

## СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 681.785:543.42:535.3

М.Р. Де Бакуер, Д. Куртуа, Ю.Н. Пономарев, Б.А. Тихомиров

### КОМБИНИРОВАННЫЙ СПЕКТРОМЕТР С НЕПРЕРЫВНЫМ ДИОДНЫМ ЛАЗЕРОМ

Описан спектрометр с непрерывным диодным лазером, позволяющий измерять одновременно спектр пропускания (спектрофотометрическим методом) и спектр поглощения (оптико-акустическим методом) газовых сред. Измерены спектры пропускания и поглощения смеси озона с аргоном при различных парциальных давлениях озона. Регистрация спектров выполнена в интервале  $1047,7\text{--}1048,2\text{ см}^{-1}$ .

#### Введение

Для исследования спектров поглощения озона и его газовых смесей в ИК-диапазоне широко используется техника диодной лазерной спектро-фотометрии [1]. Эта техника позволяет определить коэффициент поглощения исследуемого вещества путем сравнения интенсивности зондирующего излучения на входе в измерительную ячейку и выходе из нее.

При измерениях параметров спектральных линий озона, который активно взаимодействует с поверхностью стенок измерительной ячейки или другими газовыми компонентами исследуемой смеси, необходимо постоянно контролировать концентрацию озона в ячейке. Даже при тщательной подготовке измерительных ячеек для работы с озоном, включающей применение специальных материалов, полировку и очистку внутренней поверхности стенок и процедуру пассивирования, на практике не удается добиться долговременной стабильности концентрации  $O_3$  в объеме ячейки.

Контроль концентрации  $O_3$  обычно осуществляется оптическими методами, например, по поглощению озоном излучения ртутной лампы на длине волны  $253,7\text{ нм}$  [2,3]. Такой метод дает точность измерения концентрации не выше 10% в диапазоне давлений  $O_3$  от 1 до 6 Торр.

Если в спектрофотометре используется измерительная ячейка фиксированной длины, то диапазон измеряемых значений коэффициента поглощения  $k$  или оптической толщины  $D = kl$ , где  $l$  – длина ячейки, определяется в основном динамическим диапазоном фотоприемников, который характеризуется величиной  $10^2\text{--}10^3$  [4]. Расширение границ диапазона измерения коэффициента поглощения достигается за счет увеличения  $D$ , что возможно при увеличении длины  $l$  или использовании оптики, обеспечивающей многократное прохождение излучения через исследуемый газ.

В спектроскопии слабопоглощающих газов широко применяется оптико-акустический (ОА) метод [5], который дает возможность при использовании однопроходных ячеек малого объема ( $\varnothing \sim 1\text{ см}$ ,  $l \sim 5 \div 10\text{ см}$ ) регистрировать спектры слабого поглощения при вариациях  $k$  в области, составляющей 5 – 6 порядков величины.

Пороговая чувствительность ОА-метода (минимальное детектируемое значение  $k_{\min}$ ) может достигать величины  $\sim 10^{-10}\text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт}$  [6], что позволяет измерять  $k \sim 10^{-5}\text{ см}^{-1}$  даже с мало-мощными диодными лазерами.

В настоящей статье обсуждаются результаты испытаний лазерного спектрометра, работающего в диапазоне  $1040\text{--}1140\text{ см}^{-1}$ , в котором измерительная ОА-ячейка используется одновременно и как спектрофотометрическая кювета.

#### Конструкция спектрометра и методика измерений

Спектрометр был собран в лаборатории молекулярной и атмосферной спектроскопии Реймского университета (Франция) на основе диодного лазерного спектрофотометра, описанного в [7]. Оптическая схема спектрометра представлена на рис. 1.

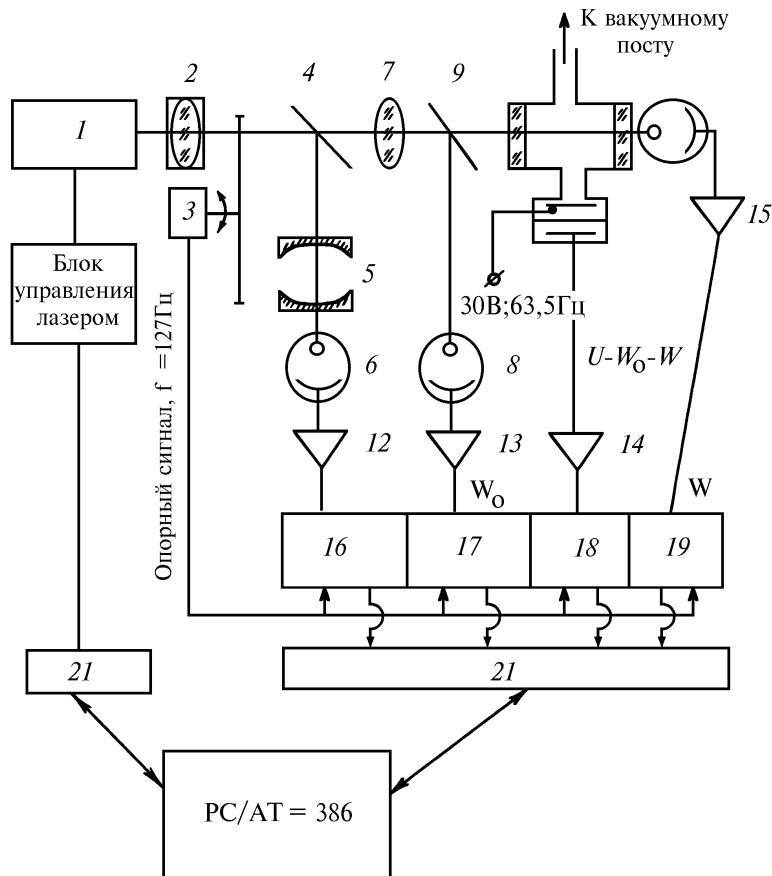


Рис. 1. Блок-схема комбинированного диодного лазерного спектрометра

Спектрометр состоит из следующих основных элементов: лазерного диода ( $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ), охлаждаемого до температуры 15 К 1, оптического коллиматора 2 и электромеханического модулятора мощности излучения 3, обеспечивающего частоту модуляции  $f_1 = 127$  Гц. Плавная перестройка длины волны излучения диодного лазера осуществлялась за счет изменения электрического тока, пропускаемого через диод.

*Характеристики лазерного излучения*

- Область перестройки длины волны .....  $1040 - 1140 \text{ см}^{-1}$ ,
- Выходная мощность .....  $40 - 140 \text{ мкВт}$ ,
- Ширина линии генерации .....  $\leq 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ,
- Диаметр пучка на выходе из коллиматора ..... 14 мм,
- Частота амплитудной модуляции излучения ..... 15 – 3000 Гц,
- Точность установления частоты модуляции:
  - 0,1 Гц (в диапазоне 15 ÷ 300 Гц),
  - 1 Гц (в диапазоне 150 ÷ 3000 Гц).

Для контроля за перестройкой длины волны излучения 25% мощности лазерного пучка отводилось светоделителем 4 на конфокальный интерферометр Фабри–Перо 5 с базой 25 см и областью дисперсии  $0,01 \text{ см}^{-1}$ . Охлаждаемый до температуры жидкого азота фотоприемник MDS 1423 ( $HgCdTe$ ) 6 использовался для регистрации пиков интерферограммы. Основная часть излучения фокусировалась линзой из  $BaF_2$  в ОА-ячейку. Светоделитель 9 отводил часть пучка на входе в ячейку на другой фотоприемник MDS 1423 8. Такой же фотоприемник 10 позволял измерять мощность излучения за ОА-ячейкой.

Для работы с озоносодержащими смесями в Институте оптики атмосферы СО РАН (г. Томск) был разработан ОА-детектор, измерительная ячейка которого изготовлена из нержавеющей стали и фторопласта, а ее окна – из  $BaF_2$ . Ячейка имеет внутренний диаметр 15 мм и длину 100 мм. Окна ячейки были расположены перпендикулярно ее оптической оси.

М.Р. Де Бакуер, Д. Кургуа, Ю.Н. Пономарев, Б.А. Тихомиров

Для уменьшения амплитуды фонового неселективного сигнала, обусловленного поглощением рассеянного излучения внутренней поверхностью стенок ячейки, последняя была тщательно отполирована.

Датчик давления – конденсаторный микрофон – был вмонтирован в стенку ячейки. Конструкция конденсаторного микрофона была аналогичной описанной в [5], но отличалась тем, что не содержала материалы, стимулирующие трансформацию озона в кислород. В конструкции микрофона использовался специальный электрод-активатор. Он подключался к генератору синусоидального напряжения (амплитуда 30 В, частота  $0,5 f_1$ ).

Сила электростатического притяжения, действующая со стороны электрода-активатора на мембрану микрофона, возбуждает колебания микрофона с частотой, равной  $f_1$ . Амплитуда сигнала на выходе микрофона пропорциональна силе электростатического притяжения и квадрату амплитуды напряжения на электроде-активаторе. При фиксированных значениях постоянного напряжения поляризации на микрофоне и амплитуды синусоидального напряжения, подаваемого на электрод-активатор, а также при неизменном давлении и составе газа в ОА-ячейке амплитуда сигнала, снимаемого с микрофона, также постоянна.

Введение дополнительного электрода-активатора позволяет легко контролировать зависимость чувствительности микрофона от давления или состава исследуемого газа в измерительной ячейке. Кроме того, возможное изменение чувствительности микрофона, вызванное изменением упругих свойств мембраны (в процессе эксплуатации), можно компенсировать, меняя напряжение на этом электроде так, чтобы получить прежнее значение чувствительности. Было проверено, что чувствительность восстанавливается с погрешностью не хуже 2%.

Сигналы с фотоприемников 6, 8, 10 и конденсаторного микрофона после их усиления усилителями 12–15 регистрировались селективными вольтметрами 16–19 модели 124 А «Princeton Applied Research». С выходов селективных вольтметров измеряемые сигналы вводились через интерфейсные блоки в персональный компьютер (PC/AT-386) одновременно с информацией о силе электрического тока, проходящего через лазерный диод и определяющего длину волны генерируемого излучения. На экране монитора воспроизводились спектр пропускания и спектр поглощения (спектр ОА-сигнала) газа в ячейке.

Газовые смеси готовились в вакуумной системе, элементы которой были выполнены из нержавеющей стали и пирекса. В эксперименте использовались  $O_2(\geq 99,995\%)$  и  $Ar(\geq 99,998\%)$  производства фирмы «Альфагаз» (Франция). Содержание других газовых примесей составляло в  $O_2$ :  $H_2O \leq 5$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4 \leq 0,5$ ,  $N_2 \leq 10$ ,  $H_2 \leq 3$  ppm, инертных газов  $\leq 30$  ppm; в  $Ar$ :  $H_2O$ ,  $O_2 \leq 3$ ,  $C_xH_y \leq 1,5$ ,  $N_2 \leq 10$  ppm.

Озон получался из кислорода с использованием техники электрического разряда, описанной в [8]. При охлаждении до температуры жидкого азота более 95% кислорода трансформировалось в озон.

Пассивирование измерительной газовой ячейки производилось следующим образом. Вначале ОА-ячейка и вся вакуумная система откачивались до давления  $10^{-6}$  Торр. Затем в озонаторе приготавливался озон, напускался в ячейку и вакуумную систему до давления 10 Торр. В течение нескольких суток осуществлялась многократная замена озона, и перед измерениями вновь производилась откачка. Смесь озона с аргоном составлялась непосредственно в ОА-ячейке. Сначала ячейка заполнялась озоном ( $P_{O_3} \leq 1,1$  Торр), а затем напускался аргон до требуемого давления. Общее давление смеси в цикле измерений поддерживалось равным 20 Торр. Оно контролировалось с помощью емкостного датчика (MKS Varatron) с точностью 0,1 Торр.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектр поглощения  $O_3$  в смеси с  $Ar$  был записан в интервале  $1047,7\text{--}1048,2 \text{ см}^{-1}$  для шести значений парциального давления  $O_3$  между 0,06 и 1,1 Торр. Спектры мощности лазерного излучения, поглощенного смесью  $O_3\text{--}Ar$  при  $P_{O_3} = 0,6$  Торр, полученные спектрофотометрическим (кривая 1) и ОА-методами (2), приведены на рис. 2.

На рис. 3 показана зависимость коэффициента поглощения в максимуме спектральной линии  $O_3$   $1047,9763 \text{ см}^{-1}$ , зарегистрированного ОА-методом, от соответствующего коэффициента поглощения, определенного при тех же условиях спектрофотометрическим методом. Значения коэффициента поглощения для каждого парциального давления  $O_3$  нормированы на его значение при наибольшем давлении (1,1 Торр).

Рис. 2 и 3 демонстрируют хорошее согласие результатов, полученных двумя различными методами. На рис. 2 спектр поглощения  $O_3$ , измеренный ОА-методом, несколько приподнят по сравнению со спектром, определенным из спектрофотометрических измерений. Это смещение обусловлено наличием фонового сигнала, который всегда (в той или иной мере) присутствует в ОА-измерениях [5].

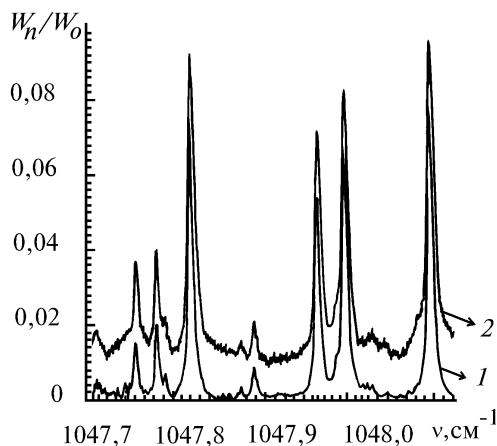


Рис. 2. Спектры поглощения  $O_3$  в Аг, измеренные спектрофотометрическим (1) и оптико-акустическим (2) методами;  $W_0$  – мощность излучения на входе в ячейку;  $W_n$  – мощность излучения, поглощенная в ячейке

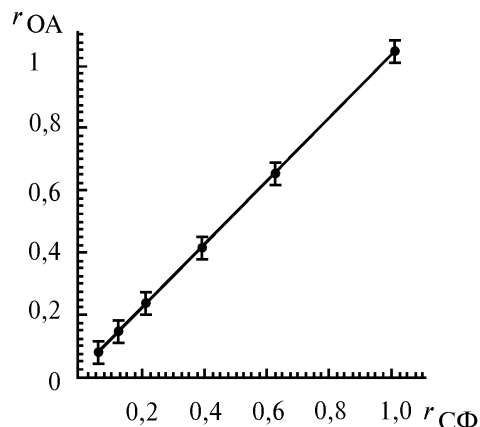


Рис. 3. Сопоставление результатов измерений коэффициента поглощения в центре линии при различных давлениях  $O_3$ , полученных спектрофотометрическим и оптико-акустическим методами

Рис. 3 показывает возможность использовать ОА-канал регистрации поглощенной газом энергии лазерного излучения для непрерывного контроля концентрации  $O_3$  в ячейке в процессе измерений. Для этого можно использовать дополнительный лазер с фиксированной частотой излучения, хорошо поглощаемого озонем, например, He-Ne-лазер с длиной волны 0,63 мкм, излучение которого поглощается в полосе Шапнюи, или непрерывный  $CO_2$ -лазер с излучением и резонансным колебательно-вращательным переходом в полосах  $O_3\nu_1$  или  $\nu_3$ . По сравнению со средней мощностью излучения диодного лазера мощность излучения He-Ne, а тем более  $CO_2$ -лазеров значительно выше. Поскольку чувствительность ОА-метода пропорциональна мощности излучения, проходящего через ОА-ячейку [5,6], значения амплитуды ОА-сигнала на этих фиксированных длинах волн превышают амплитуду сигнала от поглощения излучения диодного лазера. При этом излучение диодного лазера моделируется с одной частотой, а излучение дополнительного лазера – с другой.

1. De Backer M.R., Parvite B., Courtois D., and Thibeaux C. // XIII International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (Abstracts). Posnan: Institute of Molecular Physics. Poland. 1994. P. 151.
2. Griggs M. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. N 2. P. 857–860.
3. Rosen D.I., and Cool T.A. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. N 11. P. 6097–6103.
4. Справочник по лазерам: Пер. с англ. / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Советское радио. 1973. Т. 2. 400 с.
5. Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1984. 128 с.
6. Жаров В.П., Летохов В.С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. 320 с.
7. De Backer M.R., Regalia L., and Courtois D. // Atmospheric Spectroscopy Applications. ASA Workshop Proceedings. Reims: University of Reims Champagne Ardenne. 1993. P. 180.
8. Barbe A., Plateaux J.J., and Bouzza S. // X All-Union Symposium and School on High-Resolution Molecular Spectroscopy. Edit. by L.N. Sinita. Proc. SPIE 1811. 1992. P. 83–102.

Университет Шампань—Арденн, г. Реймс (Франция)  
Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск (Россия)

Поступила в редакцию  
16 мая 1995 г.

M.R. De Backer, D. Courtois, Yu. N. Ponomarev, B.A. Tikhomirov.  
**Multipurpose Spectrometer with CW Diode Laser.**

The laser spectrometer with cw diode laser is described, which allows one to measure simultaneously transmission spectrum (by spectrophotometric technique) and absorption one (by optoacoustic technique) of gaseous media. Transmission and absorption spectra of  $O_3$  in mixture with argone have been measured at varied partial pressures of  $O_3$ . The recording of the spectra was performed within the range from 1040 to 1440  $cm^{-1}$ .