

УДК 539.534, 539.194

Быстродействующая диодно-лазерная спектроскопия производных

11, ноябрь 2012

Воронцова Е.А.

*Инженер,
Лаборатории ЛМАЛС*

*Научный руководитель: Чернышов А.К.,
к.ф.-м.н., с.н.с., лаборатории ЛМАЛС*

Самарского Филиала федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (СФ ФИАН)
cat.chernyshova@fian.smr.ru

Развитие спектроскопических методик анализа состава газовых смесей необходимо как для фундаментальных исследований в лазерной физике [1], так и для решения прикладных задач, простирающихся от контроля состояния окружающей среды до неинвазивной диагностики заболеваний в медицине [2-4]. В качестве источников зондирующего излучения удобно использовать телекоммуникационные диодные лазеры (ДЛ), которые обладают уникальным сочетанием свойств, предоставляющих большие диагностические возможности. В частности, ДЛ позволяют выполнять ЧМ-модуляцию и непрерывную широкодиапазонную перестройку частоты оптического излучения непосредственно через ток накачки; просты в использовании; потребляют относительно низкую мощность; компактны и легко доступны. Последнее обстоятельство обусловлено повсеместным распространением волоконно-оптической связи и компьютерных систем хранения информации на оптических дисках.

Работающие при комнатной температуре коммерчески доступные ДЛ перекрывают спектральный интервал в промежутке 0,65 – 2,6 мкм. Как известно в указанный промежуток длин волн попадают линии, соответствующие обертонам и комбинационным переходам многих молекул, что повышает востребованность диодно-лазерных спектрометров. Однако из-за низкой интенсивности молекулярных переходов в ближнем ИК диапазоне вместо прямой абсорбционной спектроскопии (DAS) необходимо

использовать методику с повышенной чувствительностью, например спектроскопию с модуляцией длины волны (WMS) также называемую спектроскопией производных [5].

При WMS зондирующее излучение ЧМ-модулируется на звуковой частоте и одновременно медленно сканируется вдоль исследуемого участка спектра. Благодаря ЧМ-модуляции лазерного излучения, регистрация сигнала поглощения может выполняться на гармониках частоты модуляции при помощи синхронного детектора. В результате смещения области детектирования с постоянного тока в область звуковых частот в сигнале фотодетектора резко снижается уровень $1/f$ -шумов, что позволяет зарегистрировать более слабые сигналы поглощения. С другой стороны, специфика работы синхронного детектора обуславливает большую продолжительность (до 45 с) измерительного цикла WMS-спектрометра [5]. Это затрудняет оперативное наблюдение изменений в исследуемом участке молекулярного спектра, что необходимо в ряде интересных прикладных задач таких как, например, определение температуры газа во фронте ударной волны [6].

В данной работе описана несложная модернизация стандартного WMS-спектрометра, позволяющая за счет некоторого ухудшения отношения сигнал/шум значительно сократить длительность измерительного цикла. В результате с помощью модернизированного спектрометра исследуемый участок молекулярного спектра, содержащий несколько линий, удалось отобразить на экране аналогового осциллографа.

Схема, использованного в работе диодно-лазерного спектрометра, реализующего спектроскопию производных, изображена на рис.1. В качестве источника зондирующего излучения использовался AlGaAs/GaAs диодный лазер с коротким внешним резонатором, образованным передней гранью полупроводникового кристалла и тонким покровным стеклом (М). Покровное стекло было закреплено на пьезокерамической подвижке, что позволяло изменять длину внешнего резонатора и, тем самым, сохранять режим одномодовой генерации ДЛ. Грубая настройка излучаемой длины волны обеспечивалась изменением температуры диодного лазера с помощью элемента Пельтье в диапазоне от

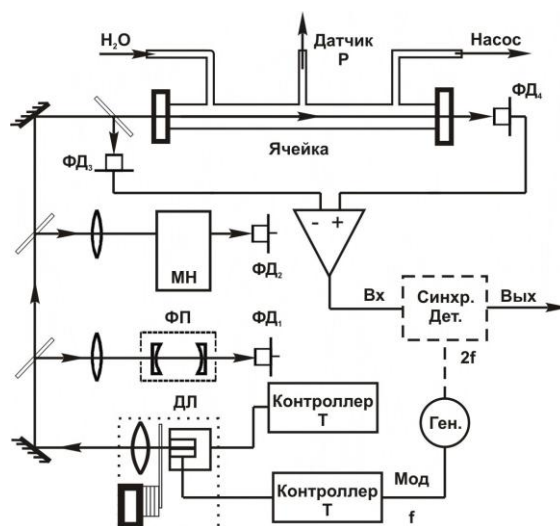


Рис.1. Схема диодно-лазерного спектрометра с модуляцией длины волны. Обозначения: ДЛ – диодный лазер; М – покровное стекло; Ген. – генератор; Синхр.Дет. – синхронный детектор; ФП – интерферометр Фабри-Перо; ФД – фотодетектор; МН – монохроматор. Пунктиром показан элемент, заменяемый при измерениях в режиме реального времени.

точки росы (10-16 °С) до 30 °С. Для непрерывного сканирования лазерной частоты (вдоль нескольких десятков ГГц) ток накачки ДЛ медленно изменялся пропорционально сигналу от внутреннего генератора контроллера тока (не показан на рис. 1). Быстрая ЧМ-модуляция лазерного излучения с частотой 1 кГц осуществлялась сигналом внешнего генератора, также поступающего в контроллер тока ДЛ. Монохроматор (МН) и конфокальный интерферометр Фабри-Перо (ФП) использовались для контроля спектральных характеристик лазерного излучения.

В качестве исследуемого газа были выбраны пары воды, поскольку они легко доступны и к настоящему времени накоплен большой массив данных о линиях поглощения H_2O [7]. Измерительная ячейка представляет собой отрезок трубы из нержавеющей стали длиной 1 м, к торцам которой были приварены оправы-держатели для стеклянных окошек диаметром 5 см. Ячейка с помощью бытовых газовых сильфонных подводок была подключена к вакуумному насосу (2НВР-5ДМ), измерителю давления (термодат-12ВТС) и стеклянной колбе с дистиллированной водой (ГОСТ 6709-72). Для регистрации зондирующего излучения использовались кремниевые фотоприемники с трансимпедансными усилителями. С целью ослабления вариации оптической мощности, вызванной пилообразным изменением тока накачки ДЛ и паразитной интерференцией от переотражений в элементах оптического тракта использовалась балансная схема детектирования, образованная фотодиодами ФД₃, ФД₄ и разностным усилителем.

В стандартной WMS методике напряжение балансного фотодетектора и удвоенный по частоте опорный сигнал от модулирующего генератора поступают на соответствующие входы синхронного детектора для получения выходного сигнала пропорционального 2-ой производной от контура поглощения (рис. 1). При этом из-за медленной скорости сканирования лазерной частоты вдоль исследуемого участка, выходной сигнал синхронного детектора трудно зарегистрировать на экране обычного аналогового осциллографа. Для сокращения длительности одного измерительного цикла до нескольких миллисекунд синхронный детектор (обозначен пунктиром на рис.1), был заменен дифференцирующим усилителем. Особенно удобно использовать для этого тот же синхронный детектор, но работающий в режиме обычного усилителя (при отключенном опорном сигнале) с входным полосовым фильтром, настроенным на удвоенную частоту быстрой модуляции. Кроме того, также в спектрометре необходимо отключить медленное сканирование и увеличить амплитуду быстрой ЧМ-модуляции лазерного тока до предела, обусловленного появлением переключений между модами ДЛ. После указанной модернизации выходной сигнал усилителя, представляющий спектр вторых производных исследуемых линий можно наблюдать на экране аналогового осциллографа, т.е. в реальном времени. Разумеется, замена узкополосного синхронного детектора на широкополосный дифференцирующий усилитель (или фильтр высоких частот) неизбежно ухудшает отношение сигнал/шум, что ограничивает чувствительность спектрометра. Однако, как показано ниже, это вполне допустимо при исследовании переходов с интенсивностью линии больше чем $10^{-24} \text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$.

Для демонстрации возможностей предложенной измерительной методики были зарегистрированы линии поглощения молекул воды вблизи 0,823 мкм (полоса 0,0,0 $\rightarrow$ 2,1,1). Результаты измерений представлены на рис. 2. Интервал непрерывной перестройки лазерной частоты составлял 30 ГГц, что определялось по числу резонансов контрольного интерферометра ФП с областью свободной дисперсии 1,5 ГГц. Изменяя температуру полупроводникового кристалла можно было перемещать интервал непрерывной перестройки ДЛ в красную или голубую область спектра. Для 5-ти последовательных значений температуры (Т1-Т5) диодного лазера были зарегистрированы 7 линий поглощения молекулы H₂O. Общий вид спектра, который был записан с данным лазерным излучателем, представлен на рис. 2е.

Идентификация наблюдаемых линий H₂O была выполнена путем сравнения с модельным спектром из HITRAN-2008 рис. 3а. Видно, что часть модельного спектра, построенная в увеличенном масштабе, хорошо совпадает с экспериментальным спектром на рис. 2е. Кроме того, из общей картины модельного спектра на рис. 3а видно, что справа

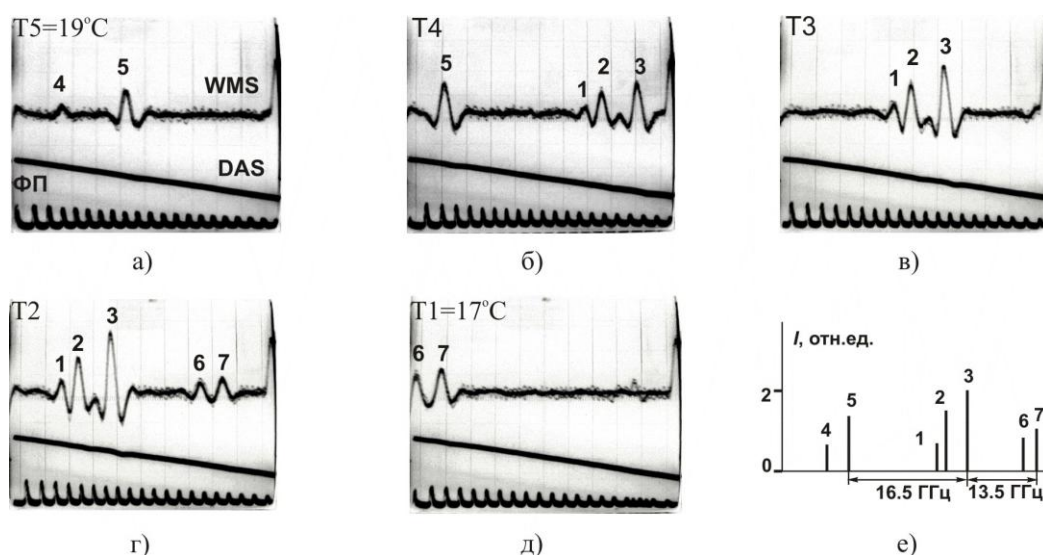


Рис.2. Спектр поглощения H_2O : а)-д) WMS – сигналы 2-х производных линий поглощения, зарегистрированные при различных температурах (Т) диодного лазера. DAS – сигналы прямого поглощения. ФП – резонансы пропускания контрольного интерферометра Фабри-Перо; е) общий вид экспериментального спектра. Интенсивность линии 4 равна $2,487 \cdot 10^{-24} \text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$.

от линии 7 находится наиболее сильная линия 8. С помощью изменения длины внешнего резонатора и подбора температуры полупроводникового кристалла, спектрометр был перенастроен на линию 8 и соответствующие DAS- и WMS-сигналы, показаны на рис. 3б. Из рисунка видно, что при сопоставимом быстродействии 2х методик WMS-сигналы обладают заметно лучшим отношением сигнал/шум. Следовательно, замена синхронного детектора на дифференцирующий усилитель позволила повысить быстродействие WMS-спектрометра и сохранить (хотя и в уменьшенной степени) выигрыш в отношении сигнал/шум по сравнению с прямой абсорбционной спектроскопией. Следует отметить, что после перенастройки спектрометра на интересующую линию в доступном участке спектра, прибор мог быть вновь быстро переведен в режим измерений с использованием синхронного детектирования, чтобы обеспечить максимальную чувствительность.

Таким образом, в работе предложена методика для наблюдения в режиме реального времени молекулярных линий поглощения, которые практически уже не регистрируются методами прямой абсорбционной спектроскопии. Создан диодно-лазерный спектрометр, реализующий предлагаемый подход и продемонстрировано одновременное наблюдение на экране аналогового осциллографа 5-ти линий поглощения молекул воды. Это позволило быстро идентифицировать наблюдаемый участок спектра и перенастроить спектрометр на наиболее сильную линию в окрестности 0,823 мкм. В дальнейшем

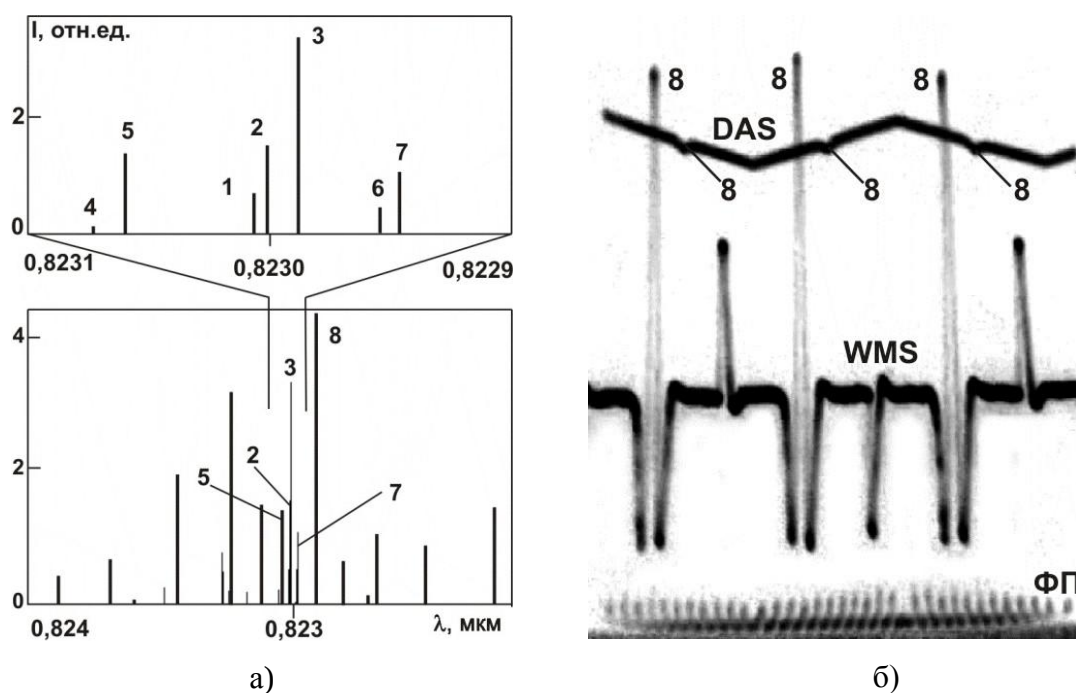


Рис.3. Идентификация спектра H₂O: а) модельный спектр HITRAN-2008; б) DAS- и WMS-сигналы соответствующие линии 8 ($S=4,508 \times 10^{-23} \text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$).

предполагается использовать созданную установку при измерении концентрации и температуры паров воды в активной среде кислородно-йодного лазера.

Список литературы

1. Richard E.C., Kelly K.K., Winkler R.H., et al. A fast-response near-infrared tunable laser absorption spectrometer for in situ measurements of CH₄ in the upper troposphere and lower stratosphere // *Applied Physics B*, 2002, vol. 75, pp. 183–194.
2. Степанов Е.В. Лазерный анализ изотопического отношения углерода ¹³C/¹²C в CO₂ выдыхаемого воздуха // *Квантовая электроника*, 2002, вып.32, №11, с.981-986.
3. Croize L., Doizi D., Larousse B., et al. Interest of absorption spectroscopy for the control of industrial processes. Application to H₂ massive production // *Applied Physics B*, 2010, vol. 100, pp. 409–415.
4. Sumizawa H., Yamada H., Tonokura K. Real-time monitoring of nitric oxide in diesel exhaust gas by mid-infrared cavity ring-down spectroscopy // *Applied Physics B*, 2010, vol. 100, pp. 925–931.
5. Ray A., Bandyopadhyay A., Ray B. Line-shape study of water vapour by tunable diode laser spectrometer in the 822-832 nm wavelength region // *Applied Physics B*, 2004, vol. 79, pp. 915–921.

6. Li H., Farooq A., Jeffries J.B., Hanson R.K. Near-infrared diode laser absorption sensor for rapid measurements of temperature and water vapor in a shock tube // *Applied Physics B*, 2007, vol. 89, pp. 407–416.
7. <ftp://cfa-ftp.harvard.edu/pub/HITRAN2008/>