

## Экспериментальная оценка чувствительности СКР-лидара при использовании среднего УФ-диапазона длин волн

С.М. Бобровников<sup>1,2</sup>, Е.В. Горлов<sup>1,2</sup>, В.И. Жарков<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 27.09.2012 г.

Представлены экспериментальные результаты дистанционного обнаружения паров некоторых химических соединений в атмосфере с помощью СКР-лидара, построенного на базе эксимерного лазера на среде KrF с узкой линией излучения и многоканального анализатора спектра на основе дифракционного спектрографа и стробируемой ПЗС-камеры с усилителем яркости. Проведена оценка чувствительности системы при дальности зондирования 6–10 м. При использовании дополнительных средств подавления интенсивных полос СКР на молекулах N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> был достигнут порог обнаружения порядка 1 ppm. При проведении экспериментов по оценке уровня шумов и записи спектров СКР в атмосфере наблюдались как основные колебательно-вращательные полосы СКР на молекулах O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, так и их первые обертоны. Экспериментально подтверждено отсутствие мешающего влияния флуоресценции в области частотных сдвигов СКР.

*Ключевые слова:* лидар, комбинационное рассеяние света, газовый анализ, атмосфера; lidar, Raman scattering, gas analysis, atmosphere.

### Введение

Особое место в исследовании газового состава атмосферы занимают лидарные методы. Эти методы наиболее перспективны, так как позволяют получать информацию о пространственно-временном распределении примесей в атмосфере дистанционно и оперативно. Возможность регистрации всех компонентов спектра одновременно в широком диапазоне частотных сдвигов делает метод на основе эффекта спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) привлекательным для дистанционной диагностики окружающей среды. Предшествующие попытки применения СКР-лидара ограничивались определением концентраций лишь нескольких компонентов атмосферы с предварительным выделением выбранных спектральных интервалов в лидарном отклике [1–5]. Однако благодаря прогрессу в области информационных технологий в сочетании с появлением высокочувствительных малощумящих матричных фотодетекторов появилась возможность многоканальной регистрации и идентификации спектров СКР во всей области частотных сдвигов одновременно [6–9].

Использование многоканального спектроанализатора в приемной аппаратуре СКР-лидара имеет свои особенности и требует единого подхода при

проектировании лидарной системы, который позволил бы осуществить согласование всех элементов приемопередающего оптического тракта лидара. При этом выбор источника возбуждающего излучения является важным этапом разработки СКР-лидара, во многом определяющим его облик и потенциальные возможности.

Использование лазерного источника ультрафиолетового диапазона для возбуждения спектров СКР считается традиционно оправданным в связи с известным эффектом возрастания сечения СКР при уменьшении длины волны возбуждения. Однако при переходе в коротковолновую область ультрафиолетового диапазона (200–300 нм) возникают трудности практической реализации, такие как более высокие потери при распространении излучения в атмосфере за счет поглощения и рассеяния, более высокая вероятность возникновения широкополосной флуоресценции компонентов среды, трудности с выбором элементной базы лидара.

При создании систем дистанционного контроля химического состава окружающей среды с небольшой дальностью действия (10–300 м), когда возрастание потерь не столь существенно сказывается на потенциале лидара, лазерный источник с длиной волны излучения короче 250 нм кажется достаточно привлекательным, поскольку обеспечивает как высокое сечение взаимодействия (в том числе за счет возможного предрезонансного усиления), так и выгодное расположение частотных сдвигов в «солнечно-

\* Сергей Михайлович Бобровников (bsm@iao.ru); Евгений Владимирович Горлов; Виктор Иванович Жарков (zharkov@iao.ru).

Технические характеристики СКР-лидара

<i>Приемная оптическая система</i>	
Тип	Максудов–Кассегрен
Диаметр приемной апертуры, мм	320
Диапазон фокусировки, м	6±∞
Коэффициент пропускания (250–270 нм), %	50
<i>Лазер</i>	
Тип	Эксимерный, KrF
Длина волны излучения, нм	248,3
Ширина линии излучения, см <sup>-1</sup>	0,8
Энергия в импульсе, мДж	20
Частота повторения, Гц	1–100
Средняя мощность, Вт	0,02–2
Длительность импульса, нс	20
<i>Блок спектральной селекции</i>	
Тип	Дифракционный спектрограф
Спектральное разрешение, см <sup>-1</sup>	30
Число спектральных каналов	170
Коэффициент пропускания (250–270 нм), %	50
<i>Система регистрации</i>	
Фотодетектор	Стробируемая ПЗС-камера с усилителем яркости (Andor iStar)
Метод регистрации	Счет фотонов/накопление заряда
Квантовая эффективность (250–270 нм), %	13

слепой» области спектра (200–300 нм). При этом вероятность перекрытия спектров СКР и флуоресценции существенно меньше, чем при возбуждении более длинноволновым излучением [8, 9]. Именно поэтому при проектировании СКР-лидара в качестве источника возбуждающего излучения был выбран эксимерный лазер на среде KrF (длина волны излучения 248,3 нм).

В настоящей статье описан СКР-лидар, созданный на основе многоканального стробируемого спектроанализатора и эксимерного лазера и дана экспериментальная оценка потенциальных возможностей лидара в лабораторных условиях.

## СКР-лидар

СКР-лидар построен по коаксиальной схеме (рис. 1). В качестве источника излучения использован эксимерный лазер на среде KrF с узкой линией генерации.

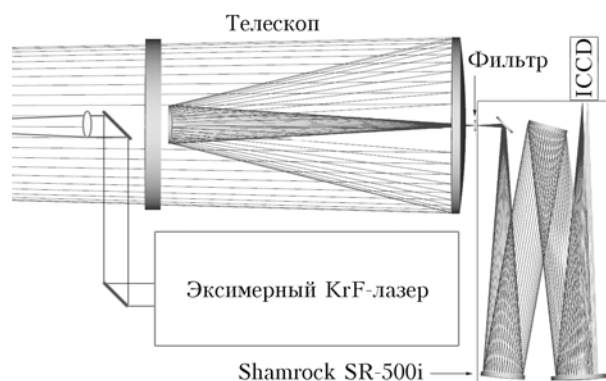


Рис. 1. Оптическая схема СКР-лидара

Излучение с выхода лазерного источника через систему зеркал «оптического шарнира» поступает в коллиматор и направляется вдоль оптической оси приемной оптической системы в обследуемое пространство. Рассеянное излучение попадает на апертуру приемного телескопа, который строит изображение рассеивающего объема на входной щели спектрального прибора. Спектральный прибор представляет собой спектрограф с дифракционной решеткой, построенный по схеме Черни–Тернера. На выходе спектрографа в области локализации спектра установлен катод стробируемой видеокамеры с усилителем яркости, позволяющей детектировать сигнал как в режиме счета фотонов, так и в режиме накопления заряда. Между телескопом и входной щелью установлены держатели для интерференционных фильтров, служащих для дополнительного подавления линии несмещенного рассеяния (краевой фильтр) и полос СКР основных компонентов атмосферы O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> (полосовой фильтр). Оптический шарнир позволяет осуществлять наведение лидара в область обследования (рис. 2).

Параметры лидара представлены в табл. 1.

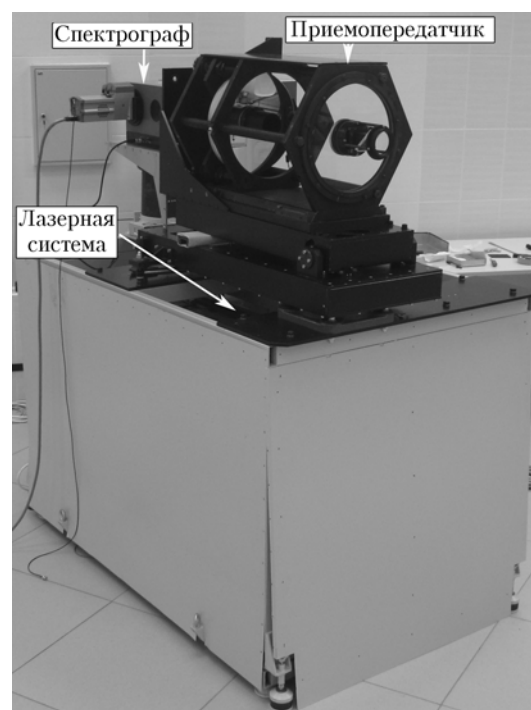


Рис. 2. Общий вид СКР-лидара

## Испытания СКР-лидара и методика создания пробной концентрации паров

Испытания СКР-лидара проводились в лабораторном помещении при нормальных условиях. Оптическая система лидара фокусировалась в область пространства на расстояние порядка 6 м, где был установлен кронштейн для контейнеров с образцами.

На начальном этапе эксперимента проводилась запись спектра СКР-лидарного отклика чистого атмосферного воздуха.

На рис. 3 показан спектр СКР атмосферного воздуха хорошо вентилируемого лабораторного помещения, зарегистрированный в режиме накопления заряда (накопление осуществлялось по 100 лазерным импульсам). На спектрограмме видны колебательно-вращательные полосы СКР на молекулах кислорода, азота и водяного пара.

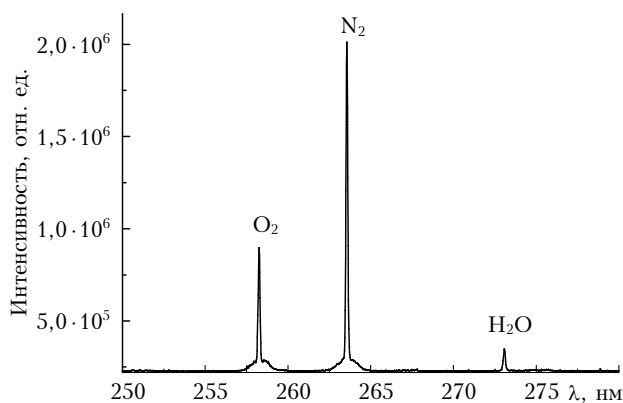


Рис. 3. Спектр СКР атмосферного воздуха, зарегистрированный в режиме накопления заряда

При большем времени усреднения и переходе к детектированию лидарных откликов в режиме счета фотонов (рис. 4) в спектре атмосферного воздуха отчетливо видны полосы (267–268 и 280–281 нм), соответствующие обертонам кислорода и азота соответственно. Как показано в работе [10], в которой экспериментально исследовались  $Q$ -ветви обертонов кислорода и азота при давлении около 10 атм, значения отношений интенсивностей  $Q$ -ветвей обертона и основного тона для азота составляют  $1,0 \cdot 10^{-3}$ , а для кислорода  $3,4 \cdot 10^{-4}$ . Очевидно, что полосы обертонов кислорода и азота можно использовать для оценки чувствительности СКР-лидара, поскольку их интенсивности сравнимы с интенсивностями основных тонов примесей при концентрации порядка 1000 ppm. При этом видно, что сигналы колебательно-вращательных полос основных тонов азота и кислорода на спектрограмме (рис. 4) находятся в насыщении.

Как показывают оценки, уровень фона от интенсивных колебательно-вращательных полос основных газовых компонентов атмосферы (азота и кислорода) в одиночном решеточном полихроматоре ( $10^{-4}$ – $10^{-5}$ ) будет сравним с уровнем сигналов СКР исследуемых веществ концентрации порядка

единиц ppm. Для обеспечения необходимого уровня подавления полос СКР  $O_2$  и  $N_2$  между телескопом и спектрографом был установлен дополнительный полосовой интерференционный фильтр.

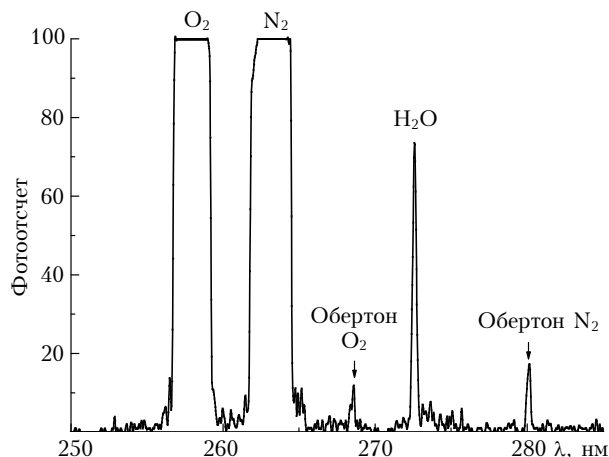


Рис. 4. Спектр СКР обычной атмосферы, зарегистрированный в режиме счета фотонов

На рис. 5 показана спектральная характеристика пропускания двух интерференционных фильтров, включая крайевой фильтр.

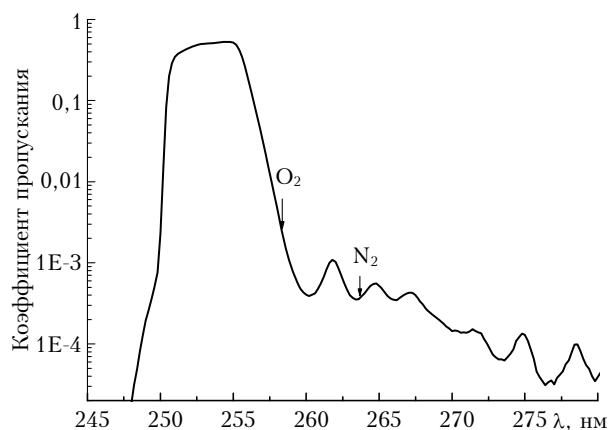


Рис. 5. Спектральная характеристика комбинации из двух интерференционных фильтров (LP02-248RS-25, Hg01-254-25, Semrock Inc.)

Таким образом, с помощью комбинации фильтров была выделена область частотных сдвигов от 400 до  $1300 \text{ см}^{-1}$ , в которой обеспечено необходимое подавление линии несмещенного рассеяния и полос азота и кислорода. Именно эта область спектра использовалась для регистрации СКР-лидарных откликов в дальнейших экспериментах.

Для оценки чувствительности СКР-лидара на пути луча на заданном расстоянии устанавливался контейнер, внутри которого создавалась заданная концентрация паров вещества.

Пробная концентрация паров готовилась в пластиковом контейнере объемом 50 л, внутренняя поверхность которого была облицована алюминиевой фольгой. При необходимости загрязненная облицовка заменялась на новую (рис. 6).

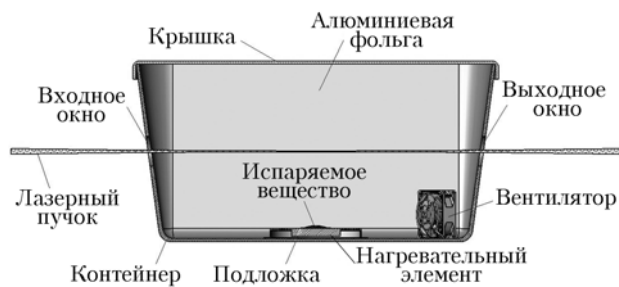


Рис. 6. Схема контейнера для создания необходимых концентраций исследуемых веществ

В геометрическом центре передней и задней стенок контейнера были сделаны отверстия диаметром 50 мм для входа и выхода излучения. Отверстия снабжены заглушками для изоляции внутреннего объема контейнера от окружающей среды во время приготовления необходимой концентрации. В нижней части контейнера расположен дисковый нагревательный элемент, снабженный датчиком температуры. Нагревательный элемент включен в систему терморегулирования, способную поддерживать его температуру с погрешностью 1 °С в диапазоне температур 25–100 °С. Также в контейнере расположен проточный вентилятор, использующийся для перемешивания паров по объему.

Для приготовления пробной концентрации паров на подложку из тонкого алюминия размером 50 × 50 мм, установленную на поверхность нагревателя, наносилось испаряемое вещество. Объем вещества рассчитывался исходя из условия создания необходимой концентрации паров при полном испарении. Объем капли получали по формуле

$$V_d = \frac{N_x \mu u V_s}{\rho},$$

где  $N_x$  – необходимая концентрация вещества;  $\mu$  – молекулярная масса исследуемого вещества;  $u$  –

атомная единица массы, равная  $1,66 \cdot 10^{-27}$  кг;  $V_s$  – объем контейнера (50 л);  $\rho$  – плотность вещества.

Объем капли отмерялся шприцами или микрошприцами в зависимости от требуемого объема. Минимальный контролируемый объем капли составлял 0,1 мкл, что соответствовало массе капли 0,1 мг при плотности вещества 1 г/см<sup>3</sup>. С учетом объема контейнера в предположении равномерного распределения паров по объему контейнера минимальная контролируемая концентрация, которую можно было создать в контейнере, составляла 0,002 мг/л.

## Оценка чувствительности СКР-лидара

Перед началом эксперимента блок спектральной селекции лидара калибровался по линии эксимерного лазера, положение которой контролировалось спектрометром AvaSpec-3648. В качестве исследуемых образцов использовались следующие вещества: четыреххлористый углерод (CCl<sub>4</sub>), изопропиловый спирт (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O), дихлорэтан (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>), ацетонитрил (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N) и ацетон (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O). Спектры СКР-лидарных откликов исследуемых веществ регистрировались в режиме счета фотонов при накоплении по 2000 лазерных импульсов.

Эксперимент проводился в два этапа. На первом проводилась запись спектров при относительно высокой концентрации (сотни ppm) исследуемого вещества в контейнере. Это позволяло провести идентификацию полос СКР. Для этого спектр, с учетом аппаратного контура, сравнивался с эталонным спектром, взятым в электронной базе данных [11]. Одновременно спектр СКР анализировался на наличие признаков флуоресценции.

На втором этапе эксперимента определялась минимально обнаруживаемая концентрация исследуемого вещества. Результаты эксперимента сводились в табл. 2, которая содержит положения характеристических полос и предельно обнаруживаемые концентрации исследуемых веществ.

Т а б л и ц а 2

Предельные обнаруживаемые концентрации исследуемых веществ

Вещество	Частотный сдвиг характеристической полосы спектра СКР, см <sup>-1</sup>	Концентрация вещества, создаваемая в кювете* (V <sub>s</sub> = 0,05 м <sup>3</sup> ), ppm (мг/м <sup>3</sup> )	Отношение сигнал-шум	Оценка предельной обнаруживаемой концентрации по лидару,** ppm (мг/м <sup>3</sup> )
Ацетон	780	6 (16)	4	3 (8)
Ацетонитрил	930	8 (16)	8	2 (4)
Дихлорэтан	770	6 (25)	4	3 (12,5)
Изопропиловый спирт	820	6 (16)	3	4 (10,7)
Четыреххлористый углерод	457	9 (64)	9	2 (14,2)
	784			

\* Максимальная концентрация, которая могла быть в кювете, но вследствие диссипации паров реальная концентрация была существенно ниже; \*\* при отношении сигнал-шум, равном 2.

На рис. 7 представлены результаты дистанционной спектроскопии паров ацетона при различной его концентрации.

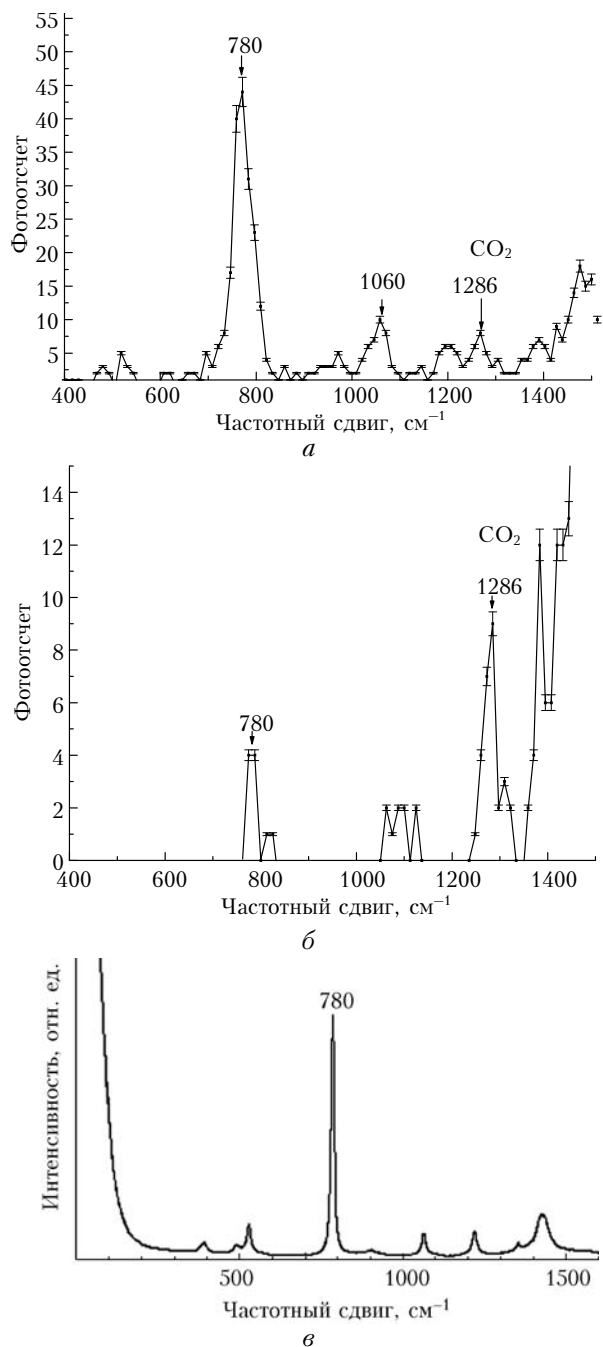


Рис. 7. Спектр СКР ацетона, полученный при концентрации не более 200 ppm (а); не более 6 ppm (б); эталонный спектр (в)

## Заключение

В результате статистического анализа данных было установлено, что СКР-лидар обладает предельной чувствительностью порядка единиц ppm, в зависимости от сечения СКР исследуемого типа молекул. Экспериментально показано, что при возбуждении излучением с длиной волны 248,3 нм выделенный участок спектров СКР и спектры флуоресценции исследуемых веществ не перекрываются. Было рассчитано, что при увеличении времени накопления и мощности лазерного источника предельная чувствительность лидара будет сохраняться вплоть до 0,5 км. Для корректной работы СКР-лидара необходимо значительное пополнение базы данных спектров и сечений СКР веществ, находящихся в газообразном состоянии.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (госконтракты № 11.519.11.6033, 16.518.11.7067) и соглашение № 14.740.11.1567) и РФФИ (грант № 10-08-00347-а).

1. *Лазерный контроль атмосферы* / Под ред. Э.Д. Хинкли М.: Мир, 1979. 416 с.
2. *Межерис Р.* Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
3. *Алимов С.В., Данилов О.Б., Жевлаков А.П., Кащеев С.В., Косачев Д.В., Мак А.А., Петров С.Б., Устюгов В.И.* Авиационный рамановский лидар с ультра-спектральным разрешением // *Оптич. ж.* 2009. Т. 76, № 4. С. 41–51.
4. *Heaps W.S., Burris J.* Airborne Raman Lidar // *Appl. Opt.* 1996. V. 35, N 36. P. 7128–7135.
5. *Разенков И.А., Eloranta E.W., Hedrick J.P., Garcia J.P.* Арктический лидар высокого спектрального разрешения // *Оптика атмосфер. и океана.* 2012. Т. 25, № 1. С. 94–102.
6. *Булдаков М.А., Матросов И.И., Петров Д.В., Тухомиров А.А.* СКР-газоанализатор для анализа природных и техногенных газовых сред // *Оптика атмосфер. и океана.* 2012. Т. 25, № 2. С. 152–157.
7. *Sharma S.K., Misra A.K., Lucey P.G., Angel S.M., McKay C.P.* Remote Pulsed Raman Spectroscopy of Inorganic and Organic Materials to a Radial Distance of 100 Meters // *Appl. Spectrosc.* 2006. V. 60, N 8. P. 871–876.
8. *Ray M.D., Sedlacek A.J.* Ultraviolet mini-Raman lidar for stand-off, *in-situ* identification of chemical surface contaminants // *Rev. Sci. Instr.* 2000. V. 71, N 9. P. 3485–3489.
9. *Arthur J.S., Mark D.R.* Short-range, Non-contact Detection of Surface Contamination Using Raman Lidar // *Proc. SPIE.* 2001. V. 4577. P. 95–104.
10. *Булдаков М.А., Королев Б.В., Матросов И.И., Попова Т.Н.* Полосы обертонов в спектрах КРС азота и кислорода // *Оптика и спектроскопия.* 1987. Т. 63, № 4. С. 775–777.
11. URL: [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)

*S.M. Bobrovnikov, E.V. Gorlov, V.I. Zharkov.* Experimental estimation of the sensitivity of the UV Raman lidar.

The experimental results on remote detection of vapor of a number of chemical compounds in the atmosphere using the Raman lidar system with the narrow line eximer KrF laser and multichannel spectrum analyzer, based on diffraction spectrograph and intensified CCD camera, are presented. The sensitivity evaluation of the system with sensing range 6–10 m is given. Using additional suppression of the intense Raman bands of the molecules N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> the threshold of detection of 1 ppm is reached. The experimentally registered bands of the overtones of oxygen and nitrogen in the Raman spectrum of the atmosphere are demonstrated. The absence of the fluorescence and the Raman signals overlapping is confirmed experimentally.