

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Национальный исследовательский Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского

**А.В. Маругин**  
**А.П. Савикин**  
**В.В. Шарков**

# **ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**

Учебное пособие

Рекомендовано методической комиссией радиофизического факультета  
для студентов ННГУ, обучающихся по направлениям подготовки 03.03.03  
и 03.04.03 «Радиофизика», 02.04.02 «Фундаментальная информатика и  
информационные технологии»

Нижний Новгород  
2019

ББК 22.344  
М-29

Рецензенты: доктор хим. наук, зав.лаб. ИХВВ РАН Е.М. Гаврищук,  
канд.хим.наук, доцент ННГУ А.В. Будруев

М-29 Маругин А.В., Савикин А.П., Шарков В.В. ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ: Учебное пособие. — Нижний Новгород: Нижегородский университет, 2019. - 85 с.

Данная разработка посвящена описанию современных методов лазерной спектроскопии. В пособии рассматриваются общие модели расчета энергетических колебательно-вращательных спектров молекулярных соединений, а также особенности регистрации оптических сигналов поглощения. В разделах пособия представлено также описание основных направлений спектроскопии на основе лазерных источников ИК-диапазона.

Учебное пособие может предназначаться в качестве основного учебно-методического материала для изучения прикладных вопросов лазерной физики и оптических измерений студентами радиофизического факультета, обучающимися по направлениям магистратуры «Радиофизика» и «Фундаментальная информатика и информационные технологии».

Ответственный за выпуск:  
зам. председателя методической комиссии радиофизического факультета  
ННГУ д.ф.-м.н., профессор **Е.З. Грибова**

УДК **535.08**  
ББК 22.344

© Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского, 2019  
© А.В. Маругин, А.П. Савикин, В.В. Шарков, 2019

## Содержание

<b>Введение</b> .....	4
<b>1. Колебательно-вращательная структура энергетических спектров молекулярных соединений</b> .....	8
<i>1.1. Вращательный энергетический спектр двухатомной молекулы.</i> .....	9
<i>1.2. Колебательная структура спектральных линий (на примере молекулы водорода).</i> .....	11
<i>1.3. Особенности колебательно-вращательной структуры молекулярных спектров.</i> .....	14
<i>1.4. Правила отбора в колебательно-вращательных спектрах.</i> .....	15
<b>2. Регистрация сигналов оптического поглощения в газах</b> .....	19
<b>3. Молекулярная диодная лазерная спектроскопия ИК-диапазона</b> .....	29
<i>3.1. Диодная лазерная спектроскопия на основе каскадных полупроводниковых лазеров</i> .....	33
<i>3.2. Экспериментальные исследования эффективности каскадных лазеров в спектроскопии среднего ИК-диапазона</i> .....	37
<b>4. Фотоакустическая спектроскопия на основе квантовых каскадных лазеров</b> .....	45
<b>5. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия</b> .....	53
<i>5.1. Метод внутррезонаторной широкополосной лазерной спектроскопии</i> .....	53
<i>5.2. Внутррезонаторный метод газового анализа паров <math>H_2O</math>; <math>NH_3</math>; <math>CH_4</math></i> .....	58
<b>6. Метод дистанционного газового анализа</b> .....	74
<i>6.1 Метод дифференциального поглощения и рассеяния (ДПР)</i> .....	74
<i>6.2. Комбинационное рассеяние</i> .....	77
<b>Заключение</b> .....	79
<b>Литература</b> .....	80

## Введение.

Лазерную спектроскопию можно условно разделить на линейную и нелинейную. Область линейной спектроскопии определяется условиями измерений, когда интенсивность лазерного излучения такова, что можно не учитывать нелинейные явления.

Классификация методов лазерной спектроскопии может быть проведена на основе наиболее типичных и удобных для регистрации физических явлений при взаимодействии лазерного излучения с веществом.

Первичным эффектом взаимодействия является заселение верхних уровней резонансного перехода по сравнению с начальным больцмановским распределением населённостей. Переходы осуществляются за счёт поглощения фотонов с энергией

$$E_{\text{фотона}} = E_{\text{перехода}} = h\nu_{21} = E_2 - E_1,$$

где  $E_2, E_1$  - энергия верхнего и нижнего уровней перехода. Поглощённая в веществе энергия лазерного излучения может преобразовываться по разным каналам.

1. Излучательный переход на ниже расположенные уровни с вероятностью  $\tau_{\text{изл}}^{-1}$ , где  $\tau_{\text{изл}}$  - излучательное время жизни атома (иона, молекулы) в возбуждённом состоянии.

2. Безызлучательные переходы, происходящие с вероятностью  $\tau_{\text{б/и}}^{-1}$ . Безызлучательная релаксация может объясняться с межзонным переносом энергии, столкновительными процессами с окружением, со стенками ячейки. Последующий нагрев вещества используется в оптико-акустической спектроскопии.

3. Молекулы, находящиеся в возбуждённом состоянии могут вступать в химические реакции. Может происходить диссоциация молекул.

Таким образом, поглощённая энергия распределяется следующим образом:

$$I_{\text{погл}} = I_{\text{изл}} + I_{\text{тепл}} + I_{\text{хим}}.$$

В соответствии с преобладающим механизмом преобразования поглощённой энергии можно выделить три основные группы методов лазерной спектроскопии:

1. Информация о веществе содержится в изменении спектральной зависимости интенсивности излучения; поляризации; фазы.

2. Информация содержится во вторичном излучении, это – релеевское и комбинационное рассеяние; люминесценция.

3. Осуществляется прямая регистрация поглощённой энергии в образце по изменению параметров самого образца (температура, давление и пр.).

### ***Цели лазерной спектроскопии.***

1. Измерение спектра поглощения, из которого можно найти показатель поглощения  $\rightarrow$  излучательное время жизни поглощающего центра  $\tau_{изл}$   $\rightarrow$  или вероятность спонтанного

$$\text{излучения } A_{21} = \frac{8\pi n_{\lambda}^2 c}{N_1 \lambda^4} \cdot \frac{2J_1 + 1}{2J_2 + 1} \cdot \int k(\lambda) d\lambda .$$

2. Нахождение концентрации атомов (ионов, молекул) в единице объёма.

3. Измерение контура спектральной линии поглощения (люминесценции)  $\rightarrow$  уширение спектральных линий  $\rightarrow$  причины уширения  $\rightarrow$  температура носителей в плазме. Температуру плазмы можно найти по отношению интенсивностей стоксовой к антистоксовой люминесценции.

4. Проведение спектральных измерений рабочих (лазерных) сред  $\rightarrow$  штарковская структура спектральных линий  $\rightarrow$  определение структуры энергетических уровней. Вычисление сечения поглощения (излучения), вероятностей безызлучательных переходов, межионного взаимодействия, поглощения из возбуждённых состояний и соответствующих сечений.

5. Измерение спектров комбинационного рассеяния с последующим нахождением структуры молекул, энергии фононов твёрдого тела.

6. Дистанционная диагностика химического состава вещества, загрязнения атмосферы (аэрозоли, пыль, выбросы в атмосферу вредных газов), радиоактивно заражённых сред (например, в системах отвода тепла атомного котла). Неразрушающий контроль (терагерцовый диапазон). Диагностическая медицина.

7. Микроскопия (конфокальная микроскопия) при регистрации одиночных молекул в биологических тканях.

Основные преимущества использования в спектроскопии лазерных источников состоит в возможности получения высокой пространственной и временной когерентности и достижения большой спектральной яркости излучения.

Наиболее чувствительный метод обнаружения слабых линий поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра основан на

регистрации люминесценции, возбуждаемой поглощённым лазерным излучением.

Преимущества данного метода достигаются при работе с низким давлением поглощающих молекул в газовых ячейках, или в молекулярных пучках. Излучательная релаксация преобладает над безызлучательной  $\tau_{изл}^{-1} \gg \tau_{б/изл}^{-1}$ , т.е. канал релаксации – излучательный.

Число излучаемых фотонов в единицу времени

$$\frac{dn_{ij}}{dt} \approx \frac{dn_{погл}}{dt} \cdot \eta_{ф/л} \cdot \eta_{\Omega}$$

определяется числом поглощённых фотонов

$$\frac{dn_{погл}}{dt} \approx N_0 \cdot \sigma_{погл} \cdot \frac{P_{лаз}(\nu_{погл})}{h\nu_{погл}},$$

концентрацией  $N_0$  молекул на начальном уровне поглощающего перехода,

сечением поглощения  $\sigma_{погл}$ , мощностью  $P_{лаз}(\nu_{погл})$  лазерного излучения.

$\eta_{ф/л}$  - квантовый выход фотоприёмника,  $\eta_{\Omega}$  - эффективность сбора вторичного излучения по телесному углу.

В видимом диапазоне спектра при мощности возбуждающего излучения  $P_{лаз} \sim 1 \text{ Вт}$  можно получить скорость счёта фотонов люминесценции  $\frac{dn_{ij}}{dt} \approx 5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  при отношении  $\frac{\text{сигнал}}{\text{шум}} > 1$ , что даёт величину

относительного поглощения  $\frac{\Delta P_{погл}}{P_{лаз}} \sim 10^{-15}$ .

В инфракрасном диапазоне чувствительность значительно снижается вследствие ряда причин.

1. Чувствительность ИК фотоприёмников гораздо ниже чувствительности ФЭУ видимого диапазона вследствие меньшего квантового выхода фотодиодов и возрастания величины тепловых шумов.

2. Меньше квантовый выход люминесценции. В основном электронном состоянии излучательное время жизни молекул на колебательных подуровнях большое  $\tau_{изл.} \sim (10^{-2} \div 10^{-4}) \text{ с}$ , поэтому при малых давлениях молекулы уходят из области регистрации. При увеличении давления вероятность столкновительной релаксации  $\tau_{столкн.}^{-1}$  большая.

Но разработан метод, основанный на преобразовании энергии возбуждения в энергию поступательного движения молекул. Оптико-акустический (ОА) метод спектрального анализа имеет большую чувствительность при выполнении условия  $\tau_{б/изл}^{-1} \gg \tau_{изл}^{-1}$ .

При столкновениях возбуждённых молекул анализируемого газа с другими молекулами в ячейке растёт тепловая энергия, т.е. растут температура и давление при постоянной плотности газа в ячейке. Изменение давления регистрируется микрофоном.

Люминесцентный метод и оптико-акустический дополняют друг друга. ОА метод наиболее предпочтителен для регистрации малых концентраций молекул при высоком общем давлении газа. Оптимальная область применения люминесцентного метода имеет место при регистрации малых концентраций при малом суммарном давлении в ячейке. Для обоих методов требуются малые объёмы анализируемых проб, в отличие от абсорбционного, в котором требуются большие длины оптических путей в многопроходных кюветах. В ОА методе возбуждение чаще осуществляется по колебательным уровням основного электронного состояния. Акустический сигнал

$$S \sim N_0 \cdot \sigma(\nu_{\text{погл}}) \cdot P_{\text{лаз}} \cdot L_{\text{ячейки}}$$

пропорционален поглощённой мощности  $\sigma(\nu_{\text{погл}}) \cdot P_{\text{лаз}}$ ; концентрации  $N_0$  поглощающих молекул; чувствительности  $S_{\text{микро}}$  микрофона.

Достоинством обоих методов является нулевой характер способа измерения, когда при отсутствии поглощения выходной сигнал равен нулю.

Экспериментальное значение минимального поглощения достигает величины  $k_{\text{погл}}^{\text{эксп}} \sim 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ . Чувствительность растёт с поглощённой мощностью. Верхний предел обусловлен насыщением поглощения.

В данном пособии рассматривается ряд методик аналитического детектирования веществ в газовой фазе с низкой концентрацией с лазерными источниками излучения. В первом разделе рассматривается формирование колебательно вращательной структуры молекулярных спектров и правила отбора при колебательно вращательных переходах в двухатомных и многоатомных молекулах. Второй раздел посвящён методикам измерения основных параметров, характеризующих поглощательные и излучательные переходы молекул, таких как спектральные и интегральные показатели поглощения, сечение перехода, вероятность спонтанного излучения. В третьем и четвёртом разделах рассматриваются методы молекулярной лазерной спектроскопии ИК диапазона с использованием квантовых каскадных диодных лазеров. Пятый и шестой разделы посвящены методам широкополосной внутривибронной лазерной спектроскопии и дистанционному газовому анализу, основой которых являются лазеры на диэлектрических кристаллах ближнего и среднего ИК диапазона.

## 1. Колебательно-вращательная структура энергетических спектров молекулярных соединений

Для высокочувствительного детектирования достаточно легких газообразных соединений с успехом могут быть применены методы лазерного спектрального анализа высокого разрешения, и в частности методы лазерной спектроскопии. Необходимые чувствительность, точность и селективность анализа в этом случае реализуются за счет высокоточного измерения величины резонансного поглощения лазерного излучения в отдельных линиях колебательно-вращательных спектров исследуемых молекул. Колебательно-вращательная структура спектров поглощения большинства молекул расположена, как известно, в основном в ИК-диапазоне, и обладает высокой специфичностью, определяемой симметрией и химическим составом молекул, что позволяет с высокой точностью относить отдельные спектральные линии к поглощающему химическому соединению [1].

Общая структура энергетического спектра молекул представляет собой совокупность электронных, колебательных и вращательных переходов.

$$E = E_{el} + E_v + E_R \quad (1.1)$$

Первое слагаемое в этом соотношении описывает энергию электронного состояния, соответствующую минимуму электронного терма, второе – колебательную энергию, а третье – вращательную.

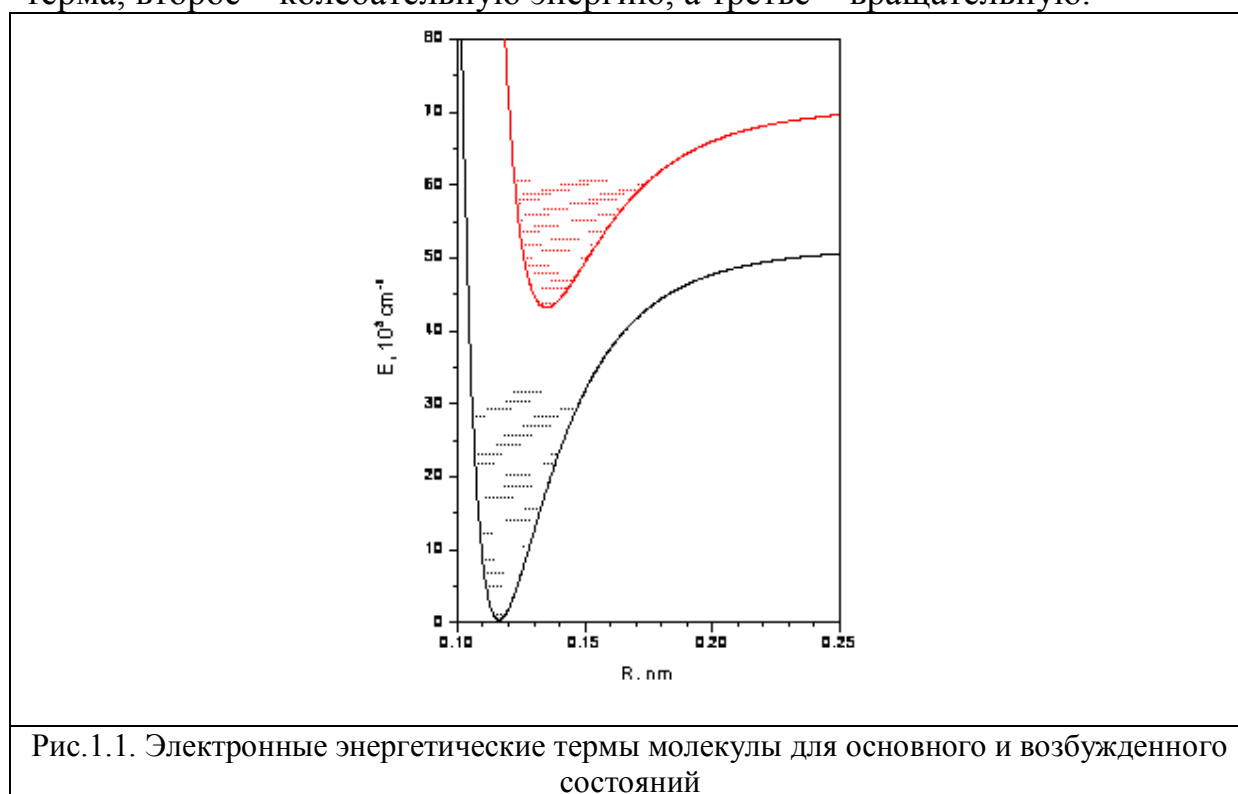


Рис.1.1. Электронные энергетические термы молекулы для основного и возбужденного состояний



На рисунке 1.1 приведен типичный вид электронных термов молекулы, т.е. зависимости ее энергии от расстояния между атомами. Значения на вертикальной шкале соответствуют параметрам молекулы NO. Нижняя кривая относится к основному электронному состоянию молекулы, а верхняя – возбужденному электронному состоянию. Обычно имеется большое количество электронно-возбужденных состояний, соответствующих разным электронным возбуждениям атомов, из которых состоит молекула. Поскольку движение атомов в молекуле значительно более медленное по сравнению с движением электронов, приведенная зависимость может рассматриваться как потенциал, в котором происходит колебательное движение атомов молекулы. Пунктирными прямыми показаны колебательные уровни энергии молекулы в разных электронных состояниях.

Принято разделять молекулы на двухатомные и многоатомные. Рассмотрение многоатомной молекулы является более сложной задачей. Однако, общие качественные черты спектров многоатомных молекул можно понять из рассмотрения спектров двухатомной молекулы.

### **1.1. Вращательный энергетический спектр двухатомной молекулы.**

Рассмотрим особенности формирования колебательно-вращательной структуры на примере простейших молекул газовых соединений. В рамках моделей классической механики момент инерции физического вращающегося объекта в трехмерном пространстве может быть описан с помощью совокупности парциальных моментов инерции относительно каждой из трех осей

$$I = \sum_i m_i r_i^2, \quad (1.2)$$

где  $r_i$  – расстояние от центра массы атома до  $i$ -той оси. На практике моменты инерции определяются относительно приведенного центра тяжести атомов. Таким образом, моменты инерции по всем осям записываются как

$$I_x = \sum_{i=1}^N M_i (y_i^2 + z_i^2); I_y = \sum_{i=1}^N M_i (x_i^2 + z_i^2); I_z = \sum_{i=1}^N M_i (y_i^2 + x_i^2), \quad (1.3)$$

где  $M_i$  – масса ядер атомов, а  $N$  – число атомов в молекуле. При определении моментов инерции относительно осей, проходящих через центр молекулы, существует фиксированное положение этих осей, при котором эти моменты будут иметь минимальное значение. Для такой системы координат оси вращения имеют название главных осей системы, и именно такое расположение осей становится исходным для определения энергетических свойств вращающихся молекул. В молекулярной квантовой механике эти оси обычно обозначаются через  $a$ ,  $b$  и  $c$ , соответствующие парциальные моменты – через  $I_a$ ,  $I_b$  и  $I_c$ .

Пусть в общем случае  $I_a \leq I_b \leq I_c$ . Тогда системы, в которых выполняется  $I_a = I_b < I_c$ , носят название «сплющенного симметричного волчка», другие два случая имеют следующие названия:  $I_a < I_b = I_c$  - «вытянутый симметричный волчок»,  $I_a = I_b = I_c$  - «сферический волчок». Существует и вариант «асимметричного волчка» при условии  $I_a \neq I_b \neq I_c$ . Для второго случая (вытянутый волчок) при выполнении условия  $I_a = 0$  имеем линейную молекулу, т.е. модель, которая описывает совокупность наиболее типичных вариантов простейших двухатомных молекул с ковалентной связью атомов.

Анализ энергетического спектра указанных соединений базируется на решении стационарного уравнения Шредингера, в гамильтониане которого учтены только вращательные степени свободы. Запишем в самом общем виде выражение для такого гамильтониана в системе главных осей:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c}, \quad (1.4)$$

Для линейной молекулы ( $I_a = 0, I_b = I_c = I_0$ ) выражение для гамильтониана принимает следующий вид:

$$\hat{H} = \frac{\hat{j}_b^2}{2I_0} + \frac{\hat{j}_c^2}{2I_0} = \frac{\hat{j}^2}{2I_0} - \frac{\hat{j}_a^2}{2I_0} = -\frac{\hbar^2}{2I_0} \left( \Delta_{\theta, \varphi} - \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right), \quad (1.5)$$

где  $\Delta_{\theta, \varphi}$  - угловой лапласиан.

В представленном варианте операторы  $J^2$  и  $J_a^2$  имеют форму стандартных квантовомеханических операторов квадрата орбитального момента и квадрата проекции орбитального момента на выделенную ось квантования. Таким образом, в общем случае решение стационарного уравнения Шредингера для вращающейся молекулы представляется достаточно сложной задачей, но в случае линейной молекулы решение опирается на известные модели квантовой механики, и энергетический спектр определяется комбинацией двух квантовых чисел – орбитального  $l$  (или эквивалентного  $j$  – полного момента количества движения) и магнитного  $m$  (или эквивалентного  $m_j$  - проекцией полного момента на ось молекулы):

$$E_{j, m_j} = \frac{\hbar^2}{2I_0} (j(j+1) + m_j^2), \quad (1.6)$$

В случае, когда у молекулы присутствует момент инерции относительно ее оси  $a$  ( $I_a > 0, I_b = I_c$ ), оператор энергии молекулы принимает вид:

$$\hat{H} = \frac{\hat{j}^2}{2I_b} - \frac{\hat{j}_a^2}{2I_a} = \frac{1}{2I_b} \hat{j}^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) \hat{j}_a^2. \quad (1.7)$$

Соответственно, энергетический спектр для такой конфигурации молекулы выражается следующим соотношением:

$$E_{j,m_j} = \frac{\hbar^2}{2I_b} j(j+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) m_j^2, \quad (1.8)$$

где  $m_j$  меняется в пределах от  $-j$  до  $+j$ .

Наконец, если оставить в рассмотрении одну степень свободы, то

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}^2}{2I} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a}, \quad (1.9)$$

и вращательный спектр из решения уравнения Шредингера примет вид:

$$E_m = \frac{J_a^2}{2I_a} = \frac{m^2 \hbar^2}{2I_z} \quad (1.10)$$

т.е. энергия квантуется только по квантовому числу, соответствующему проекции орбитального момента на ось квантования. Во всех представленных выражениях для энергетических компонент вращательного спектра в качестве основной величины входит параметр

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} = const, \quad (1.11)$$

который носит название *вращательной константы* и определяет спектральное расстояние между соседними уровнями вращательного спектра. Для простейших конфигураций молекул оценки для  $B$  приводят к значениям, например,  $1,67 \text{ см}^{-1}$  для молекулы кислорода  $\text{O}_2$  или  $\sim 61 \text{ см}^{-1}$  для самой легкой молекулы – молекулы водорода  $\text{H}_2$ . Характерный частотный интервал, соответствующий этому значению, составляет  $\sim 1,7 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$ , то есть находится в дальнем ИК диапазоне.

Таким образом, вся структура вращательного спектра молекул лежит в ИК-области длин волн, а переходы между компонентами спектра относятся к дальнему ИК-диапазону.

## ***1.2. Колебательная структура спектральных линий (на примере молекулы водорода).***

Перейдем теперь к рассмотрению колебательных степеней свободы, присущих молекулярным газовым соединениям. Для простоты возьмем за основу двухатомную молекулу и запишем выражение для потенциального профиля такой структуры. Из классической механики известно, что относительное движение двух частиц (атомов молекулы) должно происходить как движение материальной точки с приведенной массой в поле центральной силы, а общее поступательное движение – как свободное движение материальной точки с суммарной массой частиц. Аналогичный подход используется и при квантовомеханическом рассмотрении модели двухатомной молекулы (потенциальная функция  $U(r)$  как функция расстояния между центрами молекул  $r$  в условиях ковалентной связи приведена на рисунке 1.2).

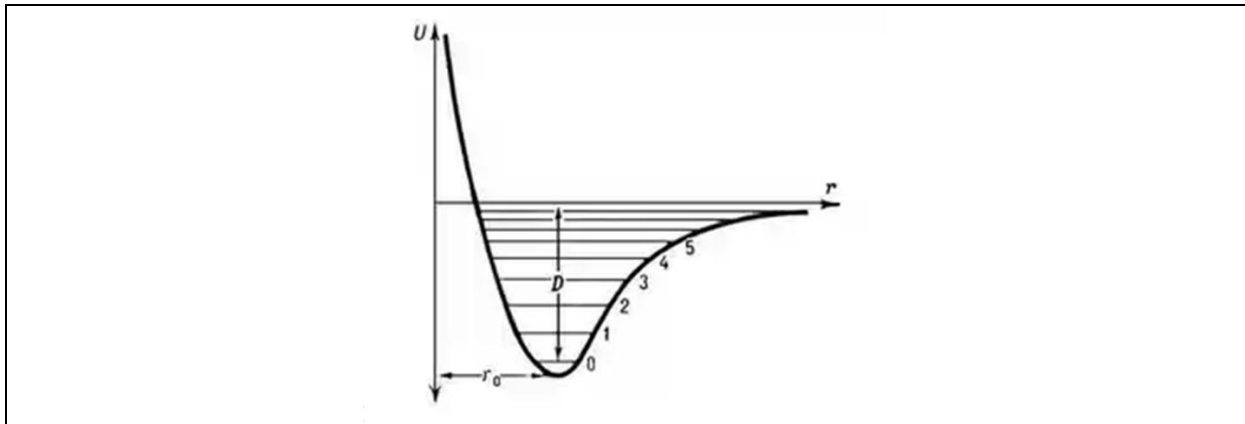


Рис.1.2. Потенциальная функция и энергия диссоциации для двухатомной молекулы

Оператор энергии, учитывающий относительное движение атомов, имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{T}_r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + U(r). \quad (1.12)$$

Здесь  $\hat{T}_r$  - оператор кинетической энергии, отражающей поступательное движение частицы по радиальной координате (удаление от центра),  $\frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}$  - энергия, связанная с орбитальным движением частицы, а  $U(r)$  - потенциальная кулоновская энергия для молекулы с ковалентной связью (и одновременно - оператор потенциальной энергии);  $\mu$  - приведенная масса молекулы - выражается через массы атомов, составляющих молекулу. С учетом разделения переменных волновая функция ищется из уравнения Шредингера в форме

$$\Psi = \frac{\rho(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (1.13)$$

После подстановки данной формы в уравнение Шредингера оно приводится к виду:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \rho}{dr^2} + \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + U(r) \right] \cdot \rho(r) = E \cdot \rho(r), \quad (1.14)$$

причем первое слагаемое в квадратных скобках по его виду можно рассматривать как дополнительную потенциальную энергию в общей энергии  $W_l(r)$  (в квадратных скобках). Отметим, что при  $l=0$  (отсутствие вращения) или при небольших значениях орбитального числа  $l$  общая энергия  $W_l(r) < 0$  (с учетом отрицательной кулоновской энергии  $U(r)$ ) и энергетический спектр для такого движения - дискретен. При высоких уровнях возбуждения  $l > 0$  получим положительную величину  $W_l(r)$  и соответственно - непрерывный энергетический спектр.

Для  $W_l(r) < 0$  потенциальную функцию  $U(r)$  можно разложить в ряд около состояния равновесия  $r = r_l$ . Аналогично случаю квантового

осциллятора при этом возникает характерная квадратичная зависимость для аппроксимации потенциала около состояния равновесия:

$$W_l(r) \approx U(r_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r_l^2} + \frac{\mu\omega_l^2}{2}(r-r_l)^2 + \dots \quad (1.15)$$

Тогда

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \rho}{dx^2} + \left[ U(r_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_l} + \frac{\mu\omega_l^2}{2} x^2 \right] \cdot \rho(x) = E \cdot \rho(x), \quad (1.16)$$

где  $x = r - r_l$ , а  $I_l = \mu\omega_l^2$  – момент инерции, соответствующий фиксированному значению орбитального числа  $l$ .

Если переобозначить энергию через

$$E^* = E - U(r_l) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_l}, \quad (1.17)$$

то представленное уравнение Шредингера будет полностью аналогично уравнению для гармонического осциллятора, решение которого известно:

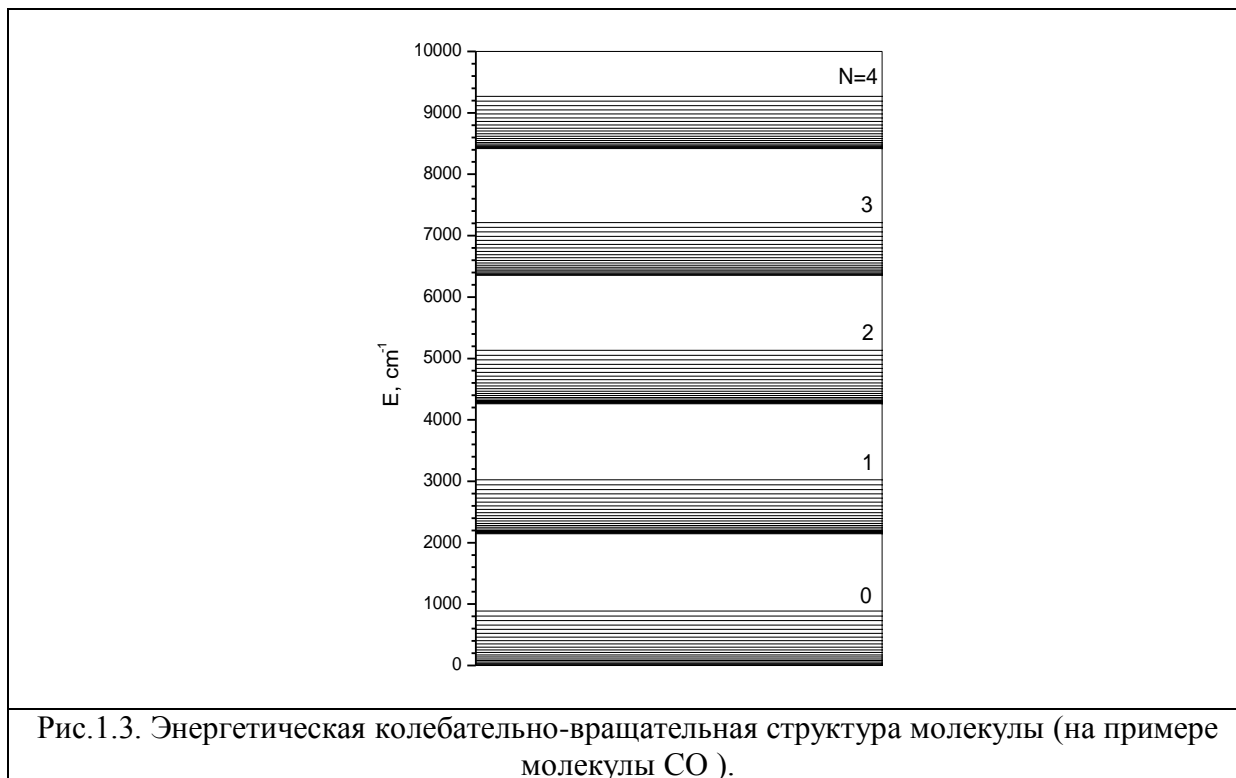
$$E^* = \hbar\omega_l(n+1/2), \quad (1.18)$$

где  $n$  – целое число : 0, 1, 2...

Таким образом, возвращаясь к исходной энергии  $E$ , получаем выражение для колебательно-вращательной структуры спектра:

$$E_{nl} = \hbar\omega_l(n+1/2) + U(r_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I_l}. \quad (1.19)$$

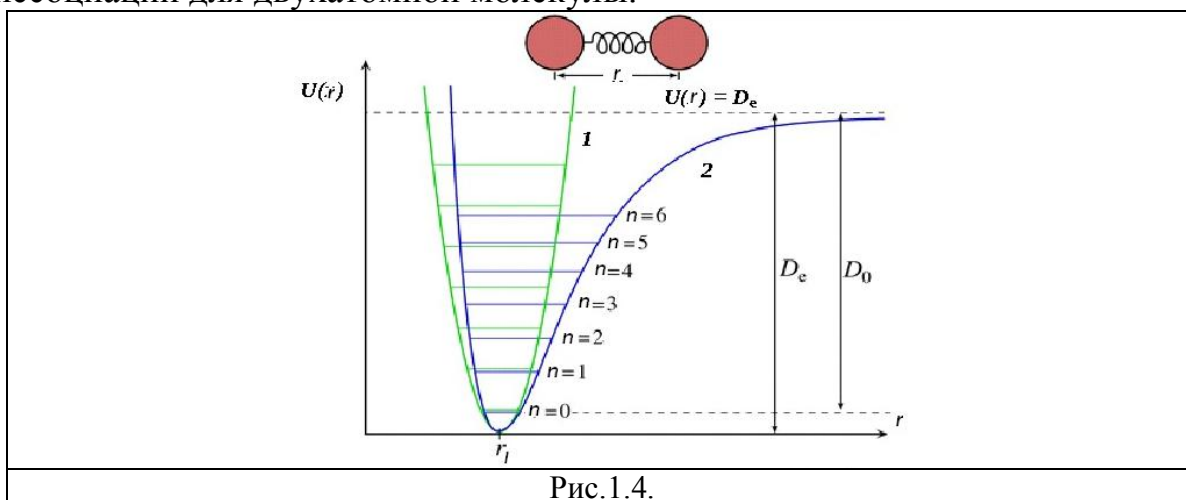
Это и есть полная энергия системы, определяемая комбинацией колебательного и орбитального квантовых чисел. При относительно малых значениях  $l$  все значения  $r_l$  примерно одинаковы, следовательно одинаковыми будут и все частоты  $\omega_l$ . При этом характерное значение  $\hbar\omega_l$  для молекулы водорода составляет  $\sim 8,7 \cdot 10^{-13}$  эрг, что почти на два порядка превышает значение  $B$  вращательной константы. Это означает, что характерный вид колебательно-вращательной структуры простейших молекул представляет собой набор отстоящих друг от друга колебательных полос энергетических состояний с большим количеством уровней вращательной структуры. Спектральное расстояние между уровнями, принадлежащими разным колебательным зонам, лежат также в ИК-диапазоне, но, в отличие от вращательных переходов, – в ближнем и среднем ИК-спектре.



На рисунке 1.3 приведена характерная структура энергетического спектра с частотами, рассчитанными для молекулы CO (на диаграмме представлены пять колебательных уровней-зон, состоящих из большого числа вращательных спектральных компонент).

### 1.3. Особенности колебательно-вращательной структуры молекулярных спектров

Колебательные уровни энергии молекулы в разных электронных состояниях определяются профилем потенциальной функции. На рисунке 1.4 схематично представлены реальная и идеализированная (параболическая) зависимость потенциальной энергии и уровни энергии диссоциации для двухатомной молекулы.



Из приведенного графика следует, что реальные молекулы должны быть подвержены смещениям компонент колебательного спектра, обусловленным отклонениями потенциального профиля от идеального параболического вида (ангармонизм колебаний). С учетом такого уточнения спектр принимает вид:

$$E^v = hv_{el}(n+1/2) + x_{el}v_{el}(n+1/2)^2 + \dots, \quad (1.20)$$

$n=0, 1, \dots$  - колебательное квантовое число,  $v_{el}$  - частота колебания молекулы,  $x_{el}$  - ангармонизм колебания, обусловленный отличием формы электронного терма от гармонического осциллятора [2].

Как правило, величина ангармонизма пропорциональна параметру Борна-Оппенгеймера  $\theta = \sqrt{m/M}$  где  $m$  и  $M$  - массы электрона и атома в молекуле, соответственно. Частоты колебания в электронных термах различны, расстояние между колебательными уровнями уменьшается с ростом колебательного возбуждения вследствие ангармонизма.

Следует отметить, что частоты колебания в электронных термах различны, в результате чего расстояние между колебательными уровнями уменьшается с ростом колебательного возбуждения вследствие ангармонизма. **Многоатомные молекулы** демонстрируют несколько нормальных колебаний и колебательная энергия молекулы 
$$E^v = \sum_{i,j} h\{v_i(n_i + 1/2) + a_{ij}(n_i + 1/2)(n_j + 1/2) + \dots\} \quad (1.21)$$

Так, например, молекула **NO<sub>2</sub>** имеет три нормальных колебания:  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_3$ , что приводит к появлению трех фундаментальных полос (только фундаментальная полоса 001-000, соответствующая нормальному колебанию  $v_3$ , имеет достаточную интенсивность (если переход начинается с основного состояния, то такая полоса называется фундаментальной и обозначается 1-0). Молекула **CH<sub>4</sub>** имеет уже четыре нормальных колебания ( две интенсивных фундаментальных полосы  $v_3$  и  $v_4$ ) и т.д.

Аналогичные особенности демонстрируют и **колебательно-вращательные спектры молекул**. Для колебательного состояния с индексом  $n$  с учетом нелинейных добавок вращательная энергия имеет вид [2]:

$$E_n^R = B_n J(J+1) + D_n J^2(J+1)^2 + \dots \quad (1.22)$$

Здесь первое слагаемое - вращательная энергия жесткого ротатора ( $B$  – вращательная постоянная), второе – эффект «нежесткости». При этом  $D \sim \theta B$ , обе величины зависят от колебательного квантового числа  $n$ , а коэффициент соответствия этой зависимости составляет порядка  $\theta$  от их значений.

#### 1.4. Правила отбора в колебательно-вращательных спектрах

Правила отбора, характеризующие возможные переходы между компонентами колебательно-вращательной структуры спектра в двухатомных и многоатомных молекулах, как правило, характеризуют базовые соотношения для вращательных и колебательных переходов. Так, например, разрешены переходы внутри одного колебательного состояния *между вращательными подуровнями* (вращательная полоса 0-0), эти частоты присутствуют в дальней ИК области спектра. Кроме того, возможны переходы *между соседними колебательными состояниями* колебательно-вращательных спектров, т.е. разрешен лишь переход с  $\Delta n = 1$ . Проявляются эти переходы в средней ИК области спектра. Переход с колебательно возбужденного состояния - «горячий» (например, 2-1) характеризуется значительно меньшей интенсивностью по сравнению с фундаментальными, накладываются на них. Остальные переходы для гармонической молекулы запрещены.

Для *ангармонической молекулы* запрет частично снимается, в результате наблюдается появление обертонов, интенсивность которых составляет порядка  $\theta$  от интенсивности фундаментальной полосы (например, обертон 2-0).

Правила отбора для вращательных переходов принимают форму  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Вращательная структура колебательных полос на примере молекулы HCN приведена на рисунке 1.5.

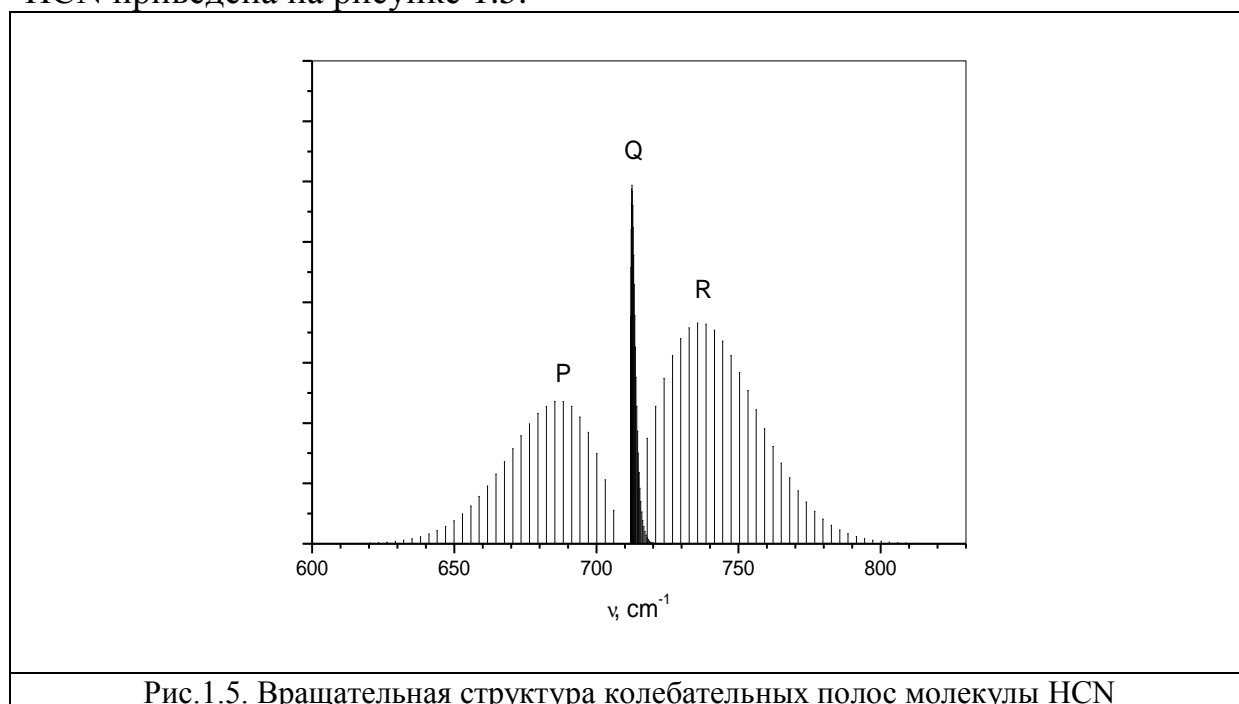


Рис.1.5. Вращательная структура колебательных полос молекулы HCN

На этом графике представлена полоса  $\nu_1 + \nu_2$  молекулы HCN, включающая *P-ветвь* ( $\Delta J = -1$ ), *Q-ветвь* ( $\Delta J = 0$ ) и *R-ветвь* ( $\Delta J = +1$ ). Расстояние между отдельными линиями в P и R ветвях составляет примерно  $2B$ .



В спектрах многоатомных молекул наблюдается особый тип составных полос, соответствующих переходам, при которых один фотон возбуждает сразу несколько нормальных колебаний (например, в  $\text{NO}_2$  - полоса 101-000, соответствующая одновременному возбуждению  $\nu_1$  и  $\nu_3$ .) Для идентификации линии в спектре вводятся обозначения вида  $\nu_1+\nu_2$  R(12) (переход между вращательным подуровнем  $J=12$  основного состояния и  $J=13$  составного колебания 110). Отметим, что для жесткой молекулы в Q-ветви все линии должны были бы иметь одну и ту же частоту. Однако, из-за неидеальности молекул вращательные постоянные в основном и возбужденном состояниях незначительно отличаются, поэтому, как это и показано на рисунке 1.5, наблюдается некоторая структура Q-ветви. В качестве иллюстрации приведем также характерный вид спектров поглощения молекул  $\text{HCl}$  и  $\text{NO}_2$ , которые демонстрируют наличие как полос, отражающих вышеуказанные правила отбора, так и слабые полосы (2-0), возникающие из-за неидеальности молекулы (рисунок 1.6).

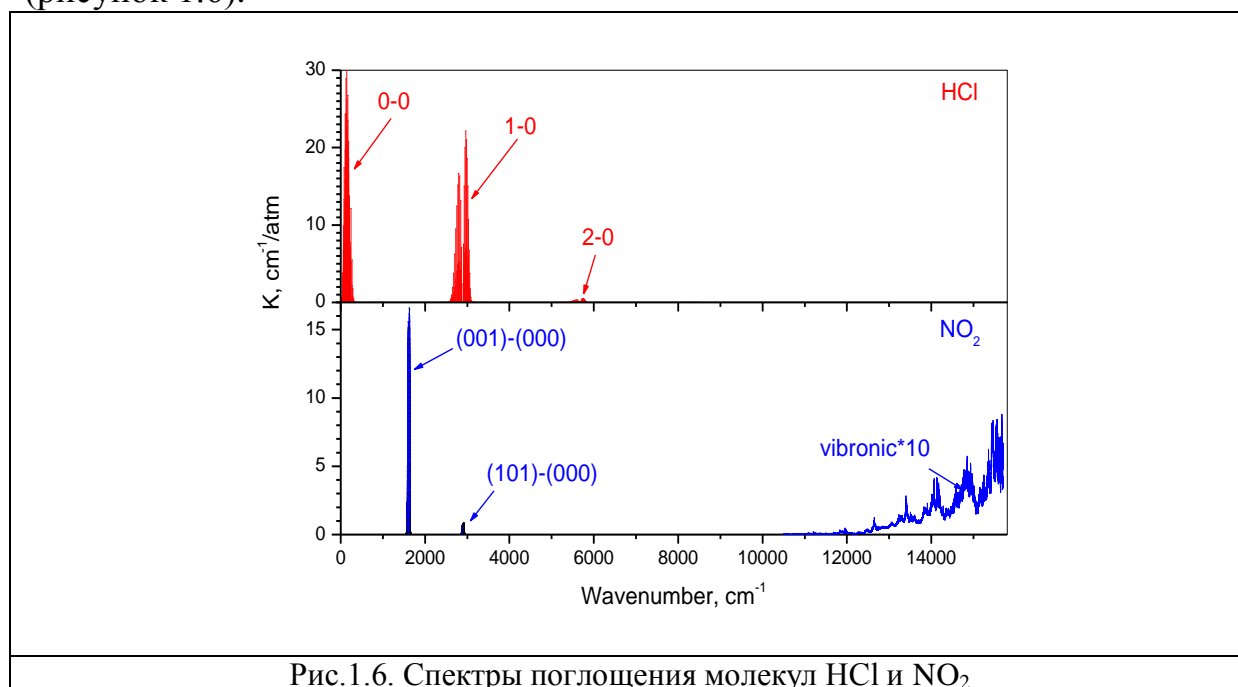
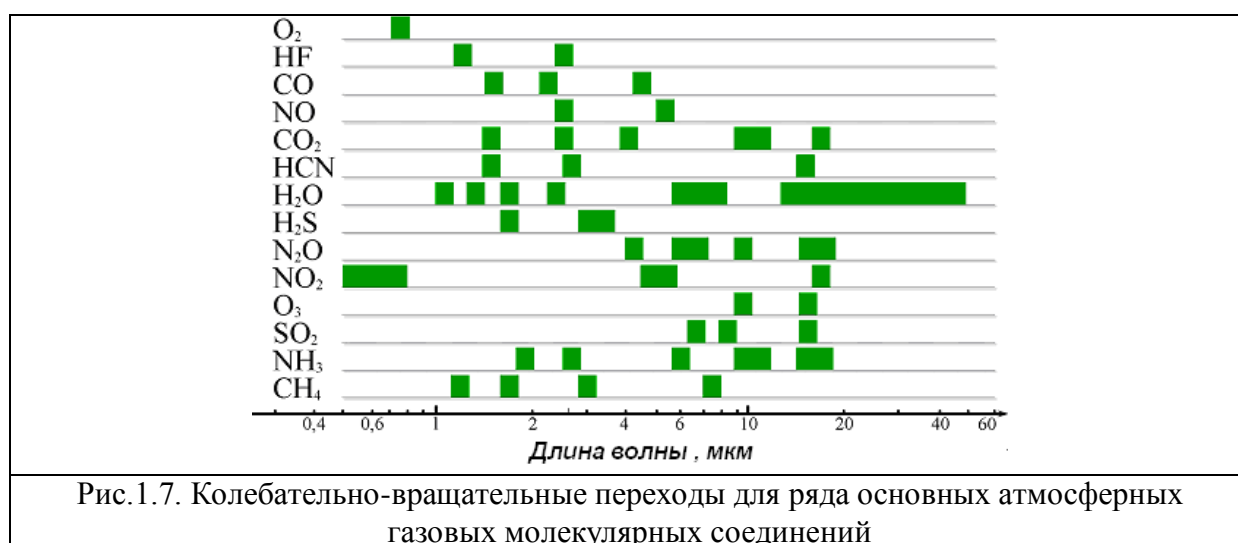


Рис.1.6. Спектры поглощения молекул  $\text{HCl}$  и  $\text{NO}_2$

Можно также отметить тот факт, что структура спектра сильно зависит от того, является ли колебание продольным или поперечным (для продольных колебаний линейных молекул вдоль оси молекулы отсутствует Q-ветвь). В случае многоатомных нелинейных молекул вращательная энергия зависит от ориентации оси вращения относительно осей симметрии молекулы (зависимость вращательной энергии от квантового числа проекции углового момента на ось молекулы и расщепление вращательного состояния с данным  $J$  на несколько компонент). Для молекул типа асимметричного волчка все три момента инерции различны, поэтому расщепление велико и превосходит

расстояние между соседними вращательными линиями, в этом случае в спектре отсутствует какая-либо регулярность (например, в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ ). Симметричный волчок имеет два одинаковых момента инерции, а расщепление зависит от проекции углового момента вращения на ось молекулы ( $\text{NH}_3$ ). Сферический волчок означает, что все моменты инерции одинаковы. Но из-за нежесткости молекулы все равно происходит расщепление вращательного уровня с данным значением  $J$ .

В заключение приведем характерные диапазоны в ИК-спектре, обусловленные колебательно-вращательными переходами и являющиеся наиболее информативными для ряда основных атмосферных газовых молекулярных соединений (рисунок 1.7).



## 2. Регистрация сигналов оптического поглощения в газах.

Мощность  $dP(\nu)$ , излучения проходящего через площадку  $S$ , поглощённая в объёме  $dV = SdL$  в спектральном интервале  $d\nu$ , с учётом вынужденного излучения  $dP^{\text{вын.изл.}}(\nu)$ :

$$\begin{aligned} dP(\nu)d\nu &= [dP^{\text{пол.}}(\nu) - dP^{\text{вын.изл.}}(\nu)]d\nu = h\nu_{\nu_{\text{н.в.}}} [n_{\text{н.}} b_{\text{н.в.}}(\nu) - n_{\text{в.}} b_{\text{н.в.}}(\nu)] \rho(\nu) SdLd\nu = \\ &= h\nu_{\text{н.в.}} n_{\text{н.}} \left[ 1 - \frac{n_{\text{в.}} g_{\text{н.}}}{n_{\text{н.}} g_{\text{в.}}} \right] b_{\text{н.в.}}(\nu) \rho(\nu) SdLd\nu, \end{aligned} \quad (2.1)$$

в котором  $b_{\text{н.в.}}(\nu)$  - спектральный коэффициент вынужденного перехода  $\text{н.} \rightarrow \text{в.}$ , происходящего с поглощением,  $h\nu_{\text{н.в.}}$  - энергия перехода,  $g_{\text{н.}}, g_{\text{в.}}$  - степень вырождения уровней.

Т.к. интенсивность излучения равна  $I(\nu) = \frac{P(\nu)}{S}$ ; а спектральная плотность излучения  $\rho(\nu) = \frac{I(\nu)n}{c}$ , где  $c$  - скорость света,  $n$  - показатель преломления, то можно переписать выражение (2.1) в виде

$$dI(\nu)d\nu = \frac{h\nu_{\text{н.в.}} n}{c} n_{\text{н.}} \left[ 1 - \frac{n_{\text{в.}} g_{\text{н.}}}{n_{\text{н.}} g_{\text{в.}}} \right] b_{\text{н.в.}} I(\nu) dLd\nu, \text{ в котором} \quad (2.2)$$

$$\frac{h\nu_{\text{н.в.}} n}{c} n_{\text{н.}} \left[ 1 - \frac{n_{\text{в.}} g_{\text{н.}}}{n_{\text{н.}} g_{\text{в.}}} \right] b_{\text{н.в.}} = k(\nu) \quad (2.3)$$

представляет собой спектральный показатель поглощения, показывающий зависимость показателя поглощения от частоты. Интенсивность излучения проходящего через поглощающую среду изменяется как:

$$dI(\nu) = k(\nu)I(\nu)dL \quad (2.4)$$

Проинтегрировав (2.4) по длине, получим выражение, известное как закон Бугера-Ламберта

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-k(\nu)L] \quad (2.5)$$

где  $I_0(\nu)$  - интенсивность падающего излучения. Отношение интенсивности прошедшего излучения к интенсивности входного (подающего на входной торец образца) называется коэффициентом пропускания по интенсивности, который находится из экспериментальной зависимости  $T(\nu)$  или  $T(\lambda)$  с помощью спектрофотометра:

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = T(\nu), \quad (2.6)$$

Величина  $\ln\left(\frac{1}{T(\nu)}\right) = D(\nu)$  называется оптической плотностью поглощающей среды для частоты  $(\nu)$ .

Проинтегрируем выражение (2.3) по  $d\nu$ , получим

$$\int_{\nu} k(\nu) d\nu = \frac{h\nu_{\text{в.н.}} n}{c} n_{\text{н.}} \left[ 1 - \frac{n_{\text{в.}} g_{\text{н.}}}{n_{\text{н.}} g_{\text{в.}}} \right] \int_{\nu} b_{\text{н.в.}}(\nu) d\nu \quad (2.7)$$

в котором  $\int_{\nu} b_{\text{н.в.}}(\nu) d\nu = B_{\text{н.в.}}$  - интегральный коэффициент вынужденного перехода с поглощением, а  $\int_{\nu} k(\nu) d\nu = K_{\text{н.в.}}$  - интегральный показатель поглощения.

Сделаем замену интегрального коэффициента  $B_{\text{н.в.}}$  на вероятность спонтанного излучения на этом переходе

$$B_{\text{н.в.}} = \frac{g_{\text{в.}}}{g_{\text{н.}}} \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{\text{в.н.}}, \quad (2.8)$$

(размерность  $[B] = \text{см}^3 \text{Дж}^{-1} \text{с}^{-2}$ ), тогда

$$K_{\text{н.в.}} = \int_{\nu} k(\nu) d\nu = \frac{nc^2}{8\pi\nu_{\text{в.н.}}^2} n_{\text{н.}} A_{\text{в.н.}} \frac{g_{\text{в.}}}{g_{\text{н.}}} \left[ 1 - \frac{n_{\text{в.}} g_{\text{н.}}}{n_{\text{н.}} g_{\text{в.}}} \right] = \frac{nc^2}{8\pi\nu_{\text{в.н.}}^2} n_{\text{н.}} A_{\text{в.н.}} \frac{g_{\text{в.}}}{g_{\text{н.}}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right], \quad (2.9)$$

размерность  $\text{см}^{-1} \text{с}^{-1}$ . Т.к. при термодинамическом равновесии  $\frac{n_{\text{в.}}}{n_{\text{н.}}} = \frac{g_{\text{в.}} \varphi_{\text{в.}}}{g_{\text{н.}} \varphi_{\text{н.}}}$ ,

$$\text{где } \frac{\varphi_{\text{в.}}}{\varphi_{\text{н.}}} = \exp\left(-\frac{E_{\text{в.}} - E_{\text{н.}}}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu_{\text{в.н.}}}{k_B T}\right). \quad (2.10)$$

Из выражения (2.9) можно найти вероятность спонтанного излучения  $A_{\text{в.н.}}$  (тоже интегральный коэффициент).

Если поглощение происходит из основного состояния, т.е.  $n_{\text{н.}} = n_1$ , (верхний уровень перехода обозначим цифрой 2), то

$$k(\nu) = \frac{h\nu_{21} n}{c} n_1 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{21}}{k_B T}\right) \right] b_{12}(\nu) \quad (2.11)$$

При не очень высоких температурах  $E_2 - E_1 \gg kT$ ,  $1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \approx 1$ , тогда

$$k(\nu) = \frac{h\nu_{21} n}{c} n_1 b_{12}(\nu) \quad (2.12)$$

Т.к.  $\frac{h\nu_{21} n}{c} b_{12}(\nu) = \sigma(\nu_{21})$ , где  $\sigma(\nu_{21})$  - сечение поглощения, то выражение (2.5) запишется в виде

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\sigma(\nu) n_1 L]. \quad (2.13a)$$

$$\sigma(\nu_{21}) = \frac{c^2 A_{21}}{8\pi n^2 \nu_{21}^2} g(\nu) = \frac{c^2}{8\pi n^2 \nu_{21}^2 \tau_{\text{сн}} \delta\nu}; \sigma(\lambda_{21}) = \frac{\lambda_{21}^4}{8\pi c n^2 \tau_{\text{сн}} \delta\lambda}; \sigma(\tilde{\nu}_{21}) = \frac{A_{21}}{8\pi c n^2 \tilde{\nu}^2 \delta\tilde{\nu}} \quad (2.13b)$$

Поглощённая мощность в образце определяется законом Бугера – Ламберта:

$$\Delta I(\nu) = I_0(\nu) (1 - e^{-kL}) \approx kLI_0(\nu) \quad (\text{если } kL \ll 1). \quad (2.14)$$

Для случая однородного уширения, с учётом нелинейности

$$k = \sigma(\nu_{21}) \frac{n_1 - n_2}{1 + I_0 / I_S}, \text{ где } I_S = \frac{h\nu}{\sigma(\nu_{21})\tau_{изл}}, \quad (2.15)$$

$\tau_{изл}$  - называют излучательным временем жизни (иногда временем спонтанного излучения).

Для неоднородно уширенной линии показатель поглощения с учётом насыщения имеет вид

$$k = \sigma(\nu_{21}) \frac{n_1 - n_2}{\sqrt{1 + I_0 / I_S}}. \quad (2.16)$$

При малых интенсивностях проходящего излучения ( $I_0 \ll I_S$ ) насыщением можно пренебречь.

Вследствие того, что  $k \approx \frac{\Delta I_{\min}}{L I_0}$ , недостатком абсорбционной спектроскопии является сложность регистрации малых значений изменения интенсивности  $\Delta I_{\min}$  на большой  $I_0$ . Порог чувствительности имеет величину

$$\frac{\Delta I}{I_0} \sim (10^{-1} \div 10^{-3}), \text{ что соответствует } k_{\min} \sim (10^{-4} \div 10^{-6}) \text{ см}^{-1}, \text{ когда } L_{эф} \sim 10 \text{ м в}$$

многопроходной кювете.

Сечение перехода зависит от ширины спектральной линии. На величину ширины линии в газах оказывают сильное влияние межмолекулярные столкновения, т.е. ширина линии и сечение перехода сильно зависят от температуры, давления и молекулярного окружения. Поэтому при проведении численных оценок концентрации газа лучше пользоваться значением вероятности спонтанного излучения.

Перейдём (соблюдая размерность) от частоты  $\nu$  к волновому числу  $\tilde{\nu}$ :  
 $b_\nu = b_{\tilde{\nu}} \frac{1}{c}$ ;  $h\nu = h\tilde{\nu}c$ .

Интегрируя по всему контуру полосы поглощения  $g(\tilde{\nu})$ , получаем выражение для интегрального поглощения:

$$\int_{\tilde{\nu}} k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = h\tilde{\nu}n_1 B_{12} = \frac{n_1 n A_{21}}{8\pi c \tilde{\nu}^2} \frac{g_2}{g_1}, \quad (2.17)$$

Из (2.17) получаем выражение для нахождения  $A_{21}$  - вероятности спонтанного излучения на переходе  $2 \rightarrow 1$ :

$$A_{21} = \frac{8\pi c \tilde{\nu}^2}{n n_1} \frac{g_1}{g_2} \int_{\tilde{\nu}} k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{8\pi c}{n n_1 \lambda^4} \frac{g_1}{g_2} \int_{\tilde{\nu}} k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2.18)$$

Через длину волны вероятность спонтанного излучения записывается как:

$$A_{21} = \frac{8\pi c n^2}{n_1 \lambda^4} \frac{2J_1 + 1}{2J_2 + 1} \int k(\lambda) d\lambda. \quad (2.19)$$

$g_1 = 2J_1 + 1$  - степень вырождения нижнего уровня перехода.  $g_2 = 2J_2 + 1$  - степень вырождения верхнего уровня перехода.  $n_1$  - объёмная плотность населённости нижнего уровня перехода.

Через квадрат матричного элемента дипольного момента перехода  $|\vec{d}_{12}|^2$ , имеющего размерность (Дж·см<sup>3</sup>) интегральный коэффициент для поглощения записывается в виде

$$B_{н.в.} = \frac{g_{в.}}{g_{н.}} \frac{c^3}{8\pi h\nu^3} A_{в.н.} = \frac{1}{g_{н.}} \sum_{\alpha, \beta} \frac{8\pi^3}{3h^2} |\vec{d}_{в.н., \alpha, \beta}|^2, \quad (2.20)$$

где  $\alpha = 1, 2, \dots, g_{в.}$ ;  $\beta = 1, 2, \dots, g_{н.}$ ;  $g_{в.}, g_{н.}$  - степени вырождения уровней  $E_{в.}; E_{н.}$ .

В молекулярной спектроскопии интегральный коэффициент  $B$  иногда определяют не через спектральную плотность энергии, а через интенсивность:

$$B(\nu, J, m) = \frac{16\pi^4 10^{-7}}{3h^2 c} \left( \frac{2J+1+m}{2J+1} \right) |\vec{d}_{(\nu, J) \text{ верх.}}^{(\nu, J) \text{ ниж.}}|^2, \quad (2.21)$$

размерность Дж<sup>-2</sup>·см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

Линию перехода двухатомной молекулы обозначают тремя числами  $\nu, J, m$ , где  $\nu$  и  $J$  - соответственно колебательное и вращательное квантовые числа энергетического состояния. Для переходов Р - ветви  $\Delta m = -1$ , а для переходов R - ветви  $\Delta m = +1$ .

$\nu = 0, 1, 2, \dots$

$J = 1, 2, \dots$  для  $\Delta m = -1$  и  $J = 0, 1, 2, \dots$  для  $\Delta m = +1$ .

Для получения выражения показателя поглощения (усиления) вводят моль-массовую концентрацию  $n(\nu, J)$  частиц, находящихся в состоянии  $\nu, J$ , и моль-массовую концентрацию  $n(\nu)$  частиц, находящихся на колебательном уровне  $\nu$ . Объёмные плотности числа частиц записывают в виде

$$N_{\text{нижн.}} = N_A \rho n(\nu, J), \quad N_{\text{верх.}} = N_A \rho n(\nu+1, J+m), \quad (2.22)$$

где  $N_A$  - число Авогадро,  $\rho$  - объёмная плотность газа.

Равновесное бoльцмановское распределение населённостей вращательных уровней записывается в виде

$$n(\nu, J) = n(\nu) \frac{2J+1}{Q_{\text{вращ}}^{(\nu)}} \exp\left(-\frac{hc}{k} \frac{E_{\nu, J}}{T}\right), \quad (2.23)$$

где  $Q_{\text{вращ}}^{(\nu)}$  - вращательная статистическая сумма,  $E_{\nu, J}$  - вращательная энергия состояния  $\nu, J$ ,  $2J+1$  - степень вырождения энергетического уровня.

$$Q_{\text{вращ}}^{(\nu)} = 1 + \sum_{J=1} (2J+1) \exp\left(-\frac{hc}{k} \frac{E_{\nu, J}}{T}\right) \quad (2.24)$$

Суммирование заканчивается на том члене, прибавление которого уже не значительно меняет величину суммы.

Показатель поглощения (усиления)

$$k(\nu, J, m) = \left( \frac{hN_A}{4\pi} \right) \tilde{\nu}(\nu, J, m) g(\tilde{\nu}) \rho B(\nu, J, m) (2J + 1) \cdot \left[ \frac{n(\nu + 1)}{Q_{\text{вращ}}} \exp\left( -\frac{hc}{k} \frac{E_{\nu+1, J+m}}{T} \right) - \frac{n(\nu)}{Q_{\text{вращ}}} \exp\left( -\frac{hc}{k} \frac{E_{\nu, J}}{T} \right) \right] \quad (2.25)$$

В этом выражении величина  $\frac{hB(\nu, J, m)}{4\pi}$  представляет собой сечение поглощения на одну молекулу в единице телесного угла. Функция формы линии нормируется на единицу:

$$\int_{\tilde{\nu}_0 - \infty}^{\tilde{\nu}_0 + \infty} g(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1, \quad (2.26)$$

где  $\tilde{\nu}_0$  - волновое число, соответствующее центру спектральной линии.

При использовании волновых чисел выражение для интегрального показателя поглощения (2.7) будет иметь вид

$$\int_{\tilde{\nu}} k(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{h\tilde{\nu}_{\text{в.н.}} n}{c} n_{\text{н.}} \left[ 1 - \frac{n_{\text{в.}} g_{\text{н.}}}{n_{\text{н.}} g_{\text{в.}}} \right] B_{\text{н.в.}} \quad (2.27)$$

На практике иногда используют спектральный показатель поглощения для газов, имеющий размерность  $\text{см}^{-1} \text{атм}^{-1}$  [3]. Так как от величины давления  $p$  зависит величина ширины спектральной линии. Тогда интегральный показатель поглощения (2.9) можно записать в виде

$$K_{p, \text{н.в.}} = \int_{\nu} k_p(\nu) d\nu = \frac{nc^2}{8\pi\nu_{\text{в.н.}}^2} \frac{n_{\text{н.}}}{p} A_{\text{в.н.}} \frac{g_{\text{в.}}}{g_{\text{н.}}} \left[ 1 - \exp\left( -\frac{h\nu}{k_B T} \right) \right] \quad (2.28)$$

Выражение (2.5) запишется в виде

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-k_p(\nu) pL] \quad (2.29)$$

Зная величину интегрального показателя поглощения  $K_{p, \text{н.в.}}$ , можно найти значение вероятности спонтанного излучения  $A_{\text{в.н.}}$ .

Для идеальных газов при стандартных  $T_{\text{н.}}$  и  $P_{\text{н.}}$ , а также когда  $h\nu \gg kT$ ,  $g_{\text{в.}} = g_{\text{н.}}$ ,  $n_{\text{н.}} \approx n_0$ , т.е. почти все молекулы находятся в основном состоянии. При этом выполняется соотношение

$$\frac{n_{\text{н.}}}{P_{\text{н.}}} = \frac{N_0}{RT_{\text{н.}}}, \quad (2.30)$$

где  $N_0 \approx 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  - число Авогадро;  $R = 82,06 \frac{\text{атм} \cdot \text{см}^3}{\text{град} \cdot \text{моль}}$  - универсальная газовая постоянная;  $T_{\text{н.}} = 273,15 \text{ град}$ ;  $P_{\text{н.}} = 1 \text{ атм}$ . Вероятность  $A_{\text{в.н.}}$  можно найти из выражения:

$$K_{p, \text{н.в.}} (\text{см}^{-2} \text{атм}^{-1}) \approx 3,21 \cdot 10^{28} \frac{A_{\text{в.н.}} (\text{с}^{-1})}{\nu_{\text{н.в.}}^2 (\text{с}^{-2})}. \quad (2.31)$$

Иногда выражение (3.5) записывается в виде

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-S_p g(\nu) p x_i L] \quad (2.32)$$

где  $S_p$  - интенсивность спектральной линии, выраженная в  $см^{-2}атм^{-1}$ ;  $g(\nu)$  - форма спектральной линии в  $см$ ;  $p$  - общее давление газа, атм.;  $x_i$  - доля поглощающих молекул.

В базе данных [3] правая часть выражения (2.27), делённая на общую концентрацию молекул  $n_0$  при заданных (нормальных) значениях температуры  $T$  и давления  $P$ , называется интенсивностью спектральной линии на одну молекулу

$$S_{н.в.} = \frac{h\tilde{\nu}_{г.н.}}{c} \frac{n_{н.}}{n_0} \left(1 - \frac{g_{н.}}{g_{г.}} \frac{n_{г.}}{n_{н.}}\right) B_{н.в.} \quad (2.33)$$

Размерность этой величины  $\left[ \frac{см^{-1}}{молекула \cdot см^{-2}} \right]$ .

Теперь выражение (2.5) запишется в виде

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-S_{н.в.} g(\nu) n_{н.} L], \quad (2.34)$$

в котором  $n_{н.}$  есть объёмная концентрация поглощающих молекул. Сопоставляя размерности величин можно записать, что

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}; \quad , \quad \text{откуда } \sigma(\tilde{\nu}) = S \cdot g(\tilde{\nu}). \quad (2.35)$$

Для  $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0$  пиковое значение сечения поглощения связано с интенсивностью спектральной линии соотношением:

$$\sigma(\tilde{\nu}_0) = S_{г.н.} \cdot g(\tilde{\nu}) = \frac{S_{г.н.}}{\delta\tilde{\nu}}, \quad (2.36)$$

где  $\delta\tilde{\nu}$  - ширина спектральной линии.

Измеряя коэффициент пропускания спектральной линии на частоте  $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0$ , можно найти либо значение пикового сечения поглощения, либо интегральную величину интенсивности спектральной линии

$$T(\tilde{\nu}_0) = \frac{I_{г.н.}(\tilde{\nu}_0)}{I_{вх.}(\tilde{\nu}_0)} = \exp[-k(\tilde{\nu}_0) \cdot L] = \exp\left[-\frac{S_{г.н.}}{\delta\tilde{\nu}} \cdot n_{н.} \cdot L\right]. \quad (2.37)$$

Сделаем несколько преобразований. Используем распределение Больцмана для молекул, находящихся в состоянии термодинамического равновесия

$$n_j = g_j n_0 \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right) \frac{1}{Z} \quad (2.38)$$

$$\text{и } Z = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right) = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{hcE_j}{k_B T}\right) = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{c_2 E_j}{T}\right),$$

где постоянная  $c_2 = \frac{hc}{k_B} = 1,4388 смК$  имеет размерность  $E_j$  [ $см^{-1}$ ].



Отношение  $\frac{n_n}{n_0}$  запишем в виде

$$\frac{n_n}{n_0} = \frac{g_n \cdot \exp(-c_2 E_n / T)}{Z}. \quad (2.39)$$

Введём коэффициент  $\chi_0$ , обозначающий природное (естественное) содержание изотопа и заменим коэффициент  $B_{н.в.}$  через квадрат модуля матричного элемента дипольного момента перехода .

$$B_{н.в.} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{R_{н.в.}}{g_n} = \frac{1}{g_n} \frac{8\pi^3}{3h^2} \sum_{\alpha, \beta} |\vec{d}_{в. \alpha, н. \beta}|^2, \quad (2.40)$$

$R_{н.в.} = \sum_{\alpha, \beta} |\vec{d}_{в. \alpha, н. \beta}|^2$  - так называемая сила перехода. Размерность  $R_{н.в.}$  [Дебай<sup>2</sup> = 10<sup>-43</sup> Дж см<sup>3</sup>].

Получим выражение для интенсивности спектральной линии в виде

$$S_{н.в.}(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} \tilde{\nu}_{н.в.} \frac{\chi_0 g_n \cdot \exp(-c_2 E_n / T)}{Z} [1 - \exp(-c_2 \nu_{н.в.} / T)] \frac{1}{g_n} \sum_{\alpha, \beta} |\vec{d}_{в. \alpha, н. \beta}|^2. \quad (2.41)$$

Рассмотрим вопрос о нахождении значения спектрального сечения поглощения с использованием базы данных (за основу берётся коэффициент поглощения).

В данной системе коэффициенты поглощения рассчитываются методом полинейного счета

$$K(\tilde{\nu}) = N(p, T) \sum_{i=1}^g n^{(i)} \sum_{j=1}^{s(i)} I^{(i, j)}(T) \Phi(\tilde{\nu}, \tilde{\nu}^{(i, j)} - \tilde{\nu}, \tilde{\nu}^{(i, j)} + \tilde{\nu}; p, T) \quad (2.42)$$

где  $I^{(ij)}$  есть интегральная интенсивность линии  $j$  для  $i$ -ой изотопической модификации,  $K(\tilde{\nu})$  есть форма контура линии  $j$ ,  $N$  – объемная концентрация всех молекул в смеси при давлении  $p$  и температуре  $T$ ,

$$N(p, T) = p / (kT), \quad (2.43)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана. Величина  $n^{(i)}$  есть доля молекул  $i$ -ой изотопической модификации по отношению к общему числу молекул,  $\tilde{\nu}^{(ij)}$  – положение центра  $j$ -ой линии на оси волновых чисел. Параметры  $I^{(ij)}$  и  $\tilde{\nu}^{(ij)}$  входят в базы данных характеристик линий таких как HITRAN [4]. Величины  $n^{(i)}$  определяются газовыми **парциальными долями** газа  $r$  как  $(N^{(r)}/N)$  и величиной естественного  $n_{ест}^i$  или искусственного  $n_{иск}^i$  распространения изотопической модификации. **Интегральные интенсивности**  $I^{(ij)}$  изотопической модификации табулированы в базах данных с учетом естественного распространения изотопической модификации. Для того, чтобы, например, рассчитать поглощение в обогащенной изотопической смеси, пользователь может задать величину распространения данного вида молекул, что позволит вычислить новое значение интенсивности

$$I^{(ij)} \cdot \frac{n_{иск}^i}{n_{ест}^i} \rightarrow I^{(ij)}$$

Естественные константы распространения данной изотопической модификации рассчитаны на основе постоянных распространения отдельных изотопов и помещены в таблицу молекулярных констант, которая содержит необходимую фундаментальную информацию о физических свойствах молекул.

### Примеры использования базы данных.

Используем соотношение  $\frac{PV}{T} = \frac{P_n V_n}{T_n}$ , из которого следует выражение для нахождения объёма газа при разных значениях температуры и давления:  $V = \frac{P_n T}{T_n P} V_n$ .

$P_n = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$ .  $T_n = 273,15 \text{ К} = 0^\circ \text{С}$ , при этих значениях  $P$  и  $T$  объём одного моля газа равен  $V_n = 22,4 \text{ л} = 22,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3$ . Объёмная концентрация газа  $n = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Для значений  $P = 1 \text{ атм}$  и  $T = 296 \text{ К} = 24,2 \cdot 10^3 \text{ см}^3$ .

Концентрация молекул  $n = 6,022 \cdot 10^{23} / 24,2 \cdot 10^3 = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

1. **Линия**  $\tilde{\nu} = 4000,99 \text{ см}^{-1}$ . Ширина линии, измеренная на фурье-спектрометре  $\delta\tilde{\nu}_{изм}^{VAR} \approx 0,3 \text{ см}^{-1}$ . Коэффициент пропускания  $T = 0,65$ . Давление воздуха, при котором заполнялась кювета,  $P = 1 \text{ атм}$ . Температура комнатная, пусть  $T = 296 \text{ К}$ . Длина кюветы  $L = 5 \text{ см}$ . Аппаратная функция фурье-спектрометра дифракционная. Ширина аппаратной функции  $\delta\tilde{\nu}_{ан} = 0,09 \text{ см}^{-1}$ . Ширина линии  $\delta\tilde{\nu}_{лин} = 0,26 \text{ см}^{-1}$  [5]. Поправочный коэффициент к глубине провала в спектре на частоте линии поглощения  $\beta = 1,05$ . Исправленный коэффициент пропускания  $T = 0,63$ . Во второй строке таблицы использованы данные базы HITRAN.

Относительная концентрация подбиралась по величине  $T_{изм}$ .

P, атм	n <sup>i</sup> %	T <sub>изм</sub>	T <sub>испр</sub>	k, см <sup>-1</sup>	S, см/мол	δν <sub>Д</sub> , см <sup>-1</sup>	δν <sub>см</sub> , см <sup>-1</sup>	σ, см <sup>2</sup>
1		0,65	0,63	0,09				8,2·10 <sup>-19</sup>
---	0,45	0,65		0,1	6,85·10 <sup>-21</sup>	0,105x2	0,601x2	8,0·10 <sup>-19</sup>

Подбираем  $n^i$  так, чтобы  $T_{HITRAN} = T_{изм}$ . Вычисляем

$$k(\nu) = \frac{\ln\left(\frac{1}{T(\nu)}\right)}{L} = \sigma n^i n_0, \quad \text{из этого выражения находим сечение}$$

$$\text{поглощения } \sigma(\nu) = \frac{k}{n^i n_0(T, P)}.$$

2. **Линия**  $\tilde{\nu} = 4038,96\text{см}^{-1}$ .  $\delta\tilde{\nu}_{изм}^{VAR} \approx 0,3\text{см}^{-1}$ .  $T_{изм} = 0,44$ .  $T_{испр} = 0,41$ .  $\beta = 1,05$ .

$$\delta\tilde{\nu}_{лин} = 0,26\text{см}^{-1}$$

P, атм	n <sup>i</sup> %	k, см <sup>-1</sup>	S, см/МОЛ	$\delta\tilde{\nu}_{изм}, \text{см}^{-1}$	$\sigma, \text{см}^2$
1		0,18	----	0,26	$11,9 \cdot 10^{-19}$
---	0,6	0,17	$1,43 \cdot 10^{-20}$	1,54	$11,3 \cdot 10^{-19}$

3. **Линия**  $\tilde{\nu} = 4075,3\text{см}^{-1}$ .  $\delta\tilde{\nu}_{изм}^{VAR} \approx 0,26\text{см}^{-1}$ .  $T_{изм} = 0,44$ .  $T_{испр} = 0,40$ .  $\beta = 1,08$ .

$$\delta\tilde{\nu}_{лин} = 0,22\text{см}^{-1}$$

$$n^i\% = 0,6 S = 1,37 \cdot 10^{-20} \cdot K = 0,165\text{см}^{-1} \cdot \sigma = 11,0 \cdot 10^{19}\text{см}^2 (10,610^{-19}\text{см}^2) .$$

4. **Линия**  $\tilde{\nu} = 4109,9\text{см}^{-1}$ .  $\delta\tilde{\nu}_{изм}^{VAR} \approx 0,22\text{см}^{-1}$ .  $T_{изм} = 0,49$ .  $T_{испр} = 0,51$ .  $\beta = 1,12$ .

$$\delta\tilde{\nu}_{лин} = 0,18\text{см}^{-1}$$

$$n^i\% = 0,62 S = 0,99 \cdot 10^{-20} \cdot K = 0,15\text{см}^{-1} \cdot \sigma = 10,8 \cdot 10^{19}\text{см}^2 (9,7 \cdot 10^{-19}\text{см}^2) .$$

5. **Линия**  $\tilde{\nu} = 4142,9\text{см}^{-1}$ .  $\delta\tilde{\nu}_{изм}^{VAR} \approx 0,17\text{см}^{-1}$ .  $T_{изм} = 0,62$ .  $T_{испр} = 0,53$ .  $\beta = 1,25$ .

$$\delta\tilde{\nu}_{лин} = 0,12\text{см}^{-1} . n^i\% = 0,55 . S = 1,37 \cdot 10^{-20} \cdot K = 0,098\text{см}^{-1} \cdot \sigma = 9,2 \cdot 10^{-19}\text{см}^2 (7,1 \cdot 10^{-19}\text{см}^2) .$$

6. **Линия**  $\tilde{\nu} = 4174,0\text{см}^{-1}$ .  $\delta\tilde{\nu}_{изм}^{VAR} \approx 0,14\text{см}^{-1}$ .  $T_{изм} = 0,78$ .  $T_{испр} = 0,67$ .  $\beta = 1,5$ .

$$\delta\tilde{\nu}_{лин} = 0,08\text{см}^{-1} . n^i\% = 0,45 S = . K = 0,052\text{см}^{-1} \cdot \sigma = 7,1 \cdot 10^{19}\text{см}^2 (4,6 \cdot 10^{19}\text{см}^2)$$

Таким образом, средняя величина относительной концентрации  $n \approx 0,545 \approx 0,55\% (\pm 0,1\%)$ . Тогда  $n_n \approx 2,5 \cdot 10^{19} \cdot 0,55 \cdot 10^{-2} = 4,5 \cdot 10^{-17} (\pm 0,1\%)$ .

### **Зависимость глубины провала в спектре пропускания от ширины инструментального контура [5].**

Пусть истинный контур линии поглощения описывается гауссовой функцией (доплеровски уширенная линия)

$$I(L, \lambda) = I(0, \lambda) \left[ 1 - \Delta I \exp\left(-\frac{\lambda}{\Delta\lambda_{ист}}\right)^2 \right] \quad (2.44)$$

$\lambda$  - длина волны, отсчитываемая от центра линии,

$\Delta I$  - глубина провала в центре линии,

$(1 - \Delta I)$  - остаточная интенсивность в центре линии,

$\delta\lambda$  - ширина линии поглощения по уровню 0,5

$$\Delta\lambda_{ист} = \frac{\delta\lambda}{2\sqrt{\ln 2}} . \quad (2.45)$$

Пусть инструментальный контур спектроанализатора тоже описывается гауссовой функцией

$$\varphi_{\text{аппар}}(\lambda) = \varphi_{0\text{аппар}}(\lambda) \exp \left[ - \left( \frac{\lambda}{\Delta\lambda_{\text{аппар}}} \right)^2 \right] \quad (2.46)$$

здесь  $\Delta\lambda_{\text{аппар}} = \frac{\delta\lambda_{\text{аппар}}}{2\sqrt{\ln 2}}$ .

Из условия нормировки

$$\int_0^{\infty} \varphi_{\text{аппар}}(\lambda) d\lambda = 1 \rightarrow \varphi_{0\text{аппар}}(\lambda) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta\lambda_{\text{аппар}}} \quad (2.47)$$

Регистрируемый контур определяется свёрткой

$$I(L, \lambda) = \frac{I(0, \lambda)}{\sqrt{\pi} \Delta\lambda_{\text{аппар}}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ 1 - \Delta I \exp \left( \frac{\lambda'}{\Delta\lambda_{\text{уст}}} \right)^2 \right] \exp \left( \frac{\lambda - \lambda'}{\Delta\lambda_{\text{аппар}}} \right)^2 d\lambda' \quad (2.48)$$

после интегрирования

$$I(L, \lambda) = I(0, \lambda) \left[ 1 - \Delta I \frac{\Delta\lambda_{\text{уст}}}{\sqrt{\Delta\lambda_{\text{аппар}}^2 + \Delta\lambda_{\text{уст}}^2}} \exp \left( - \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda_{\text{аппар}}^2 + \Delta\lambda_{\text{уст}}^2} \right) \right], \quad (2.49)$$

Из сравнения формул (2.43) и (2.48) видно, что контур остался гауссовским. Его ширина равна  $\Delta\lambda_{\text{измер}} = \sqrt{\Delta\lambda_{\text{аппар}}^2 + \Delta\lambda_{\text{уст}}^2}$ , а глубина уменьшилась в  $\beta$  раз

$$\beta = \sqrt{1 + \left( \frac{\Delta\lambda_{\text{аппар}}}{\Delta\lambda_{\text{уст}}} \right)^2} \quad (2.50)$$

Пусть  $\Delta\lambda = 0,001\text{нм}$ ;  $\Delta I = 50\%$ . Если разрешающая способность прибора  $R = 10^4$ , то ширина аппаратной функции для видимой области спектра  $\Delta\lambda_{\text{аппар}} = 0,05\text{нм}$ . Значит  $\beta \approx 50$ , т.е. глубина провала в спектре поглощения становится приблизительно равной 1%. Если взять спектрометр с большей разрешающей способностью, например интерферометр Фабри-Перо ( $R \sim 10^6$ ), то спектральная линия измеряется без искажений. Полученный результат приближённо применим и к контурам другой формы.

**Вывод:** Регистрируемая глубина провала на длине волны спектральной линии увеличивается при сужении инструментального контура спектрального прибора.

### 3. Молекулярная диодная лазерная спектроскопия ИК-диапазона.

В последнее время одной из самых актуальных прикладных задач стало создание эффективных систем контроля малых концентраций примесных соединений и атмосферного мониторинга в целом. Для обеспечения решения аналитических задач в среднем ИК-диапазоне требуются источники оптического излучения с уровнем яркости, существенно превосходящим соответствующие параметры неселективных тепловых источников излучения, а также способные перестраиваться по частоте генерации в широком динамическом диапазоне. Кроме того, традиционно используемые в аналитических измерительных системах модуляционные методики обработки спектральных данных обуславливают использование технически несложных методов управления параметрами излучения источника внешним НЧ-сигналом. Всему этому набору требований в наибольшей степени удовлетворяют полупроводниковые инжекционные лазеры (ИЛ), работающие на межзонных и внутризонных переходах. Следует отметить, что в ближней ИК-области спектра существуют к настоящему времени вполне разработанные методы лазерной спектроскопии, использующие в качестве источника зондирующего излучения, например, одночастотные гетероструктурные лазеры на основе GaAlAs и InGaAsP (см. например [6-8]).

Работа [9] на рубеже 60-70 годов двадцатого века положила начало применению перестраиваемых диодных лазеров в молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Сегодня это направление, в котором работают тысячи исследователей, обычно называется диодной лазерной спектроскопией (ДЛС). В нашей стране первые молекулярные спектры высокого разрешения были получены практически одновременно несколькими научными коллективами [10-11], а дальнейшая история развития ДЛС представлена в [12].

Наиболее многообещающей областью ДЛС представляется применение ИЛ для аналитических и диагностических целей при анализе газовых смесей, для детектирования молекулярных микропримесей, при исследовании современных технологических процессов, в медицинской и криминалистической диагностике и т.д. Перспективность применения ИЛ для аналитических и диагностических целей была отмечена на первых же этапах развития этого направления. Первой демонстрацией таких применений был измеритель содержания СО в открытой атмосфере [13]. Следующий важный шаг в достижении высокой чувствительности при детектировании следовых содержаний молекул был достигнут в [14] за счет модуляции частоты излучения ИЛ с помощью тока накачки и детектирование сигнала на второй гармонике модуляции.

За прошедшие годы были разработаны разнообразные методы детектирования (более 400 публикаций за последние 20 лет), что

позволило выйти на предел обнаружения следовых содержаний молекул на уровне 0.05 - 1 ppb.

Характерной особенностью полосковых инжекционных лазеров, ограничивающей возможность их эффективного использования в области лазерной спектроскопии, можно считать склонность к многочастотной генерации и относительно высокий уровень амплитудных и частотных шумов. Однако прогресс, достигнутый за последние годы в технологии изготовления ИЛ, позволяет реализовать на современных структурах лазерных диодов ширину линии генерации порядка 1 - 10 МГц при мощности излучения, превышающей 10 - 50 мВт с пониженным уровнем флуктуаций излучения и возможностью широкодиапазонной частотной модуляции по цепи питания.

Главным преимуществом ИЛ по сравнению с другими лазерными источниками излучения является возможность широкодиапазонной перестройки частоты излучения ИЛ относительно простыми аппаратными средствами. Частоту излучения ИЛ можно изменять в достаточно широких пределах ( $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ ) с помощью изменения рабочей температуры лазера. Этот режим работы ИЛ весьма эффективен в спектроскопических исследованиях, но не нашел заметного применения в аналитических задачах. В этом случае в основном используется режим сканирования частоты излучения ИЛ с помощью тока накачки. Изменение тока приводит к изменению пространственных функций распределения температуры, концентрации носителей в активной области лазера и, как следствие этого, к изменению эффективного показателя преломления последней и частоты излучения ИЛ. Для аналитических применений важно не просто возможность изменения частоты излучения лазера, а также параметр  $\Delta\nu$  - диапазон непрерывной перестройки частоты при изменении тока накачки. Эта величина варьируется в достаточно широких пределах для ИЛ разных типов (для отдельных образцов может превышать  $10 \text{ см}^{-1}$ ), но наиболее типичной для большинства ИЛ является  $\Delta\nu \sim 1 \text{ см}^{-1}$ . При изменении тока накачки, одновременно с изменением частоты, происходит изменение интенсивности излучения лазера. Характер этой зависимости зависит от типа лазера и условий его работы (температуры, превышения над порогом и т.д.). Однако, есть несколько обстоятельств, типичных для всех ИЛ и важных с точки зрения их аналитических применений. При изменении тока накачки, обеспечивающей изменение частоты на  $\Delta\nu \sim 1 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность излучения ИЛ изменяется существенным образом. Это изменение сопоставимо по величине с самой интенсивностью. Кроме того, зависимость мощности излучения от тока является, вообще говоря, нелинейной, что также важно для многих аналитических применений.

Как показывает анализ, проведенный в предыдущем разделе, определенная часть колебательно-вращательных переходов простейших молекулярных соединений, представляющих интерес для мониторинга и

количественного анализа, лежит в ближней ИК-области спектра и может быть зарегистрирована с помощью модуляционной спектроскопии с применением ИЛ на структурах GaAlAs и InGaAsP, не требующих использования криогенной техники.

Одно из основных преимуществ спектроскопии ближнего ИК-диапазона заключается в том, что линии поглощения газов практически не размываются даже при атмосферном давлении, в отличие от дальней ИК-области. Другое преимущество связано с тем фактом, что наличие большого числа обертонов колебаний исследуемого газа позволяет подбором и перестройкой длины волны ИЛ легко отстроиться от мешающих спектральных линий. Расчеты показывают, что на базе ИЛ может быть создан эффективный, экономичный спектрометр обладающий чувствительностью на уровне  $10^{-5}$  процента.

Варьированием химического состава полупроводника можно достичь перекрытия спектрального диапазона длин волн 0,65 – 1,6 мкм, содержащего обертоны колебаний легких молекул. Тем не менее, в диапазоне длин волн, в которых возможна генерация ИЛ на структурах GaAlAs и InGaAsP, достаточно интенсивными линиями поглощения обладают лишь небольшое количество молекул газов: пары воды и легкие углеводороды (например, метан) - см. рисунок 3.1 и Таблицу 1.

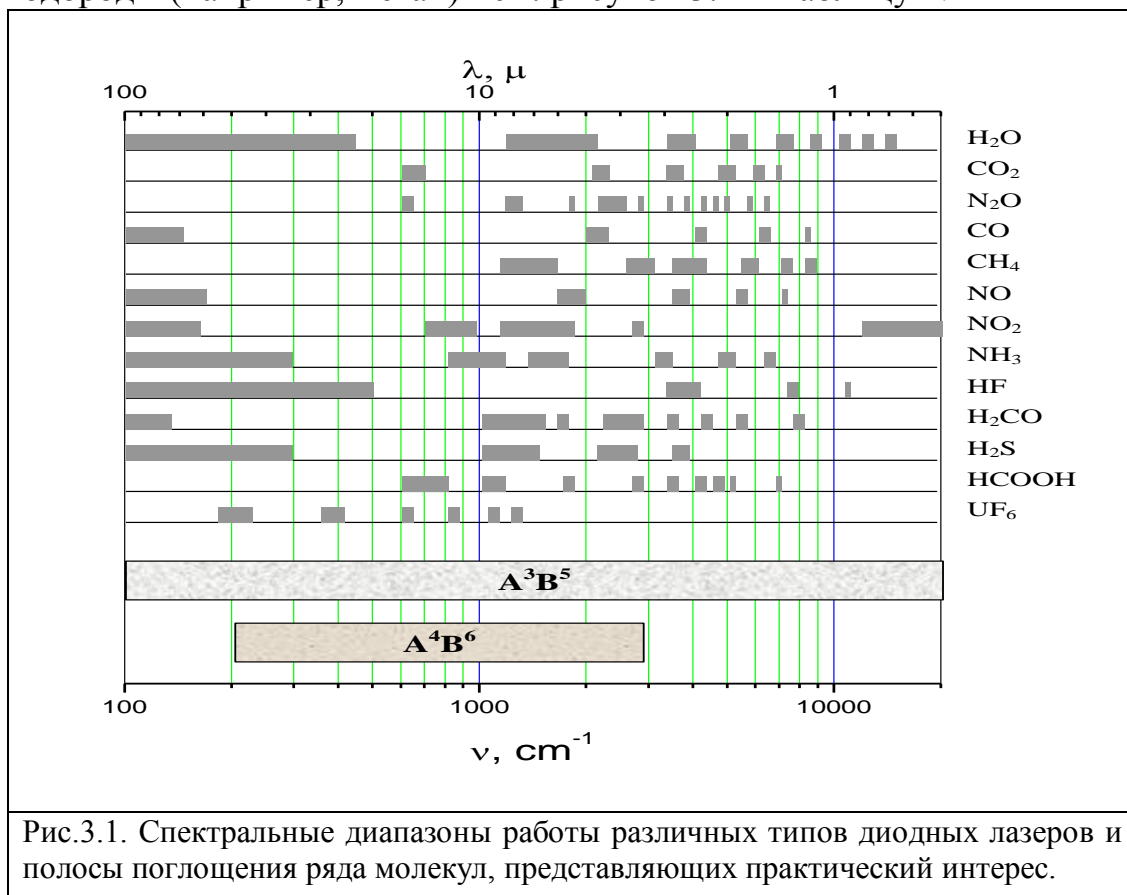


Таблица 1. Основные зоны поглощения атмосферных газов в видимом и ближнем ИК-диапазонах

Gas	Center $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) ( $\lambda$ ( $\mu$ m))	Band interval (cm <sup>-1</sup> )
<b>H<sub>2</sub>O</b>	3703 (2.7)	2500-4500
	5348 (1.87)	4800-6200
	7246 (1.38)	6400-7600
	9090 (1.1)	8200-9400
	10638 (0.94)	10100-11300
	12195 (0.82)	11700-12700
	13888 (0.72)	13400-14600
visible	15000-22600	
<b>CO<sub>2</sub></b>	2526 (4.3)	2000-2400
	3703 (2.7)	3400-3850
	5000 (2.0)	4700-5200
	6250 (1.6)	6100-6450
	7143 (1.4)	6850-7000
<b>O<sub>3</sub></b>	2110 (4.74)	2000-2300
	3030 (3.3)	3000-3100
	visible	10600-22600
<b>O<sub>2</sub></b>	6329 (1.58)	6300-6350
	7874 (1.27)	7700-8050
	9433 (1.06)	9350-9400
	13158 (0.76)	12850-13200
	14493 (0.69)	14300-14600
	15873 (0.63)	14750-15900
<b>N<sub>2</sub>O</b>	2222 (4.5)	2100-2300
	2463 (4.06)	2100-2800
	3484 (2.87)	3300-3500
<b>CH<sub>4</sub></b>	3030 (3.3)	2500-3200
	4420 (2.20)	4000-4600
	6005 (1.66)	5850-6100
<b>CO</b>	2141 (4.67)	2000-2300
	4273 (2.34)	4150-4350
<b>NO<sub>2</sub></b>	visible	14400-50000

Более тяжелые молекулы характеризуются слабой интенсивностью поглощения обертоновых переходов, и для их количественного анализа необходимо применение оптики среднего ИК-диапазона. Таким образом, средний ИК-диапазон является в этом смысле гораздо более информативным, что и предопределяет тенденцию распространения спектроскопических технологий в эту часть оптического диапазона. Для молекулярной спектроскопии традиционным можно считать использование ДЛ на основе полупроводниковых твердых растворов  $A^4B^6$  ( $A^4 = \text{Ge, Sn, Pb}$ ;  $B^6 = \text{S, Se, Te}$ ), работающих в средней ИК области спектра. Последнее время все больше внимания привлекают ДЛ на основе полупроводниковых твердых растворов  $A^3B^5$  ( $A^3 = \text{Al, Ga, In}$ ;  $B^5 = \text{N, P, As, Sb}$ ).

К сожалению, межзонные ИЛ среднего ИК-диапазона (например, лазеры на солях Pb) в настоящее время существенно менее технологичны для целей серийного производства. В частности, в среднем ИК-диапазоне обязательным условием работы лазеров на межзонных переходах является охлаждение ИЛ до криогенных температур. Поэтому высокий уровень сложности систем лазерной спектроскопии среднего ИК-диапазона на их основе не позволяет в настоящее время использовать аналитические



системы такого рода в качестве доступных и надежных промышленных проточных газоанализаторов. Вместе с тем, вещества с сильными линиями поглощения в средней ИК-области могут эффективно детектироваться доступными газоанализаторами на базе тепловых источников излучения. Но в этом случае речь может идти скорее о газовых датчиках-индикаторах, не обладающих достаточным для прецизионного концентрационного анализа уровнем чувствительности. Одно из решений проблемы создания эффективного источника излучения данного диапазона дает разработанная в последние годы новая разновидность полупроводниковых инжекционных лазеров - квантовые каскадные лазеры (QCL)[15-18].

### ***3.1. Диодная лазерная спектроскопия на основе каскадных полупроводниковых лазеров***

Квантовые каскадные лазеры представляют собой униполярные инжекционные излучатели, выполненные на основе квантоворазмерных гетероструктурных решеток и работающие на внутризонных переходах [15,16]. Диапазон рабочих длин волн этих излучателей перекрывает к настоящему времени практически всю область среднего ИК-диапазона, а применение технологии создания распределенной обратной связи (DFB) позволяет реализовать устойчивый одночастотный режим генерации в условиях импульсной накачки [19,20]. Таким образом, излучатели такого типа могут быть вполне конкурентноспособны по отношению к другим источникам излучения в спектроскопических системах среднего ИК-диапазона, предназначенных для исследования молекулярных соединений. Следует отметить, что характерными особенностями инжекционных лазеров (в том числе – и каскадных), ограничивающими возможность их эффективного использования в этой области, являются склонность к многомодовой генерации и относительно высокий уровень амплитудных и частотных шумов. Однако прогресс, достигнутый за последние годы в технологии изготовления квантоворазмерных полупроводниковых структур, и прежде всего – использование излучателей с распределенной обратной связью (DFB) - позволяет реализовать для современных лазерных излучателей ширину линии генерации, не превышающую в непрерывном режиме работы значений 100 МГц при мощности излучения 10 - 50 мВт с пониженным уровнем флуктуаций излучения и потенциальной возможностью широкодиапазонной модуляции по цепи питания [21,22].

Одно из основных преимуществ спектроскопии ближнего и среднего ИК-диапазонов заключается в том, что линии поглощения газов практически не размываются даже при атмосферном давлении, в отличие от дальней ИК-области. Другое преимущество связано с тем фактом, что наличие большого числа обертонов колебаний исследуемого газа позволяет подбором и перестройкой длины волны каскадного лазера легко отстроиться от мешающих спектральных линий. Указанные особенности

позволяют надеяться, что на базе квантового каскадного лазера потенциально может быть создан эффективный, экономичный спектрометр, обладающий чувствительностью на уровне  $10^{-5}$  процента и лучше. При этом система анализа молекулярных газов может быть предназначена не только непосредственно для промышленных сенсоров, но и для атмосферного мониторинга, а также для ряда специфических медицинских применений (например, для контроля дыхания, где может быть реализована диагностика более чем 200 соединений)[23,24].

Исследования в области разработки каскадных лазеров и их спектроскопических применений быстро развиваются в последнее время усилиями нескольких научных групп [22,25,26]. Одной из проблем, решаемых на пути создания современных каскадных лазеров, является задача минимизации внутренних потерь и, соответственно, пороговых токов накачки при рабочей температуре  $T = 300$  К. Существовавшие в течение первых десяти лет после изобретения каскадные лазеры из-за высоких плотностей рабочих токов ( $5 - 10$  кА/см<sup>2</sup>) были способны работать только при криогенном охлаждении ( $T \sim 77$  К), выявляя при этом значительный разогрев активной зоны (до  $30 - 50$  К), что приводило в свою очередь к нестабильности спектральных характеристик излучателей [16]. Соединение технологии DFB (распределенной обратной связи) и преимуществ MOCVD-эпитаксии привело к появлению эффективных каскадных лазеров, в частности, на гетероструктуре GaAs/AlGaAs ( $\lambda \approx 10$  мкм), работающих при импульсной накачке при температурах, близких к комнатной и обладающих при этом динамическим одночастотным спектром [19]. Такие излучатели обладают преимуществом над ИЛ с внешним резонатором (и тем более – над стандартными излучателями с резонатором Фабри-Перо) и могут рассматриваться в качестве более эффективных источников накачки газовых ячеек в схемах молекулярной абсорбционной спектроскопии. Так, например, в работах [22,27] представлены результаты концентрационных измерений ряда газовых сред ( $N_2O$ ,  $NO$ ,  $CH_4$ ) на уровне  $\sim 100$  ppb и лучше методом абсорбционной спектроскопии с использованием DFB каскадных лазеров в качестве источника излучения.

Одно из направлений исследований при этом посвящено каскадным лазерам с внешним резонатором, обладающих предельно узкими линиями генерации и обеспечивающим необходимую в спектроскопических задачах перестройку частоты в широком спектральном диапазоне [28,29]. В частности, в работе [28] приведены результаты, показывающие, что на основе относительно компактного квантового каскадного лазера с внешним резонатором на основе дифракционной решетки можно достичь перестройки излучения в диапазоне  $9.1 - 9.35$  мкм при одновременной прецизионной подстройке частоты на масштабе межмодового интервала (29 ГГц или 8.2 нм). В работе [29] представлены результаты разработки

компактного каскадного лазера с внешним резонатором, обеспечившим перестройку излучения по модам Фабри-Перо в диапазоне от  $947 \text{ см}^{-1}$  (10.56 мкм) до  $1097 \text{ см}^{-1}$  (9.11 мкм) управлением углового положения дифракционной решетки. Указанный диапазон, составляющий  $150 \text{ см}^{-1}$ , охватывает около 50% всей полосы спектра люминесценции. Сочетание узкой линии генерации и широкого диапазона перестройки делает такие источники весьма привлекательными для мониторинга газовых молекулярных соединений. Вместе с тем необходимо отметить, что использование для управления спектром лазера внешнего элемента, хотя и решает основную задачу выделения одной узкой моды в излучении лазера, одновременно значительно усложняет общую конфигурацию спектроскопической системы и резко повышает требования к допустимой нестабильности рабочих параметров излучателя и к прецизионности оптической юстировки схемы, что является несомненным (хотя и не принципиальным) препятствием на пути создания компактного и экономичного лазерного газового спектрометра.

Использование каскадных лазеров для спектроскопии газовых соединений предполагает использование нескольких различных физических методов и конфигураций аналитической системы. Самым простой модификацией спектрометра можно считать традиционную схему прямого измерения поглощения молекулами газа в ячейке [27] или на трассе [30]. В работе [27] представлены результаты, демонстрирующие исследование газов  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$  с помощью квазинепрерывного каскадного лазера, работающего на длине волны 5,4 мкм при комнатной температуре. Достигнутый уровень чувствительности составил  $10^{-5}$  объемной доли  $\text{N}_2\text{O}$  и  $5 \cdot 10^{-7}$  для  $\text{NO}$  на оптическом пути 1 метр. В работе [30] анализируется применение импульсного DFB-лазера для мониторинга  $\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  на открытой трассе длиной 6 км. Температурное свивирование частоты составило порядка  $1 \text{ см}^{-1}$  в пределах 200нс длительности импульса, диапазон частот  $10043 - 1049 \text{ см}^{-1}$ .

Достигнутый уровень чувствительности составил величину порядка 10 ppm·m для азота и аммиака. Более совершенной модификацией можно считать схему с многопроходовой ячейкой, содержащей исследуемую газовую смесь. Преимуществом подобных схем можно считать более высокий уровень чувствительности и компактность установки, потенциальным недостатком является относительно большой объем анализируемого вещества (до 1 литра), приводящий к уменьшению быстродействия и пониженным откликом системы на возможные флуктуации концентрации. В работе [31] приведены результаты мониторинга этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) термоэлектрически охлаждаемым каскадным лазером (10 мкм) с использованием многопроходовой ячейки Эрриота с эффективной длиной 100 м. Эквивалентный шумовой уровень чувствительности составил 30 ppb. Сенсор прошел тестовые испытания

при контроле выхлопных газов в туннеле. В работе [26] сообщается о разработанном в «Aerodyne Research Inc.» спектрометре с импульсными каскадными лазерами и многопроходовой ячейкой с длиной  $L = 76$  м. Точность определения поглощения составила в данной схеме  $2 \cdot 10^{-5} \text{ Гц}^{-1/2}$ , что сравнимо с уровнем, достигаемым с использованием непрерывного инжекционного криогенно охлаждаемого лазера на солях Pb, хотя в условиях импульсной генерации каскадный лазер имел намного более широкую линию генерации.

Еще одной модификацией спектрометра прямого поглощения можно считать появившиеся в последние годы схемы, в которых использованы металлические [32] или волоконные [33] полые (*hollow*) волноводы, заполненные исследуемой средой. Если в металлических волноводах уровень потерь относительно высок, то использование волоконных полых световодов, представляющих собой по существу двумерные фотонные кристаллы в цилиндрической конфигурации, представляют собой весьма перспективный вариант схемы, обеспечивающий эффективное взаимодействие локализованного зондирующего излучения с образцом газовой среды.

Большие успехи достигнуты в исследовании газов методом оптоакустической спектроскопии [34-36]. В подобных схемах используется фотоакустический эффект, состоящий в поглощении модулированного лазерного излучения газовой средой с последующим преобразованием этой части энергии в температурный разогрев, сопровождающийся регистрируемой с помощью микрофона вариацией давления газа в ячейке. Преимуществами такого способа анализа является малый объем образца (ячейки), высокая чувствительность метода и отсутствие необходимости непосредственно оптического детектирования (что освобождает от потребности в чувствительных криогенно охлаждаемых фотоприемниках). К возможным недостаткам метода можно отнести повышенную чувствительность системы регистрации к внешним акустическим шумам и флуктуациям температуры. Тем не менее, в работе [34] представлены результаты исследований, продемонстрировавшие возможность регистрации  $\text{N}_2\text{O}$  с пределом обнаружения 4 ppb. В [35] приведен обзор результатов исследования ряда типичных газов в диапазоне линий поглощения от  $1200 \text{ см}^{-1}$  до  $7300 \text{ см}^{-1}$  с помощью фотоакустического детектирования в ячейке, оснащенной дополнительно резонансным кварцевым элементом (преобразователем). Продемонстрированы уровни чувствительности от сотен до единиц ppb в зависимости от состава газовой смеси и давления газа в ячейке.

Наконец, еще одной разновидностью газовой нестационарной спектроскопии можно считать так называемую «*cavity ringdown spectroscopy*» - разновидность метода, при котором ячейка с газом находится в добротном резонаторе, в который вводится также и

зондирующее лазерное излучение. В этой схеме наличие поглощающего газа в ячейке приводит к изменению характерного времени затухания излучения. Данный метод анализа не может считаться прямым измерением поглощения, однако обладает высокой чувствительностью, обеспечиваемой добротностью резонатора. В работе [22] приведены результаты, указывающие на эффективность данного метода и демонстрирующие достижение чувствительности на уровне  $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$ .

Таким образом, многочисленные исследования ряда молекулярных соединений с помощью различных спектроскопических методов с использованием каскадных лазеров к качеству зондирующего источника продемонстрировали возможность реализации газового спектрометра с уровнем чувствительности, превосходящим значения для традиционных лазерных спектроскопических схем ближнего ИК-диапазона. Это означает, что одночастотные квантовые каскадные лазеры с распределенной обратной связью могут рассматриваться в качестве перспективного источника для систем абсорбционной лазерной спектроскопии среднего ИК-диапазона. Препятствием к их применению в настоящий момент можно считать наблюдаемую в исследованиях заметную нестабильность выхода излучения при импульсной генерации и существенный разогрев лазерного чипа, обусловленный высокими (до 3 - 5 А) уровнями рабочих токов. Оба эти недостатка, по-видимому, могут быть устранены продолжающейся в настоящее время разработкой нового поколения лазеров с пониженным значением внутренних потерь и, как следствие, низкой плотностью порогового тока. Наблюдаемый прогресс в технологии изготовления каскадных лазеров в ближайшее время должен привести к освоению этих устройств, что позволит рассматривать их в качестве основного типа излучателей в аналитических системах среднего ИК-диапазона.

### ***3.2. Экспериментальные исследования эффективности каскадных лазеров в спектроскопии среднего ИК-диапазона***

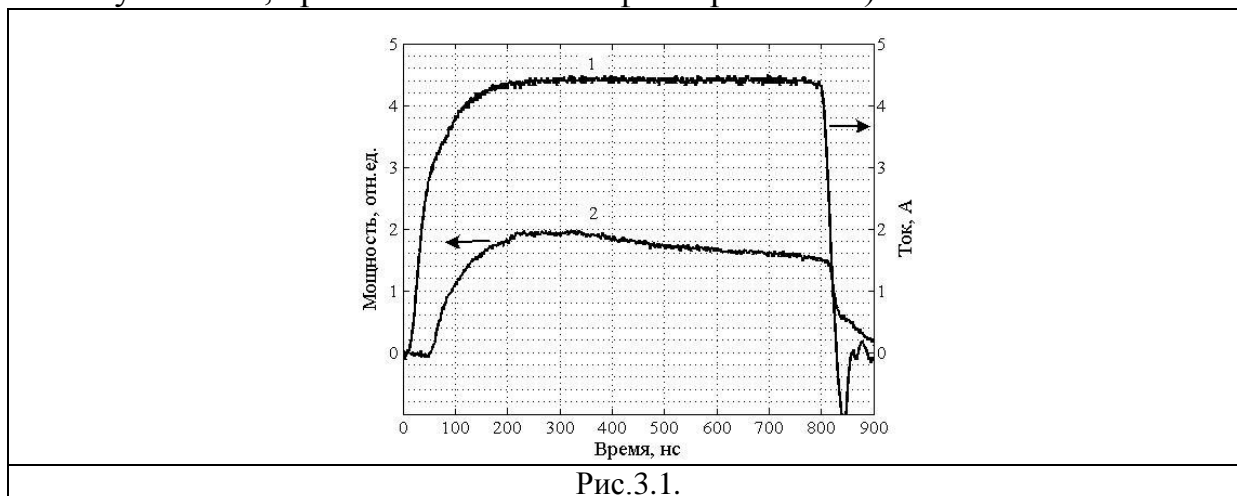
На кафедре квантовой радиофизики ННГУ были проведены исследования ряда опытных образцов каскадных DFB-излучателей GaAs/AlGaAs ( $\lambda = 9.95 \text{ мкм}$ ) и проанализированы основные параметры, определяющие эффективность их использования в качестве источника зондирующего излучения в схеме абсорбционного спектрометра, предназначенного для анализа газовых молекулярных соединений. Структуры были выращены методом МОС-гидридной эпитаксии с последующим «сухим» травлением для формирования волновода. Внутренняя брэгговская решетка, обеспечивающая распределенную обратную связь, была зарощена верхним обкладочным слоем. Рассматриваемые образцы каскадных лазеров выявили значения

пороговых токов в диапазоне 2 – 2.5 А и уровни выходной мощности до 100 – 150 мВт в импульсном режиме (100 нс, 5 кГц) с выходной дифференциальной эффективностью ~ 100 мВт/А, свидетельствующей о минимальных расчетных уровнях внутренних оптических потерь. Спектр генерации излучателей представлял собой одночастотный режим с подавлением продольных соседних мод на уровне не хуже 1:100 по мощности и имел технологический разброс от 9.92 до 9.95 мкм для серии из четырех излучателей.

Как уже отмечено, особенностью существующих к настоящему времени каскадных лазеров среднего ИК-диапазона можно считать относительно высокий уровень пороговой плотности тока (несколько  $\text{kA}/\text{cm}^2$ ). Высокие значения токов накачки вызывают, таким образом, заметный разогрев образцов, что в свою очередь становится источником нестабильности как амплитудных (мощностных) характеристик излучения, так и спектрального состава лазера. В то же время необходимо в виду, что именно обусловленное разогревом свипирование частоты лазерной моды является вполне эффективным механизмом перестройки излучения, необходимой для создания на базе каскадного лазера модели спектрометра поглощения.

Для оценки влияния температурного режима на параметры излучения каскадных лазеров были исследованы осциллограммы импульсов излучения серии DFB каскадных лазеров на структурах GaAlAs/GaAs, работающих на длине волны ~ 9.95 мкм и имеющих значительный разброс по пороговым характеристикам. Фотоотклик на лазерный импульс регистрировался приемником на основе КРТ-фотодиода с постоянной времени  $\tau \sim 20 \div 30$  нс.

На рисунке 3.1 представлена осциллограмма сигнала, соответствующая импульсному возбуждению каскадного лазера (кривая 1 – импульс тока, кривая 2 - сигнал на фотоприемнике).



Длительность импульса накачки – 800 нс, частота повторения – 0.5 кГц. Из приведенной осциллограммы видно, что возбуждение лазера токовым импульсом приводит к разогреву активного слоя, что выражается в медленном спадании оптического сигнала к концу импульса. Поскольку ток питания (за исключением переднего фронта) находится на постоянном уровне, спадание мощности можно интерпретировать как мгновенные изменения порогового тока излучателя из-за температурного сдвига. Известно, что температурная зависимость порогового тока в полупроводниковых квантоворазмерных лазерах аппроксимируется зависимостью вида  $I_{nop}(T) \approx I_0 \exp(-\frac{T}{T_0})$ , где  $I_0 - const$ ,  $T_0$  – характеристическая температура (для квантовых каскадных лазеров –  $T_0 \approx 150$  К [16]),  $T$  – рабочая температура активного слоя излучателя. Исходя из приведенных на рис. 1 осциллограмм тока и мощности излучения, с учетом приведенной зависимости можно утверждать, что наблюдаемый в пределах импульса рост порогового тока  $\Delta I_{nop} \approx 0.4$  А соответствует температурному разогреву  $\Delta T \approx 25 \div 30$  К. Проведенные измерения показали, что на характер разогрева оказывает влияние только амплитуда рабочего тока, в то же время частота повторения импульсов не сказывается из-за достаточно высокой скважности  $\sim 1000$ .

Такие соотношения параметров обеспечивают полное восстановление температуры излучателя в перерыве между импульсами, обуславливая долговременную устойчивость теплового режима лазера. Следует отметить, что наблюдаемая скорость разогрева от времени, составляющая примерно 40 К/мкс, соответствует коэффициентам, полученным ранее на структурах многомодовых каскадных лазеров, работающих при криогенном охлаждении ( $T = 77$  К). Таким образом, определяющим фактором для эффекта разогрева активной области в условиях импульсной накачки являются условия теплоотдачи лазерной подложки, а рабочий диапазон температур и тип каскадного лазера сказываются в меньшей степени.

При использовании лазерных излучателей в качестве источника зондирующего излучения наиболее важной (помимо одночастотности спектра излучения) характеристикой становится скорость и диапазон температурной перестройки длины волны лазера в условиях импульсной накачки. Для исследования температурных особенностей перестройки частоты генерации каскадных лазеров в созданном нами макете был использован плоскопараллельный эталон из пластины ZnSe, прозрачный в среднем ИК-диапазоне и имеющий френелевские коэффициенты отражения около 0.17. Пропускание сколлимированного лазерного пучка через данный эталон в условиях периодического свипирования частоты, наблюдаемого при тепловом разогреве излучателя, сопровождающем импульсную накачку, приводит к появлению характерной модуляции

низкодобротного интерферометра Фабри-Перо в наблюдаемом оптическом импульсе. С учетом толщины эталона расстояние между пиками Фабри-Перо составляет 20 ГГц или  $0.67 \text{ см}^{-1}$ .

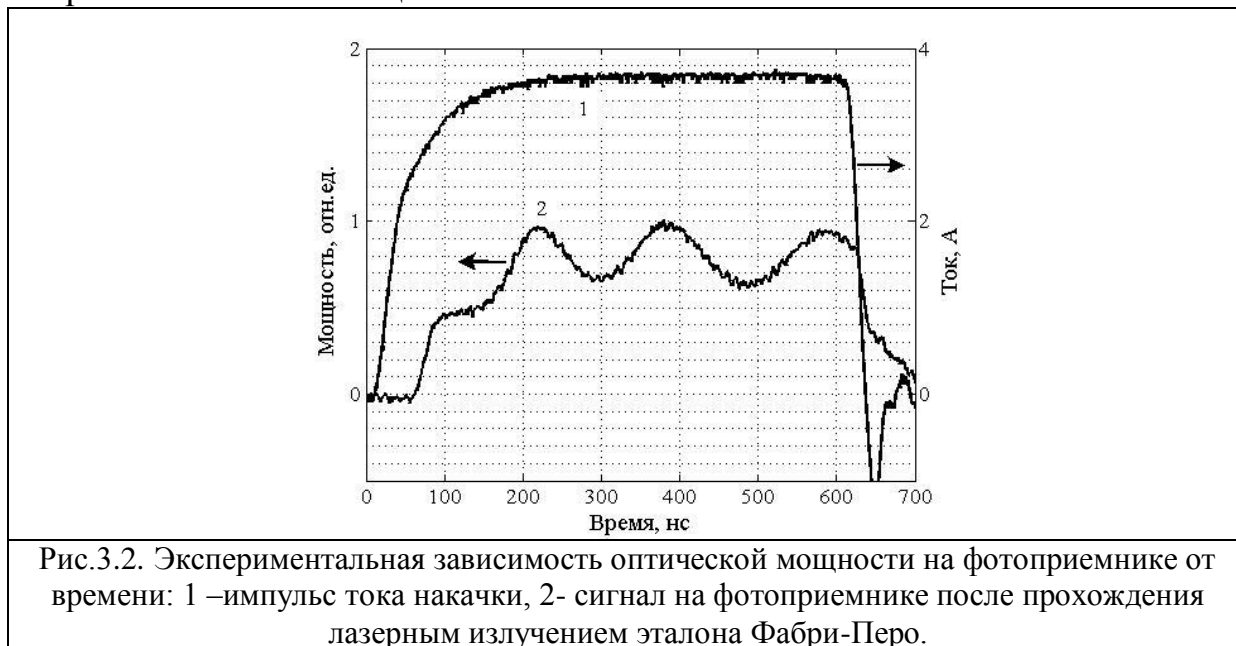


Рис.3.2. Экспериментальная зависимость оптической мощности на фотоприемнике от времени: 1 –импульс тока накачки, 2- сигнал на фотоприемнике после прохождения лазерным излучением эталона Фабри-Перо.

На рис.3.2 представлена характерная осциллограмма оптического сигнала на нагрузке фотоприемника для светового импульса, прошедшего через данный частотный эталон. Аналогично рис.3.1 здесь представлена для сравнения и осциллограмма сопутствующего токового импульса. Таким образом, анализируя вносимую эталоном модуляцию, мы получаем возможность оценки скорости тепловых сдвигов оптической частоты и непрерывный контроль ее мгновенного относительного положения в режиме свипирования. Кроме того, отчетливая и регулярная картина пиков Фабри-Перо свидетельствует о динамически устойчивом одночастотном режиме работы лазера с высоким коэффициентом подавления боковых мод на всем протяжении импульса накачки, кроме начального участка. Такое поведение обеспечивается применением в исследуемых излучателях DFB-технологии, в результате чего практически сразу за порогом генерации происходит глубокая стабилизация доминирующей моды, не нарушаемая даже большой вариацией параметров, возникающей при динамическом разогреве активного слоя. Для приведенного на рис.3.2 режима накачки излучателя ( $I= 3.6 \text{ А}$ ,  $f_{ном} = 0.5 \text{ кГц}$ ) общий «чирпинг» частоты в пределах импульса (за вычетом начального участка) составил  $\sim 50 \text{ ГГц}$ . С учетом того, что мгновенное значение частоты излучения в DFB-лазере определяется оптической длиной резонатора, а значит – мгновенным значением показателя преломления как функции температуры активного слоя, представляется возможным проградуировать горизонтальную ось графика в единицах температурного разогрева образца. После подстановки характерных для GaAlAs значений получаем суммарную величину



разогрева в пределах импульса, равную  $23 \div 25$  К. При этом, как следует из графика, временная зависимость разогрева от времени на масштабе импульса не является линейной, причем более сильный разогрев сопутствует переднему краю токового импульса накачки.

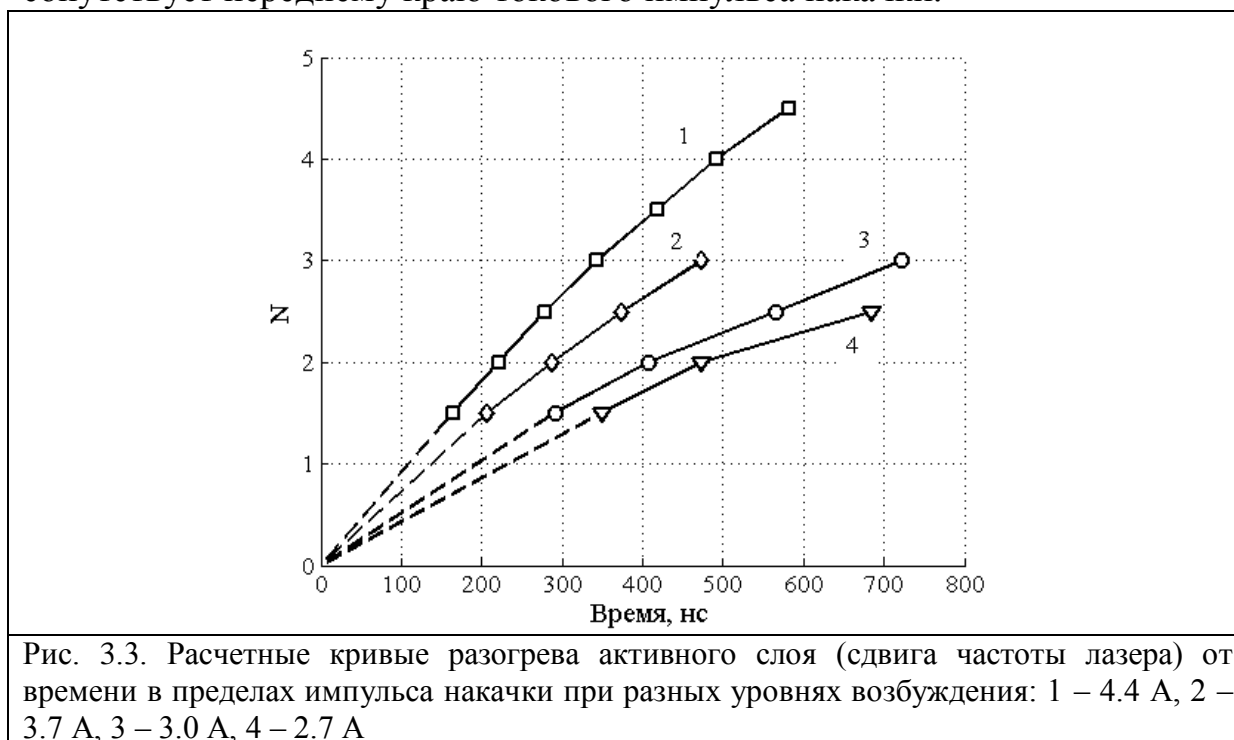
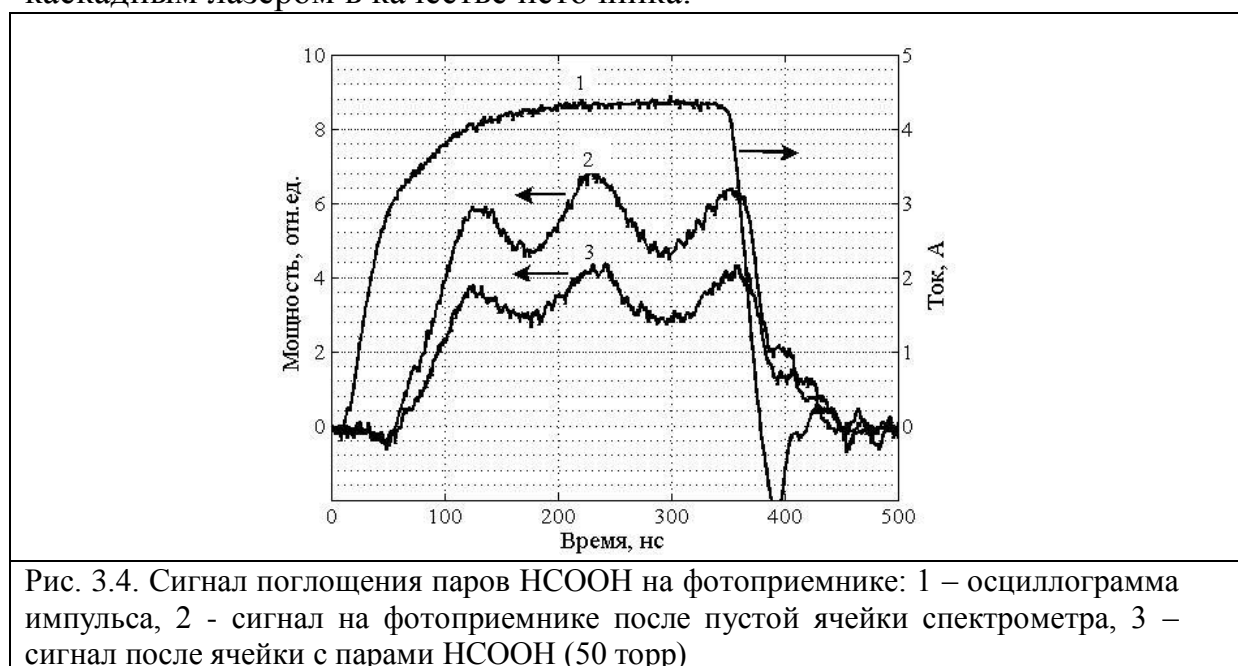


Рис. 3.3. Расчетные кривые разогрева активного слоя (сдвига частоты лазера) от времени в пределах импульса накачки при разных уровнях возбуждения: 1 – 4.4 А, 2 – 3.7 А, 3 – 3.0 А, 4 – 2.7 А

На рис.3.3 представлены восстановленные по осциллограммам зависимости температурного разогрева от длительности токового импульса при разных уровнях тока. Фактически наклон этих графиков дает представление о скорости разогрева активной области при различных режимах работы излучателей. Единица по вертикальной оси графиков соответствует периоду модуляции проходящего через эталон света, т.е.  $\sim 20$  ГГц или изменению температуры  $\Delta T \approx 7$  К. Из представленных зависимостей следует, что наличие относительно высоких уровней пороговых токов предопределяет значения  $\Delta T/\Delta t$  на уровне  $\sim 20 \div 50$  К/мкс в зависимости от уровня накачки, что является слишком высоким значением для использования лазера в качестве свипирующего по частоте источника в спектроскопической схеме. Необходимо отметить, что в простейших молекулярных газовых соединениях ширина спектральной линии, обусловленная столкновительными процессами, составляет при нормальном давлении по величине  $\Delta \nu \sim 1$  ГГц или  $0.03 \text{ см}^{-1}$ . Для регистрации таких линий достаточно обеспечить перестройку излучения в пределах гораздо более узких пределов, чем это происходит в исследованных образцах, даже если принимать во внимание самые короткие запускающие импульсы. Таким образом, базовой проблемой, требующей решения на пути к созданию спектрометра поглощения на базе каскадного DFB-лазера, становится задача снижения динамического

температурного отклика излучателя на импульс питания. Аппроксимация полученных зависимостей показывает, что наиболее подходящим режимом работы излучателя явился бы уровень накачки, составляющий  $1.5 \div 2$  А при пороге  $\sim 1$ А. При этом лазер был бы способен излучать мощность до 100 мВт, что вполне достаточно для надежной регистрации сигнала даже в многопроходовой схеме, и в то же время тепловые эффекты, связанные с компенсацией пороговых потерь, были бы сведены к минимуму.

На основе рассмотренного выше анализа характеристик излучателей был создан упрощенный макет абсорбционного спектрометра, продемонстрировавший достаточную эффективность рассматриваемых образцов каскадных лазеров. В качестве модельных исследуемых веществ использовались пары  $\text{НСООН}$  и  $\text{С}_2\text{Н}_5\text{ОН}$ , имеющие в диапазоне 9.95 мкм вполне отчетливые сателлитные полосы поглощения (вращательная структура V6-0, сечение поглощения  $\approx 2 \cdot 10^{-21}$  см/мол). Расчетное поглощение паров при атмосферном давлении составляло  $\sim 2$  см $^{-1}$ . Так как исходная точная привязка частоты лазера к выделенной составляющей колебательного спектра не поддавалась контролю, давление паров при проведении экспериментальных измерений поглощения выбиралось на уровне  $\sim 40 - 50$  торр. При этом уширение линий поглощения газов, вызванное столкновительными процессами, обуславливало слияние мелкой структуры колебательно-вращательных спектров образцов в единую зону поглощения во всем диапазоне перестройки частоты внешней лазерной накачки. Такое соотношение параметров, с одной стороны, безусловно, не позволяло в условиях нашего эксперимента исследовать отдельные линии поглощения указанных образцов, но, с другой стороны, давало возможность оценить максимально достижимый уровень сигнала поглощения и соотношения сигнал/шум в рассматриваемой схеме с каскадным лазером в качестве источника.



На рисунке 3.4 представлены характерные осциллограммы сигналов на фотоприемнике, полученные на созданном макете при использовании в качестве объекта исследования однопроходовой ячейки поглощения с газом ( $L=15$  см). Для наглядности и привязки к частотной оси использована ячейка с непросветленными поверхностями окон из ZnSe, в которой, как уже отмечалось, наблюдается характерная модуляция оптического сигнала. Предлагаемая система привязки длины волны излучения каскадного лазера к сетке частот может быть использована для мгновенного контроля и управления частотой излучателя в схеме абсорбционного анализа газов путем замещения одного из окон ячейки поглощения на плоскопараллельный эталон из ZnSe. При наличии внутри диапазона перестройки дополнительной реперной узкой линии поглощения (ячейка с эталонным газом при пониженном давлении) возникает возможность метрологического контроля любых частотных измерений во всем спектральном окне анализа.

Представленные на рис.3.4 результаты указывают на наличие непосредственно наблюдаемого сигнала поглощения паров эталонного образца HCOOH с поглощением порядка 40%. При этом необходимо отметить, что для целей анализа данной газовой среды использованный спектральный диапазон измерений нельзя считать оптимальным. Как уже отмечалось, в эксперименте регистрировалась боковая полоса, расчетное поглощение в которой в 40 раз ниже, чем в центре линии. Это означает, что спектроскопия среднего ИК-диапазона с одночастотным каскадным лазером в качестве источника накачки обладает еще бóльшим запасом в параметре сигнал/шум при условии выбора излучателя, обеспечивающего точное согласование рабочей частоты лазера и центра линии поглощения анализируемого вещества. Что касается указанной точной взаимной подстройки частот, то она может быть осуществлена, например, за счет управления температурой подложки с использованием Пельтье-теплоотвода для лазерного излучателя.

Дальнейшая обработка импульсов, содержащих сигнал поглощения, должна осуществляться с применением стандартных существующих методов оптической спектроскопии [31]. Необходимо прежде всего увеличить быстродействие используемого для регистрации приемника, а также провести оптимизацию выбора рабочих параметров лазерных излучателей (дополнительный отбор образцов) с целью уменьшения теплового разогрева лазерного чипа и, соответственно, снижения коэффициента перестройки частоты излучения лазера в пределах импульса.

Таким образом, прямые наблюдения сигналов поглощения ряда молекулярных соединений продемонстрировали возможность реализации газового спектрометра с уровнем чувствительности, не уступающей

значениям традиционных лазерных спектроскопических схем ближнего ИК-диапазона. Это означает, что одночастотные квантовые каскадные лазеры с распределенной обратной связью могут рассматриваться в качестве перспективного источника для систем абсорбционной лазерной спектроскопии среднего ИК-диапазона. Препятствием к их применению в настоящий момент можно считать наблюдавшуюся в наших исследованиях заметную нестабильность выхода излучения и существенный разогрев лазерного чипа, обусловленный высокими (до 3 - 5 А) уровнями рабочих токов. Оба эти недостатка, по-видимому, могут быть устранены продолжающейся в настоящее время разработкой нового поколения лазеров с пониженным значением внутренних потерь и, как следствие, низкой плотностью порогового тока. Наблюдаемый прогресс в технологии изготовления каскадных лазеров в ближайшее время должен привести к освоению этих устройств, что позволит рассматривать их в качестве основного типа излучателей в аналитических системах среднего ИК-диапазона.

#### **4. Фотоакустическая спектроскопия на основе квантовых каскадных лазеров**

Фотоакустическая спектроскопия (PAS) основана на фотоакустическом эффекте, в котором акустические волны являются результатом поглощения лазерного излучения исследуемым газовым соединением в специально разработанной ячейке. В отличие от других методов инфракрасного поглощения, PAS является методом косвенного измерения, в котором измеряется влияние излучения на поглощающую среду, а не прямое детектирование. Поглощение света приводит к вариациям температуры рабочей среды, которые затем преобразуются в изменения давления в поглощающей среде. Этот градиент давления может быть зафиксирован с помощью чувствительного микрофона. PAS идеально устраняет внешний фон, поскольку сигнал генерируется только поглощающим газом. Тем не менее, определенный фоновый сигнал может исходить от неселективного поглощения окон газовой ячейки (когерентный шум) и внешних акустических флуктуаций (некогерентный шум). Сигналы PAS пропорциональны интенсивности лазерной накачки и, следовательно, PAS является наиболее эффективной методикой при мощном лазерном возбуждении. Так, например, в ряде работ была продемонстрирована чувствительность на уровне 8 ppmv в схеме с модулированным излучением диодного лазера в обертоновой области  $\text{CH}_4$  при мощности излучателя  $\sim 2$  мВт [37, 38]. Реализация лазерного возбуждения с помощью DFB-QCL лазера в основной зоне поглощения потенциально может привести к значительному улучшению чувствительности обнаружения для рассматриваемого метода.

##### ***Фотоакустические спектроскопические методы***

В 2001 году Д. Хофштеттер и др. [39, 40] сообщили об PAS-измерениях аммиака, метанола и диоксида углерода, проведенных с использованием импульсный каскадного DFB-лазера, работающего с импульсами тока длительностью  $\sim 25$  нс (скважность -  $\sim 25$ , средняя мощность 2 мВт) и охлаждением от Пельтье-элементов. Температурная перестройка осуществлялась в диапазоне частот  $\sim 3$  см<sup>-1</sup> с шириной линии 0,2 см<sup>-1</sup>. Этот датчик использовал 42-сантиметровую PAS-ячейку с радиальной матрицей из 16 микрофонов. Кроме того, поглощающую ячейку помещали между двумя сферическими отражателями, что приводило к 36-кратному прохождению излучения через ячейку (с эффективным длиной пути 15 м). Лазерный луч был промодулирован на резонансной для ячейки частоте 1,25 кГц, что привело к усилению сигнала PAS с коэффициентом около 70. Обнаружение концентраций аммиака на уровне 300 ppbv с SNR (сигнал к шуму), равным 3, было достигнуто при давлении газа 300 Торр.

Фотоакустические спектры аммиака и водяного пара были получены с использованием непрерывного криогенно охлажденного каскадного DFB-лазера с выходной мощностью 16 мВт на длине волны 8,5 мкм [41]. Использовалась PAS-ячейка с резонансом на частоте 1,66 кГц. Уровень концентрации газа при измерениях варьировался от 2200 ppmv до 100 ppbv. Сигнал PAS микрофона обрабатывался с помощью синхронного детектора и нормировался на интенсивность, измеренную детектором HgCdTe. Предел обнаружения аммиака составил 100 ppbV ( $\sim 10^{-5}$  по поглощению) при фиксированной температуре и давлении для полосы пропускания 1 Гц и интервал измерения 10 мин. Таким образом, полученные значения чувствительности сравнимы с аналогичными значениями, полученными методом прямого поглощения, но требуемое время сканирования значительно больше.

### ***Спектроскопическая методика QEPAS (Quartz Enhanced Photoacoustic)***

Относительно недавно появился и был введен в практику новый подход к фотоакустическому обнаружению малых концентраций газов, использующий кварцевый резонатор (камертонного типа) в качестве высокочастотного акустического преобразователя [42,43]. Преимущества этого метода, называемого как кварцевая фотоакустическая спектроскопия (Quartz Enhanced Photoacoustic Spectroscopy - QEPAS) по сравнению с традиционными спектроскопическими методиками заключаются в невосприимчивости сенсора к внешним акустическим шумам технического происхождения, в простоте конструкции модуля детектирования поглощения, отсутствии жестких требований для спектрально-селективного элемента, возможность работы в широком диапазоне давлений, включая атмосферное давление, а также в способности к анализу малых объемов исследуемого газа (до 1 мм<sup>3</sup>).

Основная идея QEPAS заключается в изменении общего подхода PAS – накопление низкочастотного акустического сигнала происходит не в измерительной ячейке с газом, а в резонансном акустическом преобразователе с высокой добротностью. Такой подход устраняет ряд ограничений по отношению к газовой ячейке при реализации условий акустического резонанса. Так, например, преобразователь может быть расположен в ближней зоне по отношению к оптическому пучку накачки, и в этом случае газовая камера является необязательной с точки зрения формирования сигнала и служит только для отделения проб газа от окружающей среды и обеспечения возможности контроля его давления.

Традиционные конфигурации микрофонов не подходят для этой задачи, поскольку они предназначены для полосовой частотной характеристики. Естественный выбор может быть сделан в пользу кристаллического кварца, который представляет собой пьезоэлектрический материал с низким уровнем потерь. Большое число

модульных кварцевых кристаллов, предназначенных для использования в качестве задающих реперных генераторов является коммерчески доступным. Однако большинство из них имеют резонанс на частотах порядка мегагерца и, следовательно, не соответствуют по диапазону PAS-системам, поскольку процессы переноса энергии в газах происходят на более длительных временных интервалах, а также потому, что сигнал PAS уменьшается при более высоких частоты.

Доступным вариантом для использования в PAS-спектроскопии является низкочастотный кварцевый элемент камертонного типа (quartz tuning fork QTF), предназначенный для использования в электронных часах в качестве частотных стандартов. Такой элемент имеет резонансную частоту 32 768 Гц в вакууме. Только симметричная вибрация QTF, когда два подвижных электрода (TF) изгибаются в противоположных направлениях, является пьезоэлектрически активной для выработки сигнала. Следовательно, возбуждающий лазерный пучок должен проходить через зазор между электродами QTF для эффективного возбуждения такой вибрационной волны. Как акустическая система QTF представляет собой квадрупольную конфигурацию, что приводит к хорошей помехоустойчивости по отношению к внешним техническим шумам. Звуковые волны, возбуждаемые отдаленными акустическими источниками, имеют тенденцию синхронного воздействия на электроды QTF-датчика, то есть не приводит к появлению электрического отклика.

В целом, система сбора данных QEPAS похожа на обычную фотоакустическую систему детектирования и подробно описана в работе [43]. Большинство проведенных к настоящему времени исследований QEPAS-систем были выполнены с использованием модуляционного управления длиной волны излучения и детектирования на удвоенной частоте модуляции, что позволяет значительно подавить фоновый сигнал от спектрально неселективных внешних поглощающих элементов (таких, как стенки резонатора, электроды QTF и элементы газовых ячеек). Лазерный луч фокусируется между электродами QTF, а излучение (длина волны) модулируется на частоте, в два раза меньшей резонансной частоты QTF  $f_0$ . Дополнительно используется синхронный детектор для выделения отклика QTF-сенсора на частоте  $f_0$ . Спектральные распределения поглощения могут быть получены, если лазерная длина волны излучения свипируется.

Измеренная эквивалентная шумовая мощность для  $H_2O$  с применением данного метода достигает значений  $1,9 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1} \text{ Вт/Гц}^{-1/2}$  в области основного обертона  $7306,75 \text{ см}^{-1}$ , что является лучшей чувствительностью к обнаружению среди прочих спектроскопических методов обнаружения малых концентраций газов. Кроме того, методика QEPAS позволяет проводить и кинетический анализ быстрых релаксационных процессов для колебательно-трансляционных переходов

возбужденных состояний. Экспериментальное исследование долговременной стабильности газового датчика NH<sub>3</sub> на основе QEPAS показали, что этот сенсор имеет очень низкий дрейф, что позволяет усреднять данные в течение более 3 часов непрерывных измерений концентрации [43]. В работе [44] продемонстрированы результаты, полученные с использованием QTF-сенсора методом инфракрасной фотоакустической спектроскопии для широкого набора перекрывающихся вращательных спектральных линий газовых сред. В качестве источника использовался квантовый FP каскадный лазер ( $\lambda \approx 8,41$  мкм) с амплитудной модуляцией. Фотоакустический сигнал формировался при фокусировании излучения между электродами QTF-сенсора. Нормированное по поглощению на единичную полосу частот значение эквивалентного шума (normalized noise equivalent absorption sensitivity NEAS) этого датчика составила  $2,0 \times 10^{-8}$  Вт · см<sup>-1</sup> /√Гц.

Аналогично обычному фотоакустическому детектированию, сигнал отклика QEPAS-сенсора описывается соотношением 
$$S = k \frac{\alpha CPQ}{fV}$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения газа для единичной объемной концентрации,  $C$  – концентрация исследуемого образца,  $P$  – падающая оптическая мощность лазерного излучения,  $f$  – резонансная частота QEPAS-сенсора,  $V$  – объем резонатора, а  $k$  – некоторая константа, определяемая другими параметрами системы.  $Q$  – добротность QTF-резонатора ( $\sim 100$  в зависимости от конкретного газа и его концентрации). Минимально обнаруживаемая концентрация газа, пересчитанная через коэффициент поглощения определяется из условия сигнал/шум = 1, причем шумовой уровень полагается не зависящим от условий возбуждения ячейки лазерным излучением. Показано, что шум QEPAS-сенсора на резонансной частоте определяется теоретическим тепловым шумом выходного эквивалентного сопротивления нагрузки ( $\sim 10 - 100$  кΩ) [43].

Чувствительность QEPAS к концентрации конкретного образца является функцией от давления газа в ячейке. Эта зависимость учитывает следующие характерные особенности:

- 1) Добротность резонаторной системы  $Q$  уменьшается при более высоких давлениях. SNR пропорционально  $\sqrt{Q}$  при фиксированном значении резонансной частоты  $f_0$  и приложенном акустическом давлении.
- 2) Пиковое оптическое поглощение зависит от давления, особенно при низких (<30 торр) уровнях, когда столкновительное уширение линии меньше, чем доплеровское уширение. С другой стороны, необходимо учитывать, что близко расположенные линии поглощения при более высоких давлениях могут перекрываться.



3) Передача энергии из колебательных возбужденных состояний молекул в поступательные (трансляционные) степени свободы (V-T-релаксация) осуществляется быстрее при более высоких давлениях, что приводит к более эффективному возбуждению акустического сигнала. Влияние скорости V-T релаксации на QEPAS сигнал подробно обсуждается в [34]

4) Коэффициент усиления акустического резонатора также изменяется с давлением. Амплитуду  $\Delta\lambda$  модуляции длины волны лазерного излучения необходимо оптимизировать в соответствии с давлением. Экспериментально установлено, что оптимальный уровень модуляции составляет  $\Delta\lambda \approx 2 \times \text{FWHM}$  линии поглощения образца.

### **Обзор датчиков газовых сред на основе QEPAS**

Результаты, представленные в опубликованных исследованиях QEPAS [34,45-48], суммированы в таблице 2. Первые шесть позиций представляют собой оптическое возбуждение в области обертона, седьмая строка представляет собой переход диапазона комбинаций CO<sub>2</sub>, а остальные шесть строк к среднему инфракрасному возбуждению основных молекулярных колебаний.

Таблица 2.

Molecule (Host)	Frequency, cm <sup>-1</sup>	Pressure, Torr	NNEA, cm <sup>-1</sup> W/Hz <sup>1/2</sup>	Power, mW	NEC (τ=1 s), ppmv
H <sub>2</sub> O (N <sub>2</sub> )**	7306.75	60	$1.9 \times 10^{-9}$	9.5	0.09
HCN (air: 50% RH)*	6539.11	60	$<4.3 \times 10^{-9}$	50	0.16
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )**	6529.17	75	$\sim 2.5 \times 10^{-9}$	~40	0.06
NH <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> )*	6528.76	60	$5.4 \times 10^{-9}$	38	0.50
CH <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> )*	6057.09	950	$2.9 \times 10^{-8}$	13.7	2.1
CO <sub>2</sub>	6361.25	90	$1.6 \times 10^{-8}$	26	410
CO <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> + 1.5% H <sub>2</sub> O)*	4991.26	50	$1.4 \times 10^{-8}$	4.4	18
CH <sub>2</sub> O (N <sub>2</sub> : 75%RH)*	2804.90	75	$8.7 \times 10^{-9}$	7.2	0.12
CO (N <sub>2</sub> )	2196.66	50	$5.3 \times 10^{-7}$	13	0.5
CO (propylene)	2196.66	50	$7.4 \times 10^{-8}$	6.5	0.14
N <sub>2</sub> O (air + 5%SF <sub>6</sub> )	2195.63	50	$1.5 \times 10^{-8}$	19	0.007
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH**	1934.2	770	$2.2 \times 10^{-7}$	10	90
C <sub>2</sub> HF <sub>5</sub> (Freon125)***	1208.62	770	$7.9 \times 10^{-9}$	6.6	0.009

*NNEA* – normalized noise equivalent absorption coefficient.

*NEC* – noise equivalent concentration for available laser power and  $\tau = 1$  s time constant

Из приведенных выше результатов следует, что оптимальное давление для обнаружения молекулы с изолированными быстро релаксирующими оптическими переходами составляет ~ 50 - 100 торр для использованной методики детектирования. Для более медленных релаксационных составляющих фотоакустический сдвиг фаз может повысить селективность измерений, что характерно и для всей PAS-спектроскопии в целом.

Однако применение QEPAS-конфигурации с высокой акустической частотой (32,7 кГц), делает релаксационные фазовые сдвиги PAS более выраженными, что делает данный метод более эффективным инструментом для изучения V-T релаксационных процессов в газах.

В то время как эквивалентный уровень шума NNEA описывает работу датчика на коротких временах, для оценки долговременного дрейфа системы нужно провести анализ системы с привлечением критериев долговременной стабильности схемы. Можно использовать метод анализа характеристик, основанный на обработке сигналов с применением дисперсионных статистических параметров в виде вариации Аллена [49]. Результаты статистического анализа дрейфа сигнала в форме зависимости вариации Аллена от времени усреднения, полученные для рассматриваемой системы датчика в работе [49] (при анализе NH<sub>3</sub>) представлен на рисунке 4.1.

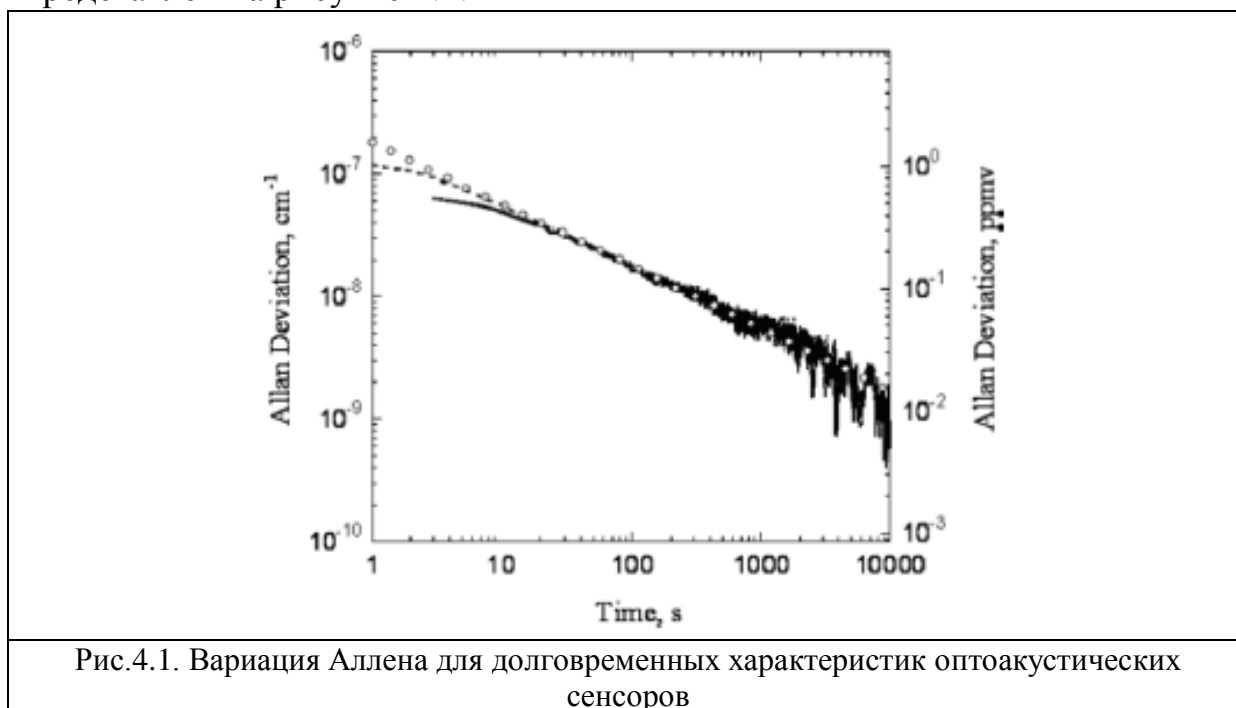


Рис.4.1. Вариация Аллена для долговременных характеристик оптоакустических сенсоров

Представленные результаты показывают, что дрейф характеристик сенсора подчиняется в целом зависимости  $1/\sqrt{t}$  для усреднений по длительности измерений. Начальное отклонение кривых от зависимости  $1/\sqrt{t}$  обусловлена особенностями работы синхронного детектора. Это означает, что доминирующим источником шума даже на длительных интервалах усреднения остается тепловой джонсоновский шум, и сигнал сенсора может быть обработан с любым временем накопления без сдвига линии и потери чувствительности. Для сравнения можно отметить, что газовые датчики на основе прямого оптического абсорбционного анализа не позволяют работать с временами накопления более 100 – 200 с из-за дрейфа спектральной линии перехода.

### **Схема конфигурации QEPAS-сенсоров**

Общая схема конфигурации фотоакустической системы детектирования с кварцевым резонаторным сенсором представлена на рисунке 4.2.

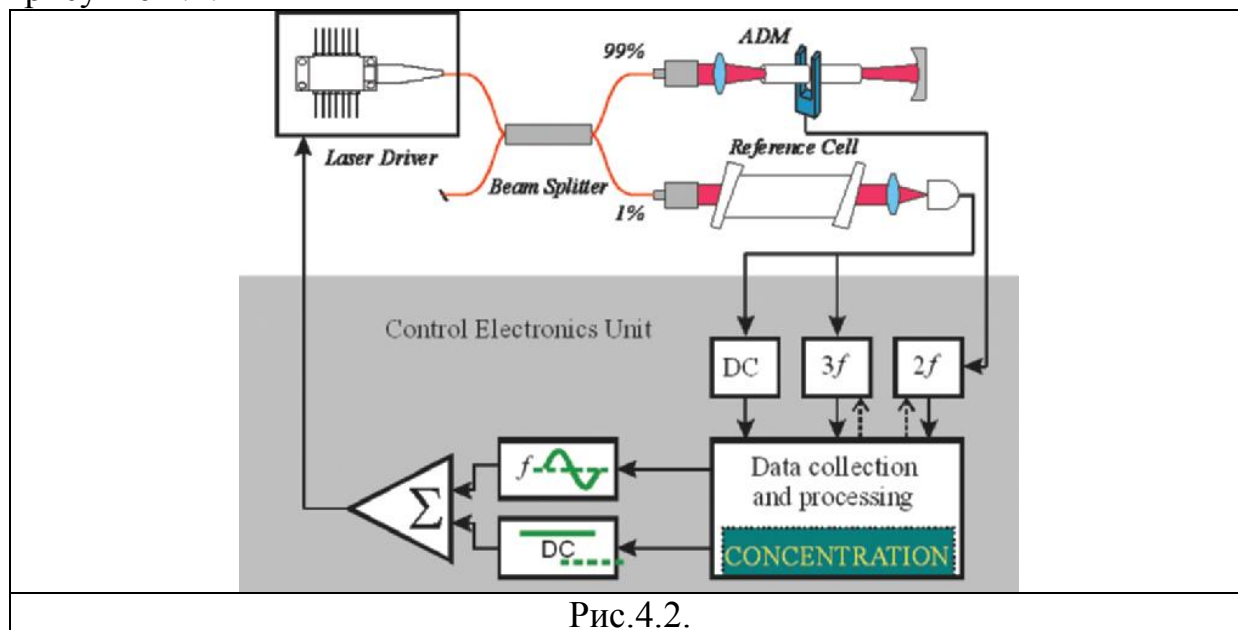
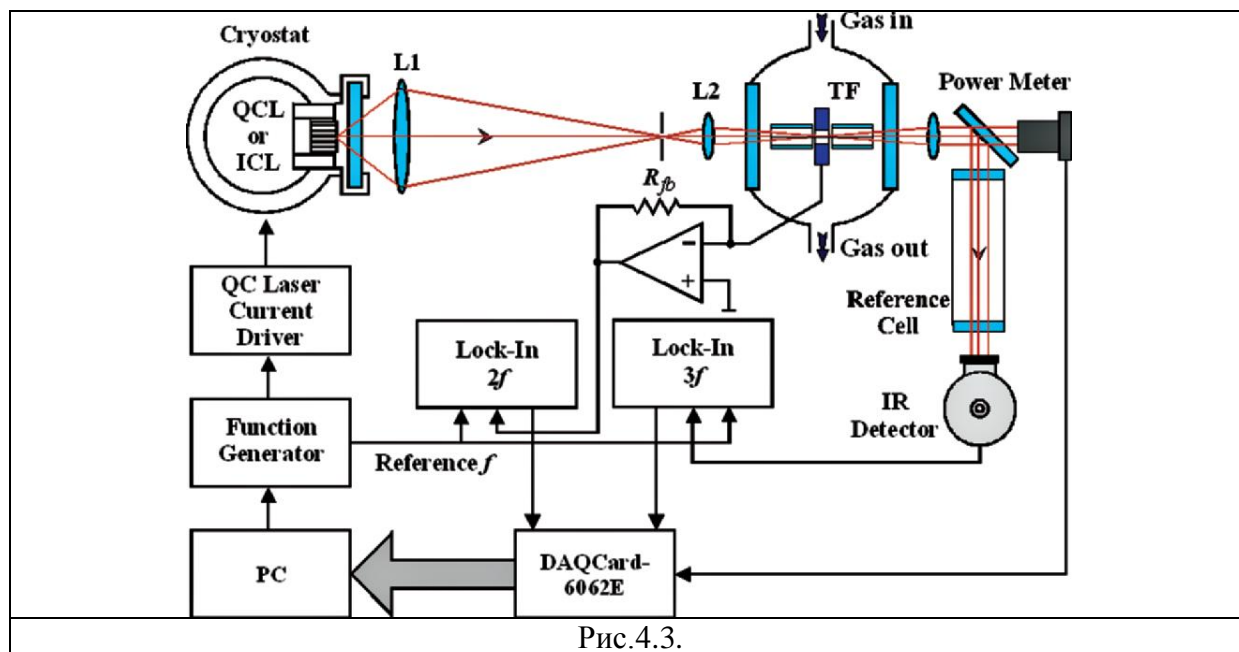


Рис.4.2.

Система использует методику модуляции зондирующего излучения на частоте  $f_{\text{mod}}$  и обработку сигнала на частоте  $2f_{\text{mod}} = f_0$ , совпадающей с резонансной частотой фотоакустического QEPAS-сенсора. В состав системы входят: модуль фотоакустического детектора (AMD) с усилителем, электронный модуль управления (CEU) и лазерный источник зондирующего излучения с управлением и модуляцией от электронного блока питания. Для контроля длины волны излучателя и подстройки его параметров в случае дрейфа в схеме предусмотрен дискриминатор в виде ячейки поглощения с фотодетектором. Длина волны лазерного излучателя (Фабри-Перо или DFB-лазер) подстраивается за счет изменения тока накачки излучателя, аналогичным образом осуществляется и модуляция лазерного излучения. Модуль электронного управления схемой включает блок синхронного детектирования и управляемый от PC функциональный радиочастотный генератор.

На рисунке 4.3. представлена аналогичная конкретная схема фотоакустической системы детектирования с QEPAS-сенсором и квантовым каскадным лазером, использованная для оценки концентрации  $\text{H}_2\text{CO}$  ( по результатам измерений , представленным в работе [47]). Данное углеводородное соединение представляет собой формальдегид, т.е. вредную примесь техногенного характера, содержащуюся в нижних слоях атмосферы. Контроль содержания в воздухе данного соединения в соответствии с принятыми экологическими стандартами должен осуществляться на уровне 750 ppbv для длинных экспозиций и 2 ppbv для измерений в реальном времени. Представленные результаты получены с использованием каскадного полупроводникового DFB-лазера,

работающего с общей мощностью 12 мВт на длине волны  $3.53 \mu\text{m}$  ( $2832.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Эквивалентная шумовая чувствительность по поглощению  $\text{H}_2\text{CO}$ , полученная в данном исследовании, составила  $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}\text{Вт}/\sqrt{\text{Гц}}$  для измерений в открытой атмосфере, что соответствует пределу детектирования 0,20 ppmv для времени усреднения 1с при засветке QEPAS-ячейки мощностью 4,6 мВт.



## 5. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия.

### 5.1. Метод внутррезонаторной широкополосной лазерной спектроскопии.

Обычный метод измерения спектров поглощения основан на определении показателя поглощения  $k_{\text{погл}}(\nu)$  из спектральной зависимости  $I(\nu)$  света прошедшего через поглощающую среду по закону Бугера-Ламберта-Бера. Закон был экспериментально установлен Бугером в 1729г. В 1760г. Ламбертом было теоретически выведено выражение для относительного изменения интенсивности монохроматического света  $\frac{dI}{I}$ . Было сделано предположение, что при прохождении любого слоя вещества изменение интенсивности зависит только от показателя поглощения и толщины ( $L$ ) слоя:

$$\frac{dI}{I} = -k(\nu) \cdot L \quad (5.1)$$

Решение этого уравнения и есть сам закон

$$I = I_0 \exp[-k(\nu)L] \quad (5.2)$$

Физический смысл закона состоит в утверждении независимости процесса поглощения фотонов от их плотности в световом пучке, т.е. от интенсивности света, проходящего через вещество. Это справедливо в линейном случае при малых величинах интенсивности света, когда выполняется условие термодинамического равновесия.

#### 5.1.1. Непрерывный режим генерации.

Чувствительность абсорбционной спектроскопии увеличивается при размещении образца внутри лазерного резонатора (на несколько порядков). Метод основан на зависимости величины  $P_{\text{вых}}$  выходной мощности лазера от внутррезонаторных потерь  $\Pi$ .

Можно показать, что в стационарном режиме генерации мощность вынужденного излучения равна:

$$P_{\text{вын}} = I_{\text{нас}} \cdot S \cdot (\Pi + T) \left( \frac{g_0}{\Pi + T} - 1 \right), \quad (5.3)$$

где  $g_0 = k_0 L = \Delta N_0 \cdot \sigma(\nu) \cdot L$  - ненасыщенный показатель усиления за один проход резонатора;  $\Delta N_0$  - начальная инверсная населённость;  $\Pi = k_{\text{ном}} L$  - потери в резонаторе. Будем считать, что  $L \approx L_{\text{рез}}$ .  $T$  - коэффициент пропускания выходного зеркала;  $V = L \cdot S$  - объём основной моды

резонатора (считаем режим генерации одномодовым).  $I_{нас} = \frac{h\nu}{\sigma\tau_{изл}}$  ;  $\tau_{изл}$  - излучательное время жизни.

Мощность, выводимая наружу из резонатора пропорциональна  $\frac{T}{\Pi+T}$  , а теряемая внутри резонатора пропорциональна  $\frac{\Pi}{\Pi+T}$  , поэтому для однородно уширенной линии

$$P_{вых} = I_{нас}ST \left( \frac{g_0}{\Pi+T} - 1 \right) \quad (5.4)$$

или

$$I_{вых} = I_{нас} \cdot T \left( \frac{g_0}{\Pi+T} - 1 \right) \quad (5.5)$$

при неоднородном уширении

$$I_{вых} = I_{нас} \cdot T \left( \frac{g_0^2}{(\Pi+T)^2} - 1 \right) \quad (5.6)$$

Если потери увеличиваются на небольшую величину  $\Delta\Pi$  , то интенсивность изменяется на величину

$$\Delta I_{одн} = I_{нас} T g_0 \Delta\Pi / \Pi_{н/с} (\Pi_{н/с} + \Delta\Pi)^2 \quad (5.7)$$

где  $\Pi_{н/с}$  - не селективные потери.

$$\Delta I_{н/о} = I_{нас} T g_0^2 2\Delta\Pi / \Pi_{н/с} (\Pi_{н/с} + \Delta\Pi)^2 \quad (5.8).$$

Для относительного изменения интенсивности

$$\frac{\Delta I}{I_{одн}} = \frac{g_0}{g_0 - \Pi_{н/с}} \cdot \frac{\Delta\Pi}{\Pi_{н/с} + \Delta\Pi} \quad (5.9).$$

За чувствительность метода ВРЛС принимают относительное изменение интенсивности спектра генерации в области частот поглощения исследуемого образца:

$$\xi = \frac{\Delta I}{I_0} = \frac{I_0 - I_{погл}}{I_0} \quad (5.10)$$

Обозначим селективные потери (в области частот поглощения)  $\Delta\Pi = \Pi_c$  , тогда

$$\xi = \frac{g_0}{g_0 - \Pi_{н/с}} \cdot \frac{\Pi_c}{\Pi_c + \Pi_{н/с}} \quad (5.11)$$

По сравнению с однопроходным поглощением в ячейке, расположенной вне резонатора, где относительное изменение интенсивности излучения, прошедшего через поглощающую ячейку равно

$$\frac{\Delta I}{I_0} = k_{\Pi} L_{\Pi} = \Pi_{с\partial} \quad (5.12)$$

выражение (5.12) отражает увеличение чувствительности на фактор

$$Q = \frac{g_0}{g_0 - \Pi_{н/с}} \cdot \frac{1}{\Pi_{н/с} + \Pi_c} \simeq \frac{g_0 / \Pi_{н/с}}{g_0 - \Pi_{н/с}} \text{ при } \Pi_c \ll \Pi_{н/с} \quad (5.13).$$

Чувствительность метода ВРЛС определяется изменением спектрального распределения  $k_{\text{усил}}$  лазера в процессе генерации по мере развития вынужденного излучения из спонтанного шума.

Величина изменения зависит от характера уширения полосы усиления; степени неоднородности выгорания инверсии; уровня шумов лазера и т.д.

Развитие во времени относительной глубины провала в спектре генерации лазера носит экспоненциальный характер

$$\xi = 1 - \frac{I(\nu_c, 0)}{I(\nu, 0)} \exp\left(-k_{\text{полн.сел.}} \frac{L_{\text{н.я.}}}{L_{\text{рез}}} \Delta t_{\text{ген}} \frac{c}{n}\right) \quad (5.14),$$

где  $\Delta t_{\text{ген}}$  - время существования моды в спектральной области поглощения.

Для оценки чувствительности также вводится понятие эффективной длины поглощающего слоя

$$L_{\text{эф}} = \frac{c}{n} \cdot \Delta t_{\text{ген}} \cdot \frac{L_{\text{н.я.}}}{L_{\text{рез}}} \quad (5.15)$$

Второй важнейшей характеристикой метода ВРЛС является уровень превышения накачки над пороговым значением. При  $P_{\text{нак}} \gg P_{\text{нак}}^{\text{пор}}$  начальное усиление много больше неселективных потерь  $g_0 \gg \Pi_{\text{н/с}}$  и уравнение (5.13) сводится к

$$Q \approx \frac{1}{\Pi_{\text{н/с}}} \quad (5.16)$$

Если потери определяются в основном выходным излучением, то

$$Q \approx \frac{1}{T} \quad (5.17)$$

Вблизи порога чувствительность высокая, но ограничивается нестабильностью мощности вынужденного излучения  $P_{\text{вын}}$ .

А ещё ближе к порогу спонтанное излучение создаёт фон, почти не зависящий от полных потерь, который и задаёт принципиальный предел чувствительности.

### 5.1.2. Импульсный режим генерации. Режим модуляции добротности резонатора.

Измеряется интегральное за импульс генерации спектральное распределение энергии.

Для оценки чувствительности  $\xi$  воспользуемся выражением  $E_{\text{вых}}$  для лазера с мгновенным включением добротности резонатора

$$E_{\text{вых}} = h\nu V (\Delta N_0 - \Delta N_{\kappa}) \frac{T}{\Pi_{\text{н/с}} + T} = h\nu VT \left( \frac{\Delta N_0}{\Pi_{\text{н/с}} + T} - \frac{\Delta N_{\kappa}}{\Pi_{\text{н/с}} + T} \right) \quad (5.18)$$

где  $\Delta N_0$  - начальная величина разности населённостей между верхним и нижним уровнями рабочего перехода;  $\Delta N_k$  - конечная разность населённостей;  $V$  - объём моды длиной лазерной среды  $L_{\text{лаз.с.}}$ ;  $T = -\ln \sqrt{R_{\text{вых}}}$  - излучательные потери;  $\Pi_{\text{н/с}} = k_{\text{н/с}} L_{\text{лаз.с.}}$  - неселективные потери.

Введём сечение перехода  $\sigma$ , тогда  $\Delta N_0 \sigma L_{\text{лаз.с.}} = G_0$  - максимальный показатель усиления. Считаем  $\Delta N_{\text{пор}} \sigma L_{\text{лаз.с.}} \geq \Delta N_k \sigma L_{\text{лаз.с.}} = \Pi_{\text{н/с}} + T$ .

Получим выражение для выходной энергии  $E_{\text{вых}}$

$$E_{\text{вых}} = \frac{h\nu S}{\sigma} T \left( \frac{G_0}{\Pi_{\text{н/с}} + T} - 1 \right) \quad (5.19)$$

$S$  - поперечное сечение моды.

Выражение для чувствительности метода ВРЛС в импульсном режиме генерации лазера будет иметь вид

$$\xi = \frac{\alpha}{\alpha - 1} \cdot \frac{\Pi_c}{\Pi_c + \Pi_{\text{н/с}} + T}, \quad (5.20)$$

где  $\alpha = \frac{G_0}{G_{\text{пор.}}}$  - коэффициент превышения усиления над пороговым значением. По форме записи выражение (5.20) аналогично выражению (5.11), в котором  $g_0$  - ненасыщенный показатель усиления. Из (5.20) следует резкая зависимость чувствительности  $\xi$  от усиления  $\alpha$  и излучательных потерь  $T$  в области припороговой накачки. Повышение  $\xi$  осуществляется либо уменьшением суммарных потерь, либо выводом лазера в режим припороговой генерации.

В случае, когда  $T \ll \Pi_{\text{н/с}}$  выражение (5.20) можно преобразовать к виду

$$\xi = \frac{\alpha}{\alpha - 1} \cdot \frac{k_c}{k_c + \frac{L_{\text{лаз.с.}}}{L_{\text{погл.я.}}} k_{\text{н/с}}} \quad (5.21)$$

Из этого выражения видно, что чувствительность зависит не столько от степени заполнения резонатора поглощающей средой  $\frac{L_{\text{погл.с.}}}{L_{\text{рез}}}$ , сколько от соотношения длин лазерной и поглощающей сред  $\frac{L_{\text{лаз.с.}}}{L_{\text{погл.я.}}}$ .

Увеличение относительной глубины провалов в спектре генерации с уменьшением длины лазерной среды по отношению к длине поглощающей ячейки объясняется уменьшением разницы между усилением и потерями за обход резонатора, определяющийся экспоненциальной зависимостью:

$$\exp 2(k_{\text{усил.}} L_{\text{лаз.с.}} - k_{\text{погл.}} L_{\text{погл.с.}}) \quad (5.22)$$

$k_{\text{усил.}}$  и  $k_{\text{погл.}}$  - постоянны, т.к.  $k = \sigma N$ , где  $N$  либо населённость верхнего уровня, либо нижнего.

Так в лазере на растворе органического красителя родамин бж с длительностью генерации  $\Delta t \approx 10 \text{нс}$  при величине селективных потерь



$P_c \sim 0,2$  и длине лазерной среды  $L_{\text{лаз.с.}} = 0,1\text{см}$  (продольная накачка) чувствительность была примерно в  $2,5\text{раза}$  больше, чем при длине кюветы  $L_{\text{лаз.с.}} = 0,5\text{см}$  (поперечная накачка).

Если лазер работает в многомодовом (продольные моды) режиме генерации и между модами существует связь, то вследствие межмодовой конкуренции возможно повышение чувствительности метода ВРЛС.

В лазерах на рабочей среде с однородным уширением (органические красители, кристаллы  $ZnSe:Cr^{2+}; ZnS:Cr^{2+}; ZnSe:Fe^{2+}$ ) моды резонатора могут быть связаны между собой через колебательно структуру электронных состояний молекул активной среды.

Верхний уровень рабочего перехода для всех молекул можно считать одинаковым. Так, рабочая среда лазеров на органических красителях имеет широкий однородный спектральный профиль усиления. Это позволяет одним и тем же молекулам красителя одновременно давать вклад в усиление всех мод в пределах контура однородно уширенной линии. Т.е. разные лазерные моды для усиления могут использовать одни и те же молекулы. Если потери и усиление для всех мод одинаковые, то и мощность генерации на этих модах одинаковая.

Пусть мода с частотой  $\nu_k$  попала в резонанс поглощающей средой. Потери для неё стали больше и мощность на частоте  $\nu_k$  уменьшится. С уменьшением мощности вынужденного излучения  $P^{6.u.}(\nu_k)$  инверсия  $\Delta N$  этой модой стала обедняться меньше и усиление  $k_{\text{усл.}}(\nu_k)$  на частоте  $\nu_k$  возросло. Но возрастает усиление и на остальных  $(m-1)$  модах и мощность вынужденного излучения на этих модах  $P(m-1)$  увеличится. При сильной связи мода на частоте  $\nu_k$  может полностью погаснуть.

Более детальный расчёт даёт для величины относительного изменения интенсивности моды, испытывающей дополнительное поглощение, выражение

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{g_0}{g_0 - P_{n/c}} \cdot \frac{P_c}{P_c + P_{n/c}} (1 + Km) , \quad (5.23)$$

где  $K$  - мера величины связи между модами. Изменяется от 0 до 1. Если  $K = 0$ , то выражение соответствует одномодовому режиму генерации. При  $K = 1$  и  $m \gg 1$  чувствительность растёт. Но есть ограничение на число взаимодействующих мод. В резонаторах стоячей волны межмодовая связь меньше из-за расположения пучностей поля разных мод в разных местах активной среды. Активные объёмы, из которых различные моды берут свою энергию, перекрываются частично.

При достаточно большой мощности накачки мода с дополнительными потерями имеет достаточный собственный усиливающий объём и не полностью подавляется. Так для непрерывных лазеров фактор увеличения чувствительности может достигать значения  $Q \sim 10^5$ ; минимальная

концентрация обнаружения поглощающих молекул  $n_{\min} \sim 10^8 \text{ см}^{-3}$  ;  
 минимальный показатель поглощения  $k_{\min} \sim 10^{-7} \text{ см}^{-1}$  .

### 5.1.3. Преимущество узкополосных перестраиваемых лазеров в абсорбционной спектроскопии.

1. Если известна спектральная зависимость перестройки выходной мощности лазера, то не требуется использование монохроматора.
2. Поскольку лазер работает в диапазоне накачек выше порога, то флуктуации интенсивности излучения можно уменьшить стабилизацией выходной мощности.
3. Чувствительность регистрации увеличивается с уменьшением спектральной ширины линии генерации  $\Delta\nu$  . Чувствительность растёт до тех пор, пока  $\Delta\nu$  не сравняется с шириной линии поглощения  $\delta\nu$  .

Относительное ослабление интенсивности из-за поглощения на длине  $L=1$  равно

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\int_{\nu_0 - \delta\nu/2}^{\nu_0 + \delta\nu/2} k_{\text{погл}}(\nu) I(\nu) d\nu}{\int_{\nu_0 - \Delta\nu/2}^{\nu_0 + \Delta\nu/2} I(\nu) d\nu} \quad (5.24)$$

Если  $I(\nu)$  не сильно меняется в интервале  $\Delta\nu$  , то можно написать

$$\int_{\nu_0 - \Delta\nu/2}^{\nu_0 + \Delta\nu/2} I(\nu) d\nu = \bar{I} \cdot \Delta\nu \quad \text{и} \quad \int_{\nu_0 - \delta\nu/2}^{\nu_0 + \delta\nu/2} k_{\text{погл}}(\nu) I(\nu) d\nu = \bar{I} \int_{\nu_0 - \delta\nu/2}^{\nu_0 + \delta\nu/2} k_{\text{погл}}(\nu) d\nu ,$$

тогда отношение

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{1}{\Delta\nu} \int_{\nu_0 - \delta\nu/2}^{\nu_0 + \delta\nu/2} k_{\text{погл}}(\nu) d\nu \approx \bar{k}_{\text{погл}}(\nu) \cdot \frac{\delta\nu}{\Delta\nu} . \quad (5.25)$$

Следовательно, уменьшение ширины спектра генерации лазера  $\Delta\nu$  от  $10\delta\nu$  до  $1\delta\nu$  увеличивает чувствительность регистрации поглощения примерно в десять раз.

## 5.2. Внутррезонаторный метод газового анализа паров $\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{NH}_3$ ; $\text{CH}_4$ .

Внутррезонаторная лазерная спектроскопия (ВРЛС) известна как эффективная методика аналитического детектирования веществ в газовой фазе с низкой концентрацией и измерения слабых линий поглощения [50].

Кроме спектроскопии, химии, физики плазмы ВРЛС может применяться, например, в медицине для спектрального анализа выдыхаемого воздуха. Высокая чувствительность метода ВРЛС обусловлена многократным прохождением лазерного излучения через поглощающую среду, размещенную внутри резонатора. Эффективная

длина поглощающего слоя, пропорциональная времени стабильной генерации ( $t_{ген}$ ) в области линии поглощения, может достигать при этом нескольких километров. Поэтому наилучшая чувствительность (наименьший коэффициент поглощения) достигается в лазерах с непрерывным режимом генерации. Время существования генерирующей моды ограничивает ряд причин. Это механические колебания зеркал резонатора, квантрона, тепловые процессы в активной среде, возникающие под действием излучения накачки, нестабильность мощности излучения накачки.

В тех случаях, когда требуется проведение спектральных измерений с высоким временным разрешением (спектроскопия химических реакций, радикалов, диагностика возбуждённых состояний) используются лазеры с малой длительностью импульсов генерации, что снижает чувствительность метода. Один из способов повышения воспроизводимости результатов ВРЛС анализа, в данном случае, состоит в накоплении числа измерений и их статистической обработке. Такой подход осуществляется в методе синхронного детектирования, позволяющего наряду с усреднением большого числа реализаций измерять полезный сигнал с высокой чувствительностью за счёт уменьшения паразитного шума.

Ряд интенсивных линий поглощения колебательно-вращательных переходов молекул атмосферной воды находится в спектральном диапазоне  $(1,8 \div 2,0) \text{ мкм}$ , соответствующем спектру генерации лазера на кристаллах, легированных ионами  $Tm^{3+}$ . Для регистрации паров  $H_2O$ , содержащихся в воздухе, был создан макет установки на базе  $Tm:YLF$ -лазера с диодной накачкой, размещённого в герметичном боксе с возможностью откачки воздуха и наполнением исследуемой газовой смесью.

### *5.2.1. Регистрация методом ВРЛС паров атмосферной воды.*

Схема установки для внутрирезонаторной лазерной спектроскопии паров воды приведена на рис.5.1. Резонатор лазера состоит из плоского «глухого» (1) и сферического выходного зеркала (2) с коэффициентом пропускания на длине волны генерации  $T \sim 11\%$  и радиусом кривизны  $200 \text{ мм}$ , длина резонатора  $L_p \sim 120 \text{ мм}$  (Рисунок 6.1). Накачка кристалла (3)  $Tm:YLF$  на длине волны  $793 \text{ нм}$  (содержание ионов  $Tm^{3+} \sim 2.5 \text{ вес. \%}$ , длина  $18 \text{ мм}$ , диаметр  $3 \text{ мм}$ ), помещенного в медный радиатор со стабилизацией температуры около  $15^\circ C$ , осуществлялась диодными линейками (Coherent GAP-800) с волоконным выводом (4). Излучение накачки вводится через дихроичные зеркала (5), расположенные внутри резонатора под углом Брюстера и имеющие высокий коэффициент отражения на длине волны накачки, система линз (6) обеспечивающие перенос изображения в соотношении  $1:1$  с торца волокна (4) в кристалл  $Tm:YLF$ .

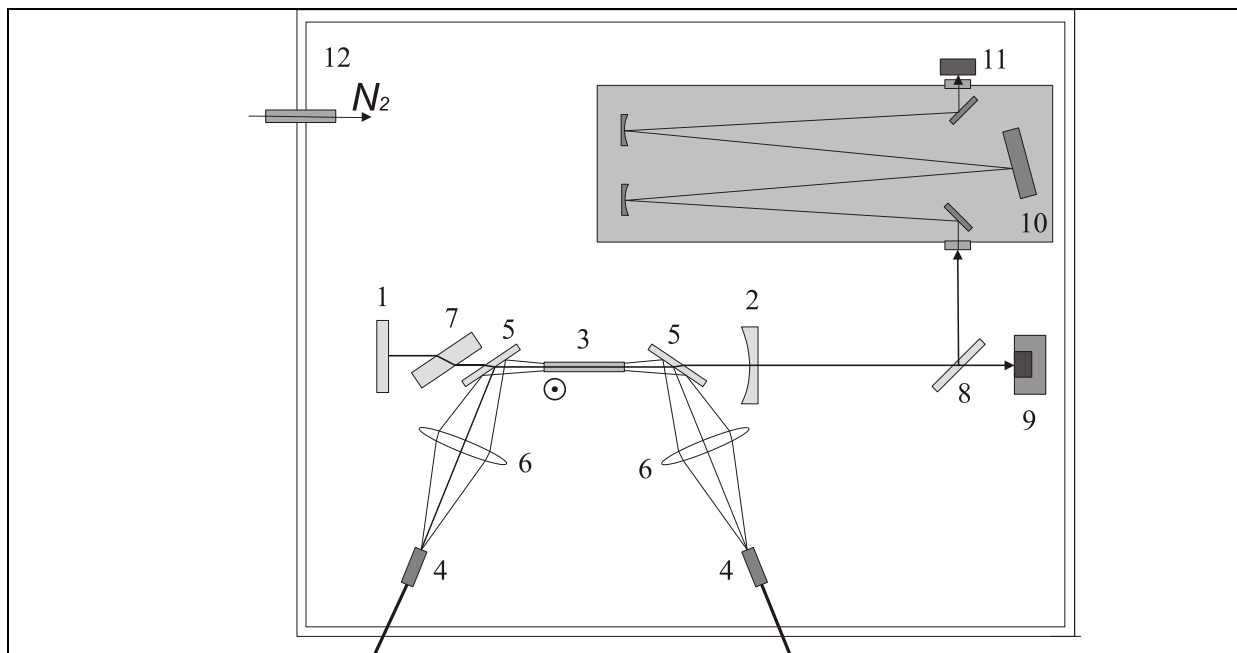


Рис. 5.1. Схема экспериментальной установки: 1 – «глухое» зеркало, 2 – выходное зеркало, 3 – кристалл  $Tm:YLF$ , 4 – волоконные выходы диодных лазеров, 5 – дихроичные зеркала, 6 – оптические конденсоры, 7 – фазовая пластинка, 8 – полупрозрачное зеркало, 9 – измеритель мощности, 10 – спектрограф МДР-41, 11 – фотоприемник ФСА-Г1, 12 – бокс с прокачкой азотом.

Кристалл  $Tm:YLF$  является одноосным анизотропным, имеет интенсивные широкие линии излучения в спектральном диапазоне  $(1.75 \div 1.95) \text{ мкм}$  на  $\pi$  и  $\sigma$  поляризациях (рис. 5.2).

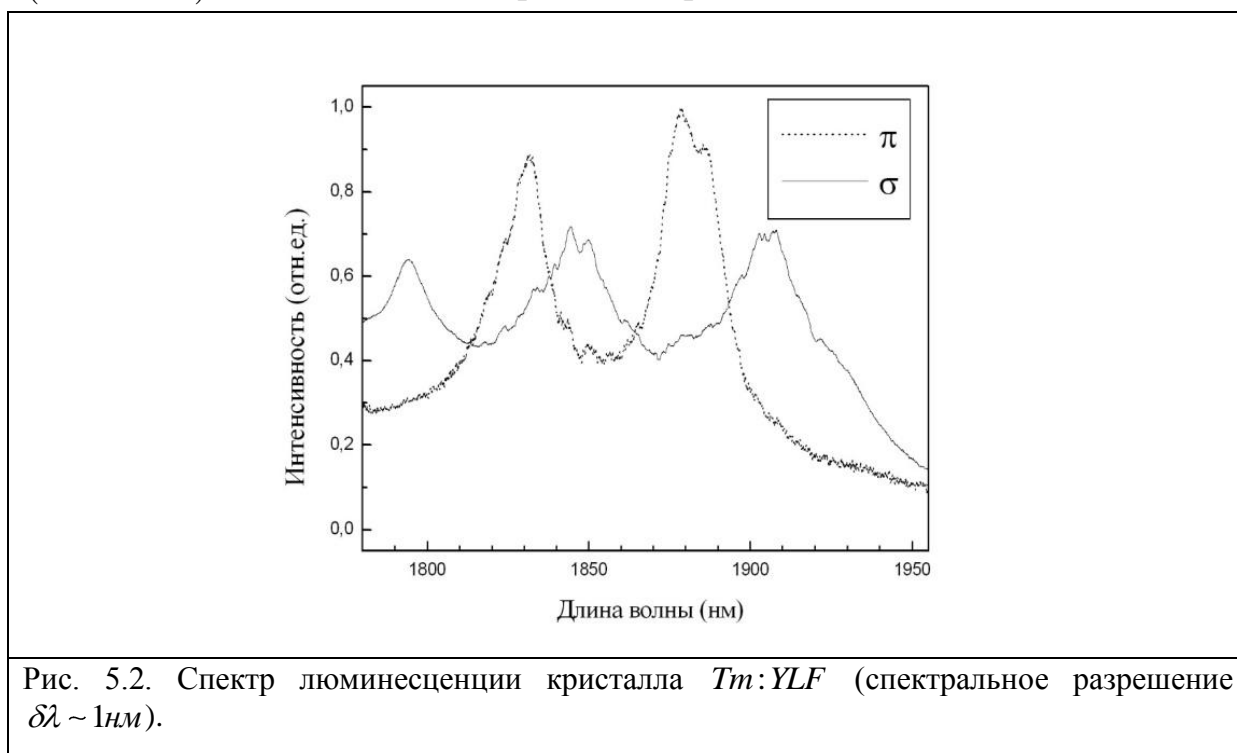


Рис. 5.2. Спектр люминесценции кристалла  $Tm:YLF$  (спектральное разрешение  $\delta\lambda \sim 1 \text{ нм}$ ).

Для достижения генерации на длине волны  $1908 \text{ нм}$  оптическая ось кристалла  $Tm:YLF$  ориентируется перпендикулярно плоскости схемы. При

этом дихроичные зеркала вносили наименьшие потери для необходимой нам  $\sigma$  поляризации. Для перестройки спектра генерации лазера внутрь схемы резонатора помещается сапфировая фазовая пластинка (7) толщиной 5 мм, закрепленная на моторизированном поворотном столике.

Спектр лазерного излучения измеряется спектрографом МДР-41 с минимальным спектральным разрешением  $\delta\lambda \sim 0.1 \text{ нм}$  в диапазоне длин волн  $(1.8 \div 2) \text{ мкм}$ . На выходной щели спектрографа устанавливается фоторезистор *PbS* (модель ФСА-Г1). Дистанционное управление двигателями спектрографа и поворотного столика с фазовой пластинкой (ФП), источником тока диодной линейки, а также сбор и обработка данных обеспечивается компьютерной системой, основанной на плате NI\_PCI\_6251; программа управления, обработки и графического отображения данных написана в среде программирования LabVIEW. По своей сути экспериментальная установка представляет собой широкополосный вариант внутрирезонаторного лазерного спектрометра, роль поглощающей ячейки в котором играет свободное пространство резонатора. Чувствительность установки была проверена на регистрации поглощения лазерного излучения парами молекул воды в атмосфере. Концентрация молекул изменялась вытеснением воздуха из бокса азотом, с контролем величины влажности.

В спектре генерации наблюдались провалы вблизи длин волн 1909, 1910, 1910.5 и 1911.5 нм. Это позволило сделать предположение о наличии больших внутрирезонаторных потерь, обусловленных поглощением в атмосфере. Действительно, провалы в спектре генерации *Tm:YLF*-лазера совпадают с линиями поглощения паров воды (Рис. 5.3, Таблица 3).

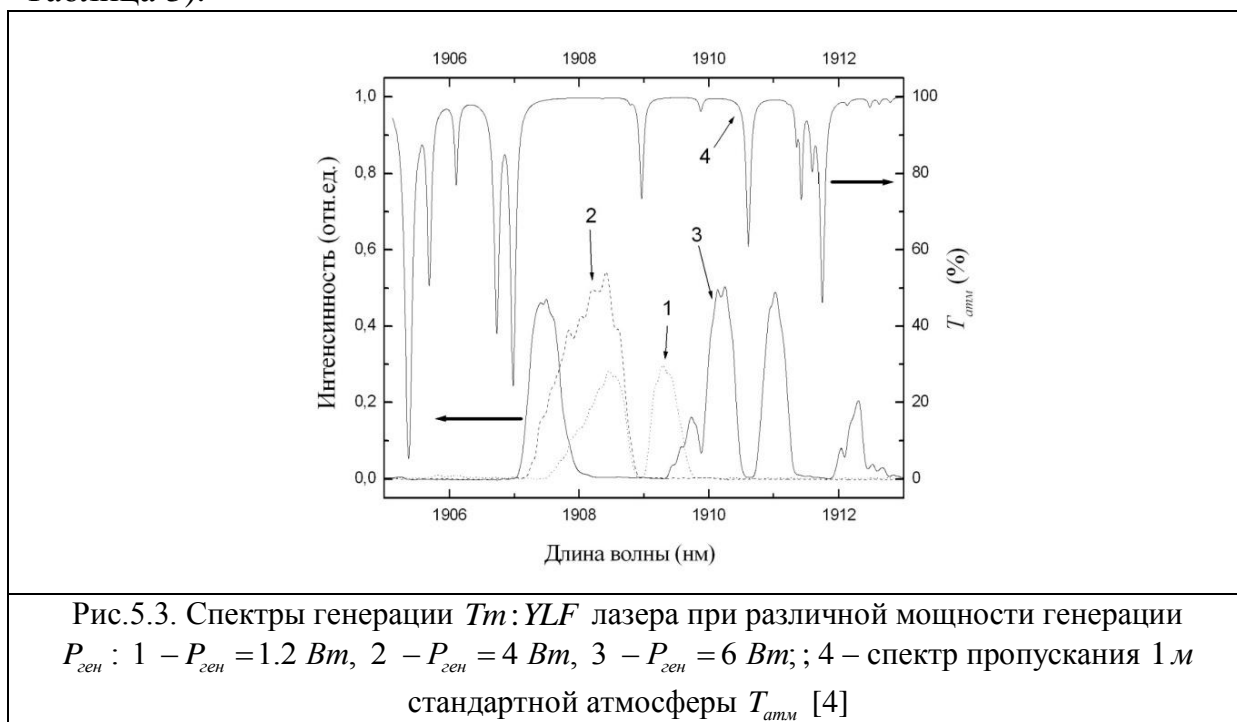
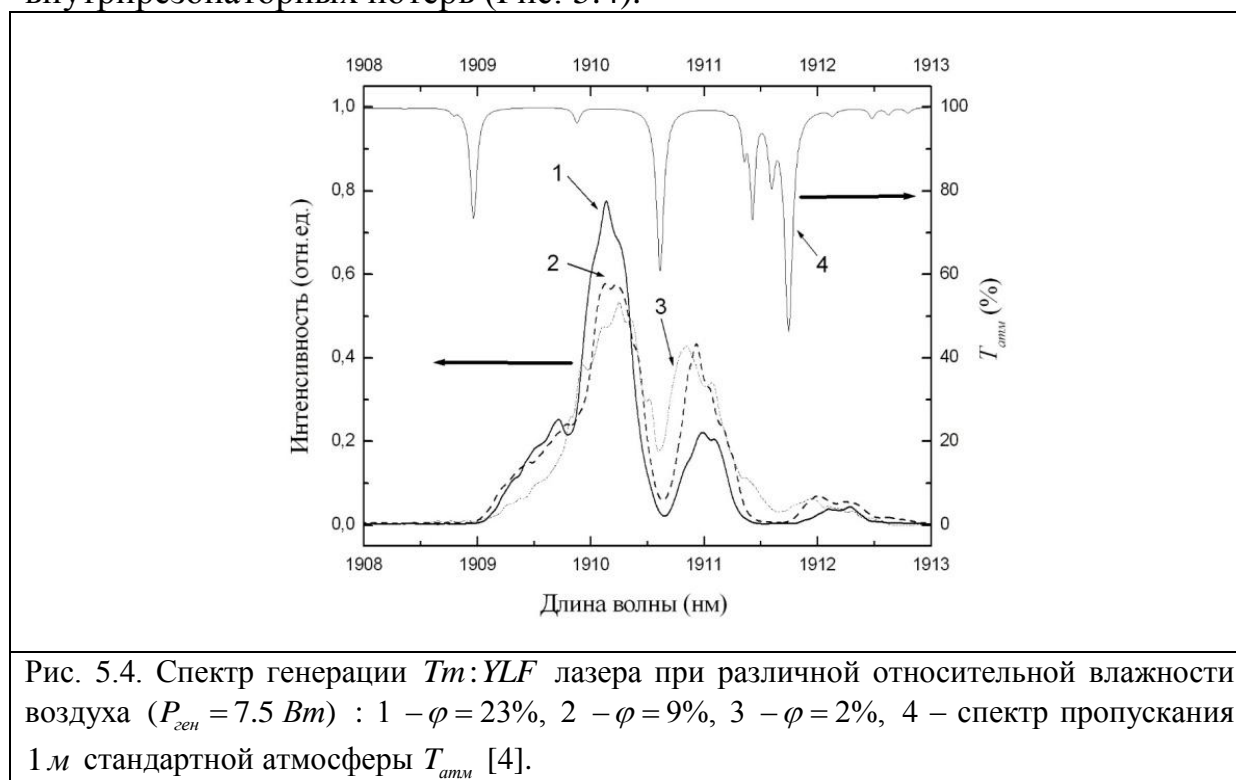


Таблица 3. Наиболее интенсивные линии поглощения воды в спектральном диапазоне (1905 ÷ 1914) нм.

Переход	Длина волны, нм	Сечение поглощения, см <sup>2</sup>	Ширина линии, см <sup>-1</sup>
011-000	1913,76	$1,56 \times 10^{-20}$	0,087
	1911,75	$5,06 \times 10^{-21}$	0,09
	1910,61	$3,27 \times 10^{-21}$	0,087
	1906,98	$8,78 \times 10^{-21}$	0,085
	1906,73	$6,76 \times 10^{-21}$	0,091
	1905,38	$1,94 \times 10^{-20}$	0,091
	1903,02	$1,77 \times 10^{-20}$	0,094
110-000	1908,97	$1,94 \times 10^{-21}$	0,085

С уменьшением влажности до 2% наблюдалось уменьшение глубины спектральных провалов. Это указывало на снижение влияния поглощения паров воды на спектральные характеристики вследствие уменьшения внутривибраторных потерь (Рис. 5.4).



В ближней ИК области спектр поглощения молекул воды состоит из отдельных колебательно-вращательных линий с однородно уширенным контуром за счет столкновений. При атмосферном давлении ширина наблюдаемых линий поглощения паров воды  $\Delta\lambda_{полл} \sim 0.05 \text{ нм}$  [4], что в два раза уже ширины аппаратной функции спектрометра, использованного в экспериментальной установке. Измеряемый провал в спектре генерации (Рисунок 5.5) представляет собой интеграл свертки аппаратной функции и

реальной ширины линии поглощения, что снижает чувствительность установки. Следует отметить, что межмодовый интервал резонатора имеет величину  $\Delta\lambda_p \sim 0.015 \text{ нм}$ , т.е. в полосу поглощения попадает несколько продольных мод резонатора.

Сделаем оценки чувствительности регистрации паров воды по линии с длиной волны  $\lambda = 1908.97 \text{ нм}$  (Таблица 3). Так как в эксперименте измеряется относительная влажность воздуха  $\varphi$ , то объемная концентрация паров воды  $N$  оценивается согласно выражению:

$$N = 6.02 \times 10^{23} \varphi \frac{\rho_{\max}}{M.в.} \text{ см}^{-3}, \quad (5.26)$$

где  $\rho_{\max}$  – максимальная влажность водяного пара при заданной температуре воздуха, которая находится из табличных данных;  $M.в.$  – молекулярный вес воды.

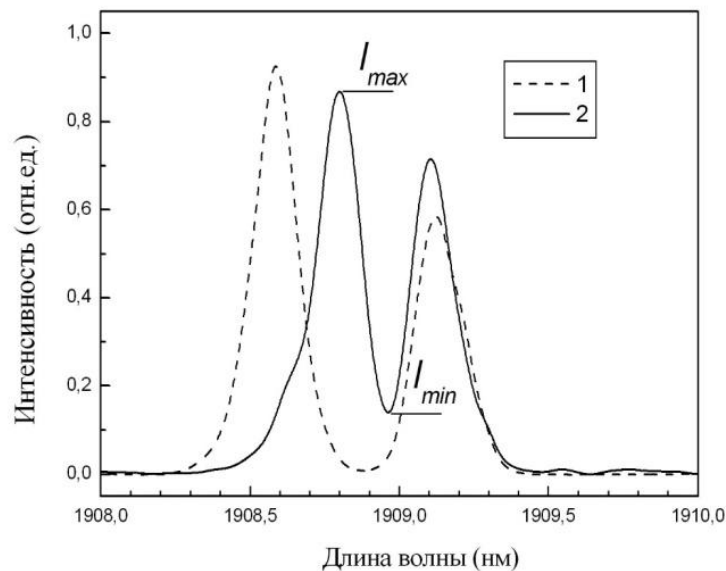


Рис. 5.5. Спектры генерации  $Tm:YLF$  лазера с ФП при настройке на линию паров воды  $\lambda = 1908.9 \text{ нм}$  ( $P_{\text{ген}} = 2.2 \text{ Вт}$ ,  $P_{\text{нак}} = 16 \text{ Вт}$  при пороговой мощности  $P_{\text{нак}}^{\text{пор}} = 8 \text{ Вт}$ ) при различной относительной влажности: 1 –  $\varphi = 12\%$ , 2 –  $\varphi = 2\%$ ..

По провалу в спектре генерации находится эффективная длина  $l_{\text{эф}}$  слоя паров воды, образующих наблюдаемую величину пропускания  $T = I_{\text{мин}} / I_{\text{макс}}$  (для  $\varphi = 2\%$ ,  $N = 1.2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) (Рисунок 5.4):

$$l_{\text{эф}} = [\ln(1/T)] / [\sigma N] \approx 10^5 \text{ см}. \quad (5.27)$$

Эта величина коррелирует с другим методом оценки эффективной длины поглощающего слоя, пропорциональной времени  $T$  стабильной генерации в окрестности линии поглощения, если за время  $T$  брать длительность пика генерации  $\sim 5 \text{ мкс}$  :

$$l_{эф.Г} = c \times T \times \mu \approx 10^5 \text{ см}, \quad (5.28)$$

где  $\mu$  - коэффициент заполнения резонатора поглощающей средой. Отношение сигнал/шум нашей измерительной системы позволяет уверенно регистрировать величину относительной глубины провала  $(\Delta I / I_0)_{в.р.} \sim 0.1$ . При этом пороговая чувствительность, т.е. наименьший коэффициент поглощения, соответствующий минимально регистрируемой глубине провала, может составлять величину  $\sim 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ .

Поглощение лазерного излучения, дополнительное к внутррезонаторному, также происходит на пути  $L$  от выходного зеркала резонатора через спектрометр до фотоприёмника. Оценки показывают, что при влажности 2% коэффициент поглощения паров воды на длине  $L=1 \text{ м}$  не превышает 0.3%, вследствие чего этим поглощением можно пренебречь.

Для управления спектром генерации внутрь резонатора под углом Брюстера помещалась фазовая пластинка (ФП) из сапфира толщиной  $d = 5 \text{ мм}$ , вырезанная параллельно оптической оси кристалла. Фазовый сдвиг  $\Delta\varphi$  между обыкновенной и необыкновенной волнами при прохождении ФП, определяемый длиной волны  $\lambda$ , показателями преломления  $n_o$  и  $n_e$ , а также толщиной ФП, приводит к изменению поляризации на выходе ФП. Если  $\Delta\varphi = 2\pi n$ , где  $n$  - целое число, то входная поляризация излучения для данной длины волны не изменяется. Перестройка спектра генерации осуществляется поворотом ФП вокруг нормали к ее поверхности вследствие зависимости показателя преломления необыкновенной волны  $n_e$  от угла  $(\lambda = 1908 \text{ нм}, n_e = 1.731, n_o = 1.739)$   $\vartheta$  между оптической осью и вектором поляризации падающего излучения.

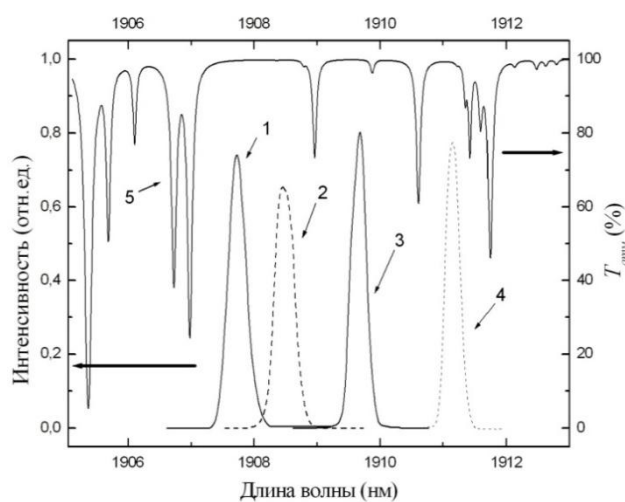


Рис. 5.6. Спектры генерации  $Tm:YLF$  лазера с ФП при разных изменениях угла  $\theta$ : 1 -  $\Delta\theta = 0^\circ$ , 2 -  $\Delta\theta = 0.15^\circ$ , 3 -  $\Delta\theta = 0.35^\circ$ , 4 -  $\Delta\theta = 0.55^\circ$ , ( $P_{ген} = 2.2 \text{ Вт}$ ); 5 - спектр пропускания 1 м стандартной атмосферы  $T_{атм}$  [4].



Селективные потери по поляризации определялись дихроичными зеркалами, анизотропией кристалла  $Tm:YLF$  и брюстеровскими поверхностями фазовой пластинки.

На длине волны генерации  $Tm:YLF$ -лазера  $\lambda = 1908 \text{ нм}$  экспериментально была исследована угловая зависимость коэффициента пропускания сапфировой пластинки  $T_{\text{сanf}}$  от угла  $\vartheta$ , помещенной вне резонатора под углом Брюстера (измеренный период  $\sim 12^\circ$ ) (Рис. 5.6).

Область свободной дисперсии интерференционно поляризационного фильтра (ИПФ) на основе фазовой пластинки определяется выражением:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{d(n_e - n_o)}, \quad (5.29)$$

Для нашей фазовой пластинки из сапфира с учетом ориентации под углом Брюстера ( $\lambda = 1908 \text{ нм}, n_e = 1.731, n_o = 1.739$ ) находим, что  $\Delta\lambda \approx 75 \text{ нм}$ . Принимая во внимание измеренный угловой период коэффициента пропускания ФП около 12 градусов, получаем коэффициент перестройки длины волны генерации  $\sim 6 \text{ нм/град}$ .

Использование ФП внутри резонатора позволило осуществить перестройку спектра генерации в пределах полосы более 70 нм, при этом падение мощности в максимуме перестроечной кривой составляло не более 1.5%. Угловой период изменения спектра генерации составлял величину  $\Delta\vartheta \sim 12^\circ$ , коэффициент перестройки также соответствовал ранее оцененному значению. При отстройке от линий поглощения паров воды ширина линии генерации с селективным резонатором составляла величину  $\delta\lambda_{\text{ген}} \leq 1 \text{ нм}$ .

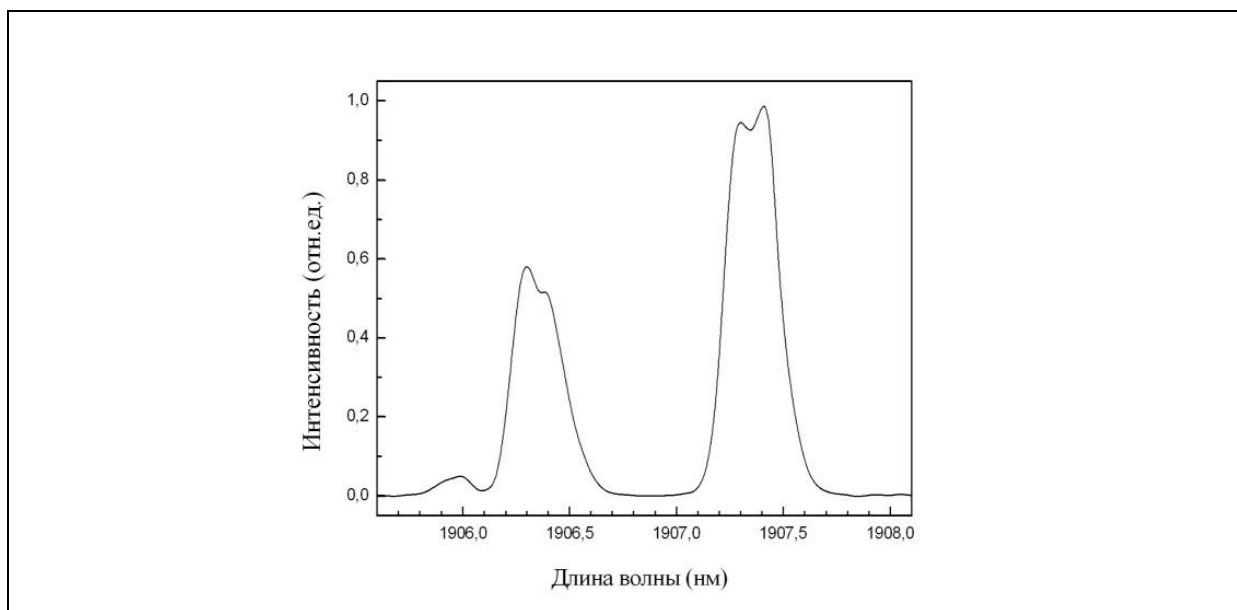


Рис. 5.7. Спектр генерации  $Tm:YLF$  лазера с ФП при настройке на линии паров воды  $\lambda = 1906.7 \text{ нм}$  и  $\lambda = 1907 \text{ нм}$  ( $P_{\text{ген}} = 2.2 \text{ Вт}, P_{\text{нак}} = 16 \text{ Вт}$  при пороговой мощности  $P_{\text{нак}}^{\text{пор}} = 8 \text{ Вт}$ )

Настройка селективного резонатора на одну из линий поглощения паров воды приводила к уширению спектра генерации лазера со спектральным провалом в центре (рис. 5.7). С уменьшением влажности до 2% наблюдалось уменьшение глубины спектрального провала на длине волны 1908.9 нм и ширины линии генерации. Более интенсивные линии поглощения паров воды (1906.7 нм и 1907 нм) по-прежнему приводили к полному «выгоранию» спектра генерации (рис. 5.7). Таким образом, проведённые экспериментальные исследования регистрации паров воды методом ВРЛС с использованием лазера на кристалле Tm:YLF с продольной диодной накачкой и селективным резонатором в диапазоне (1860 ÷ 1940) нм с шириной линии генерации не более 1 нм, показали возможность применения данного метода в ИК диапазоне спектра.

### 5.2.2. Регистрация методом ВРЛС паров аммиака NH<sub>3</sub>.

Спектр генерации Tm:YLF -лазера лежит в области колебательно-вращательных поглощающих переходов различных молекул, в частности воды и аммиака (рис. 5.8).

Наличие полос поглощения паров аммиака в данной спектральной области дает возможность использовать Tm:YLF-лазер для дистанционного определения концентрации аммиака в атмосфере. Кроме того, возможно измерение малых концентраций NH<sub>3</sub>, используя метод внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС).

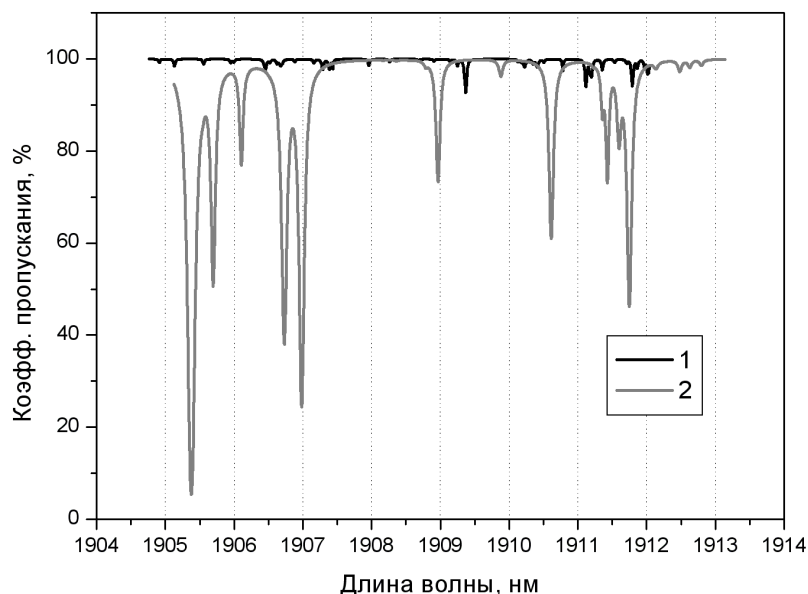


Рис. 5.8. Спектр пропускания одного метра стандартной атмосферы (1) и паров аммиака (2) при давлении 0.1 атм. и относительной концентрации 10%

В оптическую схему установки были внесены изменения. Внутри резонатора лазера помещалась кювета с кварцевыми брюстеровскими окнами, заполненная парами аммиака (рисунок 5.9). Источником  $NH_3$  служил 10% раствор аммиака в воде.

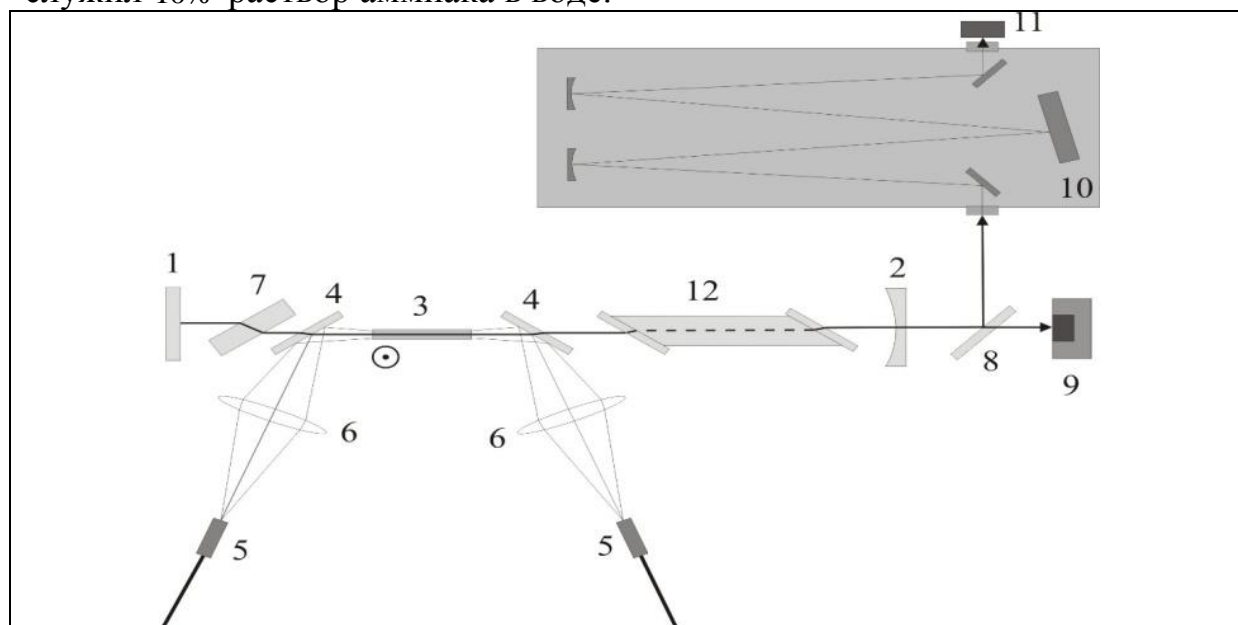


Рис. 5.9. Схема экспериментальной установки: 1 – «глухое» зеркало, 2 – выходное зеркало, 3 – кристалл  $Tm:YLF$ , 4 – волоконные выходы диодных лазеров, 5 – дихроичные зеркала, 6 – оптические конденсоры, 7 – фазовая пластинка, 8 – полупрозрачное зеркало, 9 – измеритель мощности, 10 – спектрограф МДР-41, 11 – фотоприемник ФСА-Г1, 12 – кювета, заполняемая аммиаком.

В спектр генерации попадают линии поглощения  $NH_3$ . Одна из наиболее интенсивных линий  $\lambda = 1909,4 \text{ нм}, \nu = 5237 \text{ см}^{-1}$  (таблица 4) имеет сечение поглощения  $\sigma = 3,65 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$  в десятичных логарифмах, или  $\sigma = 8 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$  в натуральных логарифмах коэффициента пропускания

Таблица 4. Линии поглощения паров аммиака

Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Длина волны, нм	Сечение поглощения, $\text{см}^2$	Полуширин линии, $\text{см}^{-1}$
5230,22	1911,97	$5,95 \times 10^{-23}$	0,0662
5230,50	1911,86	$9,27 \times 10^{-23}$	0,08
<b>5230,70</b>	<b>1911,79</b>	<b><math>3,12 \times 10^{-22}</math></b>	<b>0,072</b>
5230,92	1911,71	$3,81 \times 10^{-23}$	0,08
5231,40	1911,53	$3,54 \times 10^{-23}$	0,08
<b>5231,89</b>	<b>1911,36</b>	<b><math>1,22 \times 10^{-22}</math></b>	<b>0,08</b>
<b>5232,32</b>	<b>1911,20</b>	<b><math>1,78 \times 10^{-22}</math></b>	<b>0,08</b>
5232,38	1911,17	$6,76 \times 10^{-23}$	0,0582
5232,42	1911,16	$2,25 \times 10^{-23}$	0,08
<b>5232,54</b>	<b>1911,12</b>	<b><math>3,09 \times 10^{-22}</math></b>	<b>0,072</b>

5233,46	1910,78	$8,67 \times 10^{-23}$	0,0582
5234,22	1910,51	$3,35 \times 10^{-23}$	0,08
5234,48	1910,41	$1,23 \times 10^{-22}$	0,0941
5234,65	1910,35	$4,37 \times 10^{-23}$	0,08
5234,98	1910,23	$1,22 \times 10^{-22}$	0,0941
5235,11	1910,18	$2,47 \times 10^{-23}$	0,08
5235,25	1910,13	$2,60 \times 10^{-23}$	0,08
5237,32	1909,37	$3,65 \times 10^{-22}$	0,08
5237,37	1909,35	$7,45 \times 10^{-23}$	0,08
5237,66	1909,25	$7,45 \times 10^{-23}$	0,08
5237,96	1909,14	$2,46 \times 10^{-23}$	0,08
5238,60	1908,91	$2,30 \times 10^{-23}$	0,08
5239,22	1908,68	$2,39 \times 10^{-23}$	0,08
5240,38	1908,26	$3,10 \times 10^{-23}$	0,08

Концентрацию  $N$  можно найти согласно выражению

$$N = N_a \rho / M, \quad (5.30)$$

где  $\rho$  – плотность молекул при заданной температуре и атмосферном давлении, а  $M$  – молярная масса. Учитывая 10% содержание аммиака в водном растворе, объёмная концентрация  $NH_3$  равнялась  $N = 8,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

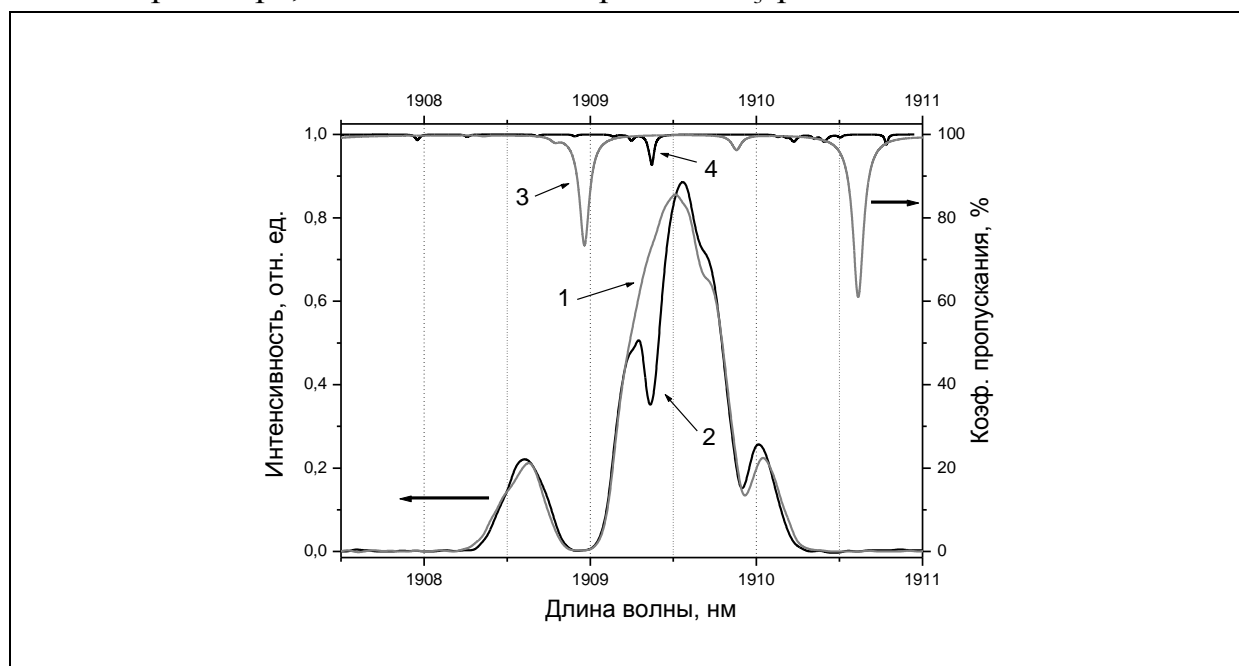


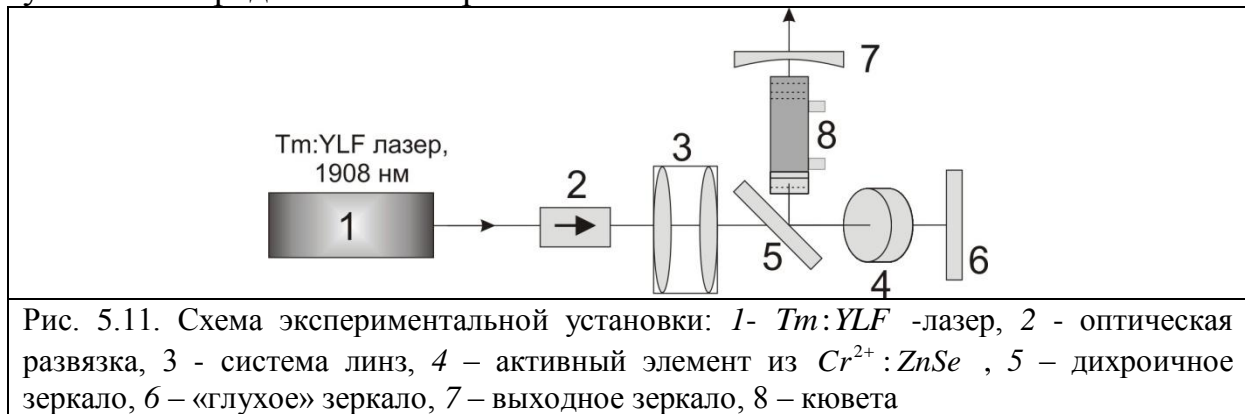
Рис. 5.10. Спектр генерации  $Tm:YLF$  лазера с пустой кюветой (1) и с кюветой, заполненной парами аммиака (2); спектр пропускания одного метра стандартной атмосферы (3) и паров аммиака (4) при давлении 0.1 атм. и относительной концентрации 10%

Относительная глубина провала в спектре генерации (рисунок 5.10) имеет величину 0,5, что соответствует увеличению чувствительности по сравнению с однопроходным поглощением порядка  $10^3$ . Принимая во внимание, как и в случае оценки минимальной регистрации паров воды, можно сказать, что  $N_{min} = N(\ln 1,053 / \ln 2) \approx 6,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

5.2.3. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия  $CH_4$  и  $NH_3$  газов с использованием импульсно-периодического  $Cr^{2+}:ZnSe$  лазера.

Большой интерес представляет использование ВРЛС в области  $(2 \div 3) \mu m$ , где находятся интенсивные линии поглощения колебательно-вращательных переходов ряда молекулярных газов, таких как  $N_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и др. Перспективными широкополосными лазерами, работающими в области  $(2 \div 3) \mu m$ , являются лазеры на основе халькогенидов, легированных ионами  $Cr^{2+}$ .

Спектральные исследования  $NH_3$  и  $CH_4$  газов методом ВРЛС проводились с помощью  $Cr^{2+}:ZnSe$  лазера с накачкой излучением импульсно-периодического  $Tm:YLF$  лазера. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 5.11.



Используемый в эксперименте легированный хромом поликристаллический  $CVD-ZnSe$  был получен методом высокотемпературной диффузии. С целью достижения однородности распределения ионов  $Cr^{2+}$  образцы были подвергнуты газостатической обработке при давлении  $190 MPa$  и температуре  $980^\circ C$  в течение 13 суток. Активный элемент из  $Cr^{2+}:ZnSe$  имел форму диска диаметром 20 мм и толщиной 4 мм (концентрация ионов  $Cr^{2+}$  составляла  $\sim 10^{18} \text{ ат} / \text{см}^3$ ). Образец был отполирован с двух сторон и закреплен в медной оправе без дополнительного охлаждения. Для обеспечения линейной поляризации выходного излучения и уменьшения эффекта модуляции спектра генерации, обусловленного интерференционными эффектами, активный элемент был ориентирован в схеме резонатора под углом Брюстера. Возбуждение  $Cr^{2+}:ZnSe$  кристалла осуществлялось  $Tm:YLF$  лазером с диодной накачкой, генерирующего линейно поляризованное излучение с частотой  $3 \text{ кГц}$  на длине волны  $\sim 1908 \text{ нм}$ , средней выходной мощностью  $\sim 4 \text{ Вт}$  и длительностью импульсов генерации  $\sim 100 \text{ нс}$ . Излучение  $Tm:YLF$  лазера 1 после прохождения системы оптической развязки 2, состоящей из поляризационного клина и четвертьволновой пластинки, приобретало

круговую поляризацию, после чего фокусировалось системой линз 3 внутрь образца  $Cr^{2+}:ZnSe$  4 (Рис 5.11). При этом диаметр пучка накачки в перетяжке составлял  $\sim 750$  мкм. Резонатор формировался зеркалами 5, 6 и 7. Плоское зеркало 5 имело высокий коэффициент отражения на длинах волн  $(1.9 \div 2.4)$  мкм (не менее 99.5%), что позволяло увеличить долю поглощенной мощности накачки за счет двойного прохода пучка накачки через активный элемент. Дихроичное зеркало 6 имело высокое отражение в диапазоне  $(2.1-2.4)$  мкм ( $R \approx 99\%$  для вертикальной поляризации) и высокий коэффициент пропускания на длине волны накачки ( $T \approx 90\%$ ). В качестве выходного использовалось сферическое зеркало 7 с кривизной  $R=300$  мм и коэффициентом пропускания на длине волны генерации  $T \sim 64\%$ . Внутри резонатора помещалась кювета 8 с исследуемым газом с окнами толщиной 5 мм из  $CaF_2$ , ориентированными под углом Брюстера к оси резонатора. В данной конфигурации  $Cr^{2+}:ZnSe$  лазер генерировал линейно поляризованное излучение со средней мощностью  $\sim 1$  Вт с частотой следования  $\sim 3$  кГц и длительностью импульсов  $\sim 50$  нс.

Спектральный анализ выходного излучения в области длины волны 2.35 мкм производился с помощью монохроматора МДР-41 при ширине входной и выходной щелей 20 мкм, что соответствовало спектральному разрешению  $\delta\lambda \sim 0.2$  нм. Излучение регистрировалось фоторезистором на основе PbS (модель ФСА-Г1), помещённым на выходной щели монохроматора. С целью уменьшения погрешности измерения для каждого значения длины волны проводилось усреднение по 1500 импульсам генерации (за время 0.5 с). Шаг сканирования спектра составлял 0.05 нм. Провал в спектре генерации лазера, соответствующий одной линии поглощения исследуемого газа, в среднем прописывался за 20 шагов. Таким образом, время сканирования одной линии поглощения составляло около 10 с.

Спектр генерации  $Cr^{2+}:ZnSe$  лазера находился в диапазоне  $\Delta\lambda = (2330-2370)$  нм свободном от линий поглощения паров воды. Паразитная структура  $\frac{\Delta I}{I_0}$  ВРЛ спектра вследствие возможных интерференционных эффектов не превышала 2%. Для определения чувствительности спектрометра на основе  $Cr^{2+}:ZnSe$  лазера были проведены измерения ВР спектров поглощения  $NH_3$  (Рис.5.12). Источником  $NH_3$  служил 10% раствор аммиака в воде. Концентрация определялась по объёмной плотности насыщенных паров в кювете.

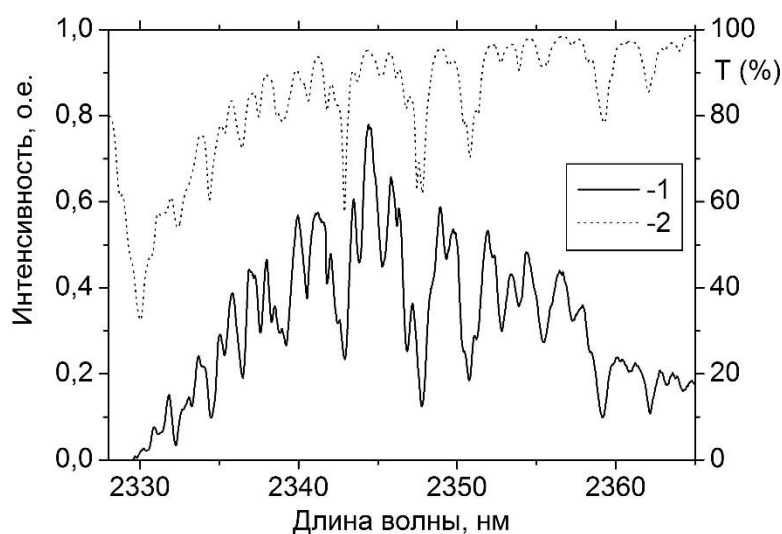


Рис. 5.12. ВР спектр поглощения  $NH_3$  (кривая 1) и спектр пропускания  $NH_3$  газа толщиной 10 см при  $T = 296^0 K$  и атмосферном давлении [4].

Наименьшая величина показателя поглощения  $K_{min} = n \cdot \sigma(v_{np})$  находилась по известным величинам: объёмной концентрации газа –  $n$  и сечению поглощения молекулы –  $\sigma(v_{np})$  на частоте перехода  $\nu$ , соответствующей центральной частоте провала  $\nu_{np}$  в спектре генерации. Сечение поглощения определялось из базы данных HITRAN [4] согласно выражению  $\sigma(v_{np}) = S \cdot g(\nu)$ , где  $g(\nu)$  – форма линии, нормированная на единицу, а  $S = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(\nu) d\nu$  (размерность  $S$ ,  $cm^2/молекула \cdot cm$ ) интенсивность линии поглощения, представляющая собой интегральное сечение поглощения.

Оценка чувствительности метода осуществлялась по величине относительной глубины провалов в спектре излучения лазера на линиях поглощения в спектральном диапазоне соответствующем составным колебаниям  $(\nu_2 + \nu_3)$  молекулы  $NH_3$   $\Delta\nu = 4225 \div 4265 cm^{-1}$ . Минимально регистрируемая глубина провала, которая могла быть измерена в нашей установке, определяла пороговую чувствительность метода ВРЛС. Оценка чувствительности проводилась по одиночным линиям поглощения, образующим в спектре генерации лазера относительную глубину провалов  $\Delta I_{min} / I_0 \approx 0.1$  при температуре газа  $T = 296^0 K$ . Полученное значение минимальной величины показателя поглощения  $K_{min}$  не превышало  $4.9 \times 10^{-6} cm^{-1}$ .

Таблица 5. Минимальная величина показателя поглощения  $K_{min}$  линий аммиака и эффективная длина  $l_{эф}$  поглощающего слоя, рассчитанного по относительной глубине провала  $T = I_{np} / I_0$ , ( $I_{np}$  - интенсивность генерации на частоте линии поглощения,  $I_0$  - интенсивность генерации вне линии поглощения) в спектре генерации  $Cr^{2+} : ZnSe$  лазера.

$\nu, \text{см}^{-1}$	$\sigma, \text{см}^2 \cdot 10^{-22}$	$K_{min}, \text{см}^{-1} \cdot 10^{-6}$	$T$	$l_{эф}, \text{см} \cdot 10^4$
4228,17	1,14	4,6	0,88	2,80
4231,78	1,33	5,3	0,87	2,60
4236,30	0,96	3,9	0,91	2,50
4242,27	1,42	5,7	0,86	2,65

Эффективная длина  $l_{эф}$  слоя поглощающего газа, соответствующая наблюдаемому в спектре генерации коэффициенту пропускания  $T = I_{min} / I_{max}$ , находилась согласно выражению:  $l_{эф} = [\ln(1/T)] / [\sigma \cdot n]$ . Усреднённая по ряду спектральных линий поглощения аммиака  $l_{эф} \approx (2.5 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ см}$  (таблица 5).

Полученная величина эффективной длины поглощающего слоя превышает значение  $l_{эф} = ct_{ген}$ , пропорциональное длительности импульса генерации. Учитывая малую глубину провала, можно предположить, что полный провал определяется в значительной степени предгенерационным этапом и этапом скрытой генерации [50]. Возможно, этим и объясняется не одинаковое значение эффективной длины при различных способах её оценки.

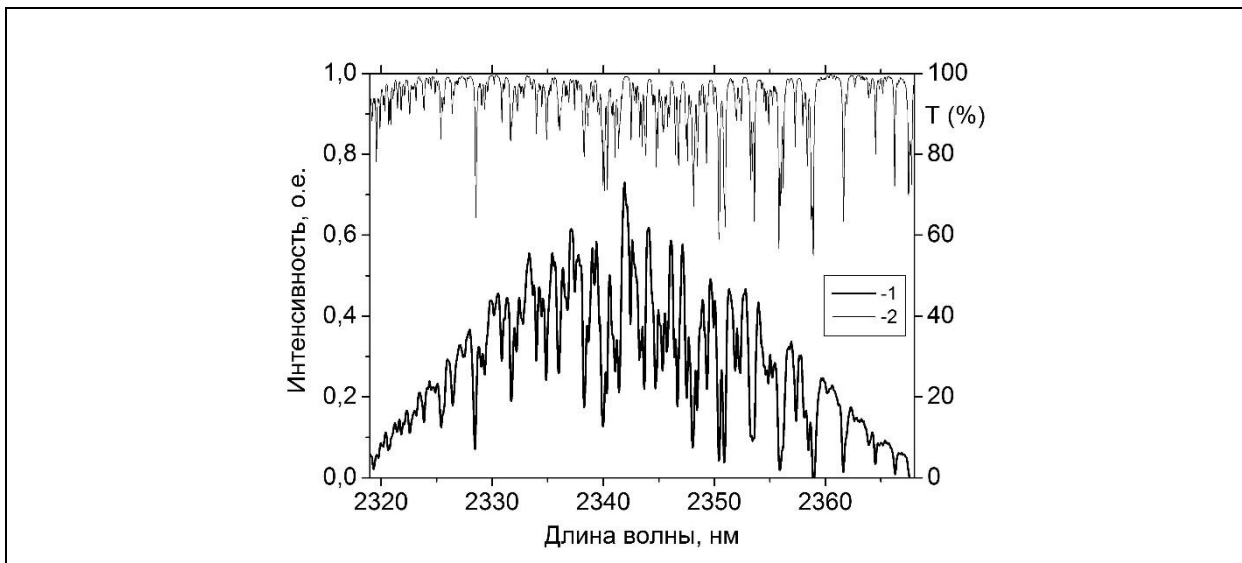


Рис. 5.13. ВР спектр поглощения  $CH_4$  (кривая 1) и спектр пропускания  $CH_4$  газа толщиной 10 см при  $T = 296^0 K$  и атмосферном давлении [4].



ВРЛ спектр метана в спектральном диапазоне 2.35 мкм был получен при соотношении смеси в кювете  $CH_4 + N_2$  порядка (1:5000) и общем давлении 1 атм. (Рис. 5.13). При этом концентрация метана составляла  $\sim 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Концентрация  $CH_4$ , полученная на основании значения  $I_{\text{эф}}$  и ВРЛ спектра поглощения оказалась равной  $(5 \pm 2) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что хорошо согласуется с заданным значением.

Минимальная величина объёмной концентрации газа, которая может быть измерена в данной установке, определяется интенсивностью поглощения спектральной линии. В диапазоне 2.2 ÷ 2.4 мкм спектра генерации  $Cr^{2+} : ZnSe$  лазера, имеются линии поглощения метана и аммиака с интенсивностью  $S \sim (5.5 \div 10) \times 10^{-21} \text{ см} / \text{мол.}$ , что позволяет измерять концентрации данных газов до величин порядка  $(1 \div 0.5) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

## 6. Метод дистанционного газового анализа.

В классической абсорбционной спектроскопии сравнивают интенсивности  $I_{np}$  света, прошедшего через ячейку с исследуемым газом от широкополосного источника, с интенсивностью  $I_0$  опорного пучка. Величина поглощённой мощности равна

$$I_{\text{погл}}(\lambda) = a[I_0(\lambda) - I_{np}(\lambda)], \quad (6.1)$$

где постоянная  $a$  учитывает не зависящие от длины волны потери (например, отражение от стенок ячейки). Спектральное разрешение обычно ограничивается разрешающей способностью спектрометра. Доплеровский предел можно достичь только в фурье-спектрометрах. Минимальный коэффициент пропускания, который можно регистрировать промышленным спектрометром, имеет величину порядка 0,1%.

Объёмная концентрация  $N$  поглощающего вещества для малой оптической плотности, согласно закона Бугера – Ламберта, находится из выражения

$$N = [\ln(1/T)] / \sigma l \quad (6.2)$$

Для стандартной ячейки длиной 10 см,  $N = 10^{-4} / \sigma$ . Если сечение поглощения  $\sigma = 10^{-18} \text{ см}^2$  (например, для молекул HF), то наименьшая величина объёмной концентрации  $N = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

### 6.1 Метод дифференциального поглощения и рассеяния (ДПР).

Используемый в спектроскопии газов метод дифференциального поглощения и рассеяния (ДПР) [51] заключается в посылке в исследуемую область атмосферы лазерных импульсов и регистрации излучения, приходящего на приёмник локатора в результате рэлеевского и Ми-рассеяния. Путём применения стробирования принимаемого сигнала можно определять интенсивность излучения, рассеянного на определённом расстоянии  $r$ . При этом мощность  $P(r)$ , регистрируемая приёмником лидара в момент  $t = 2r / c$  предполагается равной

$$P(r) = \frac{ETA\beta(r)c}{2r^2} \exp\left[\int_0^r 2\alpha(r')dr'\right], \quad (6.3)$$

где  $T$  – оптическая эффективность телескопической системы,  $A$  – площадь зеркала телескопа,  $E$  – энергия посылаемого импульса,  $\beta(r)$  – коэффициент обратного рассеяния,  $\alpha(r)$  – коэффициент ослабления излучения в атмосфере [52].

$$\alpha(r) = \alpha_m(r) + \alpha_r(r) + \alpha_{re}(r) + \sigma(\lambda)n(r) \quad (6.4)$$

$\alpha_m(r)$ ,  $\alpha_r(r)$  и  $\alpha_{re}(r)$  – коэффициенты, определяющие вклад рэлеевского, Ми- и комбинационного рассеяния, соответственно;  $n(r)$  – объёмная

концентрация газа (число молекул в  $см^3$ ),  $\sigma(\lambda)$  - сечение поглощения,  $см^2$

Путём проведения измерений на двух длинах волн  $\lambda_0$  и  $\lambda$ , первая из которых соответствует центру линии поглощения газа, а вторая – крылу этой линии, можно определить интегральную концентрацию газа в атмосфере вдоль трассы лазерного пучка

$$\int_0^r n(r') dr' = \frac{1}{2\sigma(\lambda)} \log_e \left[ \frac{P(r)}{P_0(r)} \cdot \frac{E_0}{E} \right] \quad (6.5)$$

и её локальную концентрацию на расстоянии  $r$  от места расположения лидара

$$n(r) = \frac{1}{2\sigma(\lambda)} \cdot \frac{d}{dr} \ln \left[ \frac{P(r)}{P_0(r)} \right]. \quad (6.6)$$

Введём коэффициент  $y$ , учитывающий относительное изменение мощности регистрируемого излучения

$$y = \frac{P - P_0}{P} \quad (6.7)$$

Это позволит оценить минимальную величину концентрации газа, которую можно зарегистрировать лидаром

$$\langle C_{\min} \rangle = \frac{1}{2\alpha(\lambda_0)r} \ln \left[ \frac{1}{1 - y_{\min}} \right] \quad (6.8)$$

$\langle C_{\min} \rangle$  - средняя концентрация поглощающего газа ( $атм^{-1}$ ),  $\alpha(\lambda_0)$  – коэффициент поглощения для 100% концентрации ( $атм^{-1} \cdot см^{-1}$ ), (поглощение газа в этом случае пропорционально  $\exp(-\alpha pl)$ , где  $p$  – давление при заданной температуре, а  $l$  – длина поглощающего слоя в  $см$ )

$$\alpha(\lambda_0) = N_n \cdot \sigma(\lambda) \quad (6.9)$$

$N_n \approx 2,68 \cdot 10^{19} см^{-3} атм^{-1}$  – концентрация молекул при нормальных условиях (давление газа  $P_n = 101,325 кПа$  ( $760 тор$ ), температура газа  $T_n = 273 K$ ). Нормальная плотность газа

$$\rho_n = M / V_n, \quad (6.10)$$

где  $M$  – молярная масса ( $г \cdot моль^{-1}$ ). Плотность газа при заданной температуре  $T$  и давлении  $P$  находится согласно выражению

$$\rho = \rho_n \frac{T_n \cdot P}{T \cdot P_n} \quad (6.11)$$

Объёмная концентрация

$$N = N_a \rho / M, \quad (6.12)$$

где  $N_a$  – число Авогадро, либо

$$N = N_a P / RT, \quad (6.13)$$

где  $R$  – газовая постоянная.

Наиболее сложным в определении параметром является коэффициент обратного рассеяния. В работе [52] для её нахождения используется формула

$$\beta = (3,9/8\pi V) \cdot (0,55/\lambda), \quad (6.14)$$

где  $V_m$  – метеорологическая видимость в метрах, а  $\lambda$  – длина волны в мкм. Однако, экспериментальное определение  $\beta$  даёт величину в несколько раз отличающуюся от оценочного значения, найденного с помощью выражения (6.14). Поэтому в работе [53] наиболее вероятной величиной в области длин волн  $\lambda \approx 2 \text{ мкм}$  принято значение  $\beta \approx 0,017/V_m, \text{ м}^{-1} \text{ стер}^{-1}$ .

Сделаем оценку минимальной концентрации (частиц на миллион) молекул  $HF$  (сечение поглощения линий колебательно-вращательных переходов в области частот  $4000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ ), которую можно обнаружить на расстоянии  $100 \text{ м}$ , если  $Y_{min}$  принять равным 5%. Согласно (6.8)  $C_{min} \approx 0,05 \text{ ppm}$ .

Сделаем оценку минимальной величины  $E_{min}$  энергии импульса лазерного излучения. Из выражения (6.3), при условии отсутствия поглощения

$$E_{min} = P(r)2r^2 / TA\beta c \quad (6.15)$$

Если  $P(r) \approx 10^{-9} \text{ Вт}$ , то при  $r = 10^3 \text{ м}$ ,  $T \approx 0,05$ ,  $A \approx 0,25 \text{ м}^2$ ,  $V_m = 5 \cdot 10^3 \text{ м}$ ,  $E_{min} \approx 0,15 \text{ мДж}$ . Это означает, что при следовании импульсов излучения зондирующего лазера с частотой  $f = 1000 \text{ Гц}$  достаточно средней мощности  $P \approx 150 \text{ мВт}$ .

В настоящее время указанным выше параметрам излучения удовлетворяют параметрические генераторы света (ПГС) на периодически поляризованном ниобате лития ( $PPLN$ ) с накачкой твердотельными лазерами на кристаллах, легированных ионами неодима  $Nd^{+3}$  с накачкой диодными линейками [54]. В спектральном диапазоне  $(3 \div 5) \text{ мкм}$  можно использовать также ПГС на кристалле  $ZnGeP_2$ .

Требования к спектральной ширине излучения лазера  $\Delta\nu_l$  такие же, как и к спектральному  $\delta\nu$  разрешению спектрометра  $\Delta\nu_{сп}$  в однопроходовой абсорбционной спектроскопии: ширина  $\Delta\nu_l, (\Delta\nu_{сп})$  не должна превышать ширину линии поглощения. Можно показать, что чувствительность регистрации при измерении спектров поглощения возрастает с увеличением спектрального разрешения:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{1}{\Delta\nu} \int_{\nu_0 - \delta\nu/2}^{\nu_0 + \delta\nu/2} k_{ног}(\nu) d\nu \approx \bar{k}_{ног} \cdot \frac{\delta\nu}{\Delta\nu} \quad (6.16)$$

В ближней ИК области спектры поглощения простых молекул состоят из отдельных колебательно-вращательных линий с однородно уширенным контуром за счёт столкновений

$$\delta\nu = 4\sigma^2 N_a p / c(\pi MRT)^{1/2}, \quad (6.17)$$

При атмосферном давлении ширина линий имеет величину порядка  $\delta\nu \approx (0,1 \div 0,2) \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, спектральное разрешение спектрометра  $\Delta\nu_{СП}$  и ширина линии излучения лазера  $\Delta\nu_l$  не должны превышать этой величины.

Согласно таблице 6 атомы *Xe* имеют интенсивные резонансные линии поглощения в области ближнего ИК диапазона. Вероятности спонтанного излучения *A* были взяты из работы [55].

Сечение перехода можно найти из выражения

$$\sigma = \frac{\pi^2 c^2 A}{\omega^2 \Delta\omega} = \frac{A}{8\pi c \tilde{\nu}^2 \Delta\tilde{\nu}} \quad (6.18)$$

Таблица 6

	$\lambda, \text{ нм}$	$A, 10^6 \text{ с}^{-1}$	$\sigma, 10^{-12} \text{ см}^2$
	823,2	23·	1,06·
	881,9	30·	1,56·
	979,9	28·	1,78·

### 6.2. Комбинационное рассеяние.

Спектральное смещение комбинационного рассеяния излучения в обратном направлении специфично для разных молекул. Комбинационное смещение для большинства молекул газа, содержащегося в воздухе, находится в диапазоне  $(400 \div 4000) \text{ см}^{-1}$  (соответствующее переходу из основного колебательного состояния на первое возбужденное) [51]. Интенсивность сигнала КР пропорциональна концентрации рассеивающих свет молекул. Для одновременного получения спектров КР различных молекул требуется только один лазер, генерирующий на одной частоте, что является несомненным достоинством данного метода. Величина сечения рассеяния  $\sigma_{кр}$  зависит от частоты как  $\omega^4$ , поэтому в качестве зондирующего источника лучше использовать лазеры, работающие в видимом или ближнем УФ диапазоне спектра, например, на гармониках  $Nd^{+3}$  ( $\lambda = 532 \text{ нм}; 354 \text{ нм}; 266 \text{ нм}$ ).

Одним из существенных недостатков метода является малая величина сечения дифференциального рассеяния  $\sim 10^{-30} \text{ см}^2 / \text{стер}$ . Это требует более высокой импульсной мощности излучения лазера и энергии импульса генерации, чем в методе ДПР, а также большей апертуры приёмной оптики.

Спектроскопические характеристики фтористого водорода для оценки возможности обнаружения с использованием пассивного ИК спектрометра, а также лидара дифференциального поглощения приведены в таблицах 7 – 9 .

Таблица 7. Наиболее интенсивные линии молекулы  $H^{19}F$  . [4]

переход ( $0 \rightarrow 1$ ) (давление относительная концентрация 100%; температура  $P = 1 \text{ атм.}; T = 296 \text{ К}$  ; длина слоя  $L = 1 \text{ м}$  )

№	Длина волны поглощения $\lambda_0, \text{ мкм}$	Волновое число, $\nu, \text{ см}^{-1}$	Коэффициент поглощения $K, \text{ см}^{-1}$	Сечение поглощения, $\sigma_0, \text{ м}^2$
	2,7075	3693,4	6,289	$1,8 \times 10^{-22}$
	2,7075	3741,5	10,297	$4,8 \times 10^{-22}$
	2,6727	3788,2	14,684	$1,0 \times 10^{-22}$
	2,6397	3833,6	18,072	$1,6 \times 10^{-22}$
	2,5788	3877,7	20,411	$1,9 \times 10^{-22}$
	2,5508	3920,3	16,225	$1,3 \times 10^{-22}$
	2,4994	4000,9	19,877	$1,5 \times 10^{-22}$
	2,4759	4038,9	28,070	$2,4 \times 10^{-22}$
	2,4538	4075,3	27,470	$2,3 \times 10^{-22}$
	2,4331	4109,9	23,450	$1,6 \times 10^{-22}$
	2,4138	4142,8	17,459	$8,5 \times 10^{-22}$
	2,3958	4173,9	11,467	$3,6 \times 10^{-22}$
	2,3790	4203,3	5,900	$1,2 \times 10^{-22}$

Таблица 8. Наиболее интенсивные линии молекулы  $H^{19}F$  [4]

переход ( $0 \rightarrow 2$ ) (давление  $P = 1 \text{ атм.}$ ; относительная концентрация 100%; температура  $T = 296 \text{ К}$ ; длина слоя  $L = 1 \text{ м}$ )

№	Длина волны поглощения $\lambda_0, \text{ мкм}$	Волновое число, $\nu, \text{ см}^{-1}$	Коэффициент поглощения $K, \text{ см}^{-1}$	Сечение поглощения, $\sigma_0, \text{ м}^2$
	1,330	7515,8	0,271	$1,3 \times 10^{-22}$
	1,321	7568,7	0,466	$2,9 \times 10^{-22}$
	1,313	7618,5	0,633	$4,8 \times 10^{-22}$
	1,305	7665,6	0,741	$5,7 \times 10^{-22}$
	1,297	7709,8	0,628	$4,0 \times 10^{-22}$
	1,284	7788,9	0,814	$4,8 \times 10^{-22}$
	1,278	7823,8	1,165	$7,9 \times 10^{-22}$
	1,273	7855,6	1,123	$7,7 \times 10^{-22}$
	1,268	7884,3	0,914	$5,6 \times 10^{-22}$
	1,264	7909,7	0,609	$3,0 \times 10^{-22}$
	1,261	7931,8	0,338	$1,4 \times 10^{-22}$
	1,258	7950,7	0,170	$0,5 \times 10^{-22}$

Таблица 9. Наиболее интенсивные линии молекулы  $H^{19}F$  . [4]

переход ( $0 \rightarrow 3$ ) (давление  $P = 1 \text{ атм.}$ ; относительная концентрация 100%; температура  $T = 296 \text{ К}$ ; длина слоя  $L = 1 \text{ м}$ )

№	Длина волны поглощения	Волновое число,	Коэффициент поглощения $K, \text{ см}^{-1}$	Сечение поглощения, $\sigma_0, \text{ м}^2$
---	------------------------	-----------------	---	---

	$\lambda_0, \text{мкм}$	$\nu, \text{см}^{-1}$		
	0,894	11181,8	0,011	$6,9 \times 10^{-24}$
	0,889	11236,1	0,015	$1,1 \times 10^{-23}$
	0,886	11286,1	0,018	$1,4 \times 10^{-23}$
	0,882	11331,6	0,015	$1,0 \times 10^{-23}$
	0,876	11409,4	0,020	$1,2 \times 10^{-23}$
	0,874	11441,4	0,029	$2,0 \times 10^{-23}$
	0,871	11468,8	0,028	$1,9 \times 10^{-23}$
	0,870	11491,6	0,023	$1,4 \times 10^{-23}$
	0,868	11509,1	0,015	$0,8 \times 10^{-23}$
	0,867	11523,0	0,009	$0,4 \times 10^{-23}$

При вычислении величины дифференциального сечения комбинационного рассеяния  $\sigma_{кр}$  необходимо знать экспериментально измеренные значения таких параметров, как «активность рассеяния» и «степень деполяризации» [51]. Более достоверные значения величины дифференциального комбинационного рассеяния определяют экспериментально. Так, например, сечение комбинационного рассеяния газообразных молекул фтористого водорода ( $HF$ ) имеет величину, одинаковую с величиной эталонного сечения КР  $Q$ -полосы молекулы азота  $N_2$  с колебательной частотой  $\tilde{\nu} = 2331 \text{ см}^{-1}$  порядка  $10^{-29} \text{ см}^2/\text{ср}$  при длине волны возбуждения  $\lambda = 266 \text{ нм}$ .

### **Заключение.**

Таким образом, в пособии рассмотрен ряд методов лазерной ИК молекулярной спектроскопии с объяснением причин, обуславливающих их высокую чувствительность. Показаны способы повышения отношения сигнал/шум для обнаружения малых концентраций регистрируемых компонентов. Приведены описания различных типов оптических квантовых генераторов, применяющихся в спектральном анализе, а также требования к улучшению генерационных характеристик лазеров нового поколения.

## Список литературы

1. М.А.Ельяшевич «Атомная и молекулярная спектроскопия» // М.: Наука. - 1989. - 768 с.
2. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц «Теоретическая физика. Квантовая механика. т.3» // М., Наука. - 1989.-767 с.
3. С.С. Пеннер «Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов» // М., Ин. Лит. - 1963. – 493с.
4. Информационная система "СПЕТРА" ( <http://spectra.iao.ru/>) (База данных HITRAN).
5. А.Н. Зайдель, Г.В. Островская, Ю.И. Островский «Техника и практика спектроскопии» // М., Наука. – 1972. - 376с.
6. H.Rigis , С.В. Carlisle, L.W. Carr et al. «Design of an open path near-infrared diode laser sensor: application to oxygen, water and carbon dioxide vapor detection» // Appl.Opt. -1994 - V.33, N.30, P.7059-7066.
7. T.J. Johnson, F.G. Wienhold, J.P. Burrows, G.W. Harris «Frequency modulation spectroscopy at 1.3  $\mu\text{m}$  using InGaAsP lasers» // Appl.Opt. – 1991. - V.30, N.4. - P.407-413.
8. L. Wang, С.В. Cartisle, T.F. Gallagher «Comparison of approaches to modulation spectroscopy with GaAlAs semiconductor lasers» //Appl.Opt. - 1988 - V.27, N.10. - P.2071-2077.
9. E.D.Hinkley «High resolution IR spectroscopy with a tunable diode laser» // Appl.Phys.Lett. – 1970. – V.16. – P.351-353.
10. В. Б. Анзин, А. Д. Бритов, М. В. Глушков, Е. С. Ицкевич, Г. А. Калюжная, Ю. В. Косичкин, А. М. Широков «Перестройка длины волны излучения инжекционных лазеров на основе PbTe при комбинированном воздействии давления и температуры» // *Квантовая электроника*.- 1977. –Т.4(6). С.1390–1392.
11. Г.В.Веденева, Ю.А. Курицын, А.П.Шотов «Применение импульсного лазера на основе PbSnSe для спектроскопии высокого разрешения молекулы  $\text{NH}_3$ » // Письма в ЖТФ. – 1978. – Т.4, № 15. С. 927-931.
12. Selected papers in A.Nadezhdinskii, A.Prokhorov (Ed.) «Tunable Diode Laser Applications» // Proceedings SPIE. 1992. V.1724.: 28 papers (364p.) ISBN: 9780819408976.
13. R. T. Ku, E. D. Hinkley and J. O. Sample «Long-Path Monitoring of Atmospheric Carbon Monoxide with a Tunable Diode Laser System» // Appl. Opt. – 1975. –V.14. – P.854-861.
14. J.Reid, J.Shewchun, B.S.Garside, and A.E.Ballik «High sensitivity pollution detection employing tunable diode lasers» // Appl.Opt. – 1978. – V.17, N.2. - P.300-307.



15. J.Faist, F.Capasso, D.V.Sivco et al «Quantum Cascade Laser» // Science. -1994. - V.264. - P.553-556.
16. J.Cockburn «Mid-infrared Quantum Cascade Lasers» // Springer series in Optical Sciences, Springer-Verlag London Limited. - 2006. - 739p.
17. А.А.Андронов, А.И.Гордин, Д.И.Зинченко, М.Ю.Левичев, А.В.Маругин, Ю.Н.Ноздрин, А.В.Устинов «Квантовые каскадные лазеры и их применение: состояние и перспективы» // Известия ВУЗов. Радиофизика, - 2003 - Т.46, № 8-9, С.742-751.
18. A. Hugi, R. Terazzi, Y. Bonetti, A. Wittmann, M. Fischer, M. Beck, J. Faist, and E. Gini «External Cavity Quantum cascade laser Tunable from 7.6 to 11.4  $\mu\text{m}$ » // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V.95. - P.061103.
19. J.Faist, C.Gmachl, F.Capasso, C. Sirtori, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, and A. Y. Cho «Distributed feedback quantum cascade lasers» // Appl.Phys.Lett. - 1997. - V.70. - P.2670-2672.
20. W.Schrenk, N.Finger, S.Gianordoli, L.Hvozdar, G.Strasser, E.Gornik «GaAs/Al-GaAs distributed feedback quantum cascade lasers» // Appl.Phys.Lett. – 2000. - V.76. – P.253–255.
21. S. W. Sharpe, J. F. Kelly, J. S. Hartman, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, and A. Y. Cho «High-resolution (Doppler-limited) spectroscopy using quantum-cascade distributed-feedback lasers» // Opt. Lett. – 1998. - V.23. P.1396–1398.
22. S. Welzel, G. Lombardi, P. B. Davies, R. Engeln, D. C. Schram, and J. Röpcke «Trace gas measurements using optically resonant cavities and quantum cascade lasers operating at room temperature» // J. of Appl.Phys. - 2008. - V.104. - P.093115–15.
23. L.Zhang, G.Tian, J.Li, B.Yu «Applications of absorption spectroscopy using quantum cascade lasers» // Applied Spectroscopy - 2014. – V.68 (10). – P. 1095-1107.
24. A.Schwaighofer, M.Brandstetter and B.Lendl «Quantum cascade lasers (QCLs) in biomedical spectroscopy» // Chem. Soc. Rev. – 2017. –V.46. P.5903-5924.
25. M.W. Sigrist «Trace gas monitoring by laser photoacoustic spectroscopy and related techniques» // Rev. of Scient. Instr. - 2003. -V.74. - P.486-490.
26. R.Jimenez, S.C.Herndon, J.H.Shorter, Jr.D.D.Nelson, J.B.McManus, and M.Zahniser «Atmospheric trace gas measurements using a dual quantum-cascade laser mid-infrared absorption spectrometer» // SPIE Proceedings. - 2005. - V.5738. - P.318-331.
27. D. M. Sonnenfroh, W. T. Rawlins, M. G. Allen, C. Gmachl, F. Capasso, A. L. Hutchinson, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, and A. Y. Cho «Application of balanced detection to absorption measurements of trace

- gases with room-temperature, quasi-cw quantum-cascade laser» // *Appl.Opt.* - 2001. – V.40. - P.812-819.
28. C.Peng, G.Luo, H.Q.Le «Broadband, Continuous and Free-Tune Properties of External-Cavity Thermoelectric-Stabilized Mid-Infrared Quantum-Cascade Lasers» // *Appl.Opt.* – 2003. – V.42. – P.4877–4882.
  29. R. Maulini, D.A. Yarecha, J.M. Bulliard. M. Beck; M. Giovannini; J. Faist; E. Gini «Broadly tunable external cavity quantum-cascade lasers» // *Proc. of SPIE.* - 2005. - V.6010. - P.601001-01-11.
  30. M.Taslakov, V.Simeonov, H.van den Bergh «Quantum cascade laser based system for line-of-sight data transmission in the mid IR» // *Proc. of SPIE.* – 2005. - V.5830. - P.347-351.
  31. D.Weidmann, A.A. Kosterev, C.Roller, R.F. Curl, M.P. Fraser, and F.K. Tittel «Monitoring of ethylene by a pulsed quantum cascade laser» // *Applied Optics.* - 2004. -V.43. - P.3329-3334.
  32. L.Hvozdar, S.Gianordoli, G.Strasser, W.Schrenk, K.Unterrainer, E.Gornik, C.S.S.Murthy, M.Kraft, V.Pustogow, B.Mizaikoff, A.Inberg, and N.Croitoru «Spectroscopy in the gas phase with GaAs/AlGaAs quantum-cascade lasers» // *Appl.Opt.* - 2000. -Vol. 39, Issue 36. P.6926-6930.
  33. C.Charlton. B. Temelkuran, G. Dellemann, and B. Mizaikoff «Midinfrared sensors meet nanotechnology: trace gas sensing with quantum cascade lasers inside photonic band-gap hollow waveguides» // *Appl.Phys.Lett.* - 2005. -V.86. - P.194102.
  34. A. A. Kosterev, Y. A. Bakhirkin, and F. K. Tittel, «Ultrasensitive gas detection by quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy in the fundamental molecular absorption bands region» // *Appl. Phys.B.* – 2005. - V.80(1). – P.133–138.
  35. F.K.Tittel, G.Wysocki, A.A.Kosterev, Y.A.Bakhirkin «Mid-infrared Quantum Cascade Lasers» // *Springer series in Optical Sciences.* - 2008. - P.467-493.
  36. A.A.Kosterev, G. Wysocki, Y.Bakhirkin, S.So, R.Lewicki, M. Fraser, F. Tittel, R. Curl «Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis» // *Appl. Phys. B.* – 2008. – V.90(2). – P.165–176.
  37. G.-C. Liang, H.-H. Liu, A. H. Kung, A. Mohacsi, A. Miklos, and P. Hess, «Photoacoustic trace detection of methane using compact solid-state lasers» // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V.104, - P.10179–10183.
  38. M.G. Da Silva, A. Miklos, A. Falkenroth, and P. Hess «Photoacoustic measurement of N<sub>2</sub>O concentrations in ambient air with a pulsed optical parametric oscillator» // *Appl. Phys. B.* – 2006. – V.82. – P.329–336.

39. D. Hofstetter, M. Beck, J. Faist, M. Naeyele, and M. W. Sigrist «Photoacoustic spectroscopy with quantum cascade distributed-feedback lasers» // *Opt. Lett.* – 2001. – V.26. – P.887–889.
40. M. Naeyele, D. Hofstetter, J. Faist, and M.W. Sigrist «Low power quantum-cascade laser photoacoustic spectrometer for trace-gas monitoring» // *Analytical Sciences.* – 2001. - V.17 Special Issue. - P. 497–499.
41. B. A. Paldus, T. G. Spence, R. N. Zare, J. Oomens, F. J. M. Harren, D. H. Parker, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho «Photoacoustic spectroscopy using quantum-cascade lasers» // *Opt. Lett.* – 1999. – V.24. – P.178–180.
42. A.A. Kosterev, Y. A. Bakhirkin, R. F. Curl, and F. K. Tittel «Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy» // *Opt Lett.*- 2002. – V.27. – P.1902–1904.
43. A. Kosterev, F. K. Tittel, D. Serebryakov, A. Malinovsky, and A. Morozov, «Applications of Quartz Tuning Fork in Spectroscopic Gas Sensing» // *Rev. of Sci. Instrum.* – 2005. – V.76. – P.043105.
44. M. D. Wojcik, M. C. Phillips, B. D. Cannon, and M. S. Taubman, Gas Phase «Photoacoustic Sensor at 8.41  $\mu\text{m}$  Using Quartz Tuning Forks and Amplitude Modulated Quantum Cascade Lasers» // *Appl. Phys. B.* – 2006. – V.85. – P. 307–313.
45. A. Kosterev and F. K. Tittel «Ammonia detection by use of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a near-IR telecommunication diode laser» // *Appl. Opt.* – 2004. – V.43. – P.6213–6217.
46. D. Weidmann, A.A. Kosterev, F.K. Tittel, N. Ryan, and D. McDonald «Application of widely electrically tunable diode laser to chemical gas sensing with quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy» // *Optics Letters.* – 2004. - V.29. – P.1837–1839.
47. M. Horstjann, Y. A. Bakhirkin, A. A. Kosterev, R. F. Curl, and F. K. Tittel «Formaldehyde sensor using interband cascade laser based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy» // *Appl. Phys.B.* – 2004. - V.79. – P.799–803.
48. A. Kosterev, Y. A. Bakhirkin, F. K. Tittel, S. Blaser, Y. Bonetti, and L. Hvozdar «Photoacoustic phase shift as a chemically selective spectroscopic parameter» // *Applied Physics B. (Rapid Communications).* 2004. – V.78. – P.673–676.
49. P. Werle, R. Mücke, and F. Slemr «The Limits of Signal Averaging in Atmospheric Trace Gas Monitoring by Tunable Diode-Laser Absorption Spectroscopy» // *Appl. Phys. B.* – 1993. – V.57. – P.131–139.

50. С.Р. Лукьяненко, М.М. Макогон, Л.Н. Сеница «Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия. Основы метода и применения» // Новосибирск: Наука. – 1985. - 121 с.
51. Аналитическая лазерная спектроскопия под ред. Н. Оменетто // М.: «Мир». - 1982. - 606 с.
52. D.J. Brassington «Differential absorption lidar measurements of atmospheric water vapor using an optical parametric oscillator source» // Appl. Optics. – 1982. - v. 21, n.24. – P.4411 – 4416.
53. P.M. Livingston «Comparison of measured 3.8- $\mu\text{m}$  scattering from naturally occurring aerosols with that predicted by measured particle size statistics» // Appl. Optics. – 1978. - v.17, n.5. - P.818 – 826.
54. T. J. Kulp, S.E.Bisson, R.P.Bambha, T.A.Reichardt et.al. «The application of quasi-phase-matched parametric light sources to practical infrared chemical sensing systems» // Appl. Phys. B. – 2002. – V.75. – P.317 – 327.
55. А.А.Радциг, Б.М.Смирнов «Параметры атомов и атомных ионов: Справочник» // М.: Энергоатомиздат. - 1986. - 344 с.

# **ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**

Авторы:

**Алексей Валентинович Маругин**

**Александр Павлович Савикин**

**Валерий Валерьевич Шарков**

*Учебное пособие*

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».  
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.