

Adam Czyżewski

Instytut Optyki Stosowanej

Grzegorz Karasiński, Wojciech Skubiszak, Tadeusz Stacewicz

Instytut Fizyki Doświadczalnej WF UW

Hubert Lange

Wydział Chemii UW

POMIAR ABSORPCJI METODĄ CRDS MEASUREMENT OF ABSORPTION USING CRDS METHOD

Abstract

In this paper the applications of Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) for detection of compounds characterized by low absorption coefficient is presented.

Keywords: CRDS, laser spectroscopy, optical cavity

1 Wstęp

Metoda CRDS ze względu na wysoką czułość pomiaru jest obecnie coraz powszechniej wykorzystywana do badania substancji charakteryzujących się bardzo małymi współczynnikami absorpcji α . W technice tej współczynniki te wyznaczane są z czasów zaniku promieniowania uwięzionego we wnęcie optycznej o wysokiej dobroci [1].

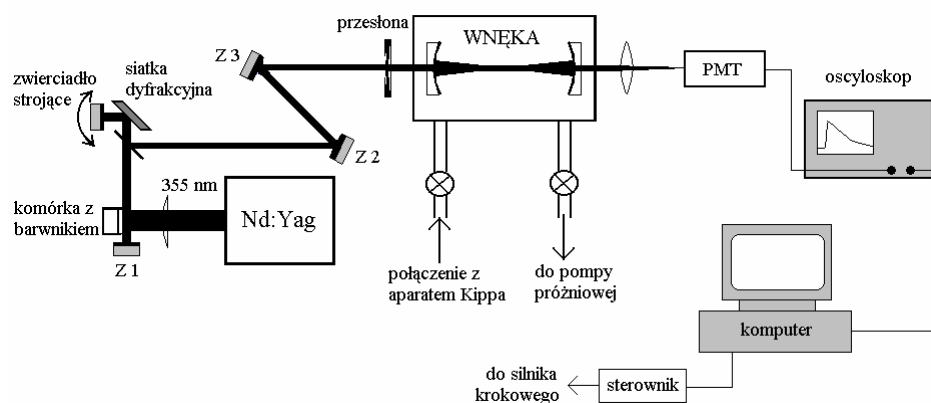
$$\alpha = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (1)$$

gdzie τ i τ_0 są odpowiednio czasami zaniku promieniowania we wnęcie wypełnionej absorberem i we wnęcie pustej

W tej chwili artykule zostały opisane wykonane za pomocą metody CRDS, pomiary koncentracji dwutlenku azotu, związku będącego jednym z najbardziej popularnych zanieczyszczeń atmosfery. Przedstawiona zostanie modyfikacja tej metody pozwalająca na szybki pomiar widma w szerokim zakresie spektralnym, jak również metoda umożliwiająca badanie zmian koncentracji absorbera we wnęcie (kinetyka reakcji).

2 Układ do spektroskopii metodą CRDS

Schemat układu do spektroskopii metodą CRDS zaprezentowany jest na rys. 1



Rys. 1 Układ do pomiarów technik CRDS.

Jako źródło impulsów światła wykorzystano pompowany w zyk III harmonicznej lasera Nd:Yag (355nm), strojony laser barwnikowy. Zastosowane zostały w nim alkoholowe roztwory barwników: Kumaryna 120 oraz Stilben 3. Ich zakres generacji dopasowany był do charakterystyki w tych do budowy wniki pomiarowej zwierciadła. Strojenie lasera odbywało się poprzez zmianę położenia zwierciadła stojącego. Czas powtarzania impulsów lasera wynosił 10 Hz, a czas ich trwania około 9 ns.

Impuls z lasera kierowany był do wniki pomiarowej za pomocą układu zwierciadeł Z2 i Z3. Miała ona długość 80 cm i była zbudowana z dwóch wklęsłych zwierciadeł o średnicy 2 cm i promieniu krzywizny 2 m umieszczonych w kiwaczach.

Sygnale opuszczający komórki pomiarowe rejestrowany był za pomocą fotopowielacza (EMI 9807). Wizualizacja i zapis sygnału odbywał się za pomocą oscyloskopu i połączonego z nim komputera.

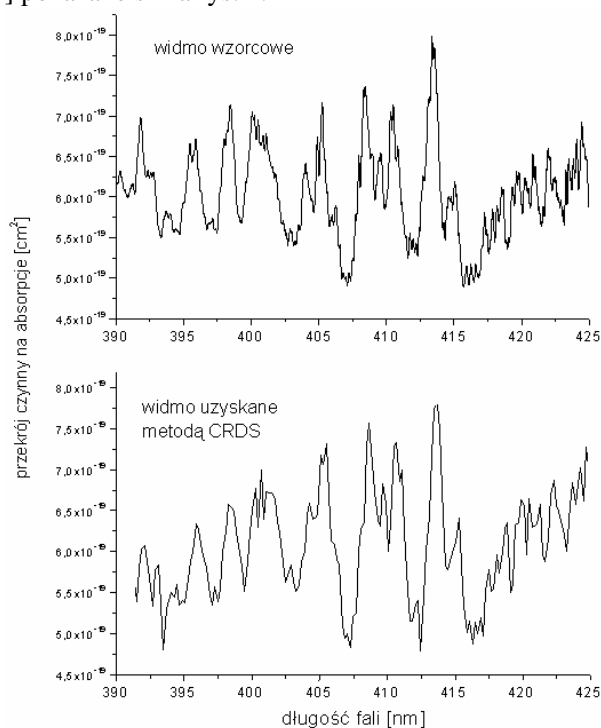
2.1 Justowanie układu

Optymalne ustawienie układu mające na celu uzyskanie wysokiej dobroci wniki jest jednym z najważniejszych czynności przygotowawczych do pomiaru. Właściwość wiązki laserowej prowadzona była wzdłuż osi wniki, co sprawdzano umieszczając na jej końcach odpowiednie diafragmy. Po usunięciu ich jako pierwsze justowano zwierciadło wyjściowe, ustawiając je tak, aby kierunek odbitej od niego wiązki światła dokładnie pokrywał się z kierunkiem wiązki padającej. W analogiczny sposób ustawiano następnie zwierciadło wejściowe. Ostateczna regulacja układu zmierzająca do uzyskania maksymalnego czasu zaniku promieniowania we wnicy prowadzona była w oparciu o obserwacje zmian sygnału na oscyloskopie.

3 Widmo NO₂ uzyskane metodą CRDS

Eksperyment, którego celem był pomiar widma NO₂ techniką CRDS, polegał na rejestracji i porównaniu sygnałów dla komórki pustyj (widmo

zwierciadek oraz napędzonej absorberem. Dwutlenek azotu produkowany był w aparacie Kippa w reakcji kwasu azotowego i miedzi. Ciężkość NO₂ w komórce wynosiła 0,5 Tora. Zmiana długości fali pomiędzy kolejnymi krokami pomiarowymi wynosiła około 0,1 nm, a sygnał dla każdego punktu uśredniany był po 256 impulsach lasera. Następnie, posługując się wzorem (1), obliczono współczynnik absorpcji $\alpha(\lambda)$. Otrzymane wyniki oraz porównanie ich z widmem wzorcowym [2] pokazane są na rys. 2.



Rys. 2 Widmo NO₂ uzyskane metodą CRDS oraz widmo wzorcowe.

Uzyskane metodą CRDS widmo wykazuje bardzo dobrą zgodność z widmem wzorcowym. Pewne różnice występują w wartościach bezwzględnych przekroju czynnego na absorpcję. Są one około 5%. Odchylenia te mogą być spowodowane małymi dokładnościami pomiaru, co wynika z wzrostu współczynnika transmisji zwierciadek w zakresie ultrafioletowym. Otrzymane rezultaty potwierdzają wysoką skuteczność techniki CRDS w pomiarach ładunków ilości gazu, charakteryzujących się w dodatku małym przekrojem czynnym na absorpcję ($\sim 10^{-19}$ cm² dla NO₂).

4. Cavity Ring Down Spectrography

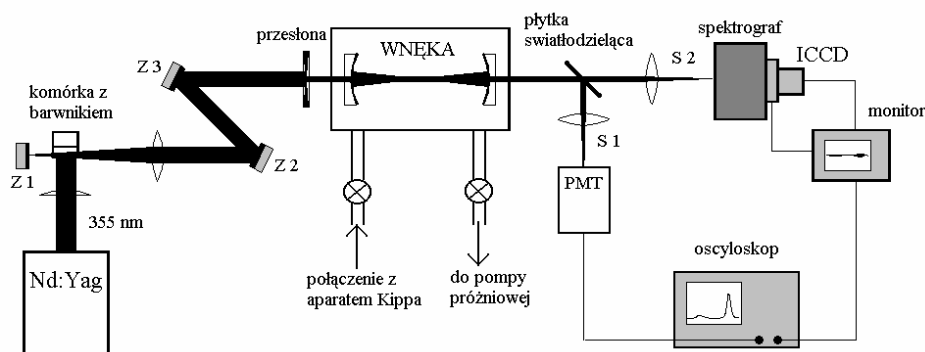
Rejestracja prezentowanego widma (rys. 2) trwa około 2 godzin. Spowodowane było to głównie czasochłonnymi (mimo komputerowej automatyzacji eksperymentu) czynnościami, jak: przestrajanie lasera, kontrola

emitowanej długości fali, konieczność redukcji sygnału po wielu impulsach lasera itp. Przy laboratoryjnych badaniach gazów trwałych, czy słabo reagujących, długi czas pomiaru nie stanowi zasadniczego problemu. Jednakże dla pomiarów w warunkach polowych – szczególnie w monitoringu atmosfery, gdy dynamika zmian koncentracji jej składników jest szybka, czas ten jest zdecydowanie zbyt długi. Czas pomiaru jest również czynnikiem decydującym o powodzeniu eksperymentu przeprowadzanego z substancjami łatwo wchodzącymi w reakcje z innymi składnikami otoczenia, lub substancjami nietrwałymi.

W celu eliminacji tych niedogodności dokonana została modyfikacja metody CRDS pozwalająca na jednoczesną rejestrację całego widma badanej substancji. Nasz metod pomiaru nazwaliśmy Spektrografią Cavity Ring Down [3].

4.1 Układ do wiadczenia do Spektrografii CRD

Schemat układu pomiarowego pokazano na rys. 3.



Rys. 3 Układ do wiadczenia do Spektrografii CRD.

Jako źródło światła wykorzystany został szerokopasmowy laser barwnikowy. Barwnik (Kumaryna 120), przepływający przez kuwet, wzbudzany był III harmoniczną lasera Nd:Yag (335 nm). Częstota powtarzania impulsów wynosiła 10 Hz, a czas ich trwania 9 ns. Laser barwnikowy nie posiada rezonatora optycznego, jedynie za kuwet umieszczone były całkowicie odbijające aluminiowe zwierciadła (Z1). Układ ten pracował oparciu o zjawisko ASE (Amplified Spontaneous Emission), czyli wzmożonej emisji spontanicznej. Laser nie posiadał żadnego elementu strojowego. W rezultacie szeroko pasmowa jego widma wynosiła: $\Delta\lambda \cong 15 \text{ nm}$ (w zakresie 419 – 434 nm).

Kształunki lasera formowały się poprzez układ soczewek i diafragm. Zwierciadła Z2 i Z3 kierowały impulsy do 50 cm wnki.

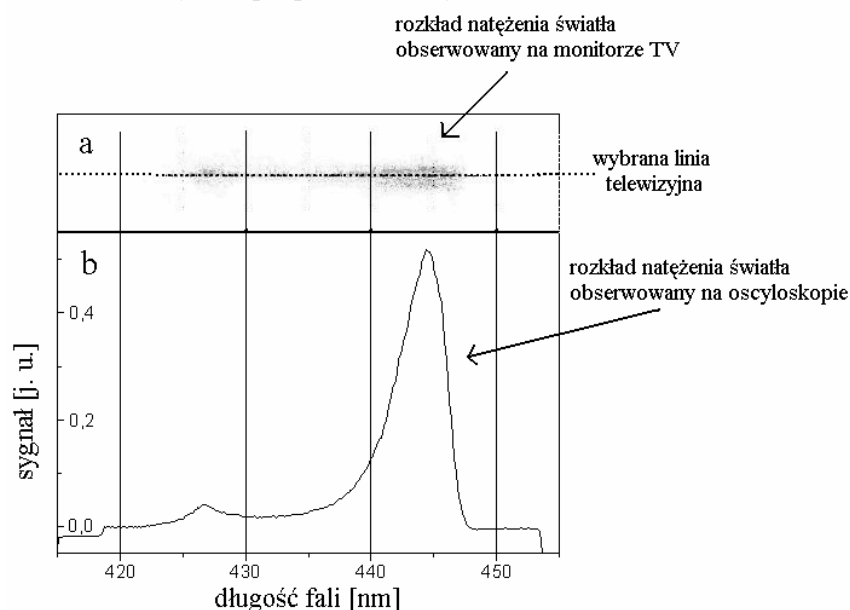
4.1.1 Układ detekcji

Światło opuszczające wnki trafiało na płytkę światłodzielącą. Wzrost odbicia (S1) po przejściu przez monochromator rejestrowano za pomocą fotopowielacza (PMT), a sygnał obserwowany był na ekranie oscyloskopu. Detekcja odbywała się w taki sam sposób, jak w tradycyjnym układzie CRDS.

Układ ten służy do właściwego ustawienia układu oraz jego kontroli w trakcie wykonywania eksperymentu.

Główna czynniki (S2) przechodząca przez punkt kierowana była do spektrografu, zbudowanego z monochromatora SPM-2. Jako element dyspersyjny zastosowany został pryzmat ze szkła kwarcowego. W miejscu szczeliny wyjściowej umieszczono kamerę CCD (PCO, DICAM-3) wyposażoną w bramkowany wzmacniacz obrazu (tzw. kamera ICCD), którego wzmocnienie mogło być regulowane w zakresie od 1 do 10000.

Widmo natężenia światła wybranej linii obrazu obserwowane na monitorze TV i oscyloskopie przedstawia rys. 4.

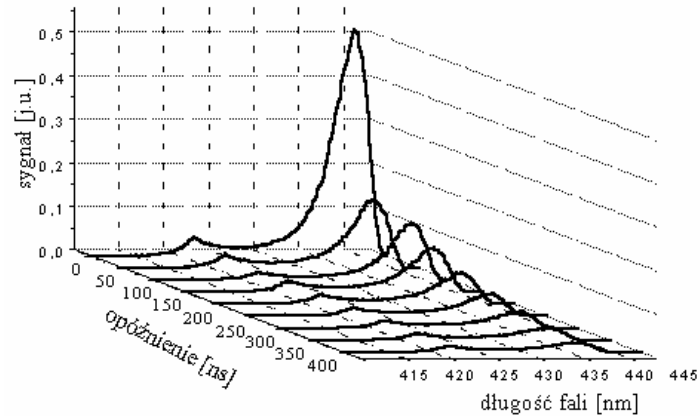


Rys. 4 Widmo natężenia światła wybranej linii obrazu: obserwowane na monitorze TV a) i ekranie oscyloskopu b).

Obraz poziomy kamery CCD odpowiada długości fali. W części górnej (rys. 4a)) przedstawiony jest obraz z kamery CCD dla wybranej linii telewizyjnej obserwowany na monitorze TV. Natężenie sygnału dla danej długości fali przedstawione jest w skali szarych. W części dolnej (rys. 4b)) pokazany jest obraz sygnału dla wybranej linii obrazu obserwowany na oscyloskopie. W celu uzyskania jak największej rozdzielczości spektralnej dyspersja spektrografu dobrana została tak, aby obraz analizowanego widma odpowiadał w przybliżeniu szerokości ekranu. Zastosowany w spektrografie pryzmat ze szkła kwarcowego pozwala uzyskać rozdzielczość około 0,1 nm, ograniczoną przez rozmiar pojedynczego piksela wzmacniacza obrazu.

4.1.2 Widmo transmisji w funkcji czasu

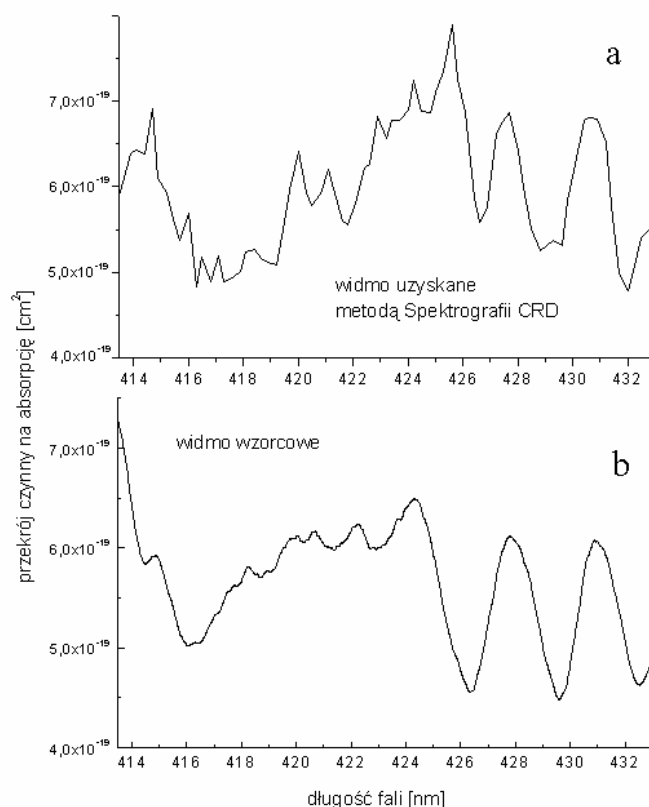
W celu określenia sygnału CRDS i wyznaczenia czasu zaniku dla każdego z długości fali, widma były rejestrowane dla różnych opóźnień bramki względem impulsu wyzwalającego (moment bicia lasera). Odstępy czasowe pomiędzy kolejnymi zapisami widma wynoszą 50 ns, a dla każdego z opóźnień bramka otwierana była na 50 ns. Dla każdego opóźnienia sygnał uśredniany był po 256 impulsach lasera. Przykład zależności od czasu widm pokazany jest rys. 5.



Rys. 5 Sygnał w Spektrografii CRD rejestrowane dla różnych opóźnień.

Prezentowane na powyższym rysunku widmo charakteryzuje się dwoma maksimumami, z których jedno z nich, dla długości fali 426 nm odpowiada maksimum generacji lasera, drugie maksimum, dla 441 nm, jest natomiast związane ze zwińszoną transmisją zwierciadła tego obszaru spektralnego.

Po rejestracji widm: dla w funkcji pustej, a następnie dla w funkcji napełnionej NO_2 do czasu napełnienia 0,5 Tora nastąpiła ich analiza. Dla każdego z długości fali, dzięki znajomości funkcji opisującej zanik natężenia sygnału od opóźnienia, wyznaczany był czas zaniku sygnału w funkcji. Następnie zgodnie ze wzorem (1) obliczono współczynnik absorpcji $\alpha(\lambda)$. Uzyskane tymi metodami widmo absorpcji pokazane jest na rys. 6.



Rys. 6 Widmo NO₂ uzyskane metodą Spektrografii CRD (a) oraz widmo wzorcowe (b).

Porównując oba widma można przyjąć, iż uzyskana została zadowalająca zgodność widma otrzymanego metodą Spektrografii CRD z widmem wzorcowym NO₂. Dokładność pomiaru wyniosła około 15%. Bardzo istotnym czynnikiem powodującym niską dokładność pomiaru jest mała czułość w tym zakresie kamery ICCD. Jej wzmocnienie jest kilkaset razy słabsze niż w przypadku fotopowielacza. Ogranicza to przedział czasowy, dla którego rejestrowany był sygnał o około 1 do 1,5 μs od momentu generacji impulsu lasera.

Otrzymane wyniki potwierdzają jednak skuteczność nowo opracowanej techniki pomiaru. / czy ona wysoka czułość techniki CRDS z możliwością przeprowadzenia bardzo szybkiego (nawet rzędu kilku sekund) pomiaru widma badanej substancji. W zasadzie, w przypadku silnych sygnałów widmo może być odtworzone w wyniku analizy przebiegów pochodzących z dwóch sygnałów zarejestrowanych dla dwóch opóźnień.

5 Badania absorpcji zmiennej w czasie

Opisane wcześniej eksperymenty dotyczyły pomiarów NO₂, którego koncentracja nie zmieniała się znacząco w czasie pomiarowej wycieczki wykonywanej w czasie wykonywania eksperymentu.

Obecnie technik CRDS wykorzystuje się również w eksperymentach, w trakcie których zmienia się koncentracja badanej substancji. Zmiany te mogą być wywołane np. reakcją chemiczną, w których absorber powstaje lub zanika, fluktuacjami przepływu badanego gazu przez wnękę, czy też falami akustycznymi. Ponieważ współczynnik absorpcji zależy od koncentracji absorbera, będzie on również zależny od czasu: $\alpha = \alpha(t)$. W większości eksperymentów opisanych w literaturze zmiany koncentracji absorberów były jednak znacznie wolniejsze niż czas zaniku promieniowania we wnęcie [1,4]. Metoda pomiaru polega na opóźnieniu momentu wprowadzenia impulsu światła do wnęki względem momentu zainicjowania reakcji chemicznej. Można być wówczas przyjęte, że w trakcie wykonywania kolejnego pomiaru metodą CRDS koncentracja absorbera była stała, a współczynnik absorpcji α praktycznie nie zależy od czasu.

W eksperymencie, w którym współczynnik absorpcji $\alpha = \alpha(t)$ zmienia się w czasie, zmiany natężenia promieniowania można zapisać jako [5]:

$$\frac{dI}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_0} + c\alpha(t)\right)I. \quad (2)$$

Rozwiązanie powyższego równania ma następującą postać:

$$I = I_0 \exp\left[-\int dt \frac{1 + c\tau_0\alpha(t)}{\tau_0}\right]. \quad (3)$$

Pozwala to wyznaczyć współczynnik absorpcji $\alpha = \alpha(t)$:

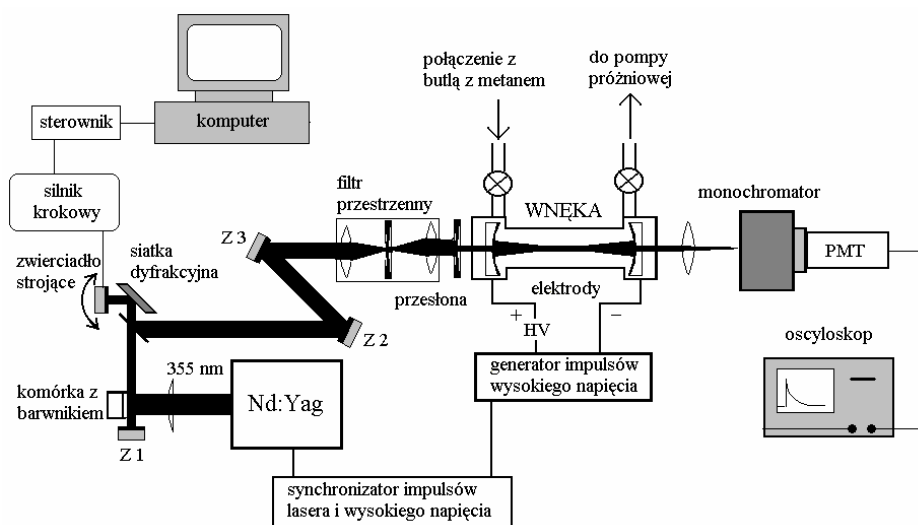
$$\alpha(t) = -\frac{1}{c} \left[\frac{1}{\tau_0} + \frac{d \ln(I(t))}{dt} \right]. \quad (4)$$

5.1 Badanie kinetyki rozpadu rodników CH w metanie

Do przetestowania metody, jako absorber wybrane zostały rodniki CH, produkowane na skutek wyładowania elektrycznego w metanie [6].

Do pomiarów absorpcyjnych wybrane zostały elektronowe przejście $A^2\Delta - X^2\Pi$, gałęzi R (0-0) przejścia rotacyjnego $K_0 = (9 \rightarrow 10)$ dla długości fali 426 nm. Porównując sygnały otrzymane dla komórki pustej (odpompowanej) i napełnionej metanem do ciśnienia kilku Torrów stwierdzono, że w tym obszarze spektralnym czysty metan praktycznie nie wykazuje absorpcji.

Schemat układu do wiadczenia pokazany został na rys. 7.



Rys. 7 Schemat układu do badania kinetyki reakcji chemicznych zachodzących pod wpływem wyładowania elektrycznego w metanie.

Jako źródło impulsów wykorzystany został laser barwnikowy na alkoholowym roztworze barwnika Stilben 3. Pompowany był on trzecią harmoniczną lasera Nd:Yag (355nm). Długość fali lasera barwnikowego może być przestrajana w zakresie: 419 ó 432 nm.

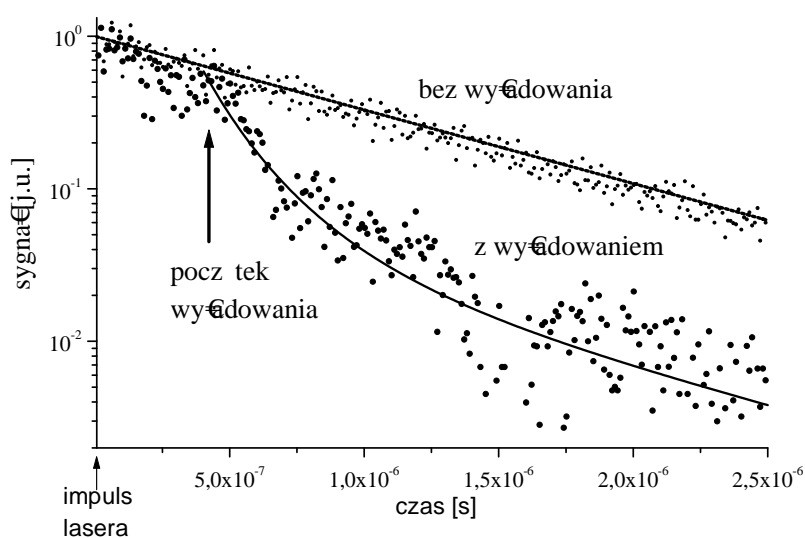
System zwierciadeł (Z2 i Z3 na rys. 38) kierował światło lasera poprzez filtr przestrzenny do wnęki pomiarowej o długości 80 cm. Użyte do budowy wnęki zwierciadła charakteryzowały się współczynnikami odbicia R w największym niżej 0,998 w obszarze spektralnym, w którym wykonywane były pomiary.

Impulsy wytwarzane były poprzez rozładowywanie kondensatorów za pomocą tyratronu. Pojemność kondensatorów wynosiła 15 nF ($2 \times 7,5$ nF). Ładowano je do napięcia 17 kV. Szerokość impulsu wynosiła około 300 ns. Wyładowanie elektryczne zachodziło pomiędzy dwiema elektrodami umieszczonymi w szklanej rurce o średnicy 2 cm i długości 25 cm przymocowanej do klawiszy zwierciadeł. W celu zmniejszenia zakłóceń związanych z impulsowym wyładowaniem wewnętrznie, zamontowany został dodatkowo, współpracujący z rurką, uziemiony ekran. Ekran ten został dobrany tak, aby impedancja falowa rury wyładowczej była w przybliżeniu zgodna z oporem falowym kabla (50Ω) doprowadzającego impuls z generatora wysokiego napięcia do rury. Ekran ten odizolowany był od elektrody dodatniej teflonowym krakiem.

Wnękę połączoną była z układem próżniowym oraz z butlą zawierającą metan. Pomiary wykonywano z gazem przepływającym przez komórkę. Wydajność pompy próżniowej była wystarczająca, aby pomiędzy kolejnymi impulsami wyładowania elektrycznego nastąpiła całkowita wymiana gazu we wnętrzu. W trakcie przeprowadzania eksperymentów wykonane zostały pomiary dla różnic ciśnień w zakresie od 0,2 do 8 Torów.

Do rejestracji sygnału wykorzystany został fotopowielacz połączony z oscyloskopem cyfrowym, w którym nastąpiła akwizycja danych. Sygnał uśredniany był po 256 impulsach lasera. Ponieważ w trakcie wyładowania obserwowane były silne wiecenie plazmy, dodatkowo przed fotopowielaczem, jako filtr spektralny, umieszczony został monochromator dostrojony do emitowanej przez laser długości fali.

Sygnały zarejestrowane w obecności wyładowania były silnie zakłócone. Wyeliminowanie zakłóceń elektrycznych, pomimo stosowanego ekranu koncentrycznego było niemożliwe. W celu usunięcia ich z sygnału dokonywano rejestracji przebiegu zakłóceń, przy włączonym wyładowaniu, ale bez wprowadzania impulsu laserowego do wnęki. Następnie przebieg ten był odejmowany od sygnału z wyładowaniem. Przykładowe wyniki pomiarów uzyskane metodami różnicowymi pokazane na rys. 8



Rys. 8 Przykładowe sygnały rejestrowane w czasie reakcji indukowanej wyładowaniem elektrycznym w metanie dla długości fali dostrojonej do przejścia absorpcyjnego w CH.

Do momentu włączenia wyładowania, opóźnionego o około 400 ns względem impulsu lasera oba przebiegi są identyczne. Po inicjacji impulsu HV następuje nagłe zmniejszenie dobroci wnęki, charakteryzujące się gwałtownym zmniejszeniem siły pochodnej sygnału. Jest to spowodowane absorpcją promieniowania przez rodniki CH utworzone w wyniku reakcji w metanie. Proces tworzenia si rodników CH jest jednak zbyt szybki, by mógł być mierzony w ramach niniejszego eksperymentu. Następnie obserwowany jest proces zaniku absorbera we wnękę, przejawiający się wzrostem dobroci wnęki, co odpowiada wolniejszemu zanikowi natężenia promieniowania. Mniej więcej po czasie 2 μ s, od momentu impulsu lasera, koncentracja rodników CH jest tak niska,

e czasy zaników sygnałów: dla pomiaru bez i z wyćdowaniem, s prawie jednakowe. Straty promieniowania we wn ce s wtedy zwi zane przede wszystkim ze stratami wiatć na zwierciadćch.

Zgodnie z badaniami Langego i Sobczy skiego [7] w czasie wyćdowania elektrycznego, o parametrach zbli onych do opisanych powy ej dekompozycji ulega mniej ni 20% metanu. Gćwnymi produktami rozpadu metanu s : CH_2 , CH_3 , H, a znikoma cz ć metanu przekszććana zostaje na rodniki CH [7-10]. Ich ilo ć w wyniku zainicjowania reakcji oszacowana zosta ć na oko ć $N_{\text{CH}} \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Cho ć istnieje wiele reakcji, które mog ć powodowa ć destrukcj ć rodników CH w tak przeprowadzonym eksperymencie, najbardziej prawdopodobnym mechanizmem odpowiedzialnym za zanik rodników CH, jest reakcja z metanem, którego koncentracja znacznie przewy sza koncentracj ć innych skććdników. Pomimo destrukcji metanu w reakcji z rodnikami CH, ze wzgl ćdu na ich nisk ć koncentracj ć, mo ć na przyj ć, e koncentracja metanu pozostaje na sta ćym poziomie. Zmian ć koncentracji rodników N_{CH} mo ć na wi ćc opisa ć równaniem:

$$\frac{dN_{\text{CH}}}{dt} = -N_{\text{CH}_4} k_{\text{CH},\text{CH}_4} N_{\text{CH}} \quad (5)$$

Przyjmuj ć, e koncentracja metanu $N_{\text{CH}_4}(t)$ jest sta ć, otrzymuje si ć rozwizanie w postaci:

$$N_{\text{CH}}(t) = N_{\text{CH}}(t_1) \exp[-(t-t_1)k_{\text{CH},\text{CH}_4}N_{\text{CH}_4}], \quad (6)$$

gdzie, czas t_1 oznacza moment zainicjowania reakcji niszczenia rodników CH.

Wzór na współćzynnik absorpcji mo ć e by ć wówczas zapisany jako:

$$\alpha z = \sigma N_{\text{CH}}(t) z = \sigma N_{\text{CH}}(t_1) z \exp[-(t-t_1)k_{\text{CH},\text{CH}_4}N_{\text{CH}_4}]. \quad (7)$$

gdzie: σ jest przekrojem czynnym na absorpcj ć, z ó ć dććgo ci ć komórki.

Zmiana nat ćenia sygna ć w przypadku wyććdniczego zaniku absorbera we wn ce przyjmuje posta ć :

$$\ln \left[\frac{I(t)}{I(t_1)} \right] = -\frac{t-t_1}{\tau_0} + \frac{c\sigma z N_{\text{CH}}(t_1)}{k_{\text{CH},\text{CH}_4}N_{\text{CH}_4}} \{ \exp[-(t-t_1)k_{\text{CH},\text{CH}_4}N_{\text{CH}_4}] - 1 \} \quad (8)$$

Powy sza funkcja zosta ć dopasowana do sygna ćw do wiadczalnych na rys. 8 i przedstawiona jest ci gć lini ć. Wida ć do dobr ć zgodnie pomi dzy krzyw ć opisan ć wzorem (8), a zarejestrowanymi punktami do wiadczalnymi.

Parametrem dopasowania jest czas ćycia rodników CH, którego warto ć wynosi: $\tau_{\text{CH}} = (k_{\text{CH},\text{CH}_4}N_{\text{CH}_4})^{-1} = 0.86 \pm 0.1 \mu\text{s}$. Koncentracja cz ćstek metanu, wyznaczona na podstawie ci nienia we wn ce wynosi ć: $N_{\text{CH}_4} = 7 \cdot 10^{16} \pm 0.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Pozwoli ć to wyznaczy ć wydajno ć reakcji destrukcji rodników CH, która wynios ć: $k_{\text{CH},\text{CH}_4} = 1.7 \cdot 10^{-11} \pm 2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Jest ona wi ksza o oko ć rz ć wielko ć od wydajno ć zmierzonej przez Brown ć [11]: $k_{\text{CH},\text{CH}_4} = 2.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Jednak w naszym przypadku dodatkowo na przebieg do wiadczenia mog ć mie ć wp ćw równie ć i inne reakcje rodników CH

(głównie z wodorem). Niezgodność obu wyników może być również wywołana falami uderzeniowymi powstającymi w komórcie wyładowczej, świszczącymi rodniki CH z osi wniki, a tym samym z obszaru, w którym propaguje się wiązka laserowa. Energia dysocjacji rodników CH wynosi 3,5 eV [12] tak, więc ich koncentracja może się również zmniejszać na skutek zderzeń z elektronami.

Jak widać metoda ta może być użytecznym narzędziem do badania kinetyki reakcji chemicznych, czy też innych zjawisk szybkozmiennych, jak przepływy, zmiany wywołane falami akustycznymi itp. Zmiany koncentracji absorbera znajdującego się wewnątrz mogą być ledzone z dużą czułością w czasie kilkudziesięciu czy nawet kilkuset mikrosekund, przy rozdzielczości czasowej rzędu 10^{-8} s.

Literatura

1. *Cavity-Ringdown Spectroscopy*, Edited by Kenneth W. Busch and Marianna A. Busch, ACS Symposium series, American Chemical Society, Washington DC (1999)
2. J.P. Burrows "NO₂ absorption spectra", Public domain University Bremen, Germany
3. A. Czyżewski, S. Chudzyński, K. Ernst, G. Karasiński, / . Kilianek, A. Pietruczuk, W. Skubiszak, T. Stacewicz, K. Stelmaszczyk, and B. Koch, P. Rairoux, "Cavity Ring-Down Spectroscopy", *Optics Communications* **191** s. 271 ó 275 (2001)
4. T. Yu, M.C. Lin "Kinetics of Phenyl Radical Reactions Studied by the Cavity Ring Down Method" *J. Am. Chem. Soc.* **115** s. 4371 ó 4372 (1993)
5. S.S. Brown, A.R. Ravishakara, H. Stark "Simultaneous Kinetics and Ring-down: Rate Coefficient from Single Cavity Loss Temporal Profiles" *J. Phys. Chem. A* **104** s. 7044 ó 7051 (2000)
6. A. Czyżewski, K. Ernst, G. Franssen, G. Karasiński, M. Kmiecik, H. Lange, W. Skubiszak, T. Stacewicz "Investigation of kinetics of CH-radicals decay by cavity ring-down spectroscopy" *Chem. Phys. Lett.* **357**, 477 ó 482 (2002)
7. H. Lange, R. Sobczyński, J.F. Behnke "Studies on decay rate of methane radicals after a pulse discharge in methane" *Polish J. Chem.* **57**, s.169 ó 175 (1983)
8. H. Lange "Application of the self-absorption method to determine CH radicals concentration in a pulse discharge in methane" *Polish J. Chem.* **55**, s. 897 (1981)
9. R. Sobczyński, H. Lange "Dynamics of the formation and decay of C₂(a³Π_u, v=0) radical in a pulse discharge in methane" *Plasma Chem. and Plasma Process.* **6**, (4), s. 429 (1986)
10. R. Sobczyński, H. Lange, S. Kurowski "Dynamics of the formation of excited hydrogen, H(n=2,3,4), during a pulse discharge in methane" *Plasma Chem. and Plasma Process.* **8**, (1), s. 101 (1988)
11. W. Brown, J. R. Mc Nesby, A. M. Bass, *J. Chem. Phys.*, 46, s. 2071 (1967)
12. A.G. Gaydon *Dissociation Energies and spectra of diatomic molecules* Chapman&Hall Ltd. Londyn (1974)