

4-я Международная конференция по диодной лазерной спектроскопии

(Июль 14–18, 2003 г., г. Зермат, Швейцария)

Международная конференция по диодной лазерной спектроскопии проводится каждые два года. Эти конференции привлекают все большее внимание специалистов в областях разработки и использования диодных лазеров в фундаментальных и прикладных исследованиях, создания аналитической техники, в том числе для дистанционных измерений. 4-я Международная конференция TDLS-2003 собрала наибольшее число участников – 180 человек из 20 стран. Председатели конференции профессора А.В. Мантц (США) и А.И. Надеждинский (Россия) приложили большие усилия для организации этой конференции и подбора приглашенных докладов.

Программа конференции включала: приглашенные 45-минутные лекции, постеры и специальную сессию, на которой выступали представители фирм, производящих диодные лазеры и аппаратные комплексы на их основе. Параллельно со стендовыми докладами функционировала выставка научного оборудования ряда западноевропейских фирм.

В программу приглашенных лекций были включены доклады по следующим проблемам:

- диодная лазерная спектроскопия высокого разрешения молекул, радикалов, ионов и кластеров;
- диодная лазерная спектроскопия формы контуров спектральных линий;
- приложения диодной лазерной спектроскопии в промышленности и атмосферных исследованиях;
- разработка перестраиваемых по частоте диодных лазеров и фотодетекторов для диодной лазерной спектроскопии, совершенствование экспериментальных методов и техники.

В стендовых докладах был представлен ряд результатов по созданию аналитических измерительных приборов для исследования малых концентраций различных газов в воздухе и контроля технологических процессов.

Особенностью TDLS-2003 была организация специальной индустриальной секции, на которой с 20-минутными сообщениями выступали представители коммерческих фирм, производящих диодные лазеры и приборы для физических и аналитических исследований на их основе.

Дадим краткий обзор пленарных докладов и наиболее интересных докладов индустриальной и стендовой секций.

В своем докладе A.R.W. McKellar (Steacie Institute for Molecular Sciences, Ottawa, Canada) представил результаты исследований слабосвязанных молекулярных комплексов и кластеров в сверхзвуковой струе на диодном лазерном спектрометре, в том числе спектры высокого разрешения комплексов, содержащих молекулу OCS, N₂O, CO₂ или CO и до 20 атомов He. Это наиболее крупные ван-дер-ваальсовы комплексы, которые исследованы методами спектроскопии высокого разрешения. Были обнаружены две критические точки в поведении размера кластеров типа CO–He_N, а именно $N = 7$ и 15.

Спектры свободных радикалов HCSi, CCO, FeC были исследованы на лазерном спектрометре с диодными лазерами ближнего ИК-диапазона (0,8; 1,3 и 1,5 мкм) и представлены в докладе N. Ohashi (Kanazawa University, Kanazawa, Japan). В тонкой структуре спектров радикалов HCSi обнаружено проявление спин-орбитального взаимодействия и эффекта Реннера–Теллера.

В докладе M. Lépère (Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, FUNDP, Namur, Belgium) и D. Hurtmans (Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, Belgium) обсуждались результаты исследования формы контура спектральных линий молекулярных газов, измеряемых с высоким спектральным разрешением на диодных лазерных спектрометрах. На основе серии экспериментальных результатов тестировались различные модели контура линии, учитывающие эффект Дике, распределение молекул по скоростям, влияние вариаций температуры.

Так, в докладе M. Lépère были продемонстрированы первые результаты измерения контура линии поглощения CH₄ в смеси с He при температурах ниже 15 К, полученные в сотрудничестве с A.W. Mantz.

Совершенствованию техники спектроскопии затухания излучения в высокочастотном резонаторе (cavity ring down spectroscopy – CRDS) и техники спектроскопии кюветного усиления (cavity enhanced spectroscopy – CES) были посвящены приглашенные доклады D. Romanini (France) и Dong Baer, Manish Gupta, Tom Owano, and Anthony O’Keefe (Los Gatos Research, Mountain View, USA). В первом докладе были представлены результаты мониторинга атмосферного CO₂ двумя спектрометрами, CRDS и CES, в реальном масштабе времени с концентрационной чувствительностью на уровне ppm.

Во втором докладе апробирован вариант CES, такой как спектроскопия с интегрированием выходного сигнала (integrated cavity output spectroscopy – ICOS) с внеосевой кюветой, ход оптических лучей в которой позволяет значительно увеличить свободный спектральный интервал резонатора. Предложен вариант ICOS с диодными лазерами для различных приложений с пороговой чувствительностью $\sim 3 \cdot 10^{-11}$ см⁻¹/Гц^{1/2} и невысокой стоимостью компонентов спектрометра.

Сочетание высокочувствительной техники фотоакустического детектирования с диодными лазерами с амплитудной или частотной модуляцией излучения позволяет создавать многофункциональную технику для спектроскопии молекул и газоанализа технологических газовых смесей и атмосферного воздуха. Обсуждение возможностей различных вариантов фотоакустического детектирования было проведено в докладах S. Schilt, L. Thévenaz, R. Robert (Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland) and M. Niklès (Omnisens SA, Lausanne, Switzerland), Yu.N. Ponomarev (Institute of Atmospheric Optics, Tomsk, Russia) и F.K. Tittel, A.A. Kosterev, Y. Bakhirkin, C. Roller, D. Weidmann and R.F. Curl (Rice Quantum Institute, Houston, USA).

В первом из докладов были исследованы характеристики различных типов фотоакустических детекторов для измерений концентраций малых газовых составляющих с CO_2 и диодными лазерами. При использовании CO_2 -лазера авторам удалось добиться измерения очень низких концентраций NH_3 .

Второй доклад был посвящен разработке и использованию дифференциального резонансного фотоакустического детектора (резонатора Гельмгольца) для исследования спектров поглощения и формы контуров спектральных линий молекул H_2O и CH_4 с диодными лазерами ближнего ИК-диапазона, работающими при комнатной температуре. Дифференциальный резонатор Гельмгольца обеспечивает чувствительность лучше $10^{-10} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Дж}$. В докладе также продемонстрированы результаты измерения коэффициентов неселективного молекулярного и аэрозольного поглощения с помощью фотоакустической ячейки с акустическим концентратором и временным разрешением сигналов.

В докладе F.K. Tittel et al. были представлены конструкции нескольких сенсоров для 11 молекулярных газов (CH_4 , N_2O , CO_2 , CO , NO , H_2O , NH_3 , C_2H_4 , OCS , etc) и методики измерений концентраций этих газов на уровне ppm-ppb с непрерывными диодными лазерами ИК-диапазона и импульсными квантово-каскадными лазерами. В разработанных сенсорах были применены многоходовые оптические кюветы, фотоакустические детекторы на основе кварцевых резонаторов и методы затухания излучения в резонаторе. Были достигнуты значения минимально детектируемой поглощательной способности на уровне $10^{-4} + 10^{-6}$.

Наиболее широко в программе приглашенных докладов были представлены исследования по газоанализу и детектированию молекул и атомов. G. Durry (Institute Pierre Simon Laplace, Verrières-le-Buisson, France) представил доклад по разработке диодного лазерного спектрометра для измерений атмосферных концентраций H_2O , CO_2 , CH_4 , предназначенного для работы на борту аэростата или самолета-лаборатории. Этот спектрометр был успешно использован в 1999–2000 гг. для измерений концентраций этих газов на средних и больших высотах.

M.S. Zahniser (Aerodyne Research, Inc, Billerica, MA, USA) сообщил о разработке газоанализаторов открытого типа (с ретрорефлекторами) и газоанализаторах с многопроходной абсорбционной кюветой, работающей с газом при пониженном давлении. В этих газоанализаторах использовались квантово-каскадные лазеры.

При детектировании молекул NH_3 , C_2H_4 , NO , NO_2 , O_3 , N_2O , CO , CH_4 и CO_2 разработанная техника позволяет измерять концентрации на ppm-ppb уровне. Представлены конструкции измерителей для лабораторных и полевых измерений.

Разработке измерителя концентраций метана и этана в природном газе на основе диодного лазера, работающего в диапазоне $(2300 \pm 2,5) \text{ нм}$ был посвящен доклад Bruno Gayral and Stéphane Vannuffelen (SCHLUMBERGER EPS-SRPS, Clamart, France). Представлены результаты измерений в рамках европейского проекта Gladis, суть которого состоит в разработке системы контроля calorической способности природного газа.

Проблемы гетеродинных измерений в ИК-области спектра с помощью перестраиваемых лазеров для обеспечения диагностики профилей концентраций молекулярных составляющих атмосферы обсуждались в докладе B. Parvite (Faculté des Sciences, Reims University, Reims,

France), включая первые результаты создания гетеродинной системы на квантово-каскадных диодных лазерах.

Прогрессу техники высокочувствительной, точной, и автономной ИК-спектроскопии и газоанализу с диодными лазерами был посвящен доклад D. Richter, A. Fried, James G. Walega (National Center for Atmospheric Research, Boulder, USA). Авторами разработан генератор разностных частот с накачкой через оптическое волокно на основе перестраиваемых лазеров среднего ИК-диапазона с очень хорошими эксплуатационными характеристиками: гауссовское распределение энергии в пучке ($> 90\%$), широкая область перестройки частоты температурой ($> 15 \text{ см}^{-1}$) и током ($> 1 \text{ см}^{-1}$), выбор центральной длины волны в диапазоне 2,6–4,4 мкм и малая ширина спектральной линии ($< 1 \text{ МГц}$), одномодовый режим генерации с мощностью $\sim \text{мВт}$. Авторы развивают концепцию создания полностью автономных, компактных газовых сенсоров среднего ИК-диапазона с оптико-электронными устройствами подавления шумов, что обеспечивает их широкое применение в полевых и бортовых измерениях газового состава атмосферы.

Применение диодных лазеров для диагностики неравновесной молекулярной плазмы низкого давления рассматривалась в докладе J. Röpcke (Institute für Niedertemperatur-Plasmaphysik Greifswald, Greifswald, Germany). Методы абсорбционной спектроскопии с использованием диодных лазеров ИК-диапазона были применены для исследования процессов молекулярной фрагментации и кинетики реакций стабильных и промежуточных компонентов плазмы. Многоканальная измерительная система для диагностики плазмы, обсуждавшаяся в докладе, включает несколько (от 2 до 4) независимых диодных лазеров, зондирующих плазму непосредственно или внутри многоходовой оптической системы.

Примеры эффективного использования комбинации атомно-абсорбционного диодного лазерного спектрометра с газовыми и жидкостными хроматографами для анализа атомов, образующихся при диссоциации молекул, приведены в докладе K. Niemax (Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy, Dortmund, Germany). Разрабатываемые системы могут эффективно использоваться для контроля производственных процессов и исследования окружающей среды.

Несколько приглашенных докладов представляли результаты разработки диодных лазеров для лазерной спектроскопии и лазерного газоанализа, а также лазерных систем на их основе.

Группой исследователей R. Köhler, A. Treduccci, F. Beltram (NEST-INFM and Scuola Normale Superiore, Pisa, Italy), H.E. Beere, E.H. Linfield, A.G. Davies, D.A. Ritchie (University of Cambridge, Cambridge, UK) ведутся разработки квантово-каскадных лазеров терагерцевого диапазона (участка 2,8; 3,5 и 4,5 ТГц), которые работают в непрерывном режиме с выходной мощностью 4 мВт при 45 К. При импульсном возбуждении достигнута выходная мощность 4,5 мВт при более низких температурах и около 1 мВт при 65 К.

Вопросы стабилизации частоты, сужения и ширины линии генерации квантово-каскадных лазеров рассмотрены в докладе M. Taubman, T. Myers, B. Cannon, R.M. Williams (Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, USA).

Последним достижением в области разработки диодных лазеров и полупроводниковых детекторов для средне-

го и дальнего ИК-диапазонов спектра был посвящен доклад D. Hofstetter, M. Graf, G. Scaliari, L. Ajili, M. Beck, J. Faist (University of Neuchâtel, Institute of Physics, Neuchâtel, Switzerland), D. Ritchie, E. Linfield, H. Beere (Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge, UK), H. Wu, W.J. Schaff, L.F. Eastman (Cornell University, Ithaca, NY, USA). Разработаны InP квантово-каскадные лазеры, работающие в диапазоне 9,1 мкм при комнатной температуре, и GaAs/AlGaAs непрерывные лазеры дальнего ИК-диапазона, работающие при 77 К, а также новые фотодетекторы.

M. Fejer (E.L. Ginzton Laboratory/Stanford University/Stanford, CA, USA) представил результаты исследований источников когерентного излучения среднего ИК-диапазона на основе микроструктурных нелинейных материалов, в том числе генераторов разностных частот, оптических параметрических усилителей и генераторов. Во всех этих системах накачка одним или двумя источниками излучения ближнего ИК-диапазона преобразуется в средний ИК-диапазон посредством нелинейного взаимодействия оптических волн.

Образцы разработанных источников излучения с интенсивностью ~ мВт для области 2–4 мкм, а также 8–10 мкм были использованы в спектроскопических измерениях.

На индустриальной секции были представлены доклады группы компаний, производящих диодные лазеры и аналитические системы с диодными лазерами, такие как: Laser Components GmbH (Germany), Nanoplus Nanosystems and Technologies GmbH (Germany), VERTILAS GmbH (Germany), ProcessEng Engineering GmbH (Austria), Sacher-Lasertechnik Group, TOPTICA Photonics AG (Germany), Müttek Infrared Laser Systems (Germany), Messer Griesheim GmbH (Germany), Ekips Technologies, Inc. (USA), SIT.r.l. and Huberg S.a.s. (Italy), Southwest Sciences, Inc. (USA), Physical Sciences, Inc. (USA), Alpes Lasers SA (Switzerland), Aerodyne Research, Inc. (USA).

Ряд докладов, которые сделали представители компаний, содержали результаты разработок, выполненных совместно с научными группами университетских исследователей и доведенных до коммерческого продукта.

Фирма Alpes Lasers SA, например, представляла разработку квантово-каскадного одномодового лазера с внешним резонатором квантово-каскадного лазера с распределенной обратной связью для спектральной области вблизи 8 мкм. Лазер с внешним резонатором обеспечивает при комнатной температуре выходную мощность более 150 мВт, а лазер с распределенной обратной связью генерирует импульсное излучение 1,7 Вт при средней мощности около 30 мВт с центральной длиной волны 6,36 мкм и областью температурной перестройки 6 см⁻¹.

На основе подобных лазеров Alpes Lasers SA совместно с Aerodyne Research, Inc. разрабатывает сенсоры для диагностики атмосферных и загрязняющих газов в полевых и лабораторных условиях.

Представлены газоанализаторы открытого типа для контроля газового состава автомобильных выбросов при движении автомобиля по шоссе, обеспечивающие одновременные измерения NO, NO₂, CO и CO₂.

Газоанализатор закрытого типа использует астигматическую многоходовую абсорбционную ячейку, позволяющую реализовывать длину оптического пути до 200 м. Этот газоанализатор предназначен для измерения концентраций NH₃, NO, O₃ на sub-ppb уровне концентраций.

M.G. Allen (Physical Sciences, Inc., USA) продемонстрировал технические характеристики ряда аналитических приборов на основе диодных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазонов, в том числе:

– *интегрирующий многокомпонентный газоанализатор* (разработка совместно с Air Liquide Corporation) для одновременной диагностики O₂, H₂O, CO, а также контроля температуры газа по отношению интенсивностей двух линий H₂O;

– *портативный детектор утечек газа* (природный метан) с диодным лазером 1,65 мкм;

– *газоанализатор среднего ИК-диапазона*, работающий при комнатной температуре для измерений концентраций NO (5,2 мкм) и CO (4,6 мкм) с чувствительностью ~ 10 ppb на основе диодных лазеров, производимых Lucent Technologies и Alpes Lasers SA.

Итальянские фирмы SIT.r.l. и Huberg S.a.s. представили новый детектор метана на базе диодного лазера 1,65 мкм, размещаемый на борту автомобиля. Диапазон измерений концентраций 1–10000 ppb при чувствительности 1 ppm.

Надо отметить, что этот детектор по чувствительности на порядок уступает аналогичной системе автомобильного и вертолетного базирования, созданной в Центре естественно-научных исследований ИОФ РАН в отделе А.И. Надеждинского. Результаты этой разработки также представлены на TDLS-2003 в стендовом докладе.

Одной из главных проблем развития аналитических приборов на основе диодных лазеров для анализа газового состава атмосферы и технических газов на ppm–ppb и ppt уровнях является изготовление калибровочных газовых стандартов того же класса точности.

Специалисты Messer Griesheim GmbH К. Brenner и В. Reimann в своем докладе обсуждали проблему производства двух- и многокомпонентных калибровочных газовых смесей, в том числе необходимость использования прецизионных методов лазерного газоанализа при производстве таких смесей.

Лазерные модули и компоненты для производства перестраиваемых по частоте диодных лазеров среднего ИК-диапазона (3–25 мкм) представлялись фирмой Müttek Infrared Laser Systems. Для этого спектрального диапазона предлагаются два типа лазеров: лазеры с двойной гетероструктурой (3–10 мкм) и лазеры с односторонней структурой (10–25 мкм). Первый тип лазеров работает при температуре 85–120 К, а второй – 25–85 К. Фирмой предлагается ряд лазерных систем.

Наиболее мощные диодные лазерные системы разрабатывались двумя фирмами: TOPTICA Photonics (до 1 Вт в диапазоне 375–450 мкм и ближнем ИК-диапазоне 625–1850 мкм) и Sacher-Lasertechnik Group. Лазерные излучатели последней фирмы серии Tiger ориентированы на программу лазерного охлаждения атомов щелочных металлов.

Серию диодных лазеров для молекулярной спектроскопии в диапазоне 1,5–1,8 мкм представили VERTILAS GmbH, ProcessEng Engineering GmbH и два института: Institut für Verfahrenstechnik, TU-Wien, и Walter Schottky Institut, Technische Universität München.

Эта кооперация разрабатывает диодные лазеры с вертикальными резонаторами (VCSEL – vertical-cavity surface-emitting lasers), излучение которых поглощается CH₄, NH₃, HCl и H₂O. Лазеры работают в одномодовом режиме при комнатной температуре с выходной мощностью ≤ 1 мВт.

Стабильные одномодовые диодные лазеры с распределенной обратной связью для спектроскопических исследований в диапазоне 0,7–2,5 мкм также предлагаются фирмой Nanoplus Nanosystems and Technologies GmbH.

Коммерческие аспекты диодной лазерной спектроскопии обсуждались в докладе J. Kunsch (Laser Components GmbH, Germany). В этом докладе отмечалось, что по широте спектроскопических измерений диодно-лазерная спектроскопия пока еще существенно уступает Фурье-спектроскопии (FTIR), однако следует отдать предпочтение TDLS в системах контроля и мониторинга.

Стеновые доклады, представленные на TDLS-2003, существенно дополняли тематику приглашенных докладов. Выделим среди них часть тех, в которых продемонстрированы новые результаты фундаментального и прикладного характера.

Диодный лазерный гигрометр с использованием оптоволоконна разработан для детектирования водяного пара в кристаллических облаках C. Giesemann, H. Teichert, V. Ebert (Physikalisch-Chemisches Institut, University Heidelberg, Heidelberg, Germany) H. Saathoff, U. Schurath (Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Karlsruhe, Germany). Этот гигрометр построен на базе диодного лазера (1,37 мкм) и многоходовой 82-метровой кюветы Уайта. Он обеспечивает измерения концентрации H₂O на уровне 15 ppb.

Совокупность методов оптимизации измерения малых концентраций молекул с помощью перестраиваемых диодных лазеров, их классификация и принципиальные ограничения метода TDLS представлены в докладе A.I. Nadezhdinskii (Natural Sciences Center of A.M. Prokhorov General Physics Institute of RAS, Moscow, Russia).

ИК и миллиметровые спектры димера ¹³C¹⁶O были изучены с целью точного определения энергии уровней и представлены в докладе: L. Surin, D. Fourzиков, G. Winnevisser (Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Köln, Germany), B. Dumesh (Institute of Spectroscopy, RAS, Troitsk, Russia), J. Tang, A.R.W. McKellar (Steacie Institute for Molecular Sciences, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada).

Применение диодных лазеров для определения следов взрывчатых веществ (по присутствию специфического трассера NO₂) и UF₆ было предметом стеновых докладов A.I. Nadezhdinskii, Ya. Ya. Ponurovskii, M.V. Spiridonov, E.A. Kudryashov, Yu. Selivanov, G. Grigorev, Sh. Nabiev,

N. Grorshunov, G. Bosler, R. Olsen, V. Ryjikov. Этот цикл исследований выполнен в кооперации: NSC of A.M. Prokhorov General Physics Institute, P.N. Lebedev Physical Institute, Institute of Molecular Physics of RRC «Kurchatov Institute» (Moscow, Russia) and International Atomic Energy Agency (Vienna, Austria).

Двухволновый диодный лазерный спектрометр, разработанный L. Gianfran, G. Gagliard (Center for Isotope Research, University of Groningen, Groningen, The Netherlands), M. van Burgel, E.R.Th. Kerstel (Dipartimento di Scienze Ambientali, Seconda Università di Napoli and INFN– Gruppo Coordinate Napoli 2, Caserta, Italy), был применен для измерения изотопного состава воды.

Существенный прогресс в увеличении мощности диодных лазерных систем для их использования в лазерном зондировании окружающей среды открывает применение оптоволоконных усилителей. Это направление было освещено в докладе A.G. Berezin, O.N. Egorova, O.V. Ershov, A.S. Kurkov, A.I. Nadezhdinskii, V.M. Paramonov (Natural Sciences Center of A.M. Prokhorov and Fiber Optics Research Center of A.M. Prokhorov General Physics Institute of RAS, Moscow, Russia). Рамановские волоконные усилители обеспечивают получение выходной мощности до нескольких ватт (вместо исходных нескольких милливатт) в диапазоне 1,1–1,7 мкм.

Результаты разработки спектрометра для исследования спектров поглощения молекул при очень низких температурах (~ 7 K) представлены в докладе A. Valentin, A. Henry, C. Clavean (Université Pierre et Marie Curie, Paris, France), D. Hurtmanc (Université Libre de Bruxelles, Bruxelles, Belgium) и A.W. Mantz (Connecticut College, Connecticut, USA). Данные о форме столкновительного контура линий поглощения при низких температурах, полученные на этом спектрометре с перестраиваемыми диодными лазерами, использованы для анализа точности теоретических моделей.

В целом, конференция TDLS-2003 продемонстрировала очевидный прогресс техники диодной лазерной спектроскопии и особенно ее аналитических приложений. В этой области идет очень эффективное сотрудничество научных организаций и промышленных фирм, результатом которого является быстрая коммерциализация целого ряда научных разработок.

Ю.Н. Пономарев