

Ю.Н. Пономарев, И.С. Тырышкин

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ИК-, ВИДИМОГО И УФ-ДИАПАЗОНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ГАЗАМИ

Дано описание спектрофотометрического комплекса на базе 110-метровой многоходовой газовой кюветы, предназначенного для исследования энергетических потерь излучения лазеров ИК-, видимого и УФ-диапазонов в молекулярных газовых средах и воздухе. Обсуждаются вопросы методики измерения коэффициентов поглощения. Приведены результаты измерений поглощения атмосферным воздухом излучения лазеров на иттрий-алюминиевом гранате и стекле с неодимом на частотах основной, второй и четвертой гармоник.

Введение

Спектрофотометрический метод измерения коэффициентов поглощения основан на сравнении потоков излучения до и после его прохождения через поглощающую среду. Величина коэффициента поглощения κ_ν определяется по закону Бугера. Чувствительность метода зависит от оптической толщины поглощающего слоя $D = \kappa_\nu L$, где L – геометрическая длина пути светового пучка в поглощающей среде, и от способности системы регистрации измерять малые изменения интенсивности излучения. При использовании перестраиваемых по частоте лазеров с узкой линией излучения, ширина которой $\delta\nu$ удовлетворяет условию $\delta\nu \ll \gamma$, где γ – ширина линии поглощения исследуемого газа, спектро-фотометрический (СФ) метод имеет спектральное разрешение, ограниченное лишь шириной линии излучения используемого лазера или шагом перестройки длины волны. Основным достоинством СФ-метода является возможность измерять абсолютные значения коэффициентов поглощения с высокой точностью $\Delta\kappa_\nu/\kappa_\nu \leq 0,01$ [1].

При исследовании таких слабопоглощающих газов, как, например, воздух и его отдельные компоненты в ближнем ИК-, видимом и УФ-диапазонах спектра, для реализации СФ-метода необходимо использовать многоходовые газовые кюветы (МГК), обеспечивающие длину пути лазерного пучка в среде от нескольких сотен метров до нескольких километров. Несмотря на технические сложности создания и эксплуатации таких кювет [2], они дают возможность не только проводить точные измерения коэффициентов поглощения газов в контролируемых условиях, но и позволяют исследовать изменение характеристик лазерного излучения в результате взаимодействия со средой при вариации условий распространения заданным образом, чего практически невозможно достичь на натуральных трассах.

В настоящей статье описан спектрофотометрический комплекс на базе 110-метровой МГК, предназначенный для исследования энергетических потерь лазерного излучения в модельных газовых средах и воздухе.

В состав комплекса входят источники излучения – мощные твердотельные лазеры на гранате, стекле с неодимом, александрите, рубине с устройствами умножения и преобразования частот на основе нелинейных кристаллов и ячеек вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). Кроме твердотельных лазеров используются лазеры на парах металлов, растворах красителей и газовые. Это обеспечивает измерения пропускания газовых сред во многих участках ИК-, видимого и УФ-диапазонов спектра, являющихся интересными для приложений. Ряд результатов по исследованию пропускания газовых сред приведен в работах [3–6]. В данной статье рассмотрены вопросы методики измерений (в совокупности с полученными результатами) поглощения воздухом излучения лазеров на иттрий-алюминиевом гранате и стекле с неодимом на частотах основной, второй и четвертой гармоник.

Экспериментальная установка и методика измерений

Схема лазерного спектрофотометра с обозначениями основных элементов представлена на рис. 1.

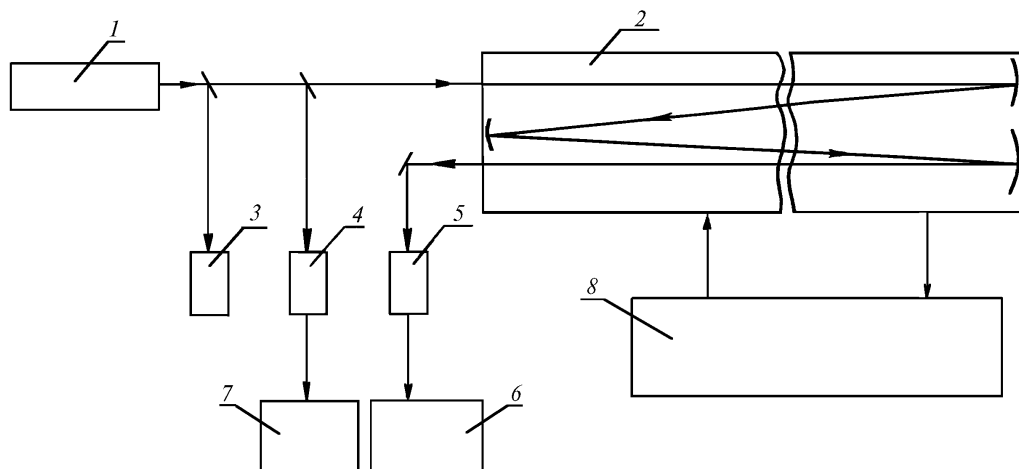


Рис. 1. Блок-схема лазерного спектрофотометра: 1 – лазер; 2 – многоходовая газовая кювета; 3 – регистратор длины волны излучения; 4, 5 – фотоприемники; 6, 7 – цифровые вольтметры; 8 – система приготовления и контроля газовой смеси

Многоходовая газовая кювета выполнена в виде цилиндрической трубы из нержавеющей стали с внутренним диаметром 0,7 и длиной 112 м. На торцах кюветы в местах установки зеркал диаметр кюветы увеличен до 1,4 м. С торцов кюветы закрыта крышками, на которых установлены сменяемые окна для ввода и вывода излучения. Вдоль кюветы расположены штуцеры для ввода датчиков контроля температуры, влажности и давления исследуемого газа, а также клапаны для откачки и напуска газа. Центр корпуса кюветы жестко соединен с одной из девяти опор, а остальные восемь установлены на катках. Бетонные фундаменты опор установлены на песчаных подушках, а столы, на которых располагаются юстировочные узлы зеркал оптической системы кюветы, – на массивных железобетонных фундаментах. Герметичность соединения столов с кюветой обеспечивается посредством сильфонов. Юстировочные узлы зеркал управляются дистанционно электромеханическими приводами и обеспечивают поворот по осям зеркал в пределах $\pm 5^\circ$. Кроме этого в пределах $\pm 3^\circ$ в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях может поворачиваться платформа, на которой укреплены зеркала-объективы. Откачка кюветы производится в два этапа: с помощью ротационного водокольцевого насоса РМК-4 до давления 60 мм рт. ст. и пятью вакуумными насосами НВЗ-20 до давления $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Давление измеряется ртутными и масляными манометрами, мановакуумметрами типа МЭД, вакуумметрами ВДГ и ВИТ-2, распределенными вдоль всей кюветы. Напуск паров воды при моделировании атмосферы с различной влажностью осуществляется испарением дистиллированной воды из специальных испарителей, расположенных на противоположных концах кюветы. Напуск буферных газов производится из баллонов с техническими газами через осушительную станцию, изготовленную на базе промышленной осушительной установки типа БОВ-05М.

Для проведения исследований в диапазоне температур от 288 до 350°K и моделирования неоднородных трасс на наружной поверхности кюветы расположено 11 секций, каждая из которых состоит из двух подсекций, покрытых общим теплоизоляционным слоем. По трубам подсекций охлаждения предусмотрена циркуляция холодной воды с температурой 285°K, а подсекций нагрева – горячей с температурой 360°K.

Кювета укомплектована трехзеркальной оптической системой Барской [7], состоящей из прямоугольного зеркала коллектива (размером 300×400 мм²) и двух круглых зеркал объективов диаметром 150 мм каждое. Кроме трехзеркальной оптической системы Барской была изготовлена и испытана при работе в видимом диапазоне спектра шестизеркальная матричная оптическая система Чернина–Барской [8].

Полученные значения длины хода оптических пучков в МГК даны ниже в сводном перечне характеристик спектрофотометрического комплекса. При использовании непрерывных лазеров или лазеров с высокой частотой повторения импульсов ($f \geq 1$ кГц) измерения интенсивностей опорного (на входе в МГК) и зондирующего излучения (на выходе из МГК) производятся фотоприемниками с последующим синхронным детектированием [3]. При регистрации пропускания коротких импульсов с низкой частотой повторения сигналы, снимаемые с фотоприемников, расширяются во времени и регистрируются импульсными вольтметрами. Например, для измерения интенсивности излучения лазеров на стекле с неодимом (длительность импульса $\tau \sim 50$ нс) или иттрий-алюминиевом гранате ($\tau \sim 2$ нс) с частотой повторения не выше 50 Гц использовались фотоэлементы типа Ф-32. Электрические импульсы на выходе фотоэлементов с помощью интегрирующих цепочек удлинялись до $\tau = 15$ мкс и регистрировались импульсными вольтметрами типа В4-17.

Спектральный диапазон, нм	235–270, 350–800, 1045–1075,
.....	2090, 2650, 2936, 5300, 10600
Спектральное разрешение, см ⁻¹	10^{-3} – 10^{-2}
Параметры МГК:	
длина, м	112
диаметр, м	0,7
объем, м ³	45
диапазон давлений, мм рт. ст.	$5 \cdot 10^{-3}$ – 10^3
диапазон температур, К	288–360
длина оптического хода, м	110–10000
Погрешность определения центров линий, нм	10^{-3} – 10^{-4}
Погрешность измерения пропускания, %	0,5–1

Величина пропускания исследуемого газа определяется из выражения

$$T = \frac{J_{\nu}^{\text{вых}}/J_{\nu}^{\text{вх}}}{J_{0\nu}^{\text{вых}}/J_{0\nu}^{\text{вх}}}, \quad (1)$$

где индексы <вых>, <вх> соответствуют значениям интенсивности излучения на выходе из кюветы и на входе в нее, а $J_{0\nu}$ – измерениям тех же величин при полностью откачанной (вакуумизированной) кювете.

Далее по измеренному значению пропускания T_{ν} по закону Бугера определяется значение коэффициента поглощения κ_{ν} . Погрешность определения κ_{ν} СФ-методом при малых значениях интенсивности излучения J , когда нелинейными спектроскопическими эффектами можно пренебречь, при условии равенства абсолютных погрешностей измерения $J^{\text{вх}}$ и $J^{\text{вых}}$ может быть оценена по формуле

$$\frac{d\kappa_{\nu}}{\kappa_{\nu}} = \frac{1}{\kappa_{\nu}L} \left(1 + \frac{J_{\nu}^{\text{вх}}}{J_{\nu}^{\text{вых}}} \right) \frac{dJ_{\nu}^{\text{вх}}}{J_{\nu}^{\text{вх}}}, \quad (2)$$

где L – длина трассы в МГК. Минимальное значение величины $d\kappa_{\nu}/\kappa_{\nu} = 3,6(dJ_{\nu}^{\text{вх}}/J_{\nu}^{\text{вх}})$ достигается при $D_{\nu} = \kappa_{\nu}L = 1,3$ [1].

При измерении спектра поглощения на спектрофотометре с фиксированной длиной поглощающей кюветы минимум $\Delta\kappa_{\nu}/\kappa_{\nu}$ будет достигаться лишь для одного значения частоты излучения, при котором $\kappa_{\nu}L = 1,3$. Если это условие выполняется для центра линии поглощения, то $\Delta\kappa_{\nu}/\kappa_{\nu}$ зависит от отстройки длины волны излучения от центра линии и формы контура исследуемой линии поглощения. Эта зависимость для лоренцевского контура имеет вид

$$\frac{\Delta\kappa_{\nu}}{\kappa_{\nu}} = \frac{\Omega^2 + 1}{\kappa_0 L} \left[1 + \exp\left(\frac{\kappa_0 L}{\Omega^2 + 1}\right) \right] \frac{\Delta J^{\text{вх}}}{J^{\text{вх}}} + \frac{2\Omega^2}{1 + \Omega^2} \frac{\delta\Omega}{\Omega}, \quad (3)$$

где $\Omega = (\nu - \nu_0)/\gamma$.

Погрешность отнесения измеренных значений κ_ν к шкале частот или длин волн, дающая вклад в суммарную относительную погрешность измерения контура спектральной линии, учитывается слагаемым $2\Omega^2/(1 + \Omega^2)$.

При измерении длины волны лазерного излучения измерителями типа ИДВ-2 либо <Спектрон>, либо с помощью эталона Фабри–Перо с базой 5 см удастся реализовать $\delta\Omega/\Omega \leq 0,01$. График зависимости $\Delta\kappa_\nu/\kappa_\nu$ от Ω для $D = 1,3$, спектрального разрешения системы регистрации сдвига длины волны $\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ и $\Delta J^{\text{вх}}/J^{\text{вх}} = 0,02$ приведен на рис. 2.

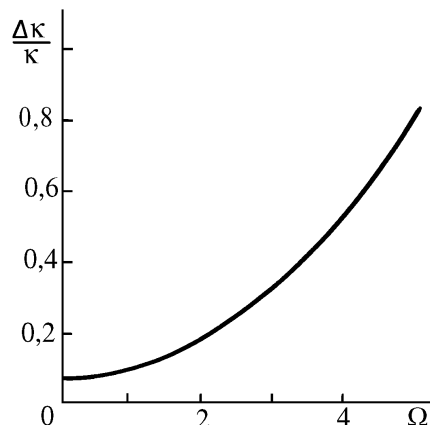


Рис. 2. Зависимость относительной погрешности коэффициента поглощения от отстройки от центра линии

Лазерная система, с помощью которой был проведен описанный ниже цикл измерений, включала в себя лазеры на иттрий-алюминиевом гранате и стекле с неодимом, усилители и преобразователи излучения 1,06 мкм во вторую и четвертую гармоники. Приведем краткое описание конструкций отдельных блоков лазерной системы.

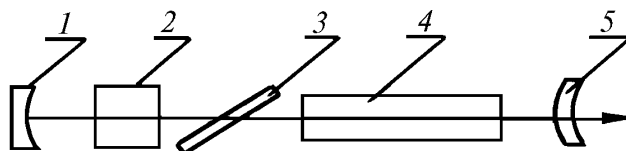


Рис. 3. Схема лазера на гранате: 1 – вогнутое зеркало; 2 – пассивный модулятор добротности; 3 – поляризатор; 4 – активный элемент; 5 – выпуклое зеркало

Лазер на ИАГ: Nd (рис. 3) включает неустойчивый телескопический резонатор с коэффициентом увеличения 2,2, активный элемент повышенного качества диаметром 6,3 и длиной 60 мм, поляризатор в виде плоскопараллельной пластинки, установленной под углом Брюстера, и пассивный модулятор на основе кристалла LiF с F_2^- - центрами окраски. Радиус кривизны вогнутого зеркала составляет 50, выпуклого – 22,5 см. Выпуклое зеркало диаметром 2,8 мм и с коэффициентом отражения в центральной части 35% нанесено на предварительно просветленную подложку диаметром 20 мм. Накачка активного элемента осуществляется лампой ИНП-5/60А-1 в стандартном квантроне с осветителем в виде кварцевого моноблока.

Лазер генерирует колоколообразный импульс с длительностью на полувысоте $(2,2 \pm 0,2)$ нс и спектральной шириной, не превышающей $0,05 \text{ см}^{-1}$. Энергия импульса достигает 0,1 Дж, а угловая расходимость лазерного пучка не превышает 0,5 мрад.

Лазерная система на стекле с неодимом состоит из лазера с дисперсионным резонатором (рис. 4) и двухпроходного усилителя. Резонатор задающего генератора длиной 120 см образован двумя плоскими зеркалами с коэффициентом отражения 99,5 и 55%. Линза с фокусным расстоянием 200 см, установленная на расстоянии 80 см от переднего зеркала и диафрагма, обеспечивает работу резонатора на основной поперечной моде. Предварительная селекция частотного спектра излучения осуществляется блоком из четырех призм, изготовленных и установленных таким образом, что одновременно выполняются условия минимального угла

отклонения лучей и их отражения под углом Брюстера. Это позволило свести к минимуму потери в призмном блоке. Для сужения спектра излучения и плавной перестройки длины волны излучения служит эталон Фабри–Перо, который выполнен в виде плоскопараллельной пластинки из стекла К-8 с диэлектрическими покрытиями. Коэффициент отражения каждой грани составляет $\sim 50\%$.

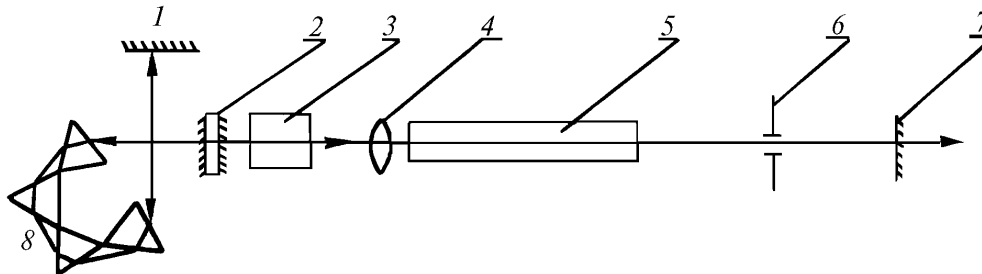


Рис. 4. Схема лазера на стекле с неодимом: 1, 7 – зеркала резонатора; 2 – эталон; 3 – пассивный модулятор добротности; 4 – линза; 5 – активный элемент; 6 – диафрагма; 8 – блок дисперсионных призм

Грубая перестройка длины волны осуществляется поворотом заднего глухого зеркала, а плавная – наклоном интерферометра. Ширина спектра излучения, определяемая эталоном, не превышает $5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Активный элемент из стекла ГЛС-24 диаметром 4 и длиной 80 мм накачивается лампой ИФП-800 в осветителе из кварцевого моноблока. Для модуляции добротности резонатора использован кристалл LiF с F_2^- - центрами окраски. Начальное пропускание затвора составляет 80 %.

Выходная энергия ограничена, в основном, лучевой стойкостью покрытий эталона Фабри–Перо и составляет 0,02 Дж. Для десятикратного увеличения энергии излучения используется усилитель с активным стержнем из стекла с неодимом диаметром 8 мм и длиной накачиваемой части 120 мм. Усилительный элемент накачивается двумя лампами ИФП-1200 в двухэллипсом осветителе. Для исключения обратной связи в системе <усилитель – лазер> между лазером и усилителем установлен нелинейный кристалл LiF с F_2^- - центрами окраски, имеющий начальное пропускание 30 %.

Для преобразования излучения 1,06 мкм во вторую гармонику использовался коммерческий преобразователь частоты излучения типа МЧ-105 с температурной настройки на максимум эффективности преобразования, достигавшей 40 %. Из-за сравнительно большого времени, необходимого для настройки на температуру, обеспечивающую максимум преобразования, использование преобразователя МЧ-105 в перестраиваемом лазере затруднительно. Поэтому в измерениях с лазером на стекле с неодимом используется кристалл КТР, настраиваемый на угол синхронизма наклоном кристалла. Эффективность преобразования излучения во вторую гармонику при указанных выше параметрах излучения достигает 60 %.

Преобразование излучения в 4-ую гармонику осуществляется кристаллом КДР с эффективностью 5 %.

Результаты измерений

Измерения поглощения на основной частоте и частоте второй гармоники лазера на ИАГ: Nd были выполнены на сравнительно короткой трассе (1320 м) при общем давлении воздуха 760 и парциальном давлении водяного пара 10 мм рт. ст. Пороговое значение чувствительности аппаратуры по коэффициенту поглощения оказалось равным $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. При таком значении чувствительности измерить конкретное значение k_{ν} на длинах волн 1,06 и 0,53 мкм не удалось, так как оно оказалось ниже порога чувствительности. Можно лишь утверждать, что $k_{\nu} L \leq 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. Эта оценка согласуется с результатами измерений и расчетов, проведенных в [9].

Излучение четвертой гармоники испытывает заметное ослабление за счет водяного пара. Измеренное значение сечения поглощения оказалось равным $(4,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-23} \text{ см}^2$. Этот резуль-

тат согласуется с величиной коэффициента поглощения H_2O , измеренной в [10] с помощью абсорбционного спектрометра с нелазерным источником излучения, имеющего спектральное разрешение $3,3 \text{ см}^{-1}$ и погрешность определения $\Delta\kappa_\nu / \kappa_\nu \sim 0,25$. Следует отметить, что измерения, выполненные в [10], не выявили наличия какой-либо резонансной структуры в спектре поглощения H_2O , вопрос о физической природе обнаруженного в диапазоне 270–330 нм неселективного поглощения H_2O авторами не был раскрыт.

Для того чтобы увязать отмеченную в [10] неселективность спектра с величиной спектрального разрешения, нами были выполнены измерения поглощения перестраиваемого узкополосного излучения четвертой гармоники лазера на стекле с неодимом. На рис. 5 показаны результаты измерения коэффициента поглощения воздуха при давлении 750 и парциальном давлении H_2O 9,9 мм рт. ст. Ширина линии излучения не превышала $0,02 \text{ см}^{-1}$ (0,14 пм), а шаг перестройки частоты от импульса к импульсу составлял $0,02\text{--}0,05 \text{ см}^{-1}$. Среднее значение коэффициента поглощения в интервале 263–268 нм оказалось равным $(1,83 \pm 0,12) \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ и совпадающим с результатом, полученным для излучения четвертой гармоники лазера на иттрий-алюминиевом гранате ($\lambda = 266 \text{ нм}$), пересчитанным к тем же условиям. Несмотря на увеличение спектрального разрешения более чем в сотню раз по сравнению с разрешением аппаратуры, используемой в [10], тонкую структуру спектра нам зарегистрировать также не удалось.

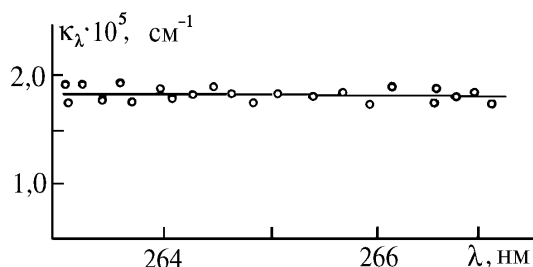


Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны излучения

Это может быть обусловлено тем, что при переходе в коротковолновый (УФ) диапазон плотность спектральных линий молекулы H_2O , соответствующих переходам из высоковозбужденных колебательных состояний (или электронно-колебательных), очень высока [11]. Среднее расстояние между соседними линиями в спектре зачастую оказывается сравнимым с их полуширинами или даже меньшим, т.е. может варьироваться от $0,01$ до $0,1 \text{ см}^{-1}$. Если принять во внимание, что доплеровская ширина линии в исследуемом УФ-диапазоне при температуре 300 К равна $0,054 \text{ см}^{-1}$ и линии испытывают уширение столкновениями, то наблюдаемая неселективность может быть вызвана перекрытием соседних спектральных линий.

Однако, на наш взгляд, для исчерпывающего объяснения природы наблюдаемого неселективного поглощения в диапазоне 270–330 нм и, в частности, для проверки гипотезы авторов [10] о принадлежности этого континуума неизвестной ранее полосы электронно-колебательного типа целесообразно провести дополнительные исследования, в том числе выполнить измерения спектра поглощения чистого водяного пара (включая методы спектроскопии бездоплеровского уширения) и его смесей при различных температурах и давлениях, расширить диапазон измерений спектра с высоким спектральным разрешением, оценить вклад высоких колебательно-вращательных переходов и электронно-колебательных полос в поглощение H_2O в исследованном спектральном диапазоне.

1. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1972. 376 с.
2. Арефьев В.Н. Молекулярное поглощение газов и ослабление инфракрасного лазерного излучения в атмосфере. Автореф. Дис. док. физ.-мат. наук. Обнинск: Ин-т экспериментальной метеорологии, 1990.
3. Капитанов В.А., Качанов В.П., Лопасов В.П., Тырышкин И.С. // ДАН СССР. 1984. Т. 277. N 2. С. 351–353.
4. Тырышкин И.С., Бурков В.В., Матильян Ю.А., Надеева Е.Б. // В кн.: Материалы VIII Всес. симпозиума по спектроскопии высокого разрешения. Томск: ИОА СО АН СССР, 1988. С. 11–16.

5. Тырышкин И.С. // В кн.: Прикладная спектроскопия атмосферы. Современные методы экспериментальных исследований. Томск: ИОА СО АН СССР, 1988. С. 142–201.
6. Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А., Тырышкин И.С. // Пятое совещание по распространению лазерного излучения в дисперсной среде: Тез. докл. Обнинск, 1992. С. 78.
7. Барская Е.Г., Кузовая В.Л. // Оптико-механическая промышленность. 1972. N 6. С. 61 – 62.
8. А.с. N 1091101 СССР. Многоходовая метрическая система / Чернин С.Н., Барская Е.Г. Оpubл. в БИ. 1984. N 17.
9. Мицель А.А., Руденко В.П., Сеница Л.Н., Солодов А.М. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 5. С. 43 – 47.
10. Лукьяненко С.Ф., Новаковская Т.И., Потапкин И.Н. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. N 7. С. 706 – 709.
11. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников А.Н. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара. Новосибирск: Наука, 1989. 296 с.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
18 декабря 1992 г.

Yu.N. Ponomarev, I.S. Tyryshkin. Spectrophotometric System for Measurements of IR, Visible and UV Laser Radiation Absorption by Molecular Gases.

The design of a spectrophotometric system based on a 110-meter multipass gas cell and its application to measurements of IR, visible and UV laser radiation attenuation in molecular gases and air are described.

The problems of measurement arrangement are also discussed. The experimental data on absorption of YAG:Nd³⁺ and Nd³⁺-glass lasers radiation at fundamental frequencies of 2-nd and 4-th harmonics by air are presented.