

01

Выбор оптимальных частот вблизи $\lambda = 4.5 \mu\text{m}$ для детектирования поглощения закисью азота (N_2O) в атмосфере

© Я.В. Антоненко^{1,2}, И.В. Шерстов^{1,2}

¹ Институт лазерной физики СО РАН (ИЛФ СО РАН), Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный технический университет (НГТУ), Новосибирск, Россия

e-mail: antonen-ko.y@yandex.ru, ivsherstov@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.11.2025 г.

В окончательной редакции 05.01.2026 г.

Принята к публикации 16.03.2026 г.

Проведен анализ спектров поглощения N_2O , паров H_2O , CO , изотопов CO_2 в спектральном диапазоне $\lambda = 4\text{--}5 \mu\text{m}$, где расположена сильная полоса поглощения ν_3 N_2O с центром на $\sim 2225 \text{cm}^{-1}$. Для измерения поглощения N_2O в реальной атмосфере в присутствии поглощения мешающих атмосферных газов (пары H_2O , CO , $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$) отобран ряд линий поглощения N_2O вблизи $\lambda = 4.5 \mu\text{m}$ (колебательно-вращательная полоса ν_3) и соответствующие им частоты излучения, где относительное влияние поглощения мешающих атмосферных газов минимально и составляет не более 2.2%. Для практического использования рекомендованы три оптимальные частоты вращательных линий поглощения в полосе ν_3 N_2O вблизи $4.5 \mu\text{m}$, где реализуется максимальная чувствительность детектирования N_2O при минимальном влиянии поглощения мешающих атмосферных газов: 2234.01cm^{-1} (линия $R(12)$ N_2O), 2234.75cm^{-1} (линия $R(13)$ N_2O), 2240.43cm^{-1} (линия $R(21)$ N_2O). При этом минимальное влияние поглощения мешающих атмосферных газов (1.8%) наблюдается на линии поглощения $R(21)$ полосы ν_3 N_2O .

Ключевые слова: лазерный газоанализ атмосферы, оптико-акустический газоанализатор N_2O , детектирование поглощения N_2O , полоса поглощения ν_3 N_2O .

DOI: 10.61011/OS.2026.04.63013.8747-25

Введение

Проблема обнаружения вредных газовых соединений в окружающей атмосфере является весьма актуальной. Анализ данных наблюдений сети Global Atmosphere Watch показывает, что усредненные концентрации основных парниковых газов (CO_2 , CH_4 , N_2O) на поверхности Земли в 2024 г. достигли беспрецедентно высоких значений [1]: CO_2 — $(423.9 \pm 0.2) \text{ppmV}$, CH_4 — $(1942 \pm 2) \text{ppbV}$, N_2O — $(338.0 \pm 0.1) \text{ppbV}$.

Большой интерес представляет детектирование закиси азота (N_2O) в атмосфере, в различных технологических процессах, в медицине и т.д. Закись азота выделяется в атмосферу из почвы, а также при производстве минеральных удобрений. Закись азота отличается высокой парниковой активностью, которая в 298 раз выше, чем у CO_2 [2]. При переработке природного газа даже небольшая примесь N_2O ($\sim 0.1 \text{ppm}$) может осложнять технологические процессы при полимеризации этилена и пропилена [3]. Высокая концентрация N_2O в выдохе человека может быть признаком серьезных хронических заболеваний [4,5].

В настоящее время наиболее чувствительными и селективными методами газоанализа являются газовая хроматография (ГХ) и масс-спектрометрия (МС), а также комбинации этих методов, получившие широкое практическое применение [6]. Однако методы ГХ–МС

в полной мере могут быть реализованы только в лабораторных условиях, причем они практически не могут работать в реальном времени.

В отличие от методов ГХ–МС методы лазерной спектроскопии позволяют проводить исследования газового состава атмосферы посредством измерения поглощения газовых примесей в режиме реального времени в полевых условиях в месте забора пробы [7,8]. Лазерные газоанализаторы, построенные на основе лазерной оптико-акустической спектроскопии (ЛОАС) [8–10], обладают высокой чувствительностью, простотой, надежностью, применяются на практике.

Целью настоящей работы является определение оптимальных частот излучения для детектирования поглощения закиси азота в атмосфере вблизи $\lambda = 4.5 \mu\text{m}$, где молекула N_2O имеет сильную колебательно-вращательную (КВ) полосу поглощения ν_3 , с использованием метода ЛОАС в условиях присутствия фонового поглощения мешающих атмосферных газов (пары воды, CO , CO_2) на основе данных из спектральной базы HITRAN [11].

Краткий обзор по детектированию поглощения N_2O

Ниже приведен краткий обзор по некоторым работам, посвященным детектированию поглощения приме-

си N_2O различными спектроскопическими методами в среднем ИК-диапазоне за последние ~ 30 лет.

В работе [12] описан твердотельный лазерный спектрометр среднего ИК-диапазона (DFG, $\lambda = 3.98\text{--}4.62\ \mu\text{m}$), с помощью которого проводилось детектирование поглощения N_2O при частоте $\nu = 2236\ \text{cm}^{-1}$ ($4.47\ \mu\text{m}$); достигнута чувствительность (1σ) ~ 2 ppbV N_2O . В работе [13] представлен спектрометр ($\lambda = 2.88\text{--}3.02\ \mu\text{m}$) с накачкой от диодного лазера и Nd:YAG-лазера. При частоте $\nu = 3447.67\ \text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 2.90\ \mu\text{m}$) для линии поглощения $P(33)$ N_2O чувствительность детектирования составила 2.5 ppmV. В работе [14] детектирование поглощения N_2O производилось QEPAS-сенсором с использованием излучения квантово-каскадного лазера (QCL, $\nu = 2198.3\text{--}2195.5\ \text{cm}^{-1}$). Измерение поглощения N_2O проводилось на линии $P(30)$ ($2195.633\ \text{cm}^{-1}$), измерены параметр (1σ) = 4 ppbV при времени интегрирования $\tau = 3$ s, а также параметр $NNEA = 1.5 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.

В работе [15] детектирование поглощения N_2O проводилось методом CAES в спектральном диапазоне $\lambda = 4.52\text{--}4.53\ \mu\text{m}$ с помощью параметрического генератора света (OPO) с накачкой от импульсного Nd:YAG-лазера. По мнению авторов, спектральный диапазон $4.52 : 4.53\ \mu\text{m}$ является наилучшим для обнаружения N_2O . Работа на этих длинах волн позволяет избежать помех от других газов атмосферы, таких как CO_2 и пары H_2O . Принимая во внимание 2%-неопределенность измерений и эффективное значение сечения поглощения N_2O около $6 \cdot 10^{-19}\ \text{cm}^2$, был достигнут предел обнаружения 10 ppbV N_2O . В работе [16] измерение поглощения N_2O реализовано с помощью излучения QCL ($\lambda = 4.6\ \mu\text{m}$) и многопроходной ячейки, при $\nu = 2178.2\ \text{cm}^{-1}$ ($4.591\ \mu\text{m}$) достигнута чувствительность детектирования 2.5 ppmV N_2O . В работе [17] описан QEPAS-датчик для измерения концентрации примеси N_2O с использованием излучения QCL ($\lambda = 4.6\ \mu\text{m}$). Для линии поглощения $P(41)$ N_2O на $\nu = 2169.6\ \text{cm}^{-1}$ ($4.609\ \mu\text{m}$) и $p = 100$ Torr минимальный предел обнаружения составил 23 ppbV N_2O , а параметр $NNEA = 2.91 \cdot 10^{-9}\ \text{cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.

В работе [18] детектирование поглощения NO и N_2O проводилось с помощью метода CEAS. Использовались два оптических резонатора (по одному для каждого газа), построенные из сферических зеркал с высоким коэффициентом отражения. Повышение чувствительности было достигнуто за счет применения спектроскопии поглощения с усилением в резонаторе. Для измерения поглощения N_2O использован узкополосный QCL ($\lambda = 4.53\ \mu\text{m}$). Было проведено измерение различных смесей $Ag+NO$ и $Ag+N_2O$ в диапазоне от 100 ppbV до 10 ppmV. Относительная неопределенность результатов не превышала 13%.

В работе [19] описана экспериментальная установка, состоящая из многопроходной ячейки, QCL

($\lambda = 7.73\ \mu\text{m}$) и детектора с термоэлектрическим охлаждением. При $\nu = 1297.05\ \text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 7.71\ \mu\text{m}$) минимальный уровень детектирования составил 1.7 ppbV N_2O при $p = 80$ Torr и времени интегрирования $\tau = 2$ s. В работе [20] представлена многофункциональная лазерная система на основе ИК параметрического генератора света ($\lambda = 1.41\text{--}8.48\ \mu\text{m}$) для дистанционного зондирования различных газов в атмосфере (включая NO_2 , N_2O) с помощью лидара дифференциального поглощения. Для регистрации поглощения N_2O использованы длины волн 1.588 и $1.615\ \mu\text{m}$. При диффузном отражении зондирующих лазерных импульсов от объекта и расстоянии до него 500 m экспериментально достигнута чувствительность ~ 3.4 ppm N_2O .

В работе [21] представлена QEPAS-система для обнаружения малых концентраций газовых примесей. Источник излучения представлял собой импульсную матрицу из 32 QCL, излучающих в спектральном диапазоне $\nu = 1190\text{--}1340\ \text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 7.46\text{--}8.40\ \mu\text{m}$). При времени интегрирования $\tau = 10$ s была достигнута чувствительность обнаружения менее 60 ppbV N_2O , что позволяет осуществлять мониторинг закиси азота на глобальном атмосферном уровне.

В работе [22] описан QEPAS-сенсор для детектирования поглощения N_2O . Использовано излучение QCL на частоте $\nu = 1297.05\ \text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 7.71\ \mu\text{m}$). Получена чувствительность 5 ppbV N_2O при времени интегрирования $\tau = 100$ ms. В работе [23] представлен QEPAS-датчик с источником QCL. Измерения проводились в диапазоне $\nu = 2100\text{--}2250\ \text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 4.44\text{--}4.76\ \mu\text{m}$). При $\nu = 2212.35\ \text{cm}^{-1}$ ($4.52\ \mu\text{m}$) предел детектирования составил (1σ) = 7 ppbV N_2O , параметр $NNEA = 5.4 \cdot 10^{-9}\ \text{cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. В работе [24] описан QEPAS-датчик на основе ICL ($\lambda = 4.57\ \mu\text{m}$) для измерения поглощения N_2O . На частоте $\nu = 2191.4\ \text{cm}^{-1}$ ($4.56\ \mu\text{m}$) минимальный предел детектирования составил 230 ppbV N_2O при $p = 250$ Torr и времени интегрирования $\tau = 0.1$ s, параметр $NNEA = 6.17 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. В работе [25] представлен QEPAS-датчик с использованием QCL ($\lambda = 7.84\ \mu\text{m}$) для детектирования примеси N_2O . На частоте излучения $\nu = 1275.49\ \text{cm}^{-1}$ при времени интегрирования $\tau = 0.1$ s минимальный предел обнаружения составил 9 ppbV N_2O .

В работе [26] исследованы полосы поглощения N_2O в средней ИК-области (полосы 3.9 и $4.5\ \mu\text{m}$), подходящие для дистанционного зондирования методом дифференциального поглощения с борта самолета с высоты 5 km. Моделирование показало, что предпочтительным вариантом является положение спектрального провала между двумя сильными линиями поглощения N_2O в полосе $4.5\ \mu\text{m}$, а также в более слабой полосе поглощения $3.9\ \mu\text{m}$. Оба варианта отвечают требованиям к измерению концентрации N_2O для количественной оценки выбросов в сельскохозяйственных районах или точечных источников (точность измерения 0.5%, пространственное разрешение 500 m). Как видно из приведенного крат-

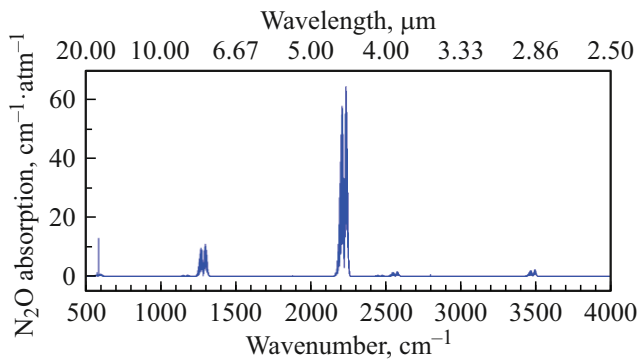


Рис. 1. Спектр поглощения молекулы N_2O в среднем ИК-диапазоне ($\lambda = 2.5\text{--}20 \mu\text{m}$) [11].

кого обзора по работам, посвященным детектированию поглощения примеси N_2O спектроскопическими методами, различными авторами использованы источники излучения среднего ИК-диапазона, длины волн которых попадают в разные полосы поглощения N_2O вблизи 2.9, 3.9, 4.5 и 7.71 μm , а также в ближнем ИК-диапазоне ($\sim 1.6 \mu\text{m}$).

Анализ спектров поглощения

На рис. 1 представлен спектр поглощения N_2O в среднем ИК диапазоне ($\lambda = 2.5\text{--}20 \mu\text{m}$), на котором видны несколько колебательно-вращательных полос поглощения N_2O различной интенсивности. Самая сильная КВ-полоса поглощения ν_3 N_2O расположена вблизи $\nu = 2225 \text{ cm}^{-1}$ (4.49 μm) [11,27]. Именно эта полоса поглощения делает закись азота одним из опаснейших парниковых газов в атмосфере [1,2]. Также на рис. 1 видны более слабые КВ-полосы поглощения N_2O , центры которых расположены на частотах 588.9 cm^{-1} (16.98 μm), $\sim 1285 \text{ cm}^{-1}$ (7.78 μm), $\sim 2557 \text{ cm}^{-1}$ (3.91 μm), $\sim 3475 \text{ cm}^{-1}$ (2.88 μm). В ближнем ИК-диапазоне ($\lambda = 0.7\text{--}2.5 \mu\text{m}$) также расположены слабые обертоны основных КВ-полос поглощения N_2O среднего ИК-диапазона.

Колебательно-вращательная полоса поглощения ν_3 N_2O состоит из двух *P*- и *R*-ветвей (рис. 2), которые имеют структуру, соответствующую различным вращательным числам *J*. Наиболее интенсивная *R*-ветвь поглощения N_2O расположена правее по шкале частот, где самой сильной является вращательная линия поглощения *R*(16) с центром на $\nu = 2236.93 \text{ cm}^{-1}$ (4.47 μm) [11,27]. На рис. 2 представлены спектры поглощения некоторых атмосферных газов (N_2O , пары H_2O , CO , $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$), которые имеют КВ-полосы поглощения в спектральном диапазоне $\nu = 2000\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 4.5 \mu\text{m}$) [11]. Отметим, что при измерении поглощения примеси N_2O в реальной атмосфере также будет регистрироваться поглощение примесей указанных мешающих атмосферных газов. На основе данных из

спектральной базы HITRAN [11] проведем некоторые оценки влияния поглощения мешающих газов при измерении поглощения N_2O в атмосфере в спектральном диапазоне $\nu = 2180\text{--}2260 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 4.43\text{--}4.59 \mu\text{m}$), где находится сильная КВ-полоса поглощения ν_3 молекулы N_2O [11,27].

Концентрация паров H_2O в окружающем воздухе испытывает значительные вариации в зависимости от погоды. Так, при давлении 1 atm и температуре 23 °C при относительной влажности $RH = 100\%$ (точка росы) абсолютная влажность воздуха достигает значения 20.6 g/m^3 [28], что составляет $\sim 25635 \text{ ppm}$ H_2O [28]. Модель атмосферы ИАО (Институт оптики атмосферы, Томск, Россия) для средних широт предлагает усредненную влажность воздуха в приземном слое атмосферы летом на уровне 15600 ppm H_2O , зимой — 5880 ppm H_2O [29]. Американская модель атмосферы для средних широт предлагает другие усредненные значения влажности воздуха: летом — 18600 ppm H_2O , зимой — 4320 ppm H_2O [11]. Для нашего моделирования спектров поглощения атмосферных газов вблизи $\lambda = 4.5 \mu\text{m}$ возьмем усредненную концентрацию паров воды в воздухе, равную 15600 ppm H_2O в соответствии с моделью

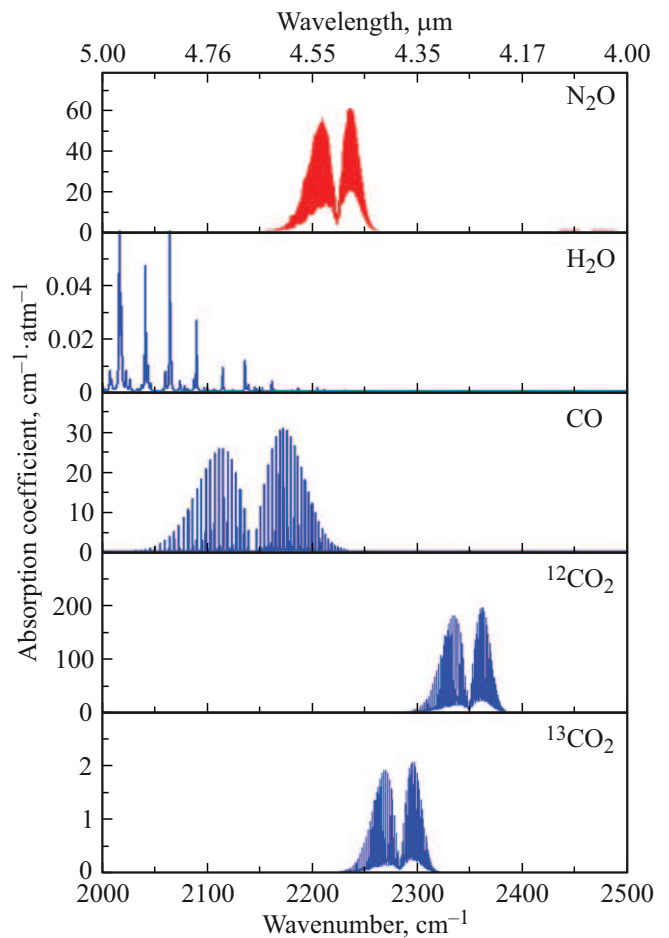


Рис. 2. Спектры поглощения N_2O , H_2O , CO , $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ в интервале $\nu = 2000\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 4\text{--}5 \mu\text{m}$) [11].

IAO [29], что при температуре 23°C соответствует относительной влажности воздуха $RH \approx 55\%$ [28].

Фоновая концентрация примеси угарного газа (CO) в атмосфере по данным экспериментальной работы [30] колеблется в диапазоне 75–175 ppb, поэтому для нашего моделирования выбираем средний уровень ~ 120 ppb CO. В настоящее время средняя фоновая концентрация углекислого газа (CO_2) в атмосфере достигает ~ 420 ppm [1]. Согласно принятому стандарту Belemnitella Americana (PDB) [31,32] отношение содержания изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = \delta^{13}\text{C} = 1.12372\%$ принято в качестве эталона нулевого значения, поэтому для нашего моделирования выбираем концентрацию примеси изотопа $^{13}\text{CO}_2$ в атмосфере равной ~ 4.7 ppm.

Проанализируем относительное влияние (долю) каждой из перечисленных газовых примесей на измерение поглощения N_2O в реальной атмосфере. Для этого введем новые относительные параметры $A_i(\nu)$, представляющие собой отношение поглощения $\alpha_i(\nu)$ мешающих газов в атмосфере (пары H_2O , CO, $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$) к поглощению (оптической толщине) фоновой концентрации целевого вещества (N_2O) в атмосфере в заданном спектральном диапазоне частот ν (т.е. практически отношение оптических толщин при условной длине оптического пути $l = 1$ см):

$$A_{[\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2\text{O}]}(\nu) = \alpha_{\text{H}_2\text{O}}(\nu)/\alpha_{\text{N}_2\text{O}}(\nu),$$

$$A_{[\text{CO}/\text{N}_2\text{O}]}(\nu) = \alpha_{\text{CO}}(\nu)/\alpha_{\text{N}_2\text{O}}(\nu),$$

$$A_{[^{12}\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}]}(\nu) = \alpha_{^{12}\text{CO}_2}(\nu)/\alpha_{\text{N}_2\text{O}}(\nu),$$

$$A_{[^{13}\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}]}(\nu) = \alpha_{^{13}\text{CO}_2}(\nu)/\alpha_{\text{N}_2\text{O}}(\nu),$$

$$A_{[\text{ATM}/\text{N}_2\text{O}]}(\nu) = \alpha_{\text{ATM}}(\nu)/\alpha_{\text{N}_2\text{O}}(\nu),$$

где $\alpha_i(\nu) = k_i(\nu) \cdot p'_i$ — поглощение [cm^{-1}] выбранных газовых примесей в атмосфере, $k_i(\nu)$ и p'_i — коэффициенты поглощения [$\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$] и парциальные давления [atm, ppm] выбранных газовых примесей в атмосфере, $\alpha_{\text{ATM}}(\nu) = \alpha_{\text{H}_2\text{O}}(\nu) + \alpha_{\text{CO}}(\nu) + \alpha_{^{12}\text{CO}_2}(\nu) + \alpha_{^{13}\text{CO}_2}(\nu)$ — суммарное поглощение [cm^{-1}] мешающих газов в атмосфере, $A_{[\text{ATM}/\text{N}_2\text{O}]}(\nu)$ — отношение [rel. units] суммарного поглощения мешающих газов в атмосфере к поглощению фоновой концентрации N_2O в атмосфере.

На основе данных из спектральной базы HITRAN [11] проведены вычисления параметров $A_i(\nu)$ для выбранного списка газов при следующих фоновых концентрациях этих примесей в атмосфере, выбранных ранее: 330 ppb N_2O [1], 15600 ppm H_2O [29], 120 ppb CO [30], 420 ppm $^{12}\text{CO}_2$ [1], 4.7 ppm $^{13}\text{CO}_2$ [31,32]. При моделировании спектров поглощения в HITRAN [11] использованы следующие условия: спектральный диапазон моделирования 2000–2500 cm^{-1} , шаг моделирования спектров 0.01 cm^{-1} , температура 296 К, давление 1 atm, аппаратная функция Лоренца, аппаратное разрешение 0.1 cm^{-1} . Названия и частоты линий поглощения N_2O в КВ-полосе ν_3 взяты из работы [27].

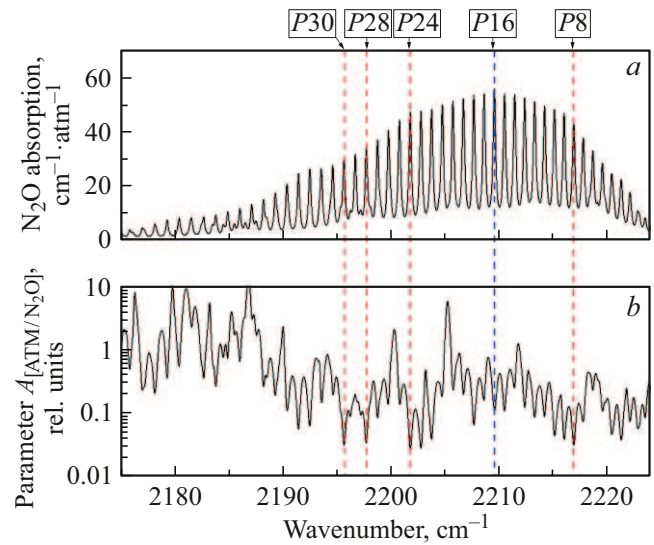


Рис. 3. (а) Коэффициент поглощения N_2O в КВ-полосе ν_3 (P – ветвь) [11]; (б) отношение суммарного поглощения мешающих газов в атмосфере (пары H_2O — 15600 ppm, CO — 120 ppb, $^{12}\text{CO}_2$ — 420 ppm, $^{13}\text{CO}_2$ — 4.7 ppm) к поглощению фоновой концентрации N_2O (330 ppb) при давлении 1 atm и температуре 23°C .

На рис. 3 представлены спектр поглощения молекулы N_2O (P -ветвь КВ-полосы ν_3) [11] и расчетный параметр $A_{[\text{ATM}/\text{N}_2\text{O}]}(\nu)$ в спектральном диапазоне $\nu = 2175\text{--}2224$ cm^{-1} . Как видно из рис. 3, б, минимальное суммарное относительное влияние поглощения мешающих газов в атмосфере (пары H_2O , CO, $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$) (т.е. отношение оптических толщин) в P -ветви КВ-полосы ν_3 N_2O наблюдается только на двух линиях поглощения $P(24)$ и $P(8)$ N_2O (подписаны и помечены вертикальными штриховыми линиями красного цвета), где параметр $A_{[\text{ATM}/\text{N}_2\text{O}]}(\nu_j) \approx 2.6\text{--}3\%$. Еще на двух линиях $P(30)$ и $P(28)$ этой же полосы параметр $A_{[\text{ATM}/\text{N}_2\text{O}]}(\nu_j) \approx 3\text{--}3.2\%$. На остальных линиях поглощения в P -ветви КВ-полосы ν_3 N_2O относительное влияние суммарного поглощения мешающих газов в атмосфере еще выше и не представляет практического интереса для проведения газоанализа атмосферы. Отметим, что на наиболее сильной линии поглощения в P -ветви КВ-полосы ν_3 N_2O (линия $P(16)$, подписана и помечена на рис. 3 вертикальной штриховой линией синего цвета) параметр $A_{[\text{ATM}/\text{N}_2\text{O}]}(P16) \approx 11\%$, что делает эту линию поглощения практически непригодной для измерения поглощения N_2O в атмосфере в присутствии мешающих атмосферных газов.

На рис. 4 представлены спектр поглощения N_2O в спектральном диапазоне $\nu = 2225\text{--}2255$ cm^{-1} и результаты расчета относительного влияния суммарного поглощения мешающих газов в атмосфере в R -ветви КВ-полосы поглощения ν_3 N_2O . Как видно из рис. 4, б, минимальное относительное влияние мешающих газов в атмосфере (отношение оптических толщин) в указанном

спектральном диапазоне на поглощение N_2O (330 ppb) наблюдается на линии $R(21)$, где параметр $A_{[\text{ATM}/\text{N}_2\text{O}]}$ ($R21$) = 1.8%, а также на линиях $R(6)$, $R(12)$, $R(13)$ N_2O , где параметр $A_{[\text{ATM}/\text{N}_2\text{O}]}(\nu_j) \approx 2.15\text{--}2.3\%$ (подписаны и помечены на рис. 4 вертикальными штриховыми линиями красного цвета). Учитывая, что коэффициент поглощения N_2O в R -ветви КВ-полосы ν_3 несколько выше, чем в P -ветви (рис. 3,4), выбор оптимальной частоты излучения для измерения поглощения N_2O в атмосфере при минимальном влиянии мешающих газов следует производить из довольно короткого списка отмеченных вращательных линий поглощения КВ-полосы ν_3 N_2O : $R(6)$, $R(12)$, $R(13)$, $R(21)$. Отметим, что во всей КВ-полосе ν_3 N_2O на наиболее сильной вращательной линии поглощения $R(16)$ (подписана и помечена на рис. 4 вертикальной штриховой линией синего цвета) параметр $A_{[\text{ATM}/\text{N}_2\text{O}]}$ ($R16$) $\approx 3.7\%$, т.е. достаточно близок к минимальным значениям ($\sim 1.8\text{--}2.3\%$) на других соседних вращательных линиях поглощения N_2O .

В таблице представлены частоты излучения из [11,27], а также результаты расчета параметров $A_i(\nu_j)$ и $A_{[\text{ATM}/\text{N}_2\text{O}]}(\nu_j)$ на выделенных в процессе анализа отдельных вращательных линиях в P - и R -ветвях КВ-полосы поглощения ν_3 N_2O , где наблюдается минимальное влияние поглощения мешающих атмосферных газов. Как видно из представленных результатов расчета, среди отобранных вращательных линий поглощения N_2O наибольшее относительное влияние оказывает поглощение паров H_2O (везде более 1.7%, кроме линии $R(21)$ N_2O). На остальных линиях поглощения N_2O (таблица) влияние других мешающих атмосферных газов менее заметно (кроме линии $P(16)$ N_2O , где наблюдается аномально высокое влияние поглощения CO — 3.7%). Наиболее подходящими вращательными линиями для измерения поглощения N_2O в атмосфере в условиях влияния мешающих атмосферных газов (пары H_2O , CO , $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$) являются вращательные линии поглощения N_2O в R -ветви КВ-полосы ν_3 , перечисленные в нижней части таблицы: $R(6)$, $R(12)$, $R(13)$, $R(21)$.

Введем новый параметр:

$$B_{[\text{N}_2\text{O}/\text{ATM}]} = (k_{\text{N}_2\text{O}}(\nu)/A_{[\text{ATM}/\text{N}_2\text{O}]}(\nu)),$$

равный отношению коэффициента поглощения N_2O [11] к рассчитанному нами значению параметра $A_{[\text{ATM}/\text{N}_2\text{O}]}(\nu)$ (таблица). Суть нового параметра $B_{[\text{N}_2\text{O}/\text{ATM}]}$ заключается в следующем. Выбор оптимальной рабочей частоты излучения лазера часто определяется значением коэффициента поглощения целевой газовой примеси. Обычно частоту излучения лазера выбирают таким образом, чтобы она попадала на максимум поглощения целевой газовой примеси. Однако проведенный выше анализ относительного влияния мешающих газов в атмосфере на измерение поглощения N_2O (отношение оптических толщин) показал, что такой выбор не всегда верен (см. пример с линией поглощения $P(16)$ N_2O , рис. 3,

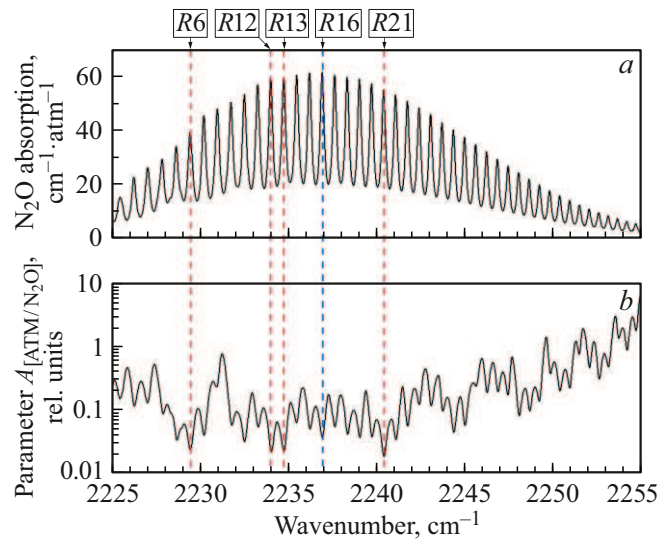


Рис. 4. (a) Коэффициент поглощения N_2O в полосе ν_3 (R -ветвь) [11]; (b) отношение суммарного поглощения мешающих газов в атмосфере (пары H_2O , CO , CO_2) к поглощению фоновой концентрации N_2O (330 ppb) при давлении 1 atm и температуре 23 °C.

таблица). Поэтому предлагается выбирать оптимальную частоту излучения лазера так, чтобы попадать на максимальные значения коэффициента поглощения целевой газовой примеси при минимальном относительном влиянии суммарного поглощения мешающих газов в атмосфере. Этому критерию в определенной мере соответствует новый параметр $B_{[\text{N}_2\text{O}/\text{ATM}]}$ в области его максимальных значений.

На рис. 5 представлены спектр поглощения N_2O [11] и расчетный параметр $B_{[\text{N}_2\text{O}/\text{ATM}]}$ в спектральном диапазоне $\nu = 2185\text{--}2255 \text{ cm}^{-1}$ (вся КВ-полоса поглощения ν_3 N_2O). Как видно из рис. 5, b, в КВ-полосе поглощения ν_3 N_2O максимальное значение параметра $B_{[\text{N}_2\text{O}/\text{ATM}]}$ ≈ 3050 rel. units получено на вращательной линии $R(21)$ и чуть меньшие значения ($\sim 2700\text{--}2740$ rel. units) наблюдаются еще на двух вращательных линиях $R(12)$ и $R(13)$, что подтверждает сделанные нами выводы по выбору оптимальной частоты излучения лазера. Отметим, что рассмотрение параметра $B_{[\text{N}_2\text{O}/\text{ATM}]}$ еще более укоротило список возможных линий поглощения N_2O (до трех линий в R -ветви КВ-полосы ν_3) для организации измерения поглощения N_2O в реальной атмосфере в условиях влияния мешающих атмосферных газов (пары H_2O , CO , $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$).

Обсуждение результатов

В результате проведенного анализа спектров поглощения N_2O , паров H_2O , CO , изотопов CO_2 в диапазоне частот $2170\text{--}2260 \text{ cm}^{-1}$ определен список линий поглощения N_2O в КВ-полосе ν_3 и соответствующие

Параметры отдельных линий поглощения N₂O в полосе ν₃

Линия поглощения N ₂ O [27]	Частота, cm ⁻¹ [27]	Частота, cm ⁻¹ [11]	Коэффициент N ₂ O [11], cm ⁻¹ ·atm ⁻¹	Параметр A _[H₂O/N₂O] (ν _j), rel. units	Параметр A _[CO/N₂O] (ν _j), rel. units	Параметр A _[12CO₂/N₂O] (ν _j), rel. units	Параметр A _[13CO₂/N₂O] (ν _j), rel. units	Параметр A _[ATM/N₂O] (ν _j), rel. units
P(30)	2195.6322	2195.62	29.14	0.02704	0.00253	0.000426	7.3993 · 10 ⁻⁶	0.03
P(28)	2197.6983	2197.69	33.79	0.03009	0.00204	0.000388	1.0476 · 10 ⁻⁵	0.03252
P(24)	2201.7485	2201.74	46.87	0.02474	0.000751	0.000297	1.2947 · 10 ⁻⁵	0.0258
P(16)	2209.5225	2209.51	55.50	0.07092	0.03696	0.00134	5.3588 · 10 ⁻⁵	0.10927
P(8)	216.8593	2216.84	42.70	0.02732	0.000268	0.00195	0.000393	0.02993
R(6)	2229.4284	2229.42	39.08	0.02131	5.7161 · 10 ⁻⁵	0.000555	0.00108	0.02299
R(12)	2234.0208	2234.01	59.10	0.01755	4.5628 · 10 ⁻⁵	0.00128	0.0027	0.02158
R(13)	2234.7616	2234.75	59.40	0.01793	1.5134 · 10 ⁻⁵	0.000745	0.00331	0.022
R(16)	2236.9427	2236.93	61.37	0.02629	2.0843 · 10 ⁻⁵	0.0026	0.00788	0.03679
R(21)	2240.4392	2240.43	54.82	0.01429	6.3501 · 10 ⁻⁶	0.000707	0.00299	0.018

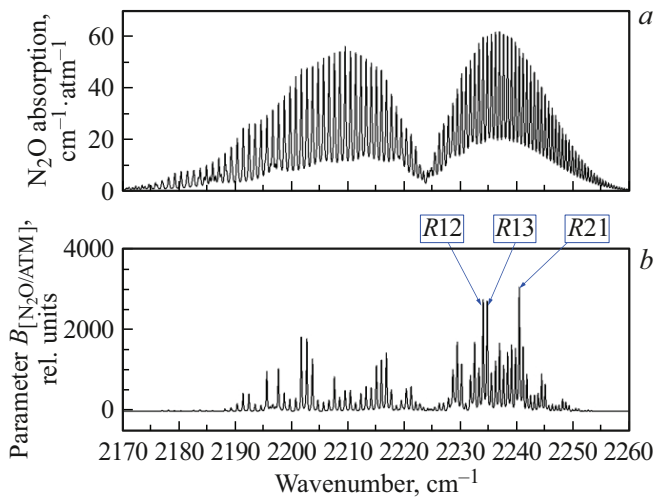


Рис. 5. (а) Спектр поглощения N₂O в КВ-полосе ν₃ [11]; (б) графическая иллюстрация значения параметра $B_{[N_2O/ATM]} = k_{N_2O}/A_{[ATM/N_2O]}$ в КВ-полосе поглощения ν₃ молекулы N₂O.

им частоты излучения, где относительное влияние поглощения мешающих атмосферных газов на поглощение N₂O (отношение оптических толщин) не превышает 1.8–2.3% (параметр $A_{[ATM/N_2O]}(\nu)$) (рис. 3, 4, таблица). В списке выбранных линий поглощения закиси азота с относительным влиянием поглощения мешающих атмосферных газов не более 2.6% находятся только пять линий КВ-полосы ν₃ N₂O: P(24), R(6), R(12), R(13), R(21). При этом минимальное значение параметра $A_{[ATM/N_2O]}(R21) = 1.8\%$ наблюдается на вращательной линии поглощения R(21) N₂O ($\nu = 2240.43 \text{ cm}^{-1}$).

Рассмотрение параметра $B_{[N_2O/ATM]}(\nu)$ дает дополнительный критерий для отбора оптимальных частот излучения, где коэффициент поглощения целевой газовой примеси максимален при минимальном относительном влиянии мешающих атмосферных газов (рис. 5). По этому критерию (максимальное значение парамет-

ра $B_{[N_2O/ATM]}(\nu)$ наиболее подходящими линиями для детектирования поглощения закиси азота в реальной атмосфере являются вращательные линии поглощения R(12), R(13), R(21) КВ-полосы ν₃ N₂O.

Наиболее изменчивым фактором, определяющим поглощение мешающих атмосферных газов, является абсолютная влажность воздуха. Для нашего моделирования была выбрана средняя величина содержания влаги в воздухе (15600 ppm H₂O) в приземном слое атмосферы для лета средних широт по модели IAO [29], что соответствует относительной влажности воздуха $RH \approx 55\%$ при температуре 23 °C [28]. Отметим, что летом при повышении температуры и абсолютной влажности воздуха относительное влияние поглощения паров H₂O на измерение фонового поглощения N₂O в атмосфере может увеличиться максимум в 2.3 раза. Для зимы средних широт при более низких температурах модель IAO [29] предлагает среднее содержание влаги в воздухе 5880 ppm H₂O (что соответствует $RH \approx 97\%$ при температуре 0 °C [28]), т.е. в 2.6 раза меньше, чем летом. Поэтому для измерений состава атмосферы в зимних условиях относительное влияние поглощения паров H₂O вблизи $\lambda = 4.5 \mu\text{m}$ заметно снижается, но относительное влияние поглощения других мешающих газов (CO, CO₂) остается не более 1%.

Таким образом, по итогам проведенного анализа спектров поглощения из HITRAN [11] для измерения поглощения закиси азота в реальной атмосфере при использовании лазерного оптико-акустического газоанализатора N₂O (аналог прибора из наших работ [33,34]) отобраны три оптимальные частоты излучения в КВ-полосе поглощения ν₃ N₂O с минимальным (~1.8–2.2%) относительным влиянием поглощения мешающих атмосферных газов (пары H₂O, CO, изотопы CO₂):

- 1) $\nu(R(12) \text{ N}_2\text{O}) = 2234.01 \text{ cm}^{-1}$,
- 2) $\nu(R(13) \text{ N}_2\text{O}) = 2234.75 \text{ cm}^{-1}$,
- 3) $\nu(R(21) \text{ N}_2\text{O}) = 2240.43 \text{ cm}^{-1}$.

Отметим, что результаты нашего моделирования входят в противоречие с утверждением авторов работы [15] о том, что спектральный диапазон $\lambda = 4.52\text{--}4.53 \mu\text{m}$

является наилучшим для обнаружения N_2O и работа на этих длинах волн позволяет избежать помех от других газов атмосферы (CO_2 и пары H_2O). В указанный спектральный диапазон $4.52\text{--}4.53 \mu\text{m}$ ($\nu = 2207\text{--}2212 \text{cm}^{-1}$) попадает ряд линий поглощения КВ-полосы $\nu_3 \text{N}_2\text{O}$: от $P(13)$ до $P(18)$ [11,27]. На указанных вращательных линиях поглощения в P -ветви КВ-полосы $\nu_3 \text{N}_2\text{O}$ согласно нашим расчетам относительное влияние мешающих атмосферных газов (пары H_2O , CO , изотопы CO_2) составляет от 6 до 12% (рис. 3, *b*). Однако более благоприятная ситуация для измерения поглощения закиси азота наблюдается в R -ветви КВ-полосы $\nu_3 \text{N}_2\text{O}$ (рис. 4, *b*), где относительное влияние поглощения мешающих атмосферных газов составляет около 2%.

Отметим, что в работе [26] также моделировалась аналогичная процедура выбора оптимальных частот излучения для реализации дистанционного зондирования примеси N_2O в атмосфере при минимальном влиянии поглощения мешающих атмосферных газов с помощью аэромобильного лидара дифференциального поглощения с борта самолета с высоты 5 km, используя отражение зондирующих импульсов от поверхности Земли. Предпочтительным вариантом с учетом температурной зависимости авторы [26] выбрали положение спектрального провала между двумя сильными линиями поглощения $R(28)$ и $R(29)$ N_2O в полосе $4.5 \mu\text{m}$, а также в более слабой полосе поглощения $3.9 \mu\text{m}$.

Заключение

Проведен анализ спектров поглощения N_2O , паров H_2O , CO , изотопов CO_2 в спектральном диапазоне $\nu = 2000\text{--}2500 \text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 4\text{--}5 \mu\text{m}$), где расположена самая сильная КВ-полоса поглощения $\nu_3 \text{N}_2\text{O}$ в среднем ИК-диапазоне с центром на $\sim 2225 \text{cm}^{-1}$ ($4.5 \mu\text{m}$) [11,27]. Для измерения поглощения примеси целевого вещества N_2O в реальной атмосфере (при фоновой концентрации N_2O — 330 ppb [1]) в присутствии поглощения мешающих атмосферных газов (пары H_2O — 15600 ppm [29], CO — 120 ppb [30], $^{12}\text{CO}_2$ — 420 ppm [1], $^{13}\text{CO}_2$ — 4.7 ppm [31,32]) отобран ряд вращательных линий поглощения N_2O в КВ-полосе ν_3 и соответствующие им частоты излучения вблизи $\lambda = 4.5 \mu\text{m}$, где относительное влияние суммарного поглощения мешающих атмосферных газов минимально и составляет $\sim 2\%$. Для использования в составе лазерного оптико-акустического газоанализатора N_2O рекомендованы три оптимальные частоты вращательных линий в КВ-полосе поглощения $\nu_3 \text{N}_2\text{O}$, где реализуются максимальная чувствительность детектирования при минимальном относительном влиянии поглощения мешающих атмосферных газов: $\nu_{R12} = 2234.01 \text{cm}^{-1}$ — линия $R(12)$ N_2O , $\nu_{R13} = 2234.75 \text{cm}^{-1}$ — линия $R(13)$ N_2O , $\nu_{R21} = 2240.43 \text{cm}^{-1}$ — линия $R(21)$ N_2O . При этом на вращательной линии $R(21)$ КВ-полосы поглощения ν_3

N_2O наблюдается минимальное (1.8%) относительное влияние суммарного поглощения мешающих атмосферных газов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.И. Притчину и О.П. Алексею (оба — НГТУ) за помощь в подготовке материалов статьи к публикации и проверке результатов расчетов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Госзадания ИЛФ СО РАН (FWGU–2021–0010), а также при частичной поддержке гранта НГТУ № 001-НСГ-25 (Антоненко Я.В., 01.09.25–31.08.26).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *WMO Greenhouse Gas Bulletin* No. 21, 15 October 2025 [Электронный ресурс]. URL: <https://wmo.int/files/greenhouse-gas-bulletin-no-21>
- [2] *Парниковые газы: виды и их роль в глобальном потеплении. Карбоновая платформа* [Электронный ресурс]. URL: <https://carbonplatform.ru/parnikovye-gazy>
- [3] Б.Ю. Малышкин, И.П. Семенов, И.О. Пугенихин, А.Б. Малышкин. Патент РФ на изобретение № 2760125. Заявка № 2021112766 от 30.04.2021.
- [4] B. Dawson, J. Drewer, T. Roberts, P. Levy, M. Heal, N. Cowan. *PLoS One*, **18** (12), e0295157 (2023). DOI: 10.1371/journal.pone.0295157
- [5] D.D. Jiménez, F. Vinckenbosch, J. Busink, J. van Zijl, H.J.F. Helmerhorst, D. van Tuin, A. Dahan, J.G. Ramaekers, M.J. van der Schans, F.J. Bikker. *Sci. Rep.*, **15** (1), 2901 (2025). DOI: 10.1038/s41598-025-86666-9
- [6] D.O. Sparkman, Z.E. Penton, F.G. Kitson. *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A practical guide*, 2nd ed. (Academic Press, USA, 2011).
- [7] A. Miklos, P. Hess, Z. Bozoki. *Rev. Sci. Instrum.*, **72** (4), 1937–1955 (2001). DOI:10.1063/1.1353198
- [8] F.J.M. Harren, S.M. Cristescu. *Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring* [Электронный ресурс]. URL: <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0718.pub3>
- [9] Ю.Н. Пономарев, Б.Г. Агеев, М.В. Зигрист, В.А. Капитанов, Д. Куртуа, О.Ю. Никифорова. *Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах*, под ред. Л.Н. Синицы (МГП „РАСКО“, Томск, 2000). [Yu.N. Ponomarev, B.G. Ageev, M.V. Zigris, V.A. Kapitanov, D. Courtois, O.Yu. Nikiforova. *Laser Optoacoustic Spectroscopy of Intermolecular Interactions in Gases*, ed. by L.N. Sinita (SSI „RASKO“, Tomsk, 2000)].

- [10] *The Wonder of Nanotechnology: Quantum Optoelectronic Devices and Applications*. Ed. by L. Esaki, K. von Klitzing, M. Razeghi (SPIE, USA, 2013), ch. 23. DOI: 10.1117/3.1002245.ch23
- [11] *HITRAN database* [Электронный ресурс]. URL: <https://hitran.iao.ru>
- [12] K.P. Petrov, R.F. Curl, F.K. Tittel. *Appl. Phys. B*, **66**, 531–538 (1998). DOI: 10.1007/s003400050430
- [13] A. Bruno, G. Pesce, G. Rusciano, A. Sasso. *Spectrochim. Acta A*, **58** (11), 2481–2488 (2002). DOI: 10.1016/S1386-1425(02)00065-3
- [14] A.A. Kosterev, Y.A. Bakhirkin, F.K. Tittel. *Appl. Phys. B*, **80**, 133–138 (2005). DOI: 10.1007/s00340-004-1619-y
- [15] J. Wojtas, B. Pietrzyk, T. Stacewicz, J. Mikolajczyk, Z. Bielecki. *WIT Trans. Modell. Simul.*, **51**, 461–472 (2011). DOI: 10.2495/CMEM110411
- [16] M. Wang, J. Chen, N. Liu, Y. Wang. *AMM*, **128–129**, 607–610 (2012). DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.128-129.607
- [17] Y. Ma, R. Lewicki, M. Razeghi, F.K. Tittel. *Opt. Express*, **21** (1), 1008–1019 (2013). DOI: 10.1364/OE.21.001008
- [18] J. Wojtasa, Z. Bieleckia, T. Stacewicz, J. Mikolajczyka, B. Ruteckaa, R. Medrzyckia. *Acta Phys. Pol. A*, **124** (3), 592–594 (2013). DOI: 10.12693/APhysPolA.124.592
- [19] Y. Cao, N.P. Sanchez, W. Jiang, R.J. Griffin, F. Xie, L.C. Hughes, C. Zah, F.K. Tittel. *Opt. Express*, **23** (3), 2121–2132 (2015). DOI: 10.1364/OE.23.002121
- [20] B.C. Айрапетян. *ЖПС*, **84** (6), 987–992 (2017). [V.S. Ayrapetyan. *J. Appl. Spectrosc.*, **84** (6), 1061–1065 (2018). DOI: 10.1007/s10812-018-0587-7].
- [21] M. Giglio, P. Patimisco, A. Sampaolo, A. Zifarelli, R. Blanchard, C. Pfluegl, M.F. Witinski, D. Vakhshoori, F.K. Tittel, V. Spagnolo. *Appl. Phys. Lett.*, **113**, 171101 (2018). DOI: 10.1063/1.5049872
- [22] A. Elefante, M. Giglio, A. Sampaolo, G. Menduni, P. Patimisco, V.M.N. Passaro, H. Wu, H. Rossmadl, V. Mackowiak, A. Cable, F.K. Tittel, L. Dong, V. Spagnolo. *Anal. Chem.*, **91** (20), 12866–12873 (2019). DOI: 10.1021/acs.analchem.9b02709
- [23] A. Zifarelli, R. De Palo, P. Patimisco, M. Giglio, A. Sampaolo, S. Blaser, J. Butet, O. Landry, A. Müller, V. Spagnolo. *Photoacoustics*, **28**, 100401 (2022). DOI: 10.1016/j.pacs.2022.100401
- [24] R. De Palo, A. Elefante, G. Biagi, F. Paciolla, R. Weih, V. Villada, A. Zifarelli, M. Giglio, A. Sampaolo, V. Spagnolo, P. Patimisco. *Adv. Photonics Res.*, **4** (6), 2200353 (2023). DOI: 10.1002/adpr.202200353
- [25] G. Menduni, A. Zifarelli, E. Kniazeva, S.D. Russo, A.C. Ranieri, E. Ranieri, P. Patimisco, A. Sampaolo, M. Giglio, F. Manassero, E. Dinuccio, G. Provolò, H. Wu, D. Lei, V. Spagnolo. *Sens. Actuator B-Chem.*, **375** (15), 132953 (2023). DOI: 10.1016/j.snb.2022.132953
- [26] C. Kiemle, A. Fix, C. Fruck, G. Ehret, M. Wirth. *Atmos. Meas. Tech.*, **17**, 6569–6578 (2024). DOI: 10.5194/amt-17-6569-2024
- [27] A. Valentin, M.-F. Le Moal, P. Cardinet, J.-P. Boissy. *J. Mol. Spectrosc.*, **59** (1), 96–102 (1976). DOI: 10.1016/0022-2852(76)90045-X
- [28] *Калькулятор влажности воздуха* [Электронный ресурс]. URL: <https://www.eksis.ru/technical-support/humidity-calculator-online.php>
- [29] *SPECTRA database* [Электронный ресурс]. URL: <https://spectra.iao.ru/mixtures>
- [30] A. de Souza, F. Aristones, G.B.M. Silva, W.A. Fernandes, C. Braga. *Atmos. Clim. Sci.*, **4** (4), 563–568 (2014). DOI: 10.4236/acs.2014.44051
- [31] M.H. O’Leary. *BioScience*, **38** (5), 328–336 (1988). DOI: 10.2307/1310735
- [32] С.А. Садыков. *Стандартные образцы (Екатеринбург)*, **3**, 68–73 (2014).
- [33] I.V. Sherstov, V.A. Vasiliev. *Infrared Phys. Technol.*, **119**, 103922 (2021). DOI: 10.1016/j.infrared.2021.103922
- [34] I.V. Sherstov, D.B. Kolker, V.A. Vasiliev, A.V. Pavlyuk, M.B. Miroshnichenko, A.A. Boyko, N.Yu. Kostyukova, I.B. Miroshnichenko. *Infrared Phys. Technol.*, **133**, 104865 (2023). DOI: 10.1016/j.infrared.2023.104865