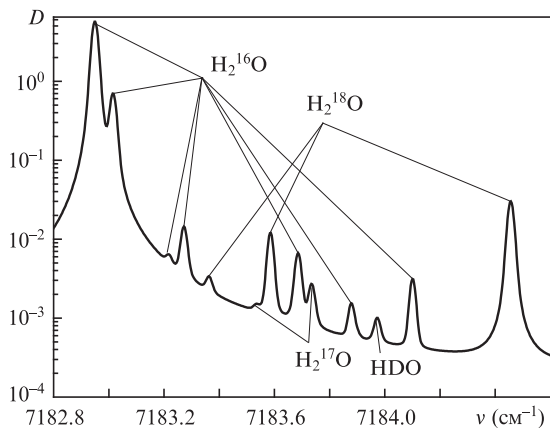


Рис.3. Оптическая плотность D паров воды в области генерации ДЛ вблизи длины волны 1.39 мкм.

изменениях концентрации воды в атмосфере до высоты ~7 км). Мультиплет, находящийся в спектральном диапазоне 7182–7185 см⁻¹ состоит из шести линий изотопомеров H₂¹⁶O, H₂¹⁸O, H₂¹⁷O и HDO. Он оптимален для одновременного детектирования изотопомеров в атмосфере. При этом необходимо использовать многопроходную кювету с длиной оптического пути не менее 40 м.

На рис.4 представлены результаты моделирования оптических плотностей в максимумах линий поглощения H₂¹⁶O (7182.94 см⁻¹), H₂¹⁸O (7184.45 см⁻¹), H₂¹⁷O (7183.73 см⁻¹) и HDO (7183.97 см⁻¹) в зависимости от высоты детектирования. Точность восстановления вертикального профиля концентраций паров воды напрямую зависит от погрешностей определения спектральных параметров используемых

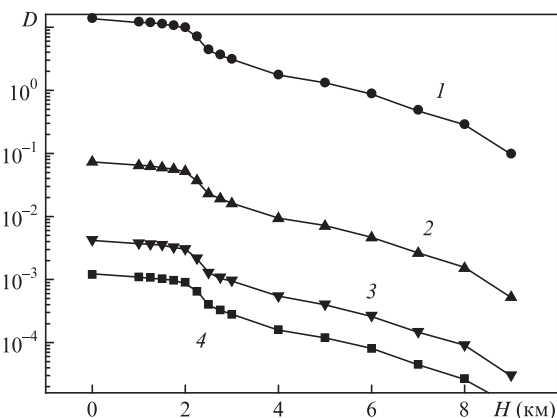


Рис.4. Зависимости оптической плотности D в максимумах линий поглощения H₂¹⁶O (7182.94 см⁻¹) (1), H₂¹⁸O (7184.45 см⁻¹) (2), H₂¹⁷O (7183.73 см⁻¹) (3) и HDO (7183.97 см⁻¹) (4) от высоты детектирования H .

емых линий, которые в базах спектральных данных варьируются от 5% до 20% и увеличиваются с уменьшением длины волны [1]. Вблизи длины волны 1.39 мкм эти погрешности максимальны. В связи с этим целью нашей работы являлось уточнение спектроскопических параметров линий поглощения изотопомеров паров воды в окрестности 1.39 мкм для задач газоанализа парниковых газов с использованием методов ДЛС.

4. Аппаратная функция ДЛ

Спектр поглощения любой молекулы при регистрации искажается аппаратной функцией (АФ) спектрометра. В случае ДЛ-спектрометра влияние АФ напрямую связано с конечной шириной линии генерации ДЛ. Для получения истинных спектров необходимо знать АФ спектрометра. Тогда реальный коэффициент поглощения K согласно закону Бугера–Ламберта–Бера будет определяться из свертки спектра пропускания с АФ:

$$K(\nu_i) = -\ln \left\{ \int f_a(\nu - \nu_i) \exp[-k(\nu)L] \right\} L^{-1}, \tag{1}$$

где f_a – АФ спектрометра; ν_i – текущая частота; L – длина кюветы; $k(\nu)$ – показатель поглощения. Нами использовался гауссов профиль АФ шириной γ_a :

$$f_a(\nu - \nu_i) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\gamma_a} \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_i}{\gamma_a} \right)^2 \right]. \tag{2}$$

Процедура определения γ_a заключалась в «подгонке» контура доплеровски уширенной линии поглощения H₂O (7182.94 см⁻¹) к фойгтовскому контуру $W(x, y)$ и нахождении лоренцевской компоненты ширины линии, обусловленной аппаратной функцией ДЛ. Фойгтовский профиль линии определялся выражением [11]

$$W(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2) dt}{x - t + iy}, \tag{3}$$

где

$$y = \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_a}{\gamma_D}; \quad x = \sqrt{\ln 2} \frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}; \tag{4}$$

$$\gamma_D = 3.5812 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \nu_0;$$

ν_0 – частота центра линии; M – масса молекулы. Доплеровская ширина линии γ_D (в см⁻¹) при этом должна совпадать с ее значением при данной температуре газа T .

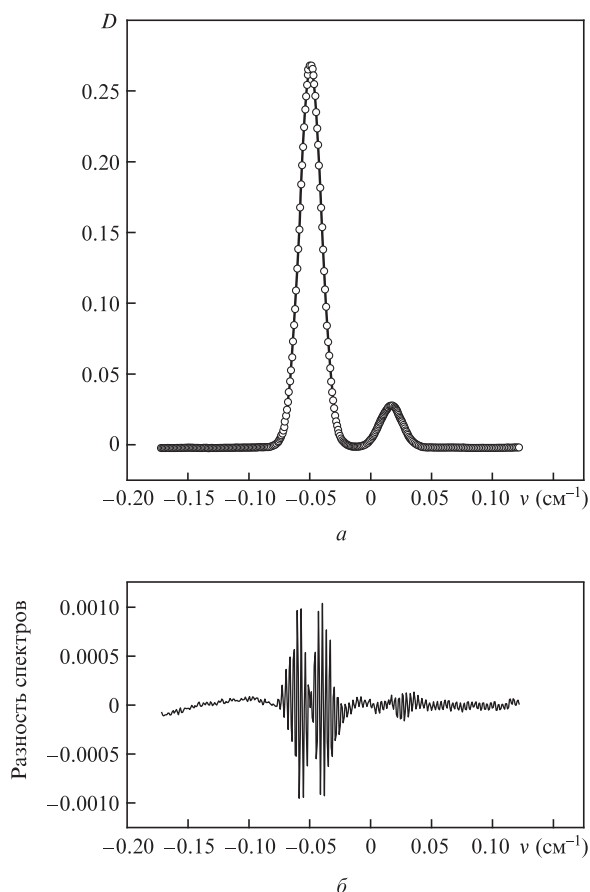


Рис.5. Экспериментальный спектр поглощения паров воды (точки) и результат его подгонки к модельному спектру с использованием фойгтовских контуров (сплошная кривая) (а), а также разность экспериментального и модельного спектров (б). Длина кюветы 1 м, давление паров воды 0.5 Тор, $T = 25^\circ\text{C}$.

На рис.5,а представлены экспериментальный и модельный спектры поглощения дублета (7182.9496 см^{-1} , 7183.0157 см^{-1}). В результате подгонки экспериментального спектра к модельному получены $\gamma_a = 0.00016(4)\text{ см}^{-1}$ (5.3 МГц) и $\gamma_D = 0.01037(4)\text{ см}^{-1}$, что отличается от расчетного значения $\gamma_D = 0.01041\text{ см}^{-1}$ при $T = 25^\circ\text{C}$ на 0.38%.

Для линейризации частотной шкалы спектров поглощения использовался интерферометр Фабри–Перо с областью свободной дисперсии 0.04925 см^{-1} .

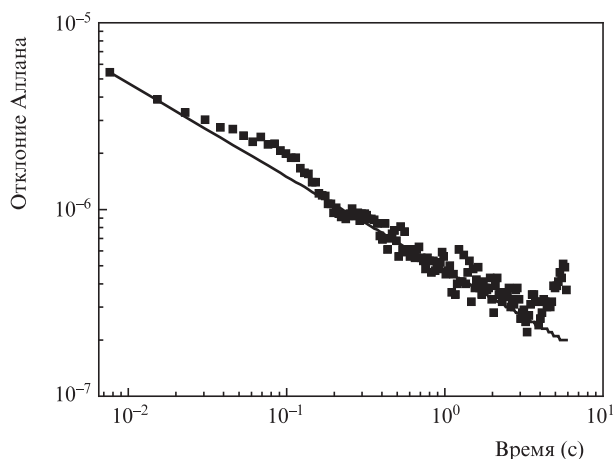


Рис.6. Отклонения Аллана для оптической плотности D в зависимости от времени усреднения.

Для определения минимального обнаружимого поглощения водяного пара, использовалась процедура Аллана [12]. На рис.6 приведено отклонение Аллана в зависимости от времени усреднения. Видно, что минимально обнаружимая оптическая плотность на длине 2 м достигает 3×10^{-7} при времени усреднения 3 с.

5. Измерение интенсивностей линий H_2^{16}O , H_2^{18}O , H_2^{17}O и HDO в диапазоне $7182\text{--}7185\text{ см}^{-1}$

С помощью вышеописанного ДЛ-спектрометра (рис.1) были получены спектры поглощения изотопомеров паров воды в диапазоне $7182\text{--}7185\text{ см}^{-1}$. Водяной пар при температуре 24°C запускался в вакуумируемую кювету длиной 2 м. Давление паров воды варьировалось от 0.4 до 9.5 Тор. Перед записью каждого спектра кювета продувалась сухим азотом и проводилась регистрация базовой линии (линии нулевого поглощения). На рис.7 представлен результат обработки более 15 спектров паров воды при разных давлениях. Видно, что практически все изотопы, указанные на рис.3, экспериментально обнаружимы.

Для определения интенсивностей линий поглощения паров воды использовалась модель молекулярных столкновений Раутиана–Собельмана [13]. Контур линии поглощения в этой модели имеет следующий вид:

$$K(\nu - \nu_0) = A \operatorname{Re} \left[\frac{W(x, y + z)}{1 - \sqrt{\pi z} W(x, y + z)} \right], \quad (5)$$

где параметр $z = \sqrt{\ln 2} \zeta / \gamma_D$ описывает эффект сужения линии поглощения (эффект Дикке) при изменении давления p ; $\zeta = \zeta^0 p$ – параметр сужения; ζ^0 (в $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$) – коэффициент сужения.

Для подгонки экспериментальных контуров линий к модельным с использованием контуров Раутиана–Собельмана и Фойгта была создана компьютерная программа, позволяющая обрабатывать в режиме реального времени до 10 линий поглощения. Процедура подгонки выполнялась в режиме line by line, когда каждое экспериментальное значение D являлось суммой вкладов каждой линии поглощения, находящейся в рассматриваемом спектральном диапазоне. В процессе подгонки для каждой линии варьировались четыре параметра: интенсивность, сдвиг линии δ , столкновительная ширина γ и параметр суже-

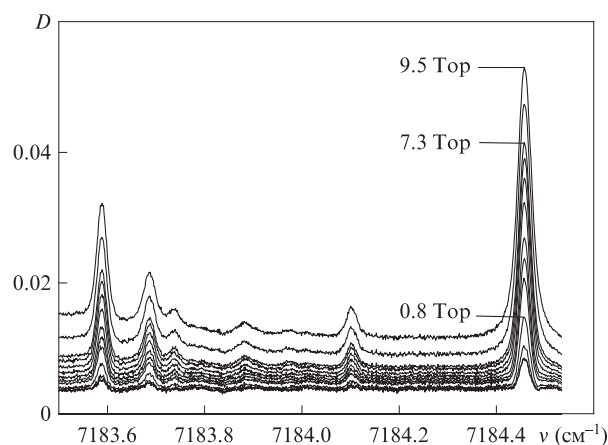


Рис.7. Экспериментальные спектры поглощения паров воды при давлениях 0.4–9.5 Тор и длине кюветы $L = 2\text{ м}$.

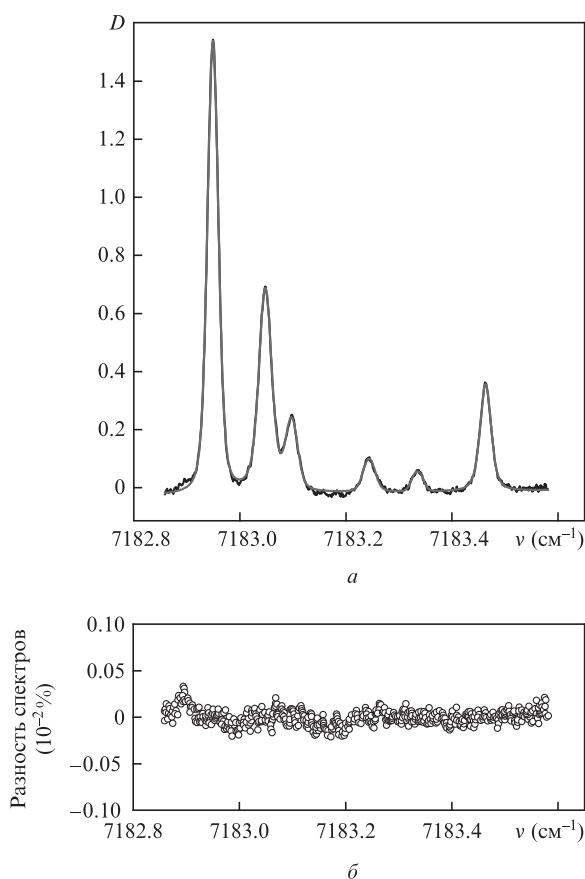


Рис.8. Результат подгонки экспериментального спектра мультиплета к модельному с использованием контуров Раутиана–Собельмана (а) и разность экспериментального и модельного спектров в процентах от максимальной оптической плотности (б).

ния ζ . Доплеровская ширина линии фиксировалась и рассчитывалась по формуле (4). Таким образом, для подгонки контуров линий мультиплета (рис.8) к модельным контурам использовались 24 варьируемых параметра. На рис.8,а представлен результат подгонки спектра мультиплета к модельному спектру с использованием контуров Раутиана–Собельмана. Программа подгонки встраивалась в основную программу управления ДЛ-спектрометром и осуществляла подгонку контуров линий мультиплета в режиме реального времени. Время обработки одного спектра составляло менее 300 мс. Для более точного определения параметров линий предусматривалось изменение наклона фронта импульса тока накачки ДЛ, приводящее к изменению диапазона перестройки частоты излучения ДЛ. Эта процедура позволяла варьировать число линий в мультиплете и тем самым существенно увеличивать точность определения подгоночных параметров.

Результаты обработки контуров линий поглощения изотопмеров паров воды, представленные в табл.1, выявили существенные расхождения их параметров с данными спектральной базы HITRAN-2008. Эти расхождения обусловлены, по всей видимости, различными условиями получения экспериментальных данных. Исходя из данных для интенсивностей линий поглощения, можно оценить минимально регистрируемые концентрации изотопмеров для различных длин трасс. Например, для изотопа НДО на длине волны 1.39 мкм при длине трассы 2 м обнаруживаемая концентрация составляет 50 ppm при давлении буферного газа 40 Тор.

6. Уширение и сдвиг линии 7182.94 см^{-1} молекулы H_2^{16}O

Для исследования процессов уширения и сдвига линий поглощения паров воды в присутствии буферного газа, в частности воздуха или ксенона, использовалась линия $7182.9496 \text{ см}^{-1}$. Выбранная линия образует дублет с линией $7183.0157 \text{ см}^{-1}$, поэтому подгонка их контуров осуществлялась совместно.

Для получения смеси паров воды с воздухом или ксеноном пары воды естественного изотопного состава смешивались в определенной пропорции с буферным газом и запускались в предварительно откачанный баллон емкостью 5 л. В течение суток при комнатной температуре происходило диффузионное перемешивание. Концентрация паров воды в смеси с воздухом составляла 1.15%, а в смеси с ксеноном – 2.54%. Использовалась кювета длиной 100 см. Перед запуском смеси она обезгаживалась и откачивалась; проводилась также регистрация базовой линии. В процессе записи серии спектров контролировались температура и давление в кювете.

На рис.9 представлены спектры поглощения паров воды в смесях с ксеноном. Полное давление смеси изменялось от 2 до 450 Тор. Подгонка контуров линий осуществлялась с использованием модели Раутиана–Собельмана. В результате были получены параметры $\gamma = \gamma^0 p$, $\delta = \delta^0 p$ и $\zeta = \zeta^0 p$ для линии $7182.9496 \text{ см}^{-1}$. На рис.10 представлены эти параметры в зависимости от давления буферных газов – воздуха и ксенона. В табл.2 приведены коэффициенты уширения, сдвига и сужения, найденные в результате обработки контуров линии.

Отметим, что при уширении линии H_2^{16}O в ксеноне наблюдалась асимметрия ее контура (см. рис.8).

Табл.2. Полученные в настоящей работе коэффициенты сдвига, ударного уширения и сужения линии $7182.9496 \text{ см}^{-1}$ молекулы H_2^{16}O в воздухе и в ксеноне, а также значения δ^0 и γ^0 из базы данных HITRAN-2008 для воздуха (курсив).

Буферный газ	δ^0 ($\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$)	γ^0 ($\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$)	ζ^0 ($\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$)
Воздух	0.00889(4) <i>0.00867</i>	0.103(2) <i>0.097</i>	0.0331(2) –
Ксенон	0.01869(5)	0.095(2)	0.0192(2)

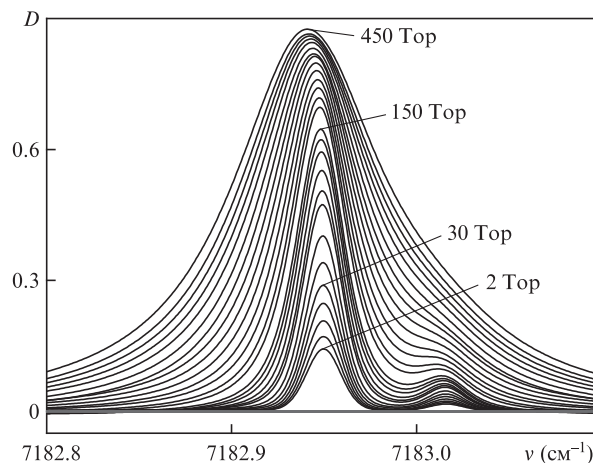


Рис.9. Спектры поглощения паров воды в смесях с ксеноном при давлениях смеси 2–450 Тор, длине кюветы $L = 1$ м и концентрации паров воды 2.54%.

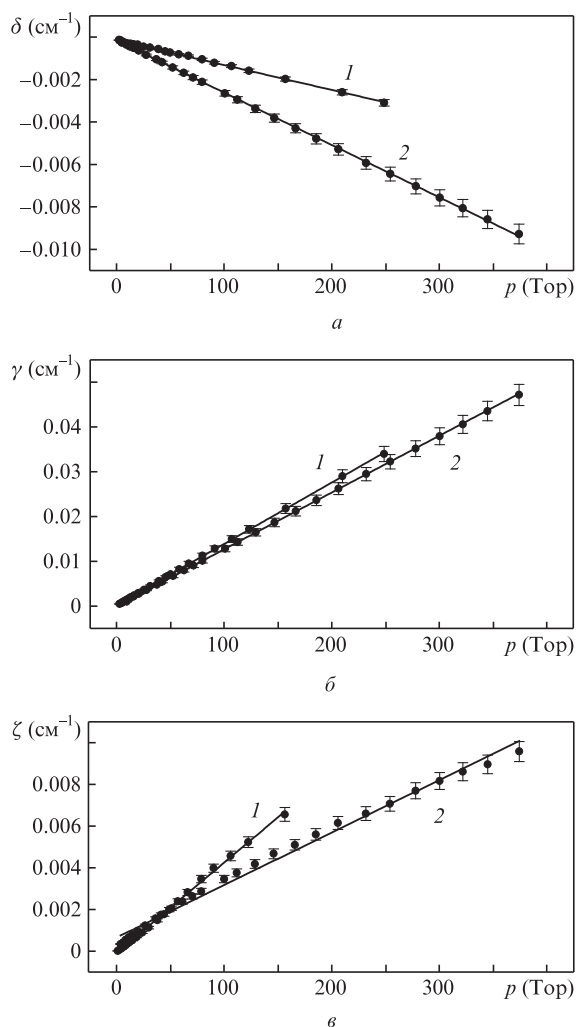


Рис.10. Экспериментальные зависимости параметров δ (а), γ (б) и ζ (в) от давления буферных газов – воздуха (1) и ксенона (2).

7. Заключение

Кратко сформулируем основные результаты работы.

Создана экспериментальная установка для исследования спектров поглощения воды с использованием ДЛ с волоконным выводом излучения и длиной волны ~ 1.39 мкм. Исследованы шумы оптоэлектронного тракта с помощью процедуры Аллана. Учтено влияние аппаратной функции ДЛ, приводящее к искажению контура спектральной линии поглощения. В результате подгонки контура доплеровски уширенной линии молекулы H_2^{16}O ($7182.9496 \text{ cm}^{-1}$) к модельному контуру определена ширина линии генерации ДЛ. Разработаны компьютерные программы одновременной подгонки до 10 контуров линий поглощения к модельным с использованием функций Фойгта и Раутиана–Собельмана. Определены спектральные области для газоанализа изотопов паров воды и сделаны оценки предельной чувствительности их регистрации. Измерены интенсивности линий поглощения молекул H_2^{16}O , H_2^{18}O , H_2^{17}O и HDO в спектральном диапазоне $7182\text{--}7185 \text{ cm}^{-1}$ и проведено их сравнение с данными базы HITRAN-2008. Получены коэффициенты уширения, сдвига и сужения линии $7182.9496 \text{ cm}^{-1}$ молекулы воды в присутствии воздуха и ксенона. Зарегистрирована асимметрия контура линии поглощения при ее уширении ксеноном.

1. <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/>.
2. <http://www.ara.polytechnique.fr>.
3. <http://vpl.astro.washington.edu/>.
4. <http://www.ntt-electronics.com/en/>.
5. <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?WO=1983000927>.
6. <http://www.elemer.ru>.
7. <http://www.bdsensors.ru>.
8. <http://www.epcos.com>.
9. <http://jp.hamamatsu.com/>.
10. <http://ni.com>.
11. Humlichek J. J. *Quant. Spectr. Rad. Trasfer*, **21**, 309 (1979).
12. Allan D.W. *Proc. IEEE*, **54** (2), 221 (1966).
13. Раутиан С.Г., Собельман И.И. *УФН*, **90** (2), 209 (1966).