

Ю.М. Андреев, П.П. Гейко, В.В. Зуев, О.А. Романовский, А.С. Солдухин, С.А. Трушин

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ПОЛОСЫ ИЗЛУЧЕНИЯ CO₂-ЛАЗЕРА В ЗАДАЧАХ ГАЗОАНАЛИЗА АТМОСФЕРЫ

В работе экспериментально исследуются преобразования частот нетрадиционных 4,3 мкм $10^{01} - 10^{00}$ и 10,6 мкм $00^{02} - 10^{01}$ полос излучения CO₂-лазера в монокристаллах ZnGeP₂. Внешняя пиковая эффективность удвоения частоты излучения 4,3 мкм полосы составила 8,4%, внутренняя – 10,1%. Пиковая мощность излучения на суммарной частоте составила 20% от мощности 4,3 мкм излучения. Теоретический анализ показал возможность использования преобразованного и собственного излучений нетрадиционных полос для измерения концентраций CO₂ на уровне 10^{-2} г/м³ и NO на уровне 10^{-4} г/м³.

Одна из основных проблем лазерного газоанализа атмосферы методом дифференциального поглощения (МДП) заключается в создании узкополосного лазерного источника, обладающего высокими спектральными, энергетическими и эксплуатационными характеристиками [1]. В среднем ИК-диапазоне спектра такими характеристиками обладают CO₂-лазеры низкого давления, либо гибридные CO₂-лазеры. Дискретные линии генерации этих лазеров в основных полосах излучения, расположенные в диапазоне 9–11 мкм, совпадают с некоторыми линиями поглощения таких атмосферных газов, как H₂O, O₃, NH₃, C₂H₄ и др., что и предопределило их использование для зондирования этих газов по МДП [2, 3]. Дискретный характер спектра излучения CO₂-лазера, конечно, ограничивает возможность широкого выбора линий поглощения атмосферных газов, имеющих оптимальные для зондирования по МДП сечения поглощения в спектральных участках, свободных от мешающего селективного поглощения сторонних атмосферных газов. Одним из путей устранения этих проблем может рассматриваться использование линий генерации CO₂-лазера в неосновных полосах излучения на переходах $10^{01} - 10^{00}$ и $00^{02} - 10^{01}$ [4]. Существенное расширение возможностей применения CO₂-лазеров в задачах газоанализа атмосферы по МДП связано с использованием высокоэффективных параметрических преобразователей лазерной частоты излучения на основе кристаллов тройного полупроводника ZnGeP₂, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками и имеющих эффективности преобразования частоты излучения от десятков долей до десятков процентов [5, 6, 7].

Целью данной работы является экспериментальное исследование преобразования частот нетрадиционных $10^{01} - 10^{00}$ и $00^{02} - 10^{01}$ полос излучения CO₂-лазера в монокристалле ZnGeP₂ и теоретический анализ возможностей использования основных и удвоенных частот излучения такого лазера для контроля некоторых атмосферных газовых загрязнений.

Оптическая блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Для исследований использовался простой, отпаянный, двухрезонаторный CO₂-лазер с комбинированным возбуждением 4,3 мкм полосы излучения продольным разрядом и одновременным возбуждением излучением на линиях второй полосы секвенции, генерируемым в том же активном объеме. Конструктивные особенности и параметры лазера описаны в работе [4]. В данном случае использовалась рабочая смесь Xe:¹²C¹⁶O₂:N₂:He = 2,4:5:20:72,6 с общим давлением 11 Торр. Вывод излучения осуществлялся как через нулевой порядок решетки в обеих полосах, так и через полупрозрачное зеркало соответствующего резонатора в полосе 4,3 мкм. Лазер работал с частотой повторения импульсов 0,6 ... 6 кГц при использовании пассивного затвора из SF₆ и до 150 Гц при модуляции добротности резонатора вращением «глухого» зеркала резонатора полосы секвенции.

Длительности импульсов 4,3 и 10,4 мкм полос излучения составляли соответственно ~ 330 и 600 нс на уровне 0,5 при настройке на линии излучения, обеспечивающие максимальные значения выходных энергетических параметров. Отстройка по линиям 10,4 мкм полосы излучения приводила к уменьшению длительности импульса генерации выбранной линии 4,3 мкм полосы излучения до 150 нс и снижению эффективности этой генерации сначала в два раза и далее до ее исчезновения при отстройке на 5 ... 7 линий генерации второй полосы секвенции. Момент появления 4,3 мкм импульса излучения был сдвинут на 250 нс относительно начала импульса излучения полосы секвенции, причем эта задержка с увеличением спектральной отстройки возрастала. Пиковая мощность излучения, выводимого в нулевом порядке решетки, составляла на наиболее мощных линиях P(26) 4,3 мкм и P(25) 10,4 мкм соответственно 1 ... 20 и 60 ... 80 Вт. Исследования проводились при средней мощности 4,3 мкм полосы излучения не более 10 мВт.

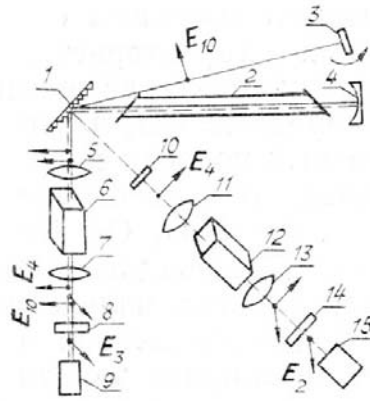


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 – дифракционная решетка; 2 – разрядная труба лазера; 3, 4 – «глухие» зеркала; 5 и 11 – фокусирующие линзы; 7 и 13 – коллимирующие линзы; 6 и 12 – монокристаллы ZnGeP₂; 8 и 14 – фильтры; 9 и 15 – приемники излучения; 10 – выходное зеркало 4,3 мкм резонатора; E_{4,10} – поляризация поля 4 и 10 мкм полос излучения; E_{2,3} – поляризация поля второй гармоники и излучения на суммарной частоте

Для генерации второй гармоники (ГВГ) 4,3 мкм полосы излучения и генерации суммарных частот (ГСЧ) обеих полос излучения по I типу трехчастотных взаимодействий были использованы монокристаллы ZnGeP₂ толщиной 7 ... 13 мм, вырезанные под углами $\Theta \sim 50^\circ$ и $\varphi = 0^\circ$. Технология выращивания и обработки кристаллов описаны в [8]. Кристаллы-преобразователи частоты работали без термостабилизации при комнатной температуре, имели различное оптическое качество.

Для выделения преобразованного по частоте излучения использовалось два типа фильтров. Компактный составной фильтр из двух тефлоновых пластин толщиной по 1 мм и кварцевой пластины толщиной не менее 5 мм пропускал 20 ... 25% преобразованного излучения и применялся при определении углов и угловых ширин синхронизма. При измерениях средней мощности использовался более эффективный газовый фильтр (кювета $\varnothing 40$ мм, длиной 117 мм с выходными окнами из BaF₂, расположенными под углом Брюстера, заполненная углекислым газом с давлением чуть выше 1 атм) и пластинка из LiF толщиной не менее 20 мм, устанавливаемая перед кюветой. Прозрачность фильтра достигала 80%. Толщина пластин из кварца и LiF подбирались таким образом, чтобы на выходе фотодетекторов был виден сигнал от не преобразованного излучения, который использовался как репер при поиске углов синхронизма. Фокусировка и коллимация излучений производились с помощью линз из BaF₂ и просветленного Ge с фокусным расстоянием $f = 40$ мм. Измерение параметров импульсов излучения производилось серийными измерителями энергии и мощности ИМО–2М и прокалиброванными охлажденными фоторезисторами Ge:Au с площадью 2×2 мм².

Наиболее интересные результаты получены при использовании 7 мм кристалла, вырезанного с $\Theta = 47^\circ 30'$, $\varphi = 0^\circ$. Кристалл был просветлен до уровня 87,5% для излучения с длиной волны $\lambda = 4,5$ мкм и 73% для излучения с длиной волны в районе 10,4 мкм. Коэффициент поглощения составлял $0,1 \text{ см}^{-1}$ для излучения с длинами волн в интервале 2,5 ... 8,5 мкм и $0,6 \text{ см}^{-1}$ в районе 2,15 и 10,4 мкм. Измеренное значение Θ для ГВГ 4,3 мкм излучения совместно с ранее определенными значениями в для ГВГ излучения CO (5,3–6,1 мкм) и CO₂ (9,2–10,8 мкм) лазеров позволяют получить полное представление о кривой синхронизма для ГВГ, представленной на рис. 2, а. Внешняя угловая ширина синхронизма $\Delta\Theta$ составила $3^\circ 17'$ для ГВГ и $3^\circ 54'$ для ГСЧ. Спектральная ширина синхронизма для ГВГ, как явствует из рис. 2, б, равна $11,3 \text{ см}^{-1}$.

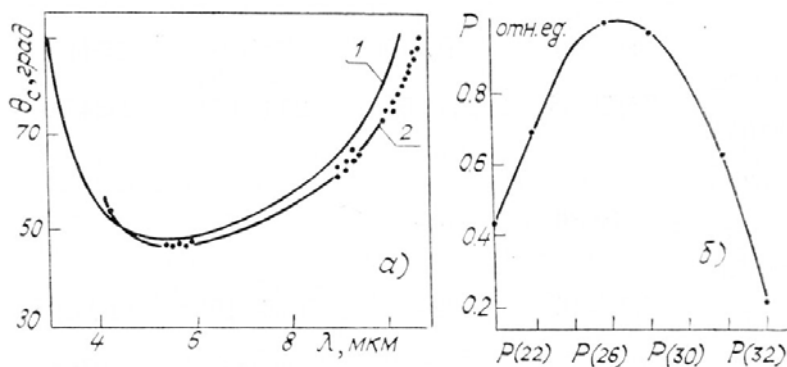


Рис. 2. Зависимость величины угла (2,а) и спектральной ширины (2,б) синхронизма для ГВГ от длины волны накачки (1 – теория, 2 – эксперимент)

Корректное измерение спектральной ширины синхронизма для ГСЧ оказалось невозможным в данном эксперименте из-за нестабильностей энергетических параметров суммируемых излучений и особенностей временного развития импульсов генерации. Опосредованное измерение через снятие зависимостей угловой ширины синхронизма для различных линий генерации показали, что спектральная ширина синхронизма для ГСЧ превышает таковую для ГВГ. Внешняя пиковая эффективность удвоения частоты при использовании Ge линзы составила 8,4%, внутренняя – 10,1%. Внутренняя эффективность удвоения по средней мощности была равной 2,64%. Эффективности уменьшались вдвое из-за увеличения аберрации при использовании BaF₂ линзы. Амплитуда импульсов на суммарной частоте превышала амплитуду второй гармоники в два раза.

Таким образом, проведенные исследования преобразователей частоты неосновных полос излучения CO₂-лазера показали возможность создания источников когерентного излучения диапазона 2 ... 12 мкм с приемлемыми для трассовых измерений газовых концентраций параметрами даже при малой мощности выходного излучения.

Анализ возможностей применения нетрадиционных полос излучения CO₂-лазера для контроля некоторых атмосферных газовых загрязнений проводился на основе численного моделирования трассовой схемы измерений по МДП с использованием данных стандартной модели атмосферы [9] и атласа спектральных линий [10].

Оценки атмосферного пропускания излучения CO₂-лазера в области 4,3 мкм показали, что несмотря на сильное поглощение молекулами CO₂ на переходах полосы 00⁰1–00⁰0 [11], имеется возможность определить концентрацию атмосферного CO₂ на коротких трассах, когда центры линий излучения CO₂-лазера и линий поглощения CO₂ не совпадают на 0,05 ... 0,3 см⁻¹. В таблице приведены две пары линий излучения CO₂-лазера, применение которых позволяет определять фоновую концентрацию CO₂ (0,61 г/м³ [13]) на трассе не более 1 м. Пропускание атмосферы здесь и далее рассчитано по методу «линия за линией» по данным [10].

Возможности определения концентраций углекислого газа атмосферы с использованием пар линий нетрадиционной 4,3 мкм полосы излучения CO₂-лазера, расположенных внутри (а) и вне (б) контуров линий поглощения CO₂

Параметры	Первая пара		Вторая пара		Примечание
	(а)	(б)	(а)	(б)	
Линия излучения	4P(14)	4P(10)	4R(12)	4R(10)	
Частота линии излучения, см ⁻¹	2315,105	2318,513	2336,173	2334,769	[12]
Несовпадение центров линий излучения и поглощения CO ₂ , см ⁻¹	0,086	—	0,25	—	[10]
Коэффициент поглощения молекулами CO ₂ , см ² /г	2,21 · 10 ⁴	2,02 · 10 ³	1,76 · 10 ⁴	4,69 · 10 ³	
Пропускание атмосферы на трассе	0,1 м	0,8695	0,8943	0,9708	Для фоновой концентрации CO ₂
	1,0 м	0,2469	0,8802	0,3273	
Минимально обнаружимые концентрации CO ₂ на трассе 1 м, г/м ³	0,01	—	0,015	—	При 1%-ной точности измерения сигналов [13]

На рис. 3 приведен спектр пропускания атмосферы для приземной трассы длиной 1 км в диапазоне вторых гармоник частот излучения 10,4 мкм полосы секвенции CO₂-лазера. Здесь изображены спектры пропускания с учетом отдельного поглощения в молекулах NO при концентрациях 0,1 млн⁻¹ (кривая а) и 1 млн⁻¹ (б), и в парах H₂O при влажности (3,5 г/м³ зимой (в) и 14 г/м³ летом (з).

Цифрой 1 на рисунке обозначены частоты вторых гармоник линий P(24) и P(26) основной полосы излучения CO₂-лазера, на которых практически проводились измерения концентрации NO [14]. Как видно из рис. 3, определение содержания атмосферного NO в спектральном интервале 1877 ... 1882 см⁻¹ сопряжено с рядом сложностей: во-первых, зондирование NO возможно только при очень низком уровне влажности менее 3 г/м³; во-вторых, центры второй гармоники линии P(24) основной полосы излучения CO₂-лазера и линии поглощения NO не совпадают на величину Δν = 0,058 см⁻¹, что весьма существенно снижает дифференциальный коэффициент поглощения, а следовательно, и чувствительность определения концентрации NO; в-третьих, коэффициенты поглощения паров H₂O на частотах вторых гармоник линий излучения P(24) и P(26) значительно отличаются, что неизбежно приводит к систематическим ошибкам в определении концентрации NO из-за мешающего селективного поглощения молекулами H₂O.

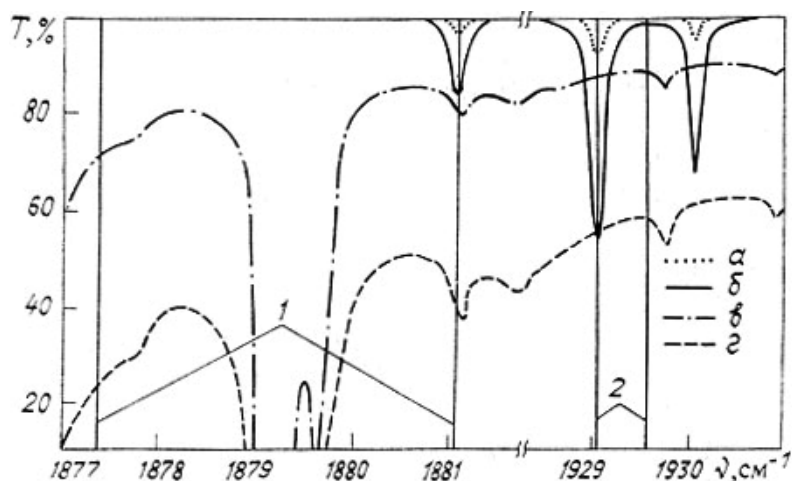


Рис. 3. Спектр пропускания NO при концентрациях $0,1 \text{ млн}^{-1}$ (а), 1 млн^{-1} (б) и паров воды ($\epsilon - 3,5 \text{ г/м}^3$ и $z - 14 \text{ г/м}^3$) для призмной 1 км трассы и пары линий вторых гармоник излучения CO_2 -лазера: 1 — линии P(24) и P(26) основной полосы излучения, 2 — R(4) и R(7) второй полосы секвенции

Ситуация существенно упрощается, если зондирование NO проводить в спектральном интервале $1928 \dots 1930 \text{ см}^{-1}$, куда попадают частоты вторых гармоник линий R(4) и R(7) второй полосы секвенции CO_2 -лазера (на рис. 3 обозначено цифрой 2). Из рис. 3 видно, что использование гармоник этих нетрадиционных линий генерации CO_2 -лазера позволяет осуществлять зондирование NO даже в условиях повышенной влажности летом, причем влияние мешающего селективного поглощения в парах H_2O здесь существенно ниже, чем в интервале $1877 \dots 1882 \text{ см}^{-1}$. Центры линии поглощения NO $1829,031 \text{ см}^{-1}$ и второй гармоники линии R(7) $10,4 \text{ мкм}$ полосы секвенции CO_2 -лазера совпадают с погрешностью менее $0,01 \text{ см}^{-1}$, что обеспечивает максимальную чувствительность обнаружения NO в этом спектральном интервале.

Проведенные численные оценки указывают на высокую эффективность использования основных частот полосы $10^{01} - 10^{00}$ и удвоенных частот полосы $00^{02} - 10^{01}$ излучения CO_2 -лазера для газоанализа атмосферных CO_2 и NO.

1. Зуев В. В. — В кн.: Спектроскопические методы зондирования атмосферы. — Новосибирск: Наука, 1985, с. 57.
2. Murray E.R., Hake R.O., Van der Laan J.E. et al. — Appl. Phys Lett., 1976, v. 28, № 9, p. 542.
3. Zuev V.E., Andreev Yu.M., Voevodin V.G. et al. In: XII ILRS, Toronto, Canada, NASA Conf. Publication N 2413, p. 108.
4. Солодухин А.С., Степанов Б.И., Трушин С.А. — Квантовая электроника, 1986, т. 13, с. 845.
5. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И. и др. — Квантовая электроника, 1984, т. 11, с. 1511.
6. Андреев Ю.М., Баранов В.Ю., Воеводин В.Г. и др. — В кн.: V Всес. конф. «Оптика лазеров». Тезисы докл. — Л.: изд. ГОИ, 1986, с. 121.
7. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И. и др. — В кн.: Матер. VIII Всес. симп. по распространению лазерного излучения в атмосфере. Тезисы докл., ч. III. — Томск: ТФ СО АН СССР, 1986, с. 275.
8. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И. и др. — В кн.: Спектроскопические методы зондирования атмосферы. — Новосибирск: Наука, 1985, с. 113.
9. McClatchey R.A., Fenn R.W., Selby J.E.A. et al. — Optical Properties of the Atmosphere, AFCRL-71, Contract NASA, AFCRL, 1971, p. 78.
10. Rothman L.S. — Applied Optics, 1981, v. 20, № 5, p. 791.
11. Guelachvilly G. — J. Mol. Spectr., 1980, v. 79, № 1, p. 72.
12. Beck R., English W., Gurs K. — Table of Laser Lines in Gases and Vapors. — Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1978, p. 203.
13. Лазерный контроль атмосферы/Под ред. Э. Д. Хинкли. М.: Мир, 1974, с. 416.
14. Menyuk N., Killinger D.K.; De Feo W.E. — Applied Optics, 1980, v. 19, № 19, p. 3282.

Институт оптики атмосферы
СО АН СССР, Томск
Институт физики Академии
наук БССР, Минск

Поступила в редакцию
26 октября 1987 г.

Yu. M. Andreev, P. P. Geiko, V. V. Zuev, O. A. Romanovskii,
A. S. Solodukhin, S. A. Trushin. **Nontraditional Bands of CO₂ Laser Radiation in the Problems of Gas
Analysis of the Atmosphere.**

The frequency transformations of nontraditional 4.3 μm 10^01-10^00 and 10.6 μm 00^02-10^01 CO₂ laser radiation bands in ZnGeP₂ monocrystals are investigated experimentally. The external peak efficiency of radiation frequency doubling of 4.3 μm band was 8.4% and the internal one was 10.1%. The radiation peak power at sum frequency was 20% of the 4.3 μm radiation power. The theoretical analysis has made it possible to use the transformed and natural radiation of nontraditional bands for measuring CO₂ concentrations at the level 10^{-2} g/m³ and NO concentrations at the level 10^{-4} g/m³.