

Г. Литфин, В.М. Баев

## ВНУТРИРЕЗОНАТОРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ В ОБЛАСТИ 2,7 МКМ

Метод внутриврезонаторной лазерной спектроскопии с использованием лазеров на центрах окраски применен для измерения спектра поглощения атмосферы в области  $3754-3790\text{ см}^{-1}$ . Регистрация спектра осуществлялась с помощью сканируемого эталона Фабри–Перо. Минимально регистрируемый коэффициент поглощения равен  $10^{-5}\text{ см}^{-1}$ . Получены также спектры поглощения  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$ .

### Введение

Возможность измерения малых газовых концентраций имеет большое значение для определения загрязненности атмосферы, для изучения происходящих в ней химических процессов, а также для определения окон ее прозрачности. Одним из наиболее эффективных методов газового анализа является абсорбционная спектроскопия. Ее чувствительность определяется оптической длиной пути, проходящего зондирующим излучением в исследуемой среде. Значительное увеличение чувствительности абсорбционного анализа достигается методом внутриврезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС) [1, 2]. Этот метод основан на высокой чувствительности спектра генерации многомодового лазера к наличию селективных потерь в резонаторе, если их спектральный масштаб меньше ширины однородного контура полосы усиления активного вещества. В этом случае эффективная оптическая длина определяется не геометрическими размерами кюветы с исследуемым веществом, а произведением длительности генерации отдельных мод многомодового лазера на скорость света [2].

В настоящее время метод ВРЛС наиболее широко используется для регистрации спектров поглощения в видимом диапазоне с использованием лазеров на красителях. При длительности генерации порядка нескольких миллисекунд эффективная оптическая длина составляет величину около 1000 км [1]. Чувствительность спектральных измерений при этом равна  $10^{-9}\text{ см}^{-1}$ . К сожалению, такая высокая чувствительность в видимом диапазоне в большинстве случаев не обеспечивает достижения высокой концентрационной чувствительности вследствие того, что наиболее сильные полосы молекулярного поглощения находятся в ультрафиолетовой и инфракрасной областях. Для повышения концентрационной чувствительности метода ВРЛС наиболее целесообразным является применение в нем широкополосных инфракрасных лазеров, например, лазеров на центрах окраски в щелочногалогидных кристаллах [3, 4]. Данные лазеры позволяют осуществить измерения в диапазоне от 0,8 до 3,3 мкм. К сожалению, фотографическая и многоканальная регистрация спектра с помощью диодных линеек в инфракрасной области не может быть осуществлена из-за потери их чувствительности уже при длине волны свыше 1,1 мкм. В данной работе мы предлагаем последовательную регистрацию спектров внутриврезонаторного поглощения инфракрасного диапазона по точкам с помощью сканируемого эталона Фабри–Перо.

### Эксперимент

Основной частью экспериментальной установки, изображенной на рис. 1, является лазер на  $\text{F}_A$  (II)-центрах окраски в  $\text{KCl:Li}$  [5]. Оптическая накачка данного лазера осуществлялась излучением второй гармоники лазера на гранате с неодимом [0,53 мкм]. Мягкая модуляция добротности данного лазера проводилась вращающимся диском с прорезями, помещенным в каустику резонатора. В результате этого излучение накачки представляло собой импульсы длительностью 500 нс, мощностью 200 Вт и частотой повторения 1 кГц. Для устранения паразитной структуры спектра генерации из-за интерференции излучения при его отражении или рассеянии от различных элементов резонатора оба сферических зеркала резонатора лазера на центрах окраски были выполнены из золота, а выходное диэлектрическое зеркало было напылено на призму Литрова из плавленого кварца. Дисперсия призмы позволила при использовании коллинеарной накачки осуществить пространственное разделение выходного излучения от излучения накачки. Весь резонатор разделен оптическим окном на две вакуумируемые части, в одной из которых находится охлаждаемый до температуры жидкого азота кристалл  $\text{KCl:Li}$ , а в другой исследуемый газ. Длина первой части 20 см, второй — 15 см. Оптическое окно изготовлено из  $\text{CaF}_2$  толщиной 4 мм и расположено под углом Брюстера к оси резонатора. Выходное зеркало имело высокий коэффициент отражения для излучения генерации (98%) и было практически прозрачно для излучения накачки.

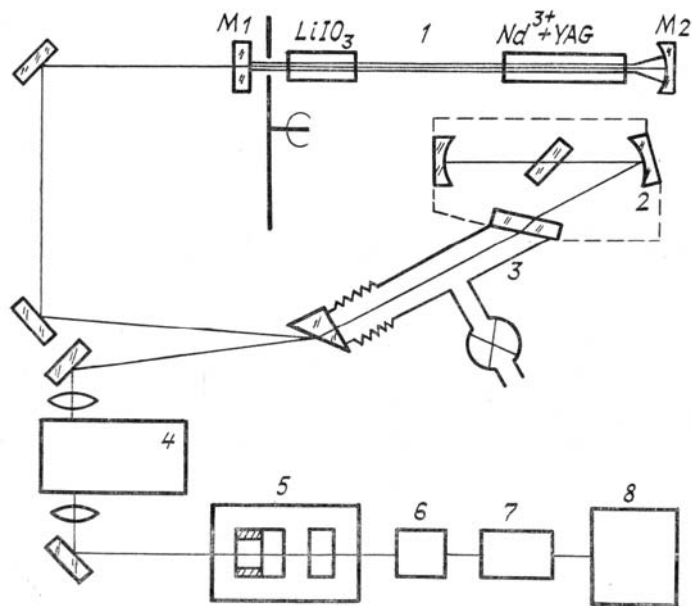


Рис. 1. Схема установки. 1 — лазер накачки на гранате с неодимом; 2, 3 — лазер на центрах окраски: 2 — часть резонатора с кристаллом, 3 — внутрирезонаторная кювета для исследуемого газа; 4 — предварительный монохроматор; 5 — сканируемый эталон Фабри–Перо; 6 — детектор из сульфата свинца; 7 — синхронный усилитель; 8 — самописец

Широкополосное излучение лазера на центрах окраски регистрировалось с помощью пьезоэлектрически сканируемого эталона Фабри–Перо, образованного двумя плоскими зеркалами с коэффициентами отражения 98%. База эталона варьировалась в пределах от 0,2 до 1 мм. Область свободной дисперсии при базе эталона 0,5 мм была  $10\text{ см}^{-1}$ . При генерации лазером на центрах окраски более широкого спектра и (или) для получения более высокого спектрального разрешения перед эталоном Фабри–Перо устанавливался предварительный зеркальный дифракционный монохроматор с фокусом 0,5 м, вырезающий участок спектра  $2\text{--}10\text{ см}^{-1}$ . После эталона излучение регистрировалось фотосопротивлением из сульфата свинца, сигнал с которого поступал на синхронный усилитель, запускаемый импульсами с фотодиода, регистрирующего излучение накачки. Сигнал с усилителя регистрировался двухкоординатным самописцем как функция медленно сканируемого расстояния между зеркалами эталона. Скорость сканирования эталона выбиралась такой, чтобы на участке спектрального разрешения сигнал усреднялся примерно по 1000 импульсам лазера. Это позволило уменьшить влияние на спектр нестабильностей излучения накачки и генерации, имеющих существенное значение при последовательной регистрации спектра. Воспроизводимость спектров была получена в пределах 5%.

На рис. 2, б представлен спектр поглощения атмосферы в диапазоне  $3754\text{--}3790\text{ см}^{-1}$ , полученный при суперпозиции нескольких спектрограмм, зарегистрированных при различных положениях предварительного монохроматора. Спектральное разрешение составляло  $\sim 0,2\text{ см}^{-1}$ . Минимально регистрируемое на данной установке поглощение равно  $10^{-5}\text{ см}^{-1}$ . Прямая оценка чувствительности установки была получена сравнением спектра внутрирезонаторного поглощения со спектром, полученным традиционным методом с использованием кюветы длиной 60 см. Увеличение чувствительности внутрирезонаторного спектра примерно в 100 раз ограничивается в нашем эксперименте длительностью импульсов генерации, равной 500 нс. При увеличении длительности генерации чувствительность может быть значительно увеличена, однако при этом сужается также спектр генерации, уменьшая одновременно регистрируемый спектральный участок. Так, например, при длительности генерации 100 мкс ширина спектра генерации всего лишь  $2\text{ см}^{-1}$  [4].

При введении в резонатор сильного поглотителя спектр генерации может сузиться и необходимость использования предварительного монохроматора в установке исчезнет. На рис. 3 представлены спектры внутрирезонаторного поглощения закиси азота при различном давлении, полученные без монохроматора только с использованием сканируемого эталона. Минимально регистрируемая концентрация  $\text{N}_2\text{O}$  составляет величину 0,1 мбар. В спектре присутствует также поглощение атмосферы, хотя внутрирезонаторный объем был достаточно хорошо откачан. Это поглощение вызвано прохождением лазерного излучения сквозь атмосферу на участке между выходным зеркалом и детектором. Для устранения данного поглощения необходимо вакуумировать также весь внешний участок пути лазерного излучения до детектора.

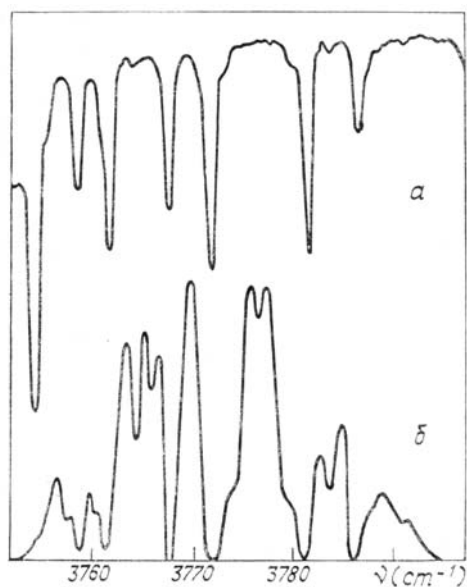


Рис. 2. Спектр поглощения атмосферы, полученный: *a* — традиционным методом с использованием кюветы длиной 60 см; *б* — методом ВРЛС (длина кюветы 15 см, длительность генерации 500 нс)

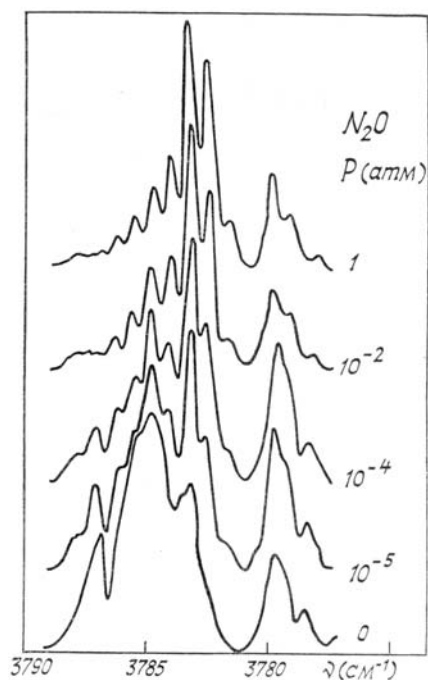


Рис. 3. Внутррезонаторные спектры поглощения  $N_2O$  при его различных давлениях, полученные за одно сканирование эталона Фабри-Перо

На рис. 4, *б* представлен внутррезонаторный спектр поглощения метана при давлении 1 атм. На спектральном участке генерации лазера удалось обнаружить лишь несколько сравнительно слабых линий поглощения этого газа, которые на рисунке отмечены стрелками. Для сравнения на рис. 4, *а* приведен спектр генерации лазера при откачке внутррезонаторной кюветы до 0,1 атм.

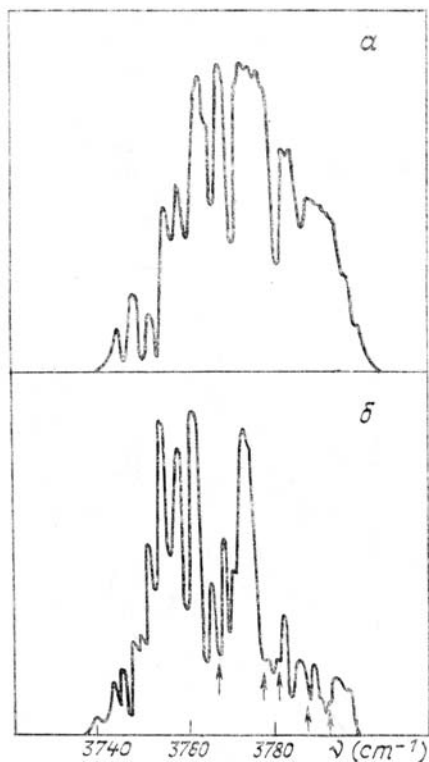


Рис. 4. Спектр генерации лазера на  $F_A(II)$ -центрах в  $KCl:Li$ : *a* — при откачке внутррезонаторной кюветы до 0,1 мбар; *б* — при наполнении внутррезонаторной кюветы метаном с давлением 1 атм. Стрелками указаны линии поглощения метана

## Выводы

Данный эксперимент продемонстрировал большие возможности для достижения высокой концентрации чувствительности метода ВРЛС к атмосферным газам при использовании в этом методе широкополосных лазеров на центрах окраски, генерирующих в ИК-диапазоне. Был получен спектр поглощения атмосферы в диапазоне  $3754\text{--}3790\text{ см}^{-1}$ , обусловленный в основном поглощением паров воды. Получены спектры поглощения  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$ . Чувствительность к обнаружению молекул оказалась равной 0,1 мбар. Предельно обнаруживаемый коэффициент поглощения на данной установке был обусловлен длительностью генерации лазера и составил величину  $10^{-5}\text{ см}^{-1}$ . При увеличении длительности генерации возможно увеличение чувствительности измерений на несколько порядков. Была продемонстрирована возможность использования сканируемого эталона Фабри—Перо для регистрации спектров внутрирезонаторного поглощения. Благодаря этому имеется возможность значительного уменьшения размеров внутрирезонаторного спектрометра для проведения полевых измерений. Использование в установке нескольких различных кристаллов с центрами окраски позволит перекрыть широкий спектральный диапазон и обеспечить высокочувствительные измерения большинства атмосферных газов и загрязнений.

1. Баев В.М., Беликова Т.П., Свириденков Э.А., Сучков А.Ф. // ЖЭТФ 1978. Т. 74. №1. С. 43-56.
2. Айвазян Ю.М., Баев В.М., Иванов В.В., Коваленко С.А., Свириденков Э.А. // Квантовая электроника. 1987. Т. 14. №2. С. 279–287.
3. Баев В.М., Гамалий В.Ф., Лобанов Б.Д., Мартынович Е.Ф., Свириденков Э.А., Сучков А.Ф., Хулугуров В.М. // Квантовая электроника. 1979. Т. 6. №1. С. 92–97.
4. Баев В.М., Дубов В.П., Киреев А.Н., Свириденков Э.А., Топтыгин Д.Д., Ющук О.И. // Квантовая электроника. 1986. Т. 13. №8. С. 1708–1710.
5. Litfin G., Weigang R. // J. Phys. E. Sci. Instrum. 1978. V. 11. P. 984–986.

Физический институт  
им. П.Н. Лебедева АН СССР, Москва

Поступила в редакцию  
5 июля 1988 г.

G. Litfin, V.M. Baev. **Intracavity Spectroscopy of Atmospheric Gases around  $2,7\text{ }\mu\text{m}$ .**

Intracavity spectroscopy based on color center lasers was used to measure gas absorption in the  $3754\text{--}3790\text{ см}^{-1}$  spectral region. The absorption spectra of the atmosphere, nitrogen dioxide and methane were recorded by means of a spectrum analyzer with a Fabry-Perot interferometer. The minimum detectable absorption coefficient monitored by the system was found to be  $10^{-5}\text{ см}^{-1}$ .