

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ФИЗИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ**



*имени
П.Н. Лебедева*

Ф И А Н

ПРЕПРИНТ

4

И.В. НИКОЛАЕВ, В.Н. ОЧКИН,
М.В. СПИРИДОНОВ, С.Н. ЦХАЙ,
В.Г. ЛОМОНОСОВ

**АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПО
ЗАТУХАНИЮ СВЕТА С НЕАКСИАЛЬНЫМИ
МНОГОПРОХОДНЫМИ КЮВЕТАМИ**

МОСКВА 2006

Абсорбционная спектроскопия по затуханию света с неаксиальными многопроходными кюветами

И.В.Николаев*, В.Н.Очкин*, М.В.Спиридонов*, С.Н.Цхай*,
В.Г.Ломоносов**

* Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН, 119991 Москва, Ленинский просп., 53

** Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, 119992 Москва, ГСП-2,
Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

Введение

В последние годы стала широко применяться спектральная техника для измерения слабого поглощения, основанная на измерении времени затухания излучения в ячейке (кювете) с двумя высокоотражающими зеркалами при многократном прохождении света между ними. В зарубежной литературе она известна как CRDS (Cavity Ring-down Spectroscopy). За короткое время после первой публикации [1], появились сотни работ с применением методики в различных вариантах (см., напр., обзор 2000 г. [2]). В качестве источников излучения используются практически все типы лазеров, в том числе и относительно маломощные 10-20 мВт диодные лазеры [3]. Столь быстрое распространение методики обусловлено относительной простотой ее реализации и независимостью результатов измерений от колебаний интенсивности лазерного излучения, что особенно важно при использовании импульсных лазеров. Ширина спектра излучения импульсных лазеров, как правило, превышает расстояние между аксиальными модами ячейки. Применение узкополосных непрерывных лазеров, обеспечивающих высокое спектральное разрешение, требует специальной подстройки длины ячейки для обеспечения лучшего ввода в нее излучения. При этом проявляются резонансные свойства ячейки. Один из вариантов такого согласования лазерного излучения с модами резонатора – это использование неаксиальной схемы (см., напр., [4]) с плотной сеткой собственных частот.

Чувствительность метода определяется, в первую очередь, коэффициентами отражения зеркал R . При доступных коммерческих зеркалах с $R > 0,9999$ измерения времени затухания излучения демонстрируют чувствительности $\sim (10^{-10} \dots 10^{-11}) \text{ см}^{-1}$. Рекордная чувствительность ($2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$ [5]) была получена при усреднении большого числа измерений (~ 30000 для каждой точки спектра), что потребовало обеспечения высокой стабильности условий эксперимента в течение нескольких часов. Более типичные времена сканирования спектра, требуемые в CRDS с хорошей чувствительностью, лежат в диапазоне от нескольких секунд до нескольких минут. В ряде случаев, однако, требуется экспресс-анализ для мониторинга быстропротекающих процессов и не требуется регистрация сверхмалых концентраций. В этой связи был разработан ряд схем CRDS, когда используется широкополосный лазер, а разрешение определяется спектрометром (см., напр. [6, 7, 8]).

Другая возможность записи спектра за короткое время предлагалась в работах с быстрой перестройкой частоты лазера или длины резонатора (сканирование собственных частот) [9]. В этом случае сигнал проходит через кювету только в момент совпадения частоты лазерной линии с частотами мод резонатора и спектральное разрешение определяется свободным спектральным интервалом резонатора. Некоторое улучшение спектрального разрешения может быть достигнуто в такой схеме, если частоты лазера и ячейки синхронно перестраиваются навстречу и их совпадение происходит через интервалы меньшие, чем свободный спектральный интервал резонатора (типично $\sim 10^{-2} \text{ см}^{-1}$). Такой прием позволяет, по оценкам авторов, проводить регистрацию спектра с разрешением $\sim (10^{-2} \dots 10^{-3}) \text{ см}^{-1}$ с возможностью записи спектра за времена $\sim 2 \text{ мс}$ [10].

В настоящей работе рассматривается экспресс-методика измерения CRD спектра поглощения за одно непрерывное сканирование частоты диодного лазера. В отличие от традиционных схем CRDS, где время затухания определяется с прерыванием излучения, в неаксиальных многопроходных кюветах выходное излучение с разным временем нахождения в поглощающей среде разделено пространственно. Регистрируя это излучение с помощью

матрицы детекторов или несколькими приемниками можно без дополнительной модуляции интенсивности определять время затухания. Спектральное разрешение при этом определяется лазером, а временные характеристики детектирования – скоростью сканирования частоты.

Методика и техника эксперимента.

Установка была собрана на базе диодного лазерного спектрометра с многопроходной кюветой, описание которого можно найти в [11]. Излучение лазера с резонатором Фабри-Перо в области 640 нм заводилось в многопроходную кювету [12] через отверстие в одном из зеркал. Кювета состояла из плоско-параллельного и сферического зеркала с радиусом кривизны $r=2.3$ м, диаметр зеркал 10 см. Точки отражения лазерного излучения образуют на поверхностях зеркал окружность, причем расстояние между ними зависит от расстояния между зеркалами. Лазерное излучение после ряда отражений от зеркал в конечном итоге выходит через входное отверстие. В условиях данного эксперимента расстояние между зеркалами составляло 49 см, что обеспечивало для выходного пучка длину оптического пути внутри кюветы ~ 60 м. Отметим, что каждая точка отражения излучения на зеркале соответствует определенному числу двойных проходов лазерного излучения внутри кюветы и, соответственно, времени нахождения этого излучения в поглощающей среде. Если следовать аналогии с традиционной аксиальной схемой CRDS, то можно сказать, что в одном цикле сканирования частоты лазера каждое пятно на зеркале соответствует отдельному пику в гребенке затухающих импульсов. При этом импульсы пространственно разделены и регистрируются отдельными приемниками излучения (рис.1). В этом случае, импульсы с большой длительностью (больше длительности двойного прохода кюветы) не будут интерферировать на приемниках, что могло бы усложнить измерение времени затухания. В то же время, при такой процедуре необходимо согласовать калибровки всех приемников излучения. В зависимости от того, какой из выходящих пучков попадает на приемник, можно определить длину пути нахождения излучения в кювете и время задержки относительно первого пучка.

Время задержки между выходными пучками τ определяется по числу двойных проходов между пятнами n , от которых регистрируется сигнал, и длине кюветы d , поделенной на скорость света $\tau = 2nd/c$.

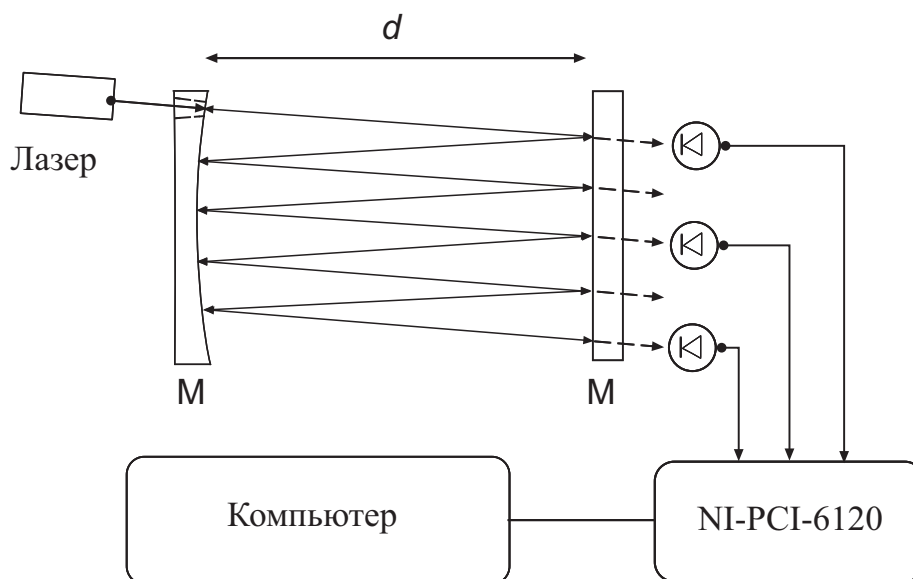


Рис. 1. Схема регистрации лазерного излучения с разными временами нахождения в поглощающей среде.

Лазер управлялся импульсами тока специальной формы (см. рис.2). Перестройка частоты лазера осуществляется изменением его температуры, которая, в свою очередь, определяется величиной протекающего тока. Начальная часть импульса с постоянной величиной протекающего тока обеспечивает установление режима работы лазера, и необходима для стабилизации температуры при резком изменении на фронте импульса тока. Далее медленное увеличение тока обеспечивает плавную перестройку частоты излучения лазера в диапазоне $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Полная длительность импульса – 20 мс. Оцифровка сигналов с приемников осуществлялась с частотой 200 кГц (на весь импульс 4096 точек оцифровки). Это значение определяет необходимые параметры быстродействия приемников и электроники приемного тракта. Отметим, что аналогичные параметры, необходимые для «традиционной» CRDS спектроскопии на три порядка выше для разрешения импульсов наносекундного диапазона. В качестве приемников излучения использовались фотодиоды S2386-

18L фирмы Hamamatsu (паспортное время нарастания ~ 0.4 мкс). Сигнал с фотоприемников оцифровывался с помощью платы NI-PCI-6120 фирмы National Instruments и далее обрабатывался на компьютере.

На рис.2 показан вид сигналов от трех приемников, расположенных напротив выхода лазерных пучков через зеркало. Первый сигнал соответствует двукратному прохождению света через кювету. Начало второго и третьего сигнала отсчитываются от начала первого сигнала. Время задержки $\tau_{12}=43$ и $\tau_{13}=86$ нс, что соответствует 13 и 26 двойным проходам излучения в кювете. По форме сигналы практически повторяют импульс тока питания лазера. Начальный участок ~ 8 мс (1500 точек оцифровки) соответствует времени стабилизации режима работы лазера. Привязка оцифровки импульсов с каждого приемника осуществляется с момента начального выброса тока (интенсивности). Построив зависимости интенсивности I_1, I_2, I_3 (индексы указывают номер приемника излучения) от времени с задержками τ_{12} и τ_{13} можно определить затухание в каждой точке времени сканируемого лазерного излучения. Это эквивалентно определению времени затухания $\tau(\nu)$ в каждой точке спектрального диапазона перестройки лазера.

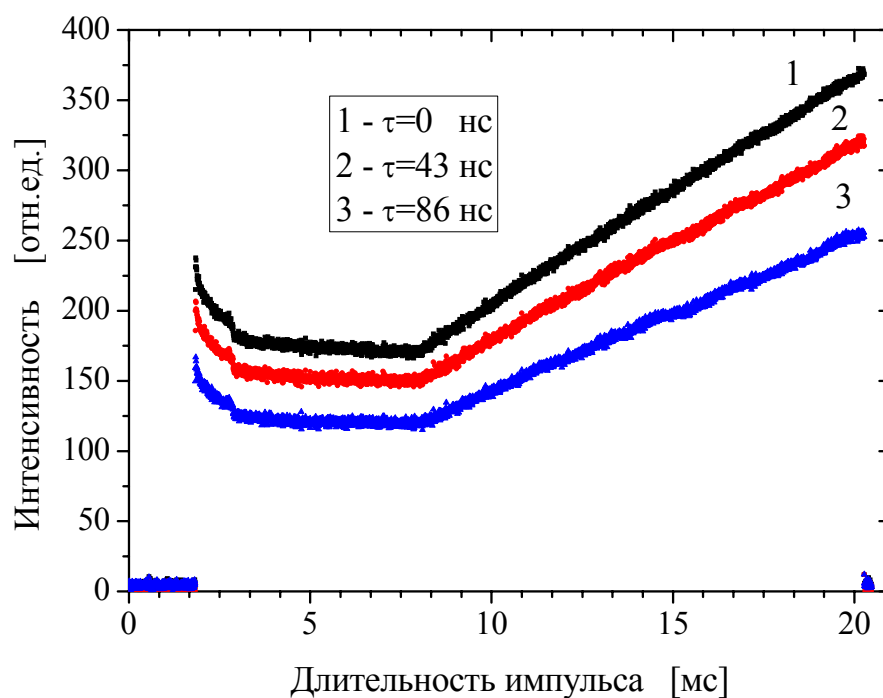


Рис. 2. Импульсы излучения, записанные на трех приемниках с различной временной задержкой.

Получение из времени затухания $\tau(\nu)$ коэффициентов поглощения излучения $\kappa(\nu)$ в кювете или коэффициентов отражения зеркал R может затем проводиться по стандартной в CRDS спектроскопии процедуре из соотношения:

$$\tau(\nu) = \frac{d}{c[(1 - R) + \kappa(\nu)l]}, \quad (1)$$

где c – скорость света, d – расстояние между зеркалами, l – длина области с поглотителем (в нашем случае она совпадает с d).

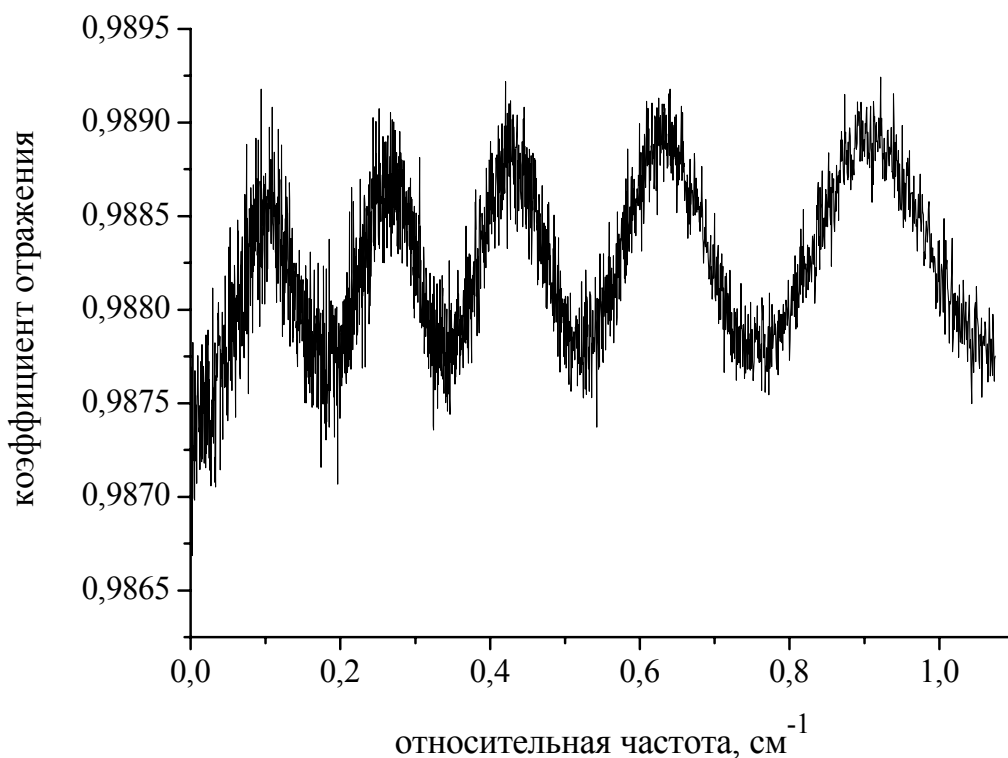


Рис. 3. Частотная характеристика коэффициента отражения зеркал.

Обработка сигнала в пустой кювете по описанной выше процедуре показана на рис.3. В отсутствие поглощения $\kappa(\nu)=0$ из (1) определяются коэффициенты отражения зеркал. Наблюдаемая на рис.3 периодическая структура связана с тем, что регистрация излучения проводилась на приемниках помещенных за плоско-параллельным зеркалом, отражение от поверхностей

которого вызывало интерференцию. В принципе, за значение коэффициента отражения зеркал можно принять среднюю величину ($R \approx 0,9885$). Это, однако, может приводить к неоправданному ухудшению точности измерений поглощения в газе. Поскольку коэффициент поглощения в объеме кюветы определяется по (1) как разность величин обратных времени затухания в отсутствие поглотителя $\tau_0(\nu)$ и при его наличии в кювете, то

$$k(\nu) \frac{l}{d} = \frac{1}{c\tau} - \frac{1}{c\tau_0} = \frac{\tau_0 - \tau}{c\tau\tau_0}. \quad (2)$$

В этом случае интерференция на плоскостях зеркала будет компенсироваться и не скажется на результатах измерения коэффициента поглощения.

С другой стороны, имеющаяся интерференционная структура может быть использована для калибровки частоты излучения лазера в процессе перестройки. Обычно при работе с лазерными спектрометрами для этой цели отвлекая часть излучения лазера и пропускают его через интерферометр (см., напр. [11]). В нашем эксперименте использование «естественного» интерферометра на плоско-параллельном зеркале позволяет проводить такую калибровку (см. рис.4). Независимая спектральная привязка со специальным интерферометром показала, что она хорошо совпала с результатами калибровки. На рис.3 шкала частот построена уже с учетом этой калибровки.

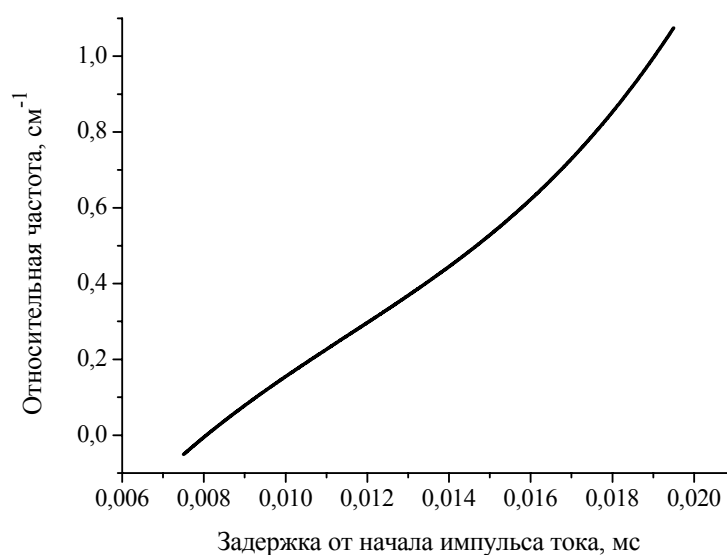


Рис. 4. Перестройка частоты излучения лазера во время изменения импульса тока.

При оцифровке сигнала выборки производились по 4096 точкам. Для измерений использовались точки с 1500 по 4096, что соответствовало участку линейной стабилизированной перестройке частоты лазерного излучения (рис.2).

На рис.5а представлен спектр молекулы NO_2 в атмосфере, записанный за один лазерный импульс и обработанный по процедуре описанной выше. В этом случае использовалось по одной точке выборки в сигналах с каждого приемника. Расстояние между соседними точками оцифровки соответствует 5 мкс по времени. Учитывая, что весь диапазон перестройки лазера $\sim 1 \text{ см}^{-1}$, это соответствует спектральной разнице $\sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. В наших экспериментах это примерно соответствует ширине линии лазерной генерации. Следует, конечно, понимать, что мы говорим о принципиальных ограничениях спектрального разрешения. На практике при наличии шумов оно может оказаться значительно хуже, что видно из рис.5а. Поэтому при регистрации конкретных спектров следует искать компромисс между принципиальным и реальным разрешением. Эта ситуация вполне аналогична таковой в классической спектроскопии, когда чрезмерное уменьшение спектральной ширины щели прибора приводит к потере интенсивности сигнала и затрудняет его детектирование. Уровень шума определяется случайными шумами приемников излучения. На рис.5б показан тот же спектр, усредненный по 10 соседним точкам оцифрованного спектра. Такое усреднение означает закругление спектрального разрешения в 10 раз. Разрешение, однако, остается достаточно высоким $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, в нашем случае почти на два порядка величины меньше ширины линии поглощения. Видно, что в результате такого усреднения качество спектра заметно улучшается. На рис.5в приведен тот же спектр с усреднением по интервалу, соответствующему 100 соседним точкам (разрешение $\sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$). Очевидно, что такого же результата можно достигнуть при усреднении 10 и 100 циклов сканирования, соответственно, сохранив спектральное разрешение, определяемое шириной лазерной линии. Это, однако, обозначает многократное увеличение времени записи спектра, которое будет определяться временем соответствующих количеств циклов сканирования (в используемом лазере при частоте импульсов тока накачки в 20 Гц эти времена $\sim 0.5 \text{ с}$ и 5 с , соответственно). При нашем же

подходе, используются результаты, полученные только за один цикл непрерывного сканирования частоты излучения диодного лазера (20 мс).

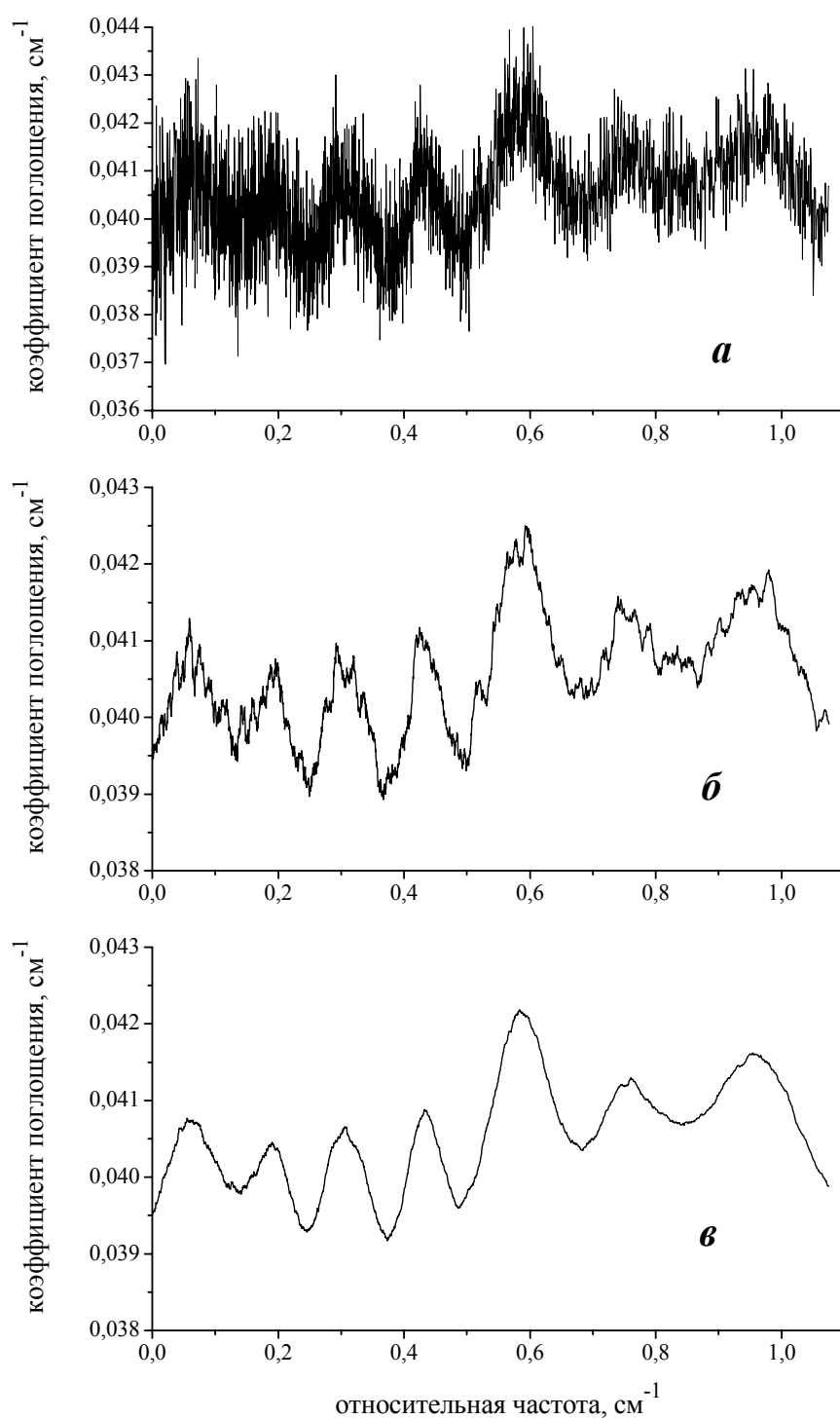


Рис. 5. Спектр поглощения NO₂ при концентрации 10^{-18} см⁻³ в области 640 нм. а) без усреднения, б) усреднение по 10 точкам, в) усреднение по 100 точкам.

Настоящая работа имеет целью показать новую принципиальную возможность сочетания техники CRDS спектроскопии с техникой многопроходных кювет. Задача достижения предельных чувствительностей на данном этапе не решалась. Концентрация NO_2 в условиях проведения эксперимента составляла 10^{18} см^{-3} . Значения коэффициентов поглощения $4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ получены при отношении сигнал/шум > 1 . Если говорить об оценках реальных перспектив повышения чувствительности, то следует заметить, что современные методы, развитые в диодной лазерной спектроскопии позволяют регистрировать спектры в условиях отношения сигнал/шум $< 10^{-2}$ [11]. Замена зеркал, используемых в данном эксперименте на высокоотражающие зеркала с типичными для CRDS техники коэффициентами отражения $\sim 0,9999$, также в соответствие с формулой (1) как минимум на два порядка увеличит чувствительность установки. В работе использовались три приемника излучения, что связано, в первую очередь, с наличием 4 каналов регистрации в используемой управляющей электронной плате NI-PCI-6120 (один канал использовался для контроля температуры лазера). Увеличение числа каналов также позволит улучшить точность и чувствительность таких измерений. Учитывая эти обстоятельства, вполне можно рассчитывать на возможности применения обсуждаемой методики с чувствительностью характерной для традиционной CRDS спектроскопии.

Заключение

Предложена методика измерения спектра поглощения по затуханию излучения в резонаторе за одно сканирование частоты зондирующего лазера без модуляции интенсивности. В качестве резонатора использовалась многопроходная кювета неаксиального типа. Пространственно-временное разделение лазерного луча в кювете, позволяет расширить возможности традиционных методов CRDS и диодной спектроскопии. В частности, используя матрицу детекторов в такой схеме можно регистрировать затухание импульса любой длительности на фиксированной частоте. В случае сканирования частоты излучения узкополосного лазера, регистрация сигнала на нескольких

приемниках с временной разверткой, соответствующей спектральной перестройке позволяет оперативно записывать спектр. Время записи спектра с высоким разрешением в этом случае определяется скоростью перестройки частоты излучения в одном цикле сканирования. Такой подход также существенно снижает требования к быстродействию приемников излучения.

Работа проводилась при поддержке грантов РФФИ 04-02-08192-офи_a, 05-08-50022-а, программы фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН "Оптическая спектроскопия и стандарты частоты".

Литература

1. A.O'Keefe, D.A.G.Deacon, Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources, *Rev.Sci.Instr.*, 59,2544-2554, 1988
2. G.Berden, R.Peeters, G.Meijer, Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications, *Int.Reviews in Physical Chemistry*, v.19, No.4, pp.565-607, 2000.
3. D.Romanini, A.A.Kachanov, F.Stoeckel, Diode laser cavity ring down spectroscopy, *Chem.Phys.Lett.*, v.270, pp.538-545, 1997.
4. J.D. Ayers, R.L. Apodaca, W.R. Simpson, D.S. Baer, Off-axis cavity ringdown spectroscopy: application to atmospheric nitrate radical detection, *Appl.Opt.*,v. 44, pp.7239-7242, 2005
5. S.Kassi, D.Romanini, A.Campargue, B.Bussery-Honvault, Very high sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy: Application to the $a^1\Delta_g(0) - X^3\Sigma_g^-(1)$ O₂ band near 1.58 μm , *Chem.Phys.Lett.*, v.409, pp.281-287, 2005.
6. J.J.Scherer, J.B.Paul, H.Jiao, A.O'Keefe, Broadband ringdown spectral photography, *Appl.Opt.*, v.40, pp.6725-6732, 2001.
7. S.M.Ball, I.M.Povey, E.G.Norton, R.L.Jones, Broadband cavity ringdown spectroscopy of the NO₃ radicals, *Chem.Phys.Lett.*, v.342, pp.113-120, 2001.
8. T.Gherman, E.Eslami, D.Romanini, S.Kassi, J-C. Viat, N.Sadeghi, High sensitivity broadband mode-locked cavity-enhanced absorption spectroscopy: measurement of Ar*(³P₂) atom and N₂⁺ ion densities, *J.Phys.D: Appl.Phys.*, v.37, pp.2408-2415, 2004.

9. Y. He and B. J. Orr, "Rapid measurement of cavity ringdown absorption spectra with a swept-frequency laser," *Appl. Phys. B* **79**, 941-945 (2004).
10. I. Debecker, A. K. Mohamed, D. Romanini, High-speed cavity ringdown spectroscopy with increased spectral resolution by simultaneous laser and cavity tuning, *Optics Express*, v.13, No. 8, pp.2906-2915, 2005.
11. В.Н.Очкин, М.В.Спиридонов, С.Н.Цхай, Сравнение диодных лазеров с вертикальным (VCSEL) и Фабри-Перо резонаторами при измерении слабого поглощения NO₂ в области 660 нм, *КСФ №8*, стр. 41-49, 2005.
12. D. R. Herriott, H. Kogelnik, and R. Kompfner, "Off-axis paths in spherical mirror interferometers," *Appl. Opt.* v.3, pp.523–526, 1964; D. R. Herriott and H. J. Schulte, "Folded optical delay lines," *Appl. Opt.* v.4, pp.883–889, 1965.