

Б.В. Бондарев, В.А. Капитанов, С.М. Кобцев, Ю.Н. Пономарев

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИЙ СПЕКТРОМЕТР С НЕПРЕРЫВНЫМ УЗКОПОЛОСНЫМ ЛАЗЕРОМ НА КРАСИТЕЛЯХ

Разработан лазерный оптико-акустический спектрометр на основе лазера на красителях с внутррезонаторным расположением поглощающей ячейки. Спектрометр характеризуется высокой чувствительностью по коэффициенту поглощения $4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ при высоком спектральном разрешении. Реализованы режимы регистрации спектра поглощения и его производной. Выполнены измерения параметров слабых линий поглощения атмосферного водяного пара с отношением сигнал/шум ~ 1500 .

Лазерная оптико-акустическая спектроскопия как метод исследования спектральных характеристик атмосферных и загрязняющих атмосферу газов и паров представляет уникальную возможность одновременно реализовать высокое спектральное разрешение при высокой чувствительности в широкой спектральной области от видимого до ИК-диапазонов длин волн [1–5]. Это достигается за счет использования перестраиваемых по частоте узкополосных лазеров с большой спектральной плотностью мощности.

К настоящему времени разработан ряд лазерных оптико-акустических спектрометров (ЛОАС) с непрерывными и импульсными перестраиваемыми лазерами, имеющими в большинстве случаев спектральное разрешение на уровне $0,1 \div 0,01 \text{ см}^{-1}$ к минимально обнаружимый коэффициент поглощения на уровне $10^{-6} \div 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ [1].

Рекордное спектральное разрешение ($\Delta\nu \sim 7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) реализовано на спектрометре [2], с помощью которого исследован спектр поглощения атмосферного водяного пара в диапазоне 586–593 нм.

Лучшие по чувствительности результаты достигнуты в [3] при использовании двухкамерного оптико-акустического детектора (ОАД) продольной геометрии с дифференциальным датчиком давления, что позволило подавить фоновый сигнал от окон до уровня $3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ и зарегистрировать поглощение в молекулах CH_4 и NO_2 на 17 линиях излучения DF-лазера на уровне средних значений коэффициента поглощения $\kappa_\nu \sim 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. Такая же пороговая чувствительность продемонстрирована в [4] при исследовании CHD_3 , CH_2D_2 , CH_3D , CH_4 в видимой области спектра с использованием импульсного лазера на красителях. Минимально регистрируемое значение коэффициента поглощения $6 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ достигнуто с использованием источников излучения миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов [6]. Необходимо отметить, что высокая чувствительность по поглощению получена в спектрометрах с невысоким спектральным разрешением $0,1 \div 0,03 \text{ см}^{-1}$.

Целью настоящей работы является разработка и создание лазерного оптико-акустического спектрометра, имеющего как высокое спектральное разрешение (по крайней мере, на порядок меньше доплеровской ширины линий поглощения атмосферных газов), так и высокую чувствительность, и на этой основе исследование слабых ($\kappa_\nu \sim 10^{-6} \div 10^{-9} \text{ см}^{-1}$) спектров поглощения атмосферных и загрязняющих атмосферу газов.

Одним из основных преимуществ метода ЛОАС является то, что электрический сигнал U , регистрируемый на выходе оптико-акустического детектора (ОАД), прямо пропорционален произведению мощности лазерного излучения W на коэффициент поглощения κ_ν исследуемого газа:

$$U = \alpha \kappa_\nu \cdot W, \quad \kappa_\nu^{\text{пор}} = \frac{V \overline{U_{\text{ш}}^2}}{\alpha W}.$$

При этом минимально обнаружимый коэффициент поглощения $\kappa_\nu^{\text{пор}}$ уменьшается с увеличением мощности лазерного излучения вплоть до проявления эффектов насыщения в исследуемой среде (α — чувствительность ОАД).

Мощность, проходящую через ОАД, можно значительно увеличить, поместив ОАД в резонаторе лазера [5], однако использование такой схемы существенно усложняет получение узкой ($\Delta\nu \sim 0,001 \text{ см}^{-1}$) линии генерации лазера и, как следствие, высокого разрешения спектрометра, а также перестройку частоты излучения. Поэтому в настоящей работе большое внимание уделено вопросам получения одночастотного режима генерации с плавной перестройкой частоты излучения в диапазоне, большем доплеровской ширины линий поглощения.

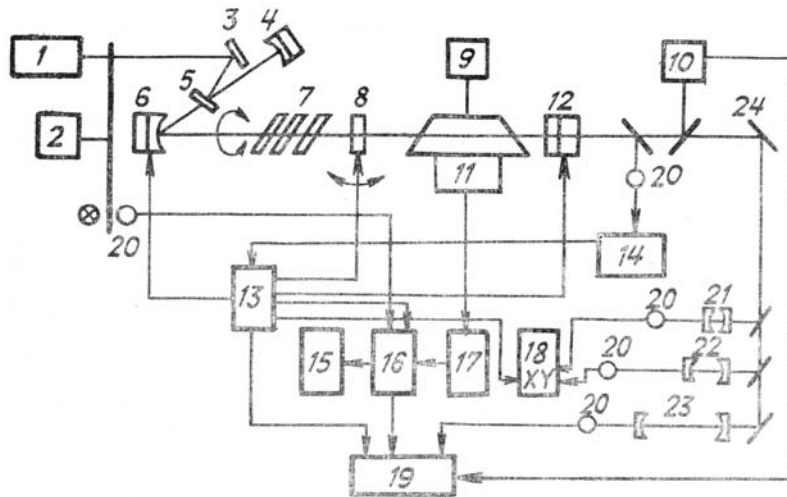


Рис. 1. Схема оптико-акустического спектрометра: 1 – аргоновый лазер накачки; 2 – модулятор; 3 – зеркало; 4 – зеркало резонатора; 5 – струя красителя; 6 – поворотное зеркало резонатора; 7 – трехкомпонентный двулучепреломляющий фильтр; 8 – тонкий эталон; 9 – вакуумный пост; 10 – измеритель длины волны ИДВ-2; 11 – ОАД с предусилителем; 12 – селективный отражатель резонатора; 13 – блок управления лазером; 14 – блок автоподстройки; 15 – самописец; 16 – синхронный детектор; 17 – селективный усилитель; 18 – осциллограф; 19 – система обработки экспериментальных данных; 20 – фотоэлементы; 21, 22, 23 – интерферометры Фабри-Перро; 24 – светоделительные пластины

ЛОАС, схема которого приведена на рис. 1, включает:

- 1) непрерывный узкополосный лазер на красителях с ОАД внутри резонатора;
- 2) электронный блок управления лазером;
- 3) систему контроля спектрально-энергетических характеристик лазера;
- 4) систему обработки и регистрации сигнала ОАД;
- 5) вакуумный пост для приготовления исследуемых веществ и их смесей.

В спектрометре использована базовая модель непрерывного узкополосного лазера на красителях [7] с системой циркуляции рабочего раствора, описанной в [8]. Лазер генерирует в одно- или двухчастотном режиме в зависимости от набора селективирующих элементов. Для получения режима двухчастотной генерации используются два селективирующих элемента – трехкомпонентный двулучепреломляющий фильтр и тонкий эталон Фабри – Перо. Двулучепреломляющий фильтр, рассчитанный по методике [9], изготовлен из кристаллического кварца, оптическая ось лежит в плоскости пластин фильтра, толщина наиболее тонкой пластины – 0,46 мм, соотношение толщин фильтра – 1:2:9. Эталон изготовлен из плавленого кварца, толщина – 0,5 мм, коэффициент отражения поверхностей – 0,4. Частоты двух генерируемых мод отличаются на 1,9 ГГц. Режим одночастотной генерации достигается введением в резонатор лазера дополнительного элемента – поглощающей пленки. Поглощающая пленка помещается рядом с выходным зеркалом, образуя вместе с ним селективный резонатор с областью дисперсии 7,5 ГГц. Пленка нанесена на подложку из плавленого кварца с просветленной нерабочей поверхностью, материал пленки – алюминий, коэффициент пропускания пленки в бегущей волне $T = 0,65$. Кратковременная стабильность частоты генерации составляет ~ 10 МГц за секунду.

Перестройка всех селективирующих элементов лазера может производиться по сигналам управления с помощью электромеханических приводов. Сканирование линии генерации лазера осуществляется электронным блоком управления. В режиме двухчастотной генерации сканирование линии излучения, осуществляемое поворотом тонкого эталона, возможно в спектральном диапазоне до 100 ГГц (со скачками линии по модам резонатора, межмодовое расстояние 185 МГц). Схема управления приводом эталона обеспечивает линейную зависимость изменения длины волны излучения лазера.

В одночастотном режиме генерации область плавной линейной перестройки частоты излучения, составляющей 3 ГГц (вдвое больше ширины доплеровской линии поглощения водяного пара), определяется только возможностями пьезокерамического привода. Для совпадения положения поглощающей пленки с узлом электрического поля выделенной моды в процессе перестройки использован метод автоподстройки, аналогичный описанному в [10]. Отличие состоит в том, что система автоподстройки осуществляет «привязку» узла электрического поля генерируемой моды к поглощающей пленке, а не наоборот, как в [10]. При таком способе автоподстройки одночастотный режим генерации наиболее стабилен, так как база селективного отражателя в меньшей степени подвержена возмущениям, чем база всего резонатора. Элементы селективного отражателя жестко зафиксированы на специальном моноблоке с вклеенной внутрь пьезокерамикой; воздушный промежуток между поглощающей пленкой и выходным зеркалом изолирован от пыли и потоков воздуха. Плавное сканирование длины волны излучения достигается при изменении базы селективного отражателя.

Для контроля, спектральных характеристик лазера используется система визуального контроля спектра генерации в реальном масштабе времени на основе двух сканирующих интерферометров Фабри-Перо с областями дисперсии 15 ГГц и 250 МГц и остротой аппаратной функции каждого интерферометра > 100 , а также измеритель длин волн ИДВ-2 (относительная точность $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-7}$). Энергетические характеристики лазера контролируются малоинерционным измерителем мощности излучения ЛМ-2.

Накачка лазера на красителях осуществляется аргоновым лазером ПЛА-120-1 с мощностью выходного излучения во всех линиях до 3 Вт. Максимальная выходная мощность лазера на красителе Родамин 6 G в двухчастотном режиме — 300, в одночастотном — 130 мВт. Мощность излучения внутри резонатора лазера — 12 и 5,5 Вт соответственно.

В спектрометре используется нерезонансный ОАД [2] с плоским конденсаторным микрофоном и ячейкой длиной 10 см и диаметром 1 см (такой ОАД обеспечивает чувствительность $\alpha \sim 10 \div 100$ В/Вт · см⁻¹). Для регистрации сигнала ОАД применяется техника синхронного детектирования с амплитудной или частотной модуляцией. Частота модуляции 64 Гц.

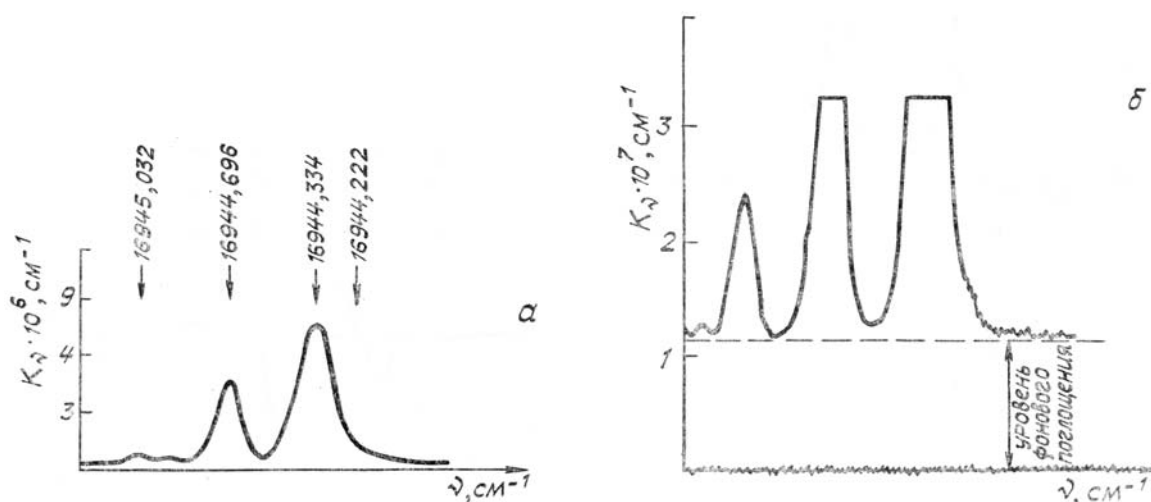


Рис. 2. Спектр поглощения водяного пара (а). $P_{\text{нпo}} = 10$ мм рт. ст., $T = 293$ К. Тот же спектр, усиленный в 33 раза (б)

При модуляции частоты генерации лазера, работающего в одночастотном режиме, блок управления лазером обеспечивает синхронное изменение положения поглощающей пленки и узла электрического поля выделенной моды с частотой 64 Гц, амплитуда модуляции — 150–200 МГц. В режиме двухчастотной генерации амплитуда модуляций составляет — 0,8 ГГц, частота — 64 Гц.

Разработанный спектрометр имеет расширенные по сравнению с ранее описанными аналитические возможности и работает в двух режимах измерения:

- 1) режим измерения спектра поглощения;
- 2) режим измерения 1-ой производной спектра поглощения по частоте.

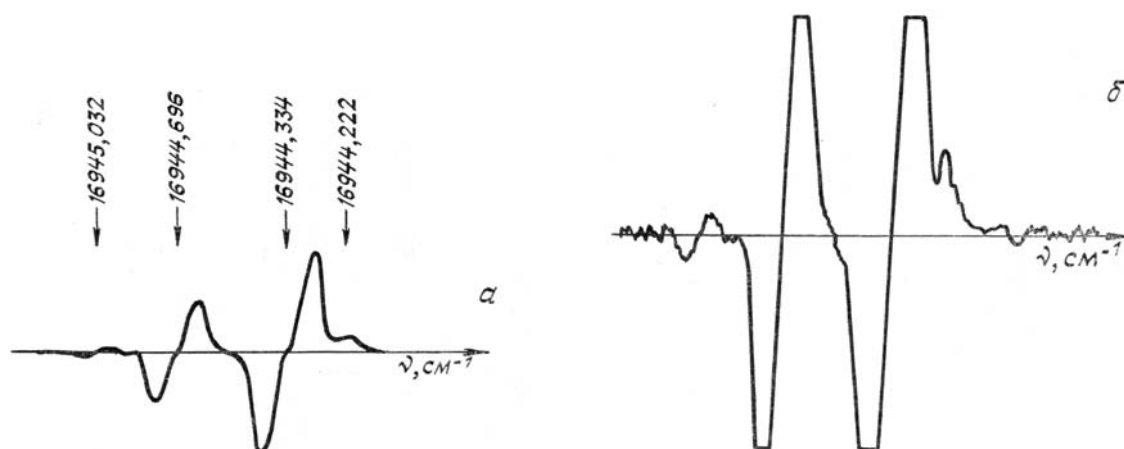


Рис. 3. 1-я производная спектра поглощения водяного пара по частоте (а), (условия как на рис. 1); та же производная спектра, усиленная в 33 раза (б)

Первый режим используется для получения общей картины спектра поглощения молекул в исследуемой области спектра, для регистрации слабых линий, для измерения их интенсивности, положения центра, полуширины. Лазер генерирует в двухчастотном режиме с большой мощностью излучения и широкой областью квазиплавной перестройки частоты. В одночастотном режиме генерации область плавной перестройки составляет всего 3 ГГц и регистрируется только центральная часть отдельной линии поглощения. Регистрация сигнала ОАД ведется на частоте амплитудной модуляции.

Измерение 1-й производной спектра поглощения по частоте позволяет полностью исключить независимый от частоты излучения фоновый сигнал [1], что ведет, в свою очередь, к увеличению чувствительности и разрешения спектрометра. Кроме того, значительно упрощается методика и уменьшается ошибка определения положения центра линий поглощения, что особенно важно при измерении сдвигов центра линий давлением постороннего газа или под влиянием электрического или магнитного полей (Штарк- и Зееман-эффект соответственно). Лазер генерирует в одно- или двухчастотном режиме, регистрация сигнала ведется на частоте частотной модуляции.

Предусмотрена регистрация и обработка экспериментальных данных автоматизированной системой на базе диалогово-вычислительного комплекса ДВК-3М2 и аппаратуры КАМАК. Периферийными устройствами системы являются цветной растровый дисплей (250×250 точек, три цвета), интеллектуальный графопостроитель ЭМ7042ам и периферийные устройства ДВК.

На разработанном спектрометре проведена регистрация спектра поглощения водяного пара. Водяной пар является основной поглощающей компонентой атмосферного воздуха и, кроме того, достаточно хорошо изучен [11–13] в исследуемой области спектра. На рис. 2, а, б приведен пример регистрации спектра поглощения H_2O в районе $16944,0 \div 16946 \text{ см}^{-1}$. Давление водяного пара — 10 мм рт. ст., температура — 293 К. Ранее в этой области было зарегистрировано четыре линии поглощения. Для наиболее сильных линий измерена интенсивность [12,13], для слабой линии отмечался только факт ее наличия. В настоящей работе проведено измерение интенсивности линии поглощения водяного пара с $\nu = 16945,032 \text{ см}^{-1}$, которая составила $S = (6 \pm 1,6) \cdot 10^{-26} \text{ см/мол}$. Отношение сигнал-шум для центров линий поглощения с $\nu = 16944,6 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 16944,334 \text{ см}^{-1}$ составило ~ 1500 . Необходимо отметить значительный уровень фонового сигнала, эквивалентный коэффициенту поглощения $\kappa_{\nu}^{\text{экз}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ (измерения фонового сигнала проводились в районе, где отсутствуют линии поглощения), а также наличие неразрешенных по критерию Рэлея линий поглощения с центрами $\nu = 16944,334 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 16944,222 \text{ см}^{-1}$.

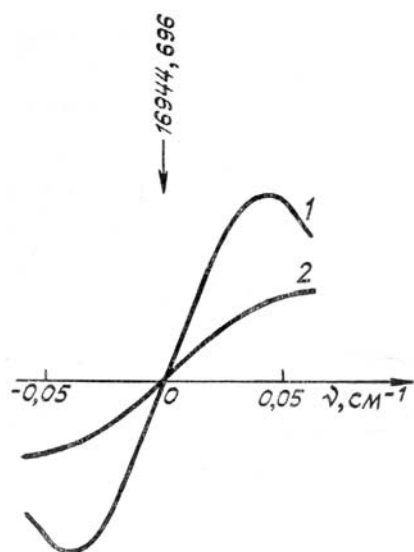


Рис. 4. 1-я производная спектра поглощения водяного пара (1) в районе центра линии с $\nu = 16944,696 \text{ см}^{-1}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=10 \text{ мм рт. ст.}$, $T = 293 \text{ К}$, спектральное разрешение — $0,001 \text{ см}^{-1}$; 1-я производная спектра поглощения атмосферного воздуха (2), $P_{\text{возд}} = 300 \text{ мм рт. ст.}$, относительная влажность 80%, $T = 293 \text{ К}$

Измерения 1-й производной спектра поглощения по частоте (рис. 3, а, б) позволяют полностью исключить фоновый сигнал и разрешить перекрывающиеся линии. На рис. 4 приведен пример регистрации 1-й производной спектра поглощения с использованием одночастотного режима генерации лазера, ширина линии излучения $\sim 30 \text{ МГц}$, девиация частоты 150 МГц .

В заключение приведем основные технические характеристики лазерного оптико-акустического спектрометра:

спектральная область работы	$-16100 \div 17540 \text{ см}^{-1}$
спектральное разрешение:	
а) двухчастотный режим	$-7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$
б) одночастотный режим	$-7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$
диапазон плавной перестройки:	
а) двухчастотный режим	$-3,3 \text{ см}^{-1}$
б) одночастотный режим	$-0,1 \text{ см}^{-1}$
диапазон давлений	$-0 \div 760 \text{ мм рт. ст.}$
пороговая чувствительность по коэффициенту поглощения	$-4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$

Возможно расширение спектральной области работы переходом на другие органические красители от 14000 см^{-1} до 18000 см^{-1} , а также уменьшение пороговой чувствительности до $\sim 5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ исключением влияния внешнего акустического фона.

1. Жаров В.П., Летохов В.С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука. 1984. 319 с.
2. Антипов А.Б., Капитанов В.А., Лопасов В.П. //ЖПС. 1979. Т. 30. №3. С. 1043–1047.
3. Deaton T.F., Repatie D.A., Walker T.W. //Appl. Phys. Lett. 1975. V. 26. №6. P. 300–303.
4. Perry J.W., Moll D.J., Kuperman A., Zewail A.H. //J. Chem. Phys. 1985. V. 82. №3. P. 1195–1211.
5. Stella G., Gelfand J., Smith H.Wm. //Chem. Phys. Lett. 1976. V. 39. №1. P. 146–149.
6. Белов С.П., Буренин А.В., Герштейн Л.Н., Королихин В.В., Крупнов А.Ф. //Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 35. №1. С. 295–302.
7. Бондарев Б.В., Кобцев С.М., Сорокин В.Б. //ПТЭ. 1986. №3. С. 245.
8. Бондарев Б.В., Кобцев С.М., Сорокин В.Б. //ПТЭ. 1986. №1. С. 176.
9. Кобцев С.М. //Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. №5. С. 1139–1143.
10. Троицкий Ю.В. Одночастотная генерация в газовых лазерах, Новосибирск: Наука. 1975. 159 с.
11. Antipov A.B., Vykov A.D., Kapitanov V.A., Lopasov V.P., Makushkin Yu.S., Tolmachev V.I., Ulenikov O.N., Zuev V.E. //J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 89. P. 449–459.
12. Капитанов В.А., Кочанов В.П., Лопасов В.П., Тырышкин И.С. // ДАН. 1984. Т. 277. №2. С. 351–354.
13. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Mandin J.Y., Chevillard J.P., Brault J., Ramsay D.A., Vervloet M., Chauville J. //J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 113. P. 208–228.

Институт оптики атмосферы
СО АН СССР, Томск
Новосибирский госуниверситет

Поступила з редакцию
16 августа 1988 г.

B.V. Bondarev, V.A. Kapitanov, S.M. Kabtsev, Yu.N. Ponomarev. A High-Sensitive Laser Optoacoustic Spectrometer with a Narrow Band dye Laser.

A laser optoacoustic spectrometer (LOAS) based on a frequency tunable dye laser with an absorption cell positioned inside the resonator has been developed. The LOAS is characterized by the high sensitivity according the $4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ limit absorption coefficient at the high spectral resolution. Both the recording regimes of the absorption spectrum and its derivative have been realized. The parameters of the weak atmospheric water vapor absorption lines have been measured with the signal-to-noise ratio of 1500.