

АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

УДК 621.378.33

В.В. Красников, М.С. Пшеничников, Т.Б. Разумихина, В.С. Соломатин, А.И. Холодных

ТРАССОВЫЙ ГАЗОАНАЛИЗ АТМОСФЕРЫ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ИК-СПЕКТРОМЕТРА ТРЕХМИКРОННОГО ДИАПАЗОНА С РАЗРЕШЕНИЕМ $0,1 \text{ см}^{-1}$

Данная работа посвящена описанию характеристик и некоторых конструктивных особенностей ИК-спектрометра трехмикронного диапазона, созданного на базе генератора разностной частоты при нелинейно-оптическом смешении излучений лазера на красителе и второй гармоники АИГ-лазера. В работе приведены результаты использования предлагаемого спектрометра для диагностики атмосферных газов.

Введение

Одной из основных задач в проблеме создания универсального лазерного абсорбционного газоанализатора атмосферы является задача максимального расширения спектрального диапазона зондирования в область поглощения большинства газовых компонентов атмосферы — $1,5\div 4,5 \text{ мкм}$.

С этой точки зрения интересны полупроводниковые лазеры, обладающие широким диапазоном перестройки частоты в ИК-области спектра ($3\text{--}34 \text{ мкм}$) и высоким спектральным разрешением ($\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$). С помощью этих источников были измерены концентрации таких газовых компонентов атмосферы, как CO [1], NO, C₂H₄, H₂O [2]. Однако полупроводниковые лазеры являются пока мало мощными устройствами, что позволяет использовать их для измерений лишь на достаточно коротких трассах (меньше 300 м).

В [3] и [4] для диагностики метана и окиси азота использовались газоанализаторы на основе He-Ne-лазеров (длины волн зондирования 3,39 и 5,4 мкм соответственно). Недостатком этих источников является фиксированность длины волны излучения, а следовательно, возможность диагностики лишь определенного компонента атмосферы.

Более перспективным, по нашему мнению, представляется путь нелинейно-оптического преобразования частоты в параметрических генераторах света [5, 6], генераторах суммарных [7] и разностных [8] частот.

Оптическая часть спектрометра

В основу ИК-спектрометра положен принцип последовательного преобразования частоты опорного АИГ-лазера в нелинейно-оптических кристаллах и лазерах на красителях (ЛОК). Источником перестраиваемого ИК-излучения является генератор разностной частоты $\omega_p = \omega_1 - \omega_2$ на кристалле КТР (ω_1, ω_2 — частоты излучений второй гармоники АИГ-лазера и ЛОКа соответственно). Блок-схема излучателя спектрометра приведена на рис. 1. Многократное преобразование частоты опорного АИГ-лазера накладывает жесткие ограничения на его стабильность. Вследствие этого мы использовали пассивную модуляцию добротности кристаллом LiFc F₂-центрами окраски в сочетании со спектрально-селективным резонатором. По нашему мнению, такой путь получения перестраиваемого узкополосного относительно мощного ИК-излучения представляется в настоящее время достаточно простым и эффективным. Излучатель собран на жесткой дюралевой плите, имеет габаритные размеры $1000 \times 500 \times 200 \text{ мм}$ и массу менее 40 кг.

В качестве удвоителей частоты опорного излучения использовались новые нелинейно-оптические кристаллы КТР. Большая нелинейная восприимчивость, высокая лучевая прочность и слабая зависимость угла синхронизма от температуры выгодно отличают их от обычно применяемых удвоителей частоты. Последнее обстоятельство особенно важно для работы в полевых условиях.

В ЛОКе использовалась хорошо зарекомендовавшая себя геометрия со скольльзящим падением света на дифракционную решетку, что значительно увеличивает ее спектральное разрешение. Такая конструкция позволяет реализовать резонатор небольшой длины ($\sim 20 \text{ см}$), в результате чего возможно осуществление одномодового режима генерации [9]. В качестве дисперсионных элементов в ЛОКе использовались две дифракционные решетки. Первая (1800 штрихов/мм) работала в режиме почти скольльзящего падения в первом порядке дифракции, а вторая (600 штрихов/мм) — в автоколлимационном режиме также в первом порядке дифракции. Плавная перестройка частоты производилась поворотом второй решетки с помощью шагового двигателя. Дискретность перестройки частоты составляла $0,02 \text{ см}^{-1}$ на шаг. Вывод излучения из резонатора осуществлялся через нулевой порядок дифракции.

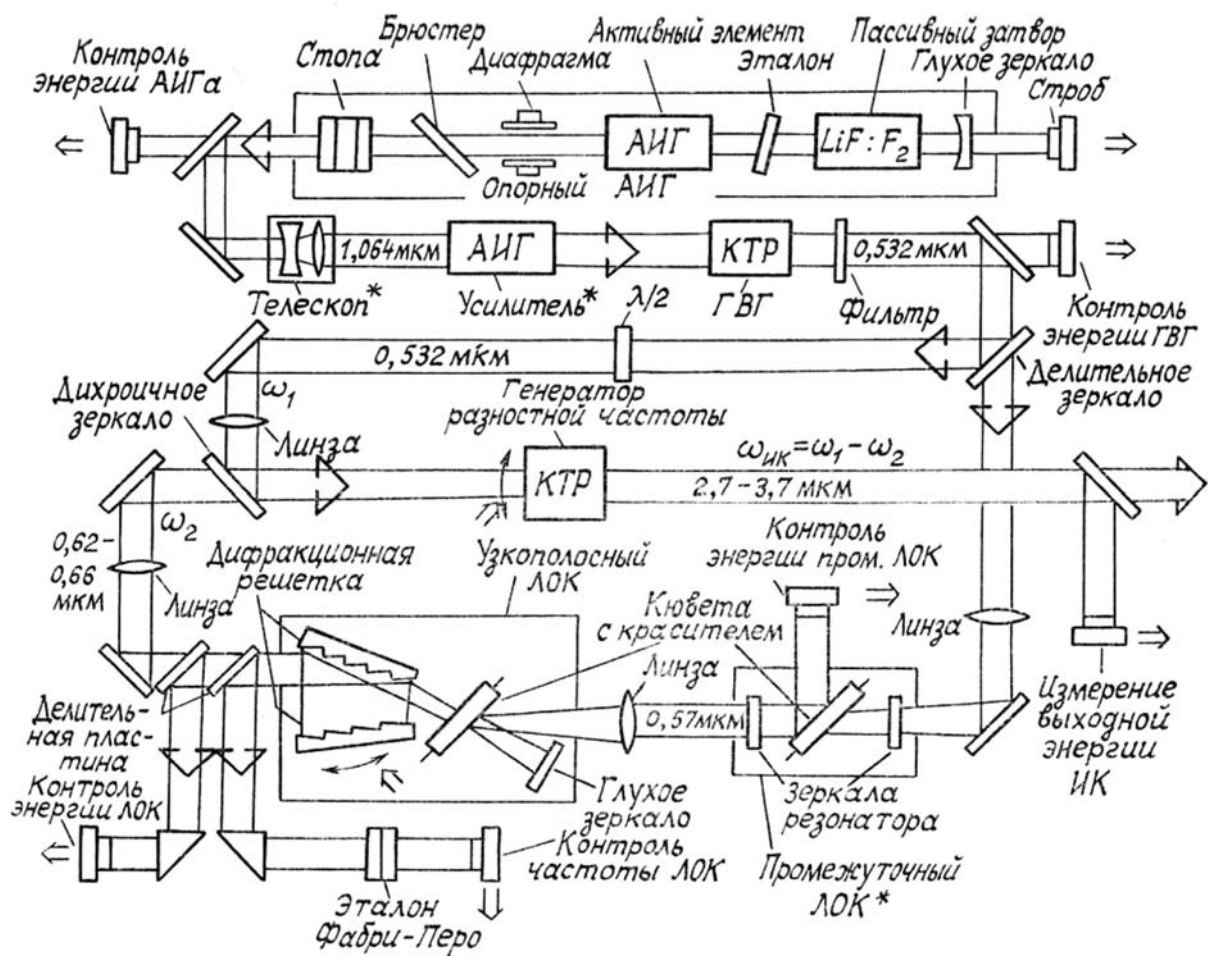


Рис. 1. Схема оптической части лазерного ИК-спектрометра. ⇨ — элементы, связанные с компьютером; * — установка элементов не обязательна

Начальная установка длины волны ЛОКа осуществлялась с помощью серебряного концевой выключателя. Определение изменения длины волны проводилось по количеству шагов двигателя. Кроме того, для дополнительного оптического контроля часть излучения ЛОКа отводилась на эталон Фабри-Перо с областью свободной дисперсии $0,67 \text{ см}^{-1}$. Абсолютная частотная калибровка спектрометра проводилась путем сравнения экспериментальных спектров с расчетными, причем точность калибровки составляла примерно $0,1 \text{ см}^{-1}$.

Разностная частота генерировалась в кристалле КТР при нелинейно-оптическом смешении излучений ЛОКа и второй гармоники излучения АИГа. Использовалась коллинеарная схема взаимодействия. Для увеличения эффективности смешения проводилась независимая фокусировка излучений в нелинейный кристалл и совмещение пучков на дихроичном зеркале. Энергия ИК-излучения составляла примерно $0,1 \text{ мкДж}$. Предварительные эксперименты показали, что при использовании дополнительного усилителя излучения АИГ-лазера и кристалла LiNbO_3 в качестве генератора разностной частоты энергия ИК-излучения может достигать $0,5 - 1,0 \text{ мДж}$.

В зависимости от типа красителя ЛОК генерировал излучение с длиной волны $632 - 660 \text{ нм}$ (резозурин в этаноле) или $655 - 695 \text{ нм}$ (карбарин-720 в этаноле с добавкой КОН). Мощность выходного излучения составляла 5 кВт в центре полосы генерации при энергетической нестабильности менее 10% и ширине линии $0,1 \text{ см}^{-1}$. В этом случае область перестройки разностной частоты составляла $2,4 - 3,4 \text{ мкм}$ и легко могла быть увеличена до $4,5 \text{ мкм}$ (граница области прозрачности кристалла КТР) путем использования красителя феналефин-160.

Плавная перестройка разностной частоты осуществлялась синхронным поворотом дифракционной решетки ЛОКа и кристалла КТР.

Система автоматизации спектрометра

При разработке лазерного ИК-спектрометра мы ставили задачу создать надежный прибор, работа на котором доступна пользователям, мало знакомым с лазерной техникой. Совершенно ясно, что это возможно только при полной автоматизации как процесса измерений, так и контроля узлов спектрометра.

Требования малых габаритов и стоимости, а также высокой надежности заставили нас отказаться от комплексов типа ДВК и систем сопряжения типа КАМАК (несмотря на широкое распространение, они не стали менее дефицитными и дешевыми). Мы остановили свой выбор на доступном бытовом компьютере БК-0010 (цена которого меньше практически любого модуля КАМАК). По своей производительности он аналогичен процессору ДВК, а относительно небольшой объем ОЗУ и отсутствие дисковой операционной системы не является для нас критичным. Наличие же достаточно динамичной графики с хорошим разрешением позволяет наглядно отображать информацию в реальном времени.

Блок-схема основных узлов системы автоматизации показана на рис. 2.

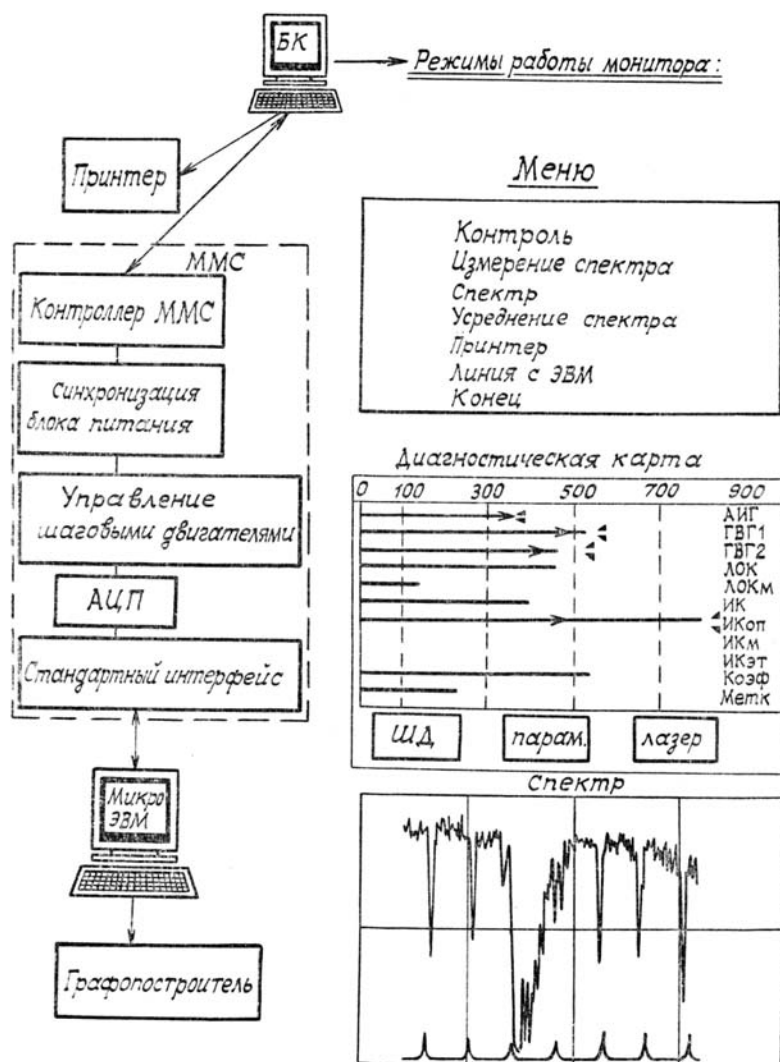


Рис. 2. Блок-схема системы автоматизации и основные режимы работы управляющего монитора

Связь между элементами спектрометра и ЭВМ осуществляется через разработанную магистральную модульную систему (ММС), которая по своим габаритам и стоимости хорошо сочетается с БК-0010. Канал ММС ориентирован на широкое применение современных БИС АЦП, ЦАП, ПЛМ, а также микропроцессорного комплекта серии К580 (см., например, [10]) и имеет простой протокол обмена. Это позволило создавать модули размером всего 110×160×15 мм, интерфейсные части которых состоят из 1–2, а функциональные — из 2–10 микросхем.

Система ММС выполнена в виде отдельного крейта, в котором устанавливаются до 8-ми модулей. Габаритные размеры крейта 460×230×150 мм, а масса не превышает 8 кг.

При разработке программного обеспечения ставилась задача возложить на него следующие функции: 1) диалоговый режим работы с оператором; 2) управление плавным сканированием частоты ИК-излучения; 3) непрерывный контроль изменения частоты; 4) статистическая обработка информации и ее архивизация в удобной для пользователя форме; 5) оперативный контроль состояния элементов ИК-спектрометра; 6) обмен необходимой информацией с центральной ЭВМ по локальной вычислительной сети. Программы были подготовлены на ДВК на языках Паскаль и Макро-Н. Загрузка программы в БК осуществляется либо с магнитной ленты (бытовой магнитофон), либо по локальной вычислительной сети.

При включении спектрометра производится начальная установка частоты ЛОКа, подстройка угла синхронизма кристалла КТР и осуществляется контроль параметров лазерных излучений. Для измерения спектров пропускания достаточно ввести диапазон перестройки частоты, шаг сканирования и число импульсов усреднения. По мере накопления данных полученный спектр отображается на мониторе (бытовой телевизор). В любой момент оператор может перейти в тестовый режим. При этом на экран в графическом виде выводятся амплитудные шкалы с метками единиц АЦП, энергия световых импульсов в единицах АЦП и некоторая другая информация (см. рис. 2). Длительная работа с таким тест-индикатором показала его исключительную полезность для различных настроек при юстировке оптических узлов и оперативном контроле измерений.

По окончании измерений и предварительной обработки данных спектральные зависимости сохраняются в виде твердой копии экрана (принтер) или на магнитной ленте. При необходимости архивизации спектров или их идентификации с привлечением банков спектроскопических данных информация из БК может быть передана в центральную ЭВМ по локальной вычислительной сети. Наличие стандартного асинхронного интерфейса позволяет также управлять спектрометром с удаленного пульта или центральной ЭВМ.

Результаты измерений

Предлагаемый спектрометр может быть использован, во-первых, в качестве лабораторного ИК-спектрометра; во-вторых, в качестве трассового газоанализатора. Нами были проделаны эксперименты, реализующие обе эти возможности. Были прописаны спектры пропускания следующих газов: N_2O — полоса $\nu_1+\nu_3$ с центром 3500 см^{-1} ; CO_2 — полосы $2\nu_2+\nu_3$ и $\nu_1+\nu_3$ с центрами 3609 и 3716 см^{-1} соответственно; CH_4 — полоса ν_3 с центром 3020 см^{-1} ; H_2O — полосы $2\nu_2$, ν_1 и ν_3 с центрами 3190 , 3650 и 3755 см^{-1} соответственно. Измерения проводились в кювете длиной 80 см при давлении исследуемого газа ~ 5 Торр и общем давлении 1 атм . По оценкам при таких давлениях самоуширение линий существенно меньше уширения буферным газом (в данном случае азотом). Следовательно, можно считать, что подобные измерения в кювете моделируют атмосферное трассовое зондирование.

В качестве приемников ИК-излучения использовались неохлаждаемые ФПУ на PbS (ФСВ-16АН) и $PbSe$ (СФ-4).

Сравнение экспериментальных спектров с расчетными позволило провести абсолютную частотную калибровку спектрометра и оценить его спектральное разрешение, которое составило примерно $0,15\text{ см}^{-1}$.

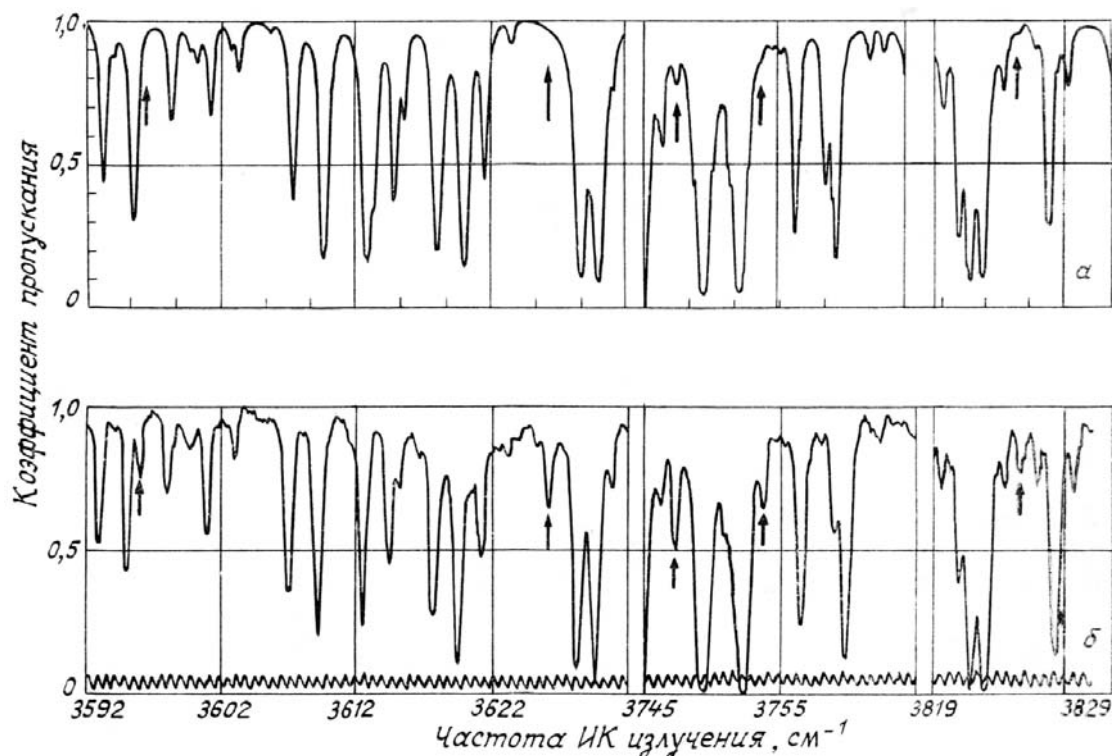


Рис. 3. Фрагменты спектров пропускания водяного пара, а) Расчет согласно [11]: полуширина зондирующего излучения — $0,1\text{ см}^{-1}$, количество поглощающих молекул на трассе — $1,8 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-2}$; б) эксперимент: кювета длиной 25 см при концентрации паров H_2O $8 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$. Стрелочками показаны линии поглощения водяного пара, интенсивности которых в эксперименте существенно отличаются от расчета

На рис. 3 приведены фрагменты спектров пропускания водяного пара в области $3600-3800\text{ см}^{-1}$. Для получения этих спектров использовалась кювета длиной 25 см при концентрации паров воды $8 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ (100% влажность при температуре 25°C и давлении 1 атм). На этом же рисунке приведен расчетный спектр, построенный согласно данным атласа [11] по методике, описанной в [6]. В расчетах полуширина линии излучения полагалась равной $0,1\text{ см}^{-1}$. Налицо хорошее совпадение экспериментальных спектров с расчетными, хотя имеются и расхождения. Так, на частотах $3747,39$ и $3753,81$ во всех проведенных измерениях пропускание водяного пара оказалось ниже расчетного, как если бы интенсивность линий поглощения на этих частотах была примерно на порядок выше.

Кроме того, как видно из рис. 3, в экспериментальных спектрах имеются линии, отсутствующие в атласе [11] (во всяком случае в пределах экспериментальной точности привязки частоты), например, $\nu = 3596,13; 3626,18; 3824,24\text{ см}^{-1}$. По оценкам сечения поглощения этих линий равны примерно $1,5 \cdot 10^{-20}, 5 \cdot 10^{-20}$ и $1 \cdot 10^{-20}\text{ см}^2$ соответственно. Точность определения частоты составляет $\sim 0,1\text{ см}^{-1}$ и гарантируется относительной частотной калибровкой с помощью интерферометра Фабри-Перо с областью свободной дисперсии $0,675\text{ см}^{-1}$ (метки частоты нанесены в нижней части представленных спектров).

При проведении трассовых измерений пропускания атмосферы на конце трассы устанавливалось плоское алюминиевое зеркало диаметром 80 см . Отраженное излучение фокусировалось линзой из BaF_2 с фокусным расстоянием 50 и диаметром 12 см в охлаждаемый жидким азотом фотодиод на InSb с обнаружительной способностью $10^9\text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2}$, устанавливаемый вблизи спектрометра. Для увеличения сигнала с ФПУ выходное излучение спектрометра коллимировалось линзой из BaF_2 с фокусным расстоянием 20 см . При длине трассы 120 м отношение сигнал-шум на ФПУ в максимуме пропускания атмосферы составляло не менее 30 .

Фрагменты спектра пропускания атмосферы на трассе длиной 55 м показаны на рис. 4, б. Эксперименты проводились в помещении корпуса нелинейной оптики МГУ в период с мая по июнь 1989 г. На полученных спектрах рядом с линиями поглощения H_2O отчетливо видны линии поглощения метана. Для более точной идентификации последних в луч помещалась дополнительная кювета длиной 5 см , концентрация метана в которой составляла 10^3 ppm ($8\text{ TorrCH}_4+1\text{ атм. воздуха}$) (рис. 4, а). Из приведенных спектров видно, что на трассе 55 м наиболее уверенно CH_4 можно регистрировать в Q полосе и на линии $R(6)$. В случае работы на более длинных трассах ($\geq 1\text{ км}$) лучше использовать линии $P(5)$ и $P(6)$ ($3,39\text{ мкм}$), где интенсивности линий поглощения водяного пара существенно меньше, чем в области R полосы метана. Сравнение расчетных спектров с экспериментальными дает оценку средней концентрации CH_4 на трассе порядка $1-2\text{ ppm}$. Сравнение трассовых измерений с кюветными дает значение концентрации CH_4 : $1,54 \pm 0,5\text{ ppm}$.

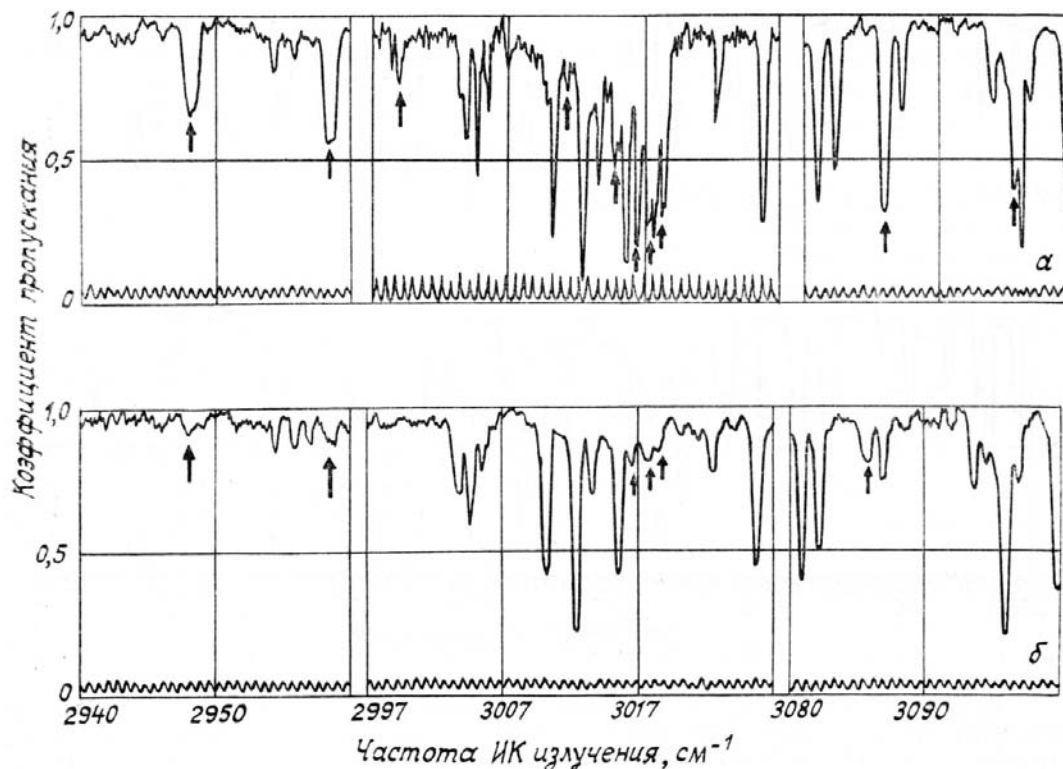


Рис. 4. Фрагменты спектров пропускания атмосферы на трассе длиной 55 м : а) в зондирующий луч помещена кювета длиной 5 см , концентрация метана в которой — 10^3 ppm ; б) «чистая» трасса. Стрелочками показаны линии поглощения метана

Выводы

1. Снижение требований к спектральному разрешению до $0,1 \text{ см}^{-1}$ позволяет создать достаточно простой и удобный в работе спектрометр, характеризующийся незначительной потерей чувствительности обнаружения предельно малых концентраций газов (в 2 раза при равенстве спектральных ширин линий излучения и поглощения) [12].

2. На примере измерения спектров пропускания водяного пара показано, что разрешение $0,1 \text{ см}^{-1}$ достаточно для получения информации об интенсивностях отдельных колебательно-вращательных компонент. Найден ряд линий поглощения молекул H_2O , интенсивности которых существенно отличаются от расчетных. Найдено положение микрокон прозрачности шириной до нескольких обратных сантиметров, которые можно использовать для диагностики малых газовых примесей атмосферы на фоне поглощения паров воды.

3. С помощью данного спектрометра на трассах порядка 50 м с использованием зеркального отражателя, можно определять наличие CH_4 на фоновом уровне с отношением сигнал-шум, равным, по крайней мере, 10. Наличие целого ряда возможных частотных интервалов зондирования увеличивает точность определения концентрации CH_4 , а также облегчает диагностику CH_4 в присутствии значительных количеств других загрязняющих компонентов, полосы поглощения которых частично перекрывают линии поглощения метана.

1. Косичкин Ю. В., Надежденский А. И. //Изв. АН СССР. Сер. физич. 1983. Т. 47. № 10. С. 2037–2045.
2. Hinkley E. D. //Opt. and Quant. Electr. 1976. V. 8. P. 155–167.
3. Бутиков Ю. А., Косицын В. Е., Табарин В. А. //Лазерные абсорбционные методы анализа микроконцентраций газов М.: Энергоатомиздат, 1984. С. 62–74.
4. Бойко С. А., Бондарь А. Н., Попов А. И., Путилов Ю. Г. //Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 3. С. 116–118.
5. Baumgartner R. A., Byer R. L. //Appl. Opt. 1978. V. 17. № 22. P. 3555.
6. Кузнецов В. И., Мигулин А. В., Прялкин В. И., Разумихина Т. Б., Холодных А. И. //ЖПС. 1986. Т. 45. № 3. С. 468–473.
7. Андреев Ю. М., Бовдей С. Н., Гейко П. П., Грибенюков А. И., Гурашвили В. А., Зуев В. В., Изюмов С. В. //Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 4. С. 124–127.
8. Красников В. В., Пшеничников М. С., Разумихина Т. Б., Соломатин В. С., Холодных А. И. //XIII Междунар. конф. КиНО. (Тезисы докл.). 1988. Ч. 2. С. 225–226.
9. Littman M. G. //Opt. Lett. 1978. № 3. P. 138.
10. Мячев А. А., Иванов В. В. Интерфейсы вычислительных систем на базе мини- и микроЭВМ. М.: Радио и связь, 1987.
11. Chedin A., Husson N., Scott N. et. al. The GEISA databank 1984 version. // Laboratoire de Meteorologie Dynamique du C. N. R. S., 1986.
12. Мигулин А. В., Разумихина Т. Б. //ЖПС. 1989. Т. 50. № 4. С. 604–609.

Московский госуниверситет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23 октября 1989 г.

V. V. Krasnikov, M. S. Pshenichnikov, T. B. Razumikhina, V. S. Solomatin, A. I. Knolodnykh. **Remote Sounding of Atmospheric Gases by Means of Laser IR Spectrometer in the Spectral Region near $3 \mu\text{m}$ with the Resolution of 0.1 cm^{-1} .**

Characteristics and some constructive peculiarities of the laser IR spectrometer, ($3 \mu\text{m}$) are described. This set-up uses the difference frequency radiation of Nd: YAG laser and dye laser mixed in nonlinear crystal. Some results of remote sounding of atmospheric gases by means of this spectrometer are discussed.