

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

На правах рукописи

Николаев Игорь Владимирович

АМПЛИТУДНЫЕ И ФАЗОВЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ МАЛЫХ ПОГЛОЩЕНИЙ В
УШИРЕННЫХ ДАВЛЕНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРАХ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕ
ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЕ ДИОДНЫЕ ЛАЗЕРЫ И ОПТИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ

Специальность 01.04.05 – Оптика

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Очкин Владимир Николаевич.

Научный консультант:
кандидат физико-математических наук,
Цхай Сергей Николаевич

Москва - 2014

АМПЛИТУДНЫЕ И ФАЗОВЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ МАЛЫХ ПОГЛОЩЕНИЙ
В УШИРЕННЫХ ДАВЛЕНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРАХ
С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ДИОДНЫХ ЛАЗЕРОВ И ОПТИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК

СОДЕРЖАНИЕ

ЧАСТЬ I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ	5
ГЛАВА I. ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА II. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ, ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	16
2.1. Некоторые области применений и круг методов газового анализа	16
2.2. Чувствительность, точность, дисперсия результатов спектральных абсорбционных измерений.....	19
2.3. Существующие лазерные абсорбционные методы, их особенности и ограничения	25
2.4. Задачи работы	27
ЧАСТЬ II. СПЕКТРОСКОПИЯ С ВНЕШНИМИ НЕРЕЗОНАНСНЫМИ ЯЧЕЙКАМИ.....	29
ГЛАВА III. ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ NO ₂ В АТМОСФЕРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЯЧЕЕК ЭРИО В МНОГОКАНАЛНЫХ ОПТИЧЕСКИХ СХЕМАХ	29
3.1. Некоторые проблемы, связанные с вариациями содержания двуокиси азота в атмосфере.....	29
3.2. Спектр NO ₂ , особенности исследований в разных областях.....	33
3.3. Свойства ячеек Эрио, выбор геометрии	35
3.4. Измерения в области 400нм	37
а) Эксперимент	37
б) Методика измерений поглощения.....	40
в) Отражение зеркал и поглощение двуокиси азота в атмосфере. Обсуждение результатов.....	41
3.5. Измерения в области 635нм	46
а) Экспериментальная установка, частотная модуляция.....	46
б) Режим частотной модуляции, использование нестационарного нагрева активной среды лазера при инъекции	48
в) Шумовые характеристики	52
г) Метод регрессии при измерениях с высокой чувствительностью	55

д) О предельной чувствительности измерений по калибровочной ячейке в аналитическом канале.....	56
е) Фоновая концентрации NO ₂ в атмосфере.....	58
3.6. Резюме к главе III.....	60
ГЛАВА IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО ИЗОТОПНОГО ОТНОШЕНИЯ В ВЫДОХЕ ЧЕЛОВЕКА.....	61
4.1. Мотивация разработки методов оптических измерений и требования к ним.....	61
4.2. Развиваемые в настоящее время методы с применением диодных лазеров.....	64
4.3. Экспериментальная установка.....	65
4.4. Методика и процедуры измерений.....	68
4.4.1 Рабочая спектральная область.....	68
4.4.2 Обработка спектров.....	69
4.4.3 Частотная шкала.....	70
4.4.4. Аппроксимации контуров линий при синтезе спектра поглощения.....	71
4.5. Результаты и их обсуждение.....	74
4.5.1. Точность измерений.....	74
4.5.2 Воспроизводимость.....	77
4.6. Резюме к главе IV.....	79
Выводы к части II.....	79
ЧАСТЬ III. СПЕКТРОСКОПИЯ С ВНЕШНИМИ РЕЗОНАНСНЫМИ ЯЧЕЙКАМИ.....	80
ГЛАВА V. РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРОВ СЛАБОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПО СДВИГАМ ФАЗ МОДУЛИРОВАННОГО ПО ЧАСТОТЕ ИЗЛУЧЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ГЛУБОКОЙ ОСТАТОЧНОЙ АМПЛИТУДНОЙ МОДУЛЯЦИИ.....	81
5.1. Традиционный подход к абсорбционным измерениям по фазовому сдвигу сигнала с амплитудной модуляцией.....	81
5.2. Измерения концентрации NO ₂ в атмосфере традиционным фазовым методом, мотивации к развитию.....	83
5.2.1. Принципиальная схема.....	83
5.2.2. Процедура демодуляции.....	84
5.2.3. Частота модуляции.....	86
5.2.4. Содержание NO ₂ в атмосфере.....	89
5.2.5. Глубина модуляции, девиация частоты, проблема остаточной амплитудной модуляции и спектрального разрешения.....	91
5.3. Модифицированный подход к абсорбционным измерениям фазовым методом при совместной модуляции частоты и амплитуды излучения.....	93

5.3.1. Общие соображения	93
5.3.2. Модуляция прямоугольными импульсами	96
5.4. Объект исследований, эксперимент, методы измерений	99
5.4.1. Экспериментальная установка	99
5.4.2. Параметры и режимы работы лазера	102
5.4.3. Демодуляция и восстановление спектра фаз	106
5.5. Спектры поглощения и их обсуждение	108
5.5.1. Рабочий спектральный диапазон, расчет и сопоставление с измеренным спектром методом ICOS	108
5.5.2. Фазовый и оптический спектры	109
5.5.3. Ударное уширение спектральных линий воды	113
5.5.4. Чувствительность измерений коэффициентов поглощения и концентрации молекул	114
5.5.5. Замечания о некоторых возможных путях развития метода и сопоставления	116
5.6. Резюме к главе V	118
ГЛАВА VI. ИНТЕГРАЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СЛАБОГО ПОГЛОЩЕНИЯ С УСТРАНЕНИЕМ ЭФФЕКТОВ РАССОГЛАСОВАНИЯ МОД ЛАЗЕРА И ВНЕШНЕГО РЕЗОНАТОРА	
	120
6.1. Традиционный метод интегральной спектроскопии	120
6.2. Принципиальная схема R-ICOS, сравнение со схемой ICOS	121
6.2.1. Трехлучевая схема	121
6.2.2. Общее в методах ICOS и R-ICOS	123
6.2.3. Различие и взаимное дополнение возможностей методов	126
6.3. Экспериментальная техника. Методика измерений	129
6.4. Исследуемый газ	132
6.5. Результаты, обсуждение	133
6.6. Резюме к Главе VI	140
Выводы к части III	141
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	143
ЛИТЕРАТУРА	148

ЧАСТЬ I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

ГЛАВА I. ВВЕДЕНИЕ

Задачи обнаружения и измерения малых количеств веществ возникают в широком круге современных научных, технологических, социальных проблем. Это могут быть задачи исследования нераспространенных веществ в их «чистом» виде (новые синтезированные вещества, вещества космического происхождения и т.д.). Чаще, однако, на практике возникают задачи детектирования частиц веществ, присутствующих в разнообразных объектах в виде малых, следовых примесей. Фазовое состояние объектов также может быть различным – твердое, жидкое, газовое во всем их внутреннем многообразии. В настоящее время трудно допустить, чтобы все эти задачи могли сколь ни будь универсально решаться одним либо даже узкой группой аналитических методов.

Мы будем рассматривать методы газового анализа высокой чувствительности. Это также очень широкая область исследований и применений. За ней в мировой литературе уже давно закрепилось устоявшееся название – контроль малых газовых примесей (Trace Gas Monitoring). Заметную роль в этой области играет группа оптических и спектральных методов. Развитию некоторых известных и разработке новых методов из этой группы и посвящена настоящая работа.

Актуальность работы. Спектроскопические методы газового анализа востребованы в химических, электровакуумных технологиях, экологии, медицине, разведке и добыче природных ресурсов, предупреждении техногенных и антропогенных кризисов и катастроф. Видна тенденция постепенного замещения классических спектральных методов лазерными. Среди них перспективны методы, использующие частотно-перестраиваемые лазеры. В настоящее время активно разрабатываются новые типы полупроводниковых лазеров и необходима научная и методологическая база для газоанализа, учитывающая их особенности и возможности. Среди них – измерение малых примесей в газах при атмосферном давлении, когда уширение молекулярных линий столкновениями часто приводит к утрате контрастной специфики тонкой структуры спектров поглощения. Это, в первую очередь, относится к исследованиям собственно атмосферы вблизи поверхности Земли, но также и в интересах решения других, в т.ч. указанных выше проблем.

Цель работы. Разработка и применение для газового анализа методов диодной лазерной спектроскопии молекулярных газовых сред высокой чувствительности и селективности в условиях уширения линий при атмосферном давлении.

Научная новизна. Предложенные решения и полученные результаты являются новыми.

Среди них:

- предложение и реализация высокочувствительных одно- и многоканальных оптических схем с нерезонансными и резонансными оптическими ячейками;
- применение математических методов линейной и нелинейной регрессии, статистического анализа как *on-line* процедур в условиях измерений при слабой контрастности молекулярной структуры спектров поглощения;
- выявление специальных режимов работы диодных лазеров для устранения остаточной амплитудной модуляции при частотной модуляции излучения;
- разработка метода фазовых измерений в общих условиях одновременных глубоких частотной и амплитудной модуляций лазерного излучения;
- разработка метода интегральной диодной лазерной спектроскопии с компенсацией эффектов рассогласования частот лазера и внешнего резонатора с поглощающим веществом.

Защищаемые положения.

1. Сочетание методов статистического и регрессионного анализа, сопоставлений с модельными спектрами при использовании многоканальных оптических схем позволяет проводить высокочувствительные и высокоточные измерения концентраций малых примесей в условиях сложных уширенных давлением молекулярных спектров.

2. Применение специальных методов модуляции тока инжекции, техники детектирования и обработки результатов позволяет производить фазовые измерения поглощения в условиях глубокой амплитудной модуляции лазерного излучения при сохранении спектрального разрешения.

3. Специальным подбором лазеров и режимов инжекции при частотной модуляции сопутствующая ей амплитудная модуляция может быть подавлена.

4. Оптическая схема интегрального поглощения с комбинацией лучей в каналах базовой линии, прошедшего и отраженного внешним резонатором лучей позволяет резко ослабить эффекты случайного рассогласования мод лазера и внешнего резонатора, обеспечивая высокочувствительную и рекордно быструю регистрацию спектров слабого поглощения.

Достоверность результатов обеспечивается применением современных методов измерений и оборудования, теоретической проработкой постановки экспериментов и анализа результатов, их внутренним согласованием, сопоставлением с результатами, опубликованными в мировой научной литературе.

Практическая ценность.

1. Применение разработанных методов позволило получить рекордные результаты по чувствительности (на примере молекул NO_2 в атмосфере), точности (на примере определения

углеродного изотопного отношения в выдохе человека) и скорости регистрации спектров слабого поглощения (на примере метана в атмосфере).

2. Разработанные лабораторные макеты лазерных газоанализаторов могут быть взяты за основу для инженерных проработок соответствующих приборов.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертационной работе оригинальные результаты получены автором лично или при его прямом участии. Все описанные экспериментальные установки созданы и обеспечены средствами сбора и обработки данных при его решающем вкладе. Автору принадлежат идея метода детектирования с глубокой фазовой модуляцией и ее математическое обеспечение. Участвовал в постановке остальных, решаемых в рамках диссертации, задач и физической интерпретации полученных экспериментальных результатов. Внес решающий вклад в разработку многолучевых оптических схем, включая схему компенсации рассогласований мод лазера и внешнего резонатора, схему фазовых измерений, электронных управляющих схем. Был исполнителем всех описанных в диссертации измерений

Объем работы. Работа состоит из 6 глав в составе 3 частей и Заключения. Общий объем 160 страниц, включая 46 рисунков, 10 таблиц и списка литературы из 159 наименований.

Апробация работы. Основные результаты докладывались на семинарах Отдела оптики низкотемпературной плазмы ФИАН, Отделения оптики ФИАН. За цикл работ «"Измерение предельно малых поглощений в атмосфере методами диодной лазерной спектроскопии"» автор награжден премией им. Н.Г.Басова по итогам конкурса молодежных научных работ ФИАН. По материалам работы представлены доклады на конференциях: V Российский семинар Современные средства диагностики плазмы и их применение для контроля веществ и окружающей среды, Москва, МИФИ, 27-29 июня 2006 г.; XV Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2006, July 18-21, 2006, N.Novgorod; The 8-th Sino-Russian Symposium of Laser Physics and Laser Technology SRLPLT-2006, 10-15 Aug 2006, Harbin, China; 15 Международная конференция «Высокие технологии в медицине, биологии и геоэкологии – 2007, п. Абрау-Дюрсо, г.Новороссийск, Краснодарский край 10-14 сентября 2007 г.; XVIII конференция «Фундаментальная атомная спектроскопия» 22-26 октября 2007г. Звенигород; The 9-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technologies, Tomsk, Russia, October 26-31, 2008г.; XVI Symposium on high resolution molecular spectroscopy HighRus-2009 July 5-10, 2009г.; 17 international conference on advanced laser technologies ALT'09, 26 Sept-01 Oct. 2009 Antalya, Turkey; 52-ая научная конференция МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук», Москва, Долгопрудный, 2009; Laser technique for isotopic breath test, International symposium on laser medical applications, Moscow, July 5 – July6, 2010; 8th International conference on TDLS. July 11-15, 2011, Zermatt, Switzerland; International Conference

on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2013), International Conference on Lasers, Applications, and Technologies ICONO/LAT, Moscow, 2013; The 21th annual International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'13 Budva, Montenegro September 16–20, 2013

Тезисы всех докладов изданы в трудах указанных конференций.

Основное содержание диссертации основано на материалах 10 научных работ в рецензируемых журналах из списка ВАК и 5 публикаций в иных изданиях.

В тексте диссертации и списке литературы *ссылки на публикации автора по теме работы выделены жирным шрифтом.*

Структура и краткое содержание.

В **Часть I** отнесены вопросы, имеющие общее отношение к работе в целом. Она состоит из двух глав.

Глава I - настоящее Введение.

Глава II носит обзорно- аналитический характер и содержит сведения о состоянии проблемы с вытекающей из них постановкой задач данной работы.

В разделе 2.1. рассматриваются области науки, технологий, контроля окружающей среды, медицины и др., в которых возникают проблемы определения концентраций минорных (следовых) количеств частиц в газовой фазе. Среди них мониторинг состава атмосферы Земли и воздуха производственных помещений, обнаружение следов взрывчатых веществ и наркотиков, измерения изотопных углеродных отношений и др. Уже малые ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-10}) доли примесей, оказывают важное влияние на свойствах газовых сред, что диктует необходимость применений высокочувствительных методов анализа. Формулируются основные требования к ним – чувствительность, точность, селективность, приемлемое время анализа и практичность. Кратко характеризуются группы применяемых аналитических методов. В группе методов оптической спектроскопии разделяются классические и, изучаемые в данной работе, лазерные методы.

Раздел 2.2 дает представления о чувствительности и точности спектральных абсорбционных измерений и факторах их ограничивающих. Для характерных примеров анализа ряда веществ указываются минимальные значения коэффициентов поглощения $\alpha_{min} \sim (10^{-5} - 10^{-10}) \text{ см}^{-1}$ и соответствующие значения относительных изменений интенсивности света из-за поглощения $(\Delta I/I_0)_{min} \sim (10^{-3}$ - $10^{-8})$ при оптической длине пути 1м. Описывается техника анализа чувствительности измерений при их статистическом усреднении по дисперсии Аллана, выделяются области шумов с различной спектральной плотностью.

В разделе 2.3 приводятся сведения о применяемых в технике газового анализа лазерах. Среди них непрерывные и импульсные лазеры с дискретным спектром частот, параметрические

и лазеры на красителях. Делается вывод, что по совокупности характеристик наиболее перспективны полупроводниковые диодные инжекционные лазеры (DL).

Обсуждаются состояние и тенденции развития спектральных методов с применением частотно-перестраиваемых DL в комбинации с внешними оптическими ячейками, позволяющими значительно увеличить длину оптического пути с целью снизить требования к измерениям величины относительного поглощения. Выделяются три класса ячеек – классические многопроходные нерезонансные, резонансные с аксиальным прохождением лучей и промежуточные между ними ячейки с неаксиальным вводом и возбуждением группы поперечных мод. Высказывается точка зрения на существующие проблемы измерений при использовании DL в комбинации с ячейками.

В разделе 2.4 конкретизируются отдельные задачи в русле общей цели работы. Их постановка предполагает разработку и исследования методов газового анализа высокой чувствительности и точности при использовании DL с внешними оптическими ячейками различных классов. Условия этих задач определяются, с одной стороны, требованиями к методам анализа, указанным в разделе 2.1 и, с другой стороны, необходимостью решения физических проблем, существующих на сегодня в этом направлении. Задачи должны решаться для реальных условий атмосферного общего давления многокомпонентного газа при относительно невысокой контрастности сложных спектров поглощения.

Во **второй части** описываются исследования по количественной диодной спектроскопии молекул высокой чувствительности и точности с применением внешних *нерезонансных ячеек*.

Глава III посвящена измерениям содержания двуокиси азота в атмосфере.

В разделах 3.1. – 3.3 обсуждается мотивация постановки таких измерений, их существующее состояние и достигнутые чувствительности, особенности спектра поглощения NO₂, описываются конструкция и основные свойства используемых ячеек типа Эрио.

Раздел 3.4 содержит описание используемой двухканальной оптической схемы, состава установки в целом, достигнутых результатов и их обсуждение. Измерения велись на длине волны 415 нм, т.е. вблизи максимума сечения поглощения. Хотя измерения продемонстрировали рекордную чувствительность по измеряемым концентрациям, анализ результатов показал, что в использованном амплитудном методе существуют определенные ограничения. Они связаны, с одной стороны, с ограничением оптического пути из-за конечного соотношения апертуры ячейки к размерам отверстия связи и светового пучка, с другой - со слабой контрастностью уширенных давлением электронных спектров поглощения многоатомных молекул. Применение же методов с модуляцией частоты в этих условиях сталкивается с известной в лазерной спектроскопии проблемой т.н. остаточной амплитудной модуляции при применении амплитудной модуляции тока инжекции лазера.

Одному из возможных способов «развязки» амплитудной и частотной модуляции в диодной лазерной спектроскопии посвящен раздел 3.5. Основная идея состояла в том, что для ряда типов DL эффекты изменения электронной рефракции и нагрева активной среды вносят сопоставимый вклад в общий механизм перестройки частоты при токовой инжекции. Было принято во внимание то обстоятельство, что тепловой механизм более инерционный по сравнению с электронным и использована специальная форма тока инжекции. Обработка сигнала от проходящего ячейку света велась по методу производных и регрессионного анализа. Имеющийся в распоряжении лазерный диод с такими свойствами излучал в области 635 нм, где сечение поглощения NO_2 примерно на два порядка меньше значения в максимуме. Несмотря на это, с помощью такого приема была реализована практически та же чувствительность, что и при измерениях в коротковолновой области по концентрациям. При этом чувствительность по коэффициенту поглощения была повышена на два порядка, что указывает на перспективы такого метода в диодной лазерной спектроскопии. В резюме в главе проводится сопоставление результатов по чувствительности лазерных измерений концентрации NO_2 в атмосфере и показано, что в настоящей работе для систем без криогенного охлаждения двумя независимыми методами впервые получена чувствительность, превышающая требования ко всем предъявляемым практикой условиям.

В главе IV рассматривается важная прикладная проблема определения отношения концентраций стабильных изотопов углерода в выдыхаемом человеком воздухе.

В разделах 4.1, 4.2 Уточняется мотивация исследований и уже достигнутые результаты с применением DL в измерениях углеродного изотопного отношения (УИО). Значения этого параметра положены в основу современных методов диагностики ряда, в том числе, гастроэнтерологических заболеваний. Измерения проводятся по отношению концентраций молекул $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$. В данных измерениях первостепенное значение имеет точность измерений, не хуже 0,05%. До последнего времени это обеспечивалось изотопными масс-спектрометрами, что весьма сложно в целом ряде отношений в смысле применений в медицинской практике. Как альтернативные стали развиваться лазерные методы измерений и в ряде сообщений требуемая точность была продемонстрирована. Существенными ограничениями оставались: а) необходимость работы систем (лазер-детектор) в области максимального поглощения CO_2 около 4 мкм при криогенных температурах и б) понижение давления воздуха существенно ниже атмосферного для улучшения спектрального разрешения.

В данной главе работы описывается путь преодоления этих трудностей.

В разделе 4.3 описан созданный трехлучевой изотопный анализатор для проведения измерений при атмосферном давлении в диапазоне спектра около 2 мкм. В разделе 4.4 описывается методика работы с такими спектрами, включающая анализ рабочей области,

регрессионную обработку первичного спектра, обеспечение необходимой точности частотной калибровки перестроечной лазерной характеристики. Прецизионность измерений обеспечивается также тщательным учетом влияния температурных дрейфов, остаточного поглощения сопутствующих молекул в выдохе, регрессионным анализом и рядом других мер.

В разделе 4.5 представлены и обсуждены результаты измерений. Анализируются факторы ограничения чувствительности к изменениям изотопного отношения. Продемонстрирована точность 0.007% за время анализа 3 минуты и воспроизводимость результатов измерений на уровне 0.02% в течение не менее рабочего дня. Проведены измерения УИО в выдохе для группы людей, результаты сопоставлены с известными данными для растений.

В резюме к этой главе сформулированы достигнутые результаты по изотопному анализу.

В резюме ко **второй части** диссертации говорится, что решение ряда важных задач газоанализа при атмосферном давлении может быть найдено с помощью оптических схем, включающих комбинации классических многопроходных кювет с частотно-перестраиваемыми инжекционными лазерами и детекторами без криогенного охлаждения. Для рассмотренных случаев получены рекордные результаты по чувствительности и точности.

Высказывается мнение, что для дальнейшего улучшения точности и чувствительности локальных измерений слабого поглощения следует еще более увеличивать оптический путь. Это потребует применения многопроходных ячеек с оптикой очень высокого отражения, когда, в отличие от рассмотренных классических ячеек требуется учитывать и использовать наличие в них собственных резонансов.

Последние соображения положены в основу программы исследований, описание и результаты некоторых из них излагаются в **третьей части** работы.

III часть диссертации посвящена разработкам новых методов диодной лазерной спектроскопии с внешними резонансными оптическими ячейками. Во вступительной части говорится об общем научном интересе к этой проблеме, упоминаются ключевые опубликованные работы. В эту часть включены две главы.

Глава V посвящена разработке фазового метода (CAPS) регистрации спектров слабого поглощения.

Фазовые методы измерений в оптике используются еще с середины 20 века, но, в последующий период получили развитие в связи с применениями лазеров в спектроскопии. Современным схемам реализации таких измерений посвящен раздел 5.1. Описываются принципы и примеры измерений. В разделе 5.2 описываются измерения, проведенные в данной работе с использованием известных приемов фазовых измерений с малой амплитудной модуляцией, экспериментальная установка (5.2.1). Анализируется процедура демодуляции и рассчитываются

оптимальные, с точки зрения обеспечения максимальной точности и чувствительности, частоты модуляции при реальных параметрах оптической ячейки с высокоотражающими зеркалами, разделяются фазовые сдвиги, связанные с потерями в пустой ячейке и в поглощающей среде (5.2.3).

В разделе 5.2.4 приводятся результаты измерений содержания молекул NO_2 в атмосфере. Достигнута чувствительность по поглощению в области 414 нм $1.6 \cdot 10^{-10} \text{см}^{-1}$, что соответствует чувствительности по содержанию молекул 0.01ppbv. Эта чувствительность совпадает с лучшим достигнутым ранее результатом с использованием системы амплитудных измерений при криогенном охлаждении с неселективной кюветой и в 20 раз выше ранее достигнутой при измерениях при комнатной температуре также фазовым методом. Анализируется влияние глубины амплитудной модуляции при фазовых измерениях и показывается, что увеличение глубины модуляции током инъекции улучшает чувствительность, но при этом теряется информация о спектре поглощения. С точки зрения применений в газоанализе это означает потерю селективности по частицам. Делается вывод, что для регистрации спектра при измерениях в условиях с одновременной глубокой фазовой и амплитудной модуляциями требуется новый подход к фазовым измерениям.

Такой метод предлагается и описывается в разделе 5.3. Основная идея состоит в том, чтобы при измерении фазовых сдвигов использовать короткие импульсы модуляции интенсивности лазерного излучения, в пределах которых изменение частоты генерации было бы мало. Тогда ограничение на глубину модуляции может быть снято даже при использовании стандартной электронно-оптической схемы демодуляции. Анализ показал, что такой режим можно реализовать на программном уровне работы с сигналами. Для этого реальный импульс модуляции следует представить в виде последовательности элементарных виртуальных «импульсов» с одинаковой фазой для каждого из них по отношению к некоторому фиксированному моменту модуляции, но фазы соседних импульсов различаются. Описана процедура работы по такому алгоритму. В конечном счете, для произвольной формы импульсов, она сводится к необходимости решения системы нелинейных интегральных уравнений с известными для таких задач трудностями.

Оказывается, однако, что указанные математические проблемы могут быть редуцированы в более простые за счет специального подбора вида модулирующего сигнала. Подробно исследован режим модуляции в виде меандра с рабочим циклом 0.5. Показано, что математическая задача сводится к решению одного интегрального уравнения типа Фредгольма I рода с ядром, вид которого может быть установлен экспериментально.

Для реализации предложенной схемы создана установка, описываемая в разделе 5.4. Используется резонансная ячейка с высокоотражающими зеркалами в неаксиальной схеме,

позволяющая проводить сопоставительные исследования спектров поглощения предложенным методом с известным методом амплитудной модуляции. Для высокой точности экспериментального определения ядра интегрального уравнения предложена специальная схема модуляции, при которой формируются серии участков меандра отличающиеся друг от друга амплитудой и глубиной. Это позволяет стабилизировать тепловой режим активной зоны лазера.

Объектом исследований выбраны пары воды.

В этом же разделе описана практическая реализация схемы демодуляции и алгоритмы процедур обработки, включая выбор вида минимизирующего функционала для процедур регуляризации при решении интегрального уравнения и вида функции фильтрации, устраняющей артефакты, связанные с конечностью числа отсчетов сигналов при модуляции (эффекты Гиббса). Удастся обеспечить весь цикл обработки данных для записи одного спектра поглощения за время 1-2с, что близко к режиму работы в реальном времени.

Раздел 5.5 содержит описание методик работы, процедуры частотной калибровки и результатов по фазовой спектроскопии поглощения, их обсуждение и сопоставление с результатами регистрации спектров методом амплитудной модуляции. С помощью техники дисперсии Алана показано, что новый фазовый метод обеспечивает выигрыш в 50-70 раз в чувствительности измерений поглощения. Получены ранее не известные данные по параметрам ударного уширения некоторых линий молекулы воды. В резюме к главе формулируются достигнутые результаты и указываются возможные пути развития предложенной техники спектроскопии.

Глава VI включает материалы исследований, связанных с разработкой еще одного нового метода лазерной спектроскопии слабого поглощения R-ICOS, являющегося развитием широко распространенного метода интегральной спектроскопии ICOS (Integrated Cavity Output Spectroscopy).

Мотивацией (раздел 6.1) работ стали многократно отмеченные в литературе ограничения ICOS из-за проблем согласования мод лазерного излучения с собственными модами внешнего резонатора.

В разделе 6.2 проводится анализ нового предложения по развитию этой техники. Обсуждаются сходные и отличные возможности двух схем с точки зрения обеспечения чувствительности. Делается вывод, что предполагаемые преимущества должны достигаться за счет модификации оптической схемы лазерного спектрометра, позволяющей, путем введения дополнительных оптических каналов, эффективно учитывать эффекты рассогласований мод и подавления связанных с этим флуктуаций интенсивностей регистрируемых световых сигналов.

Экспериментальная техника и методика, разработанные для реализации указанного предложения, описаны в разделе 6.3. Спектрометр создан по трехлучевой схеме, в которой одновременно измеряются интенсивности луча лазерной генерации (базовая линия) и взаимно дополнительных лучей прошедшего ячейку света и отраженного ей. Схема позволяет сопоставлять спектры, полученные одновременно как с помощью ICOS, так и R-ICOS.

Объектом исследований выбраны слабые полосы поглощения газа метана, что обосновывается возрастающим интересом к контролю его содержания в атмосфере из-за сохраняющихся проблем обеспечения безопасности в горной и угольной промышленности и современному расширению технологий добычи природного газа (раздел 6.4).

Результаты описываются и обсуждаются в разделе 6.5. Показывается, что типичный выигрыш схемы R-ICOS перед ICOS составляет около 20 по чувствительности и около 500 по дисперсии при измерении коэффициентов поглощения. Показывается, что анализ предпосылок метода, в целом, подтверждается. Теоретически, однако, этот выигрыш мог бы быть и больше, однако он не достигается из-за того, что помимо шумов, связанных с рассогласованием мод, в системе присутствуют и шумы другой природы, в частности в оптоэлектронных устройствах. При этом чувствительность R-ICOS связана именно с последними, тогда как для ICOS она определяется рассогласованиями и их вклады можно разделить.

Наиболее специфичным, однако, является достоинство R-ICOS, состоящее в скорости регистрации спектра поглощения. Это связано со схемным подавлением высокочастотных шумов уже на малых временах накопления сигнала. Так, спектр метана регистрируется за время около 0.3мс и это время ограничивается используемой электроникой. Этого времени оказывается достаточно, чтобы провести измерение концентрации метана в стандартной атмосфере (1.7ppm). При времени накопления 20с метан может обнаруживаться в количествах в 30-50 раз меньше. При этом возможности далеко не исчерпываются, поскольку работа велась на весьма слабых оптических переходах.

В резюме к главе (раздел 6.6) выделяются основные существенные результаты, полученные в новой схеме и намечаются наиболее явные перспективы ее развития.

III часть завершается выводами, общими для ее двух глав и комментариями к рассмотренным в них схемам лазерных спектрометров, использующих внешние оптические резонаторы. Отмечается, что фазовый метод CAPS показал преимущества в отношении чувствительности к поглощению благодаря большей естественной защищенности от амплитудных флуктуаций сигналов как в базовом лазерном излучении, так и от дополнительных флуктуаций при распространении в реальной оптической системе. Это дает возможность более длительного накопления сигналов. Напротив, амплитудный метод R-ICOS обнаруживает преимущества при экспрессной регистрации слабых спектров поглощения.

Итоги диссертационной работы в целом суммируют выводы к ее основным разделам и подводятся в **ЗАКЛЮЧЕНИИ**.

ГЛАВА II. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ, ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

2.1. Некоторые области применений и круг методов газового анализа.

Из всех фазовых состояний вещества газ является наименее плотной средой. Поэтому анализ его состава требует высокочувствительных методов и важным, а часто центральным вопросом является разработка средств обнаружения частиц определенного сорта, присутствующих в малых количествах в многокомпонентных смесях газов. Некоторое представление о требованиях к таким методам могут дать примеры из отдельных областей их практических применений.

Мониторинг состава атмосферы – проблема с возрастающей актуальностью. Даже незначительные изменения состава оказывают сильное влияние на экологию планеты, парниковый эффект и изменения климата. Эти изменения глобальны, происходят под действием как природных, так и антропогенных факторов. Локальные вариации состава примесей на производствах ограничивают присутствие персонала и требуют организации средств очистки и защиты и т.д. Типичные значимые для жизни массовые доли малых компонентов атмосферы составляют, например, {молекула, доля в стандартной атмосфере/ПДК в открытой атмосфере/ПДК в производственных помещениях, ПДК – предельно допустимая доля по условиям жизни и труда человека}: {CO, (6-20)·10⁻⁸ / 2.4·10⁻⁶ / 1.6·10⁻⁵}; {NO+NO₂, (5-200)·10⁻¹⁰ / 3·10⁻⁸ / 1.5·10⁻⁶}; {SO₂, нет / 4·10⁻⁸ / 8·10⁻⁷}; {HF, нет / 4·10⁻¹⁰ / 4·10⁻⁸} [1, 2, 3]. Часто эти значения выражаются в единицах {относительное количество определяемых частиц на один миллион общего количества частиц в среде (ppm, 10⁻⁶), на один миллиард частиц (ppb, 10⁻⁹), на один триллион частиц (ppt, 10⁻¹²)}.

Детектирование следов взрывчатых веществ в атмосфере. При наличии взрывчатого вещества (ВВ) в открытом воздухе концентрация его частиц определяется давлением насыщенного пара. Оно для твердофазных ВВ обычно невелико и составляет, например, при 25°C доля TNT (тринитротолуол) в воздухе составляет 1.7·10⁻⁸, а для RDX(гексоген) 4·10⁻¹¹ [4, 5, 6], хотя это и сопоставимо с долями «обычных» малых составляющих атмосферы, требующих контроля. Оптические спектры этих веществ в ИК области приведены в работе [7].

Определение долей стабильных изотопов. Изотопный анализ широко используются в различных диагностических методах с изотопными метками, геофизике, геохронологии, сертификации разного рода продукции [8,9,10] и др. В последнее время большое внимание уделяется медицинской диагностике на основе анализа состава выдыхаемого человеком воздуха (J. Of Breath Res., под этим названием выпускается специализированный периодический журнал). Очень важной характеристикой оказывается величина углеродного изотопного

отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ [11]. Как правило, изотопное отношение измеряется по отношению концентраций изотопомеров $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$. Доля всех молекул углекислого газа в стандартной атмосфере составляет $3 \cdot 10^{-4}$, а соотношение $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ около (точнее, в специальном изотопном стандарте, подробнее см. Главу 4) 1.1/98.9. В выдохе полное содержание углекислого газа около $3 \cdot 10^{-2}$, а, в зависимости от индивидуального метаболизма, отношение $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ может варьироваться, но сравнительно слабо по сравнению со стандартом. По последней причине изотопное отношение должно измеряться с высокой точностью. Например, по медицинским требованиям диагностически значимые измерения этого отношения для установления присутствия бактерий, вызывающих желудочно-кишечные язвенные заболевания, должны иметь точность не менее $5 \cdot 10^{-3}$, что эквивалентно надежному измерению доли изотомера $^{13}\text{CO}_2$ в выдыхаемой газовой смеси около $1.5 \cdot 10^{-6}$.

Другие применения – например, детектирование наркотических веществ и идентификация района добычи сырья для них [8, 10], обнаружения примесей, сопутствующих производствам с ядерными технологиями, в т.ч. соединений урана, фторидов, йода [12-14] и др. также предполагают обеспечение близких к приведенным выше значениям чувствительности и точности измерений концентрации частиц.

Круг адекватных требований к *методам газового анализа и их приборному обеспечению* должен отвечать следующим условиям:

- а) высокая чувствительность к определяемому веществу;
- б) точность определения количества вещества;
- в) надежность выбора сорта вещества в составе многокомпонентных смесей (селективность);
- г) приемлемое время анализа;
- д) доступность измерительных систем на практике, включая желательную (а, часто, обязательную) мобильность.

Как показывает опыт, выбор того или иного метода определяется эмпирически как компромисс между указанными условиями. Естественно поэтому, что в течение уже довольно продолжительного периода проводятся многочисленные исследования различных методов.

Исследуется применимость широко известных аналитических методов – проявление веществ в химических реакциях, хроматография [15, 16], спектрометрия ионной подвижности [17, 18], масс-спектрометрия. Наиболее универсальными из них в отношении круга анализируемых веществ можно считать методы масс-спектрометрии [8]. Они имеют наибольшую чувствительность и точность, измерения обеспечиваются широким классом масс-спектрометрических коммерческих приборов. Последнее связано и с тем, что эта техника осваивается уже более 100 лет, с 1912 года. К проблемным моментам масс-спектрометрии

можно отнести сложность в эксплуатации, необходимость работы со специально подготовленными пробами, включая стадию атомизации. Для достижения высокой чувствительности и разрешения масс для изотопного анализа используют специальные приборы с магнитной сепарацией (IRMS), комбинации газового хроматографа и масс-спектрометра (GC-IRMS). В таких конфигурациях, например, при измерениях углеродного изотопного отношения сообщается [19, 20] о статистической точности 0.012%, абсолютной точности $(0.11 \pm 0.21)\%$, воспроизводимости 0.15%. Недавно компания SERCON [17a] представила коммерческий масс-спектрометр, обеспечивающий статистическую точность 0.001%. Однако, такие установки весьма громоздки и сложны, дороги и ориентированы на анализы в лаборатории (например, в США организуются специальные службы отбора и доставки проб к этим комплексам с объемом до 10млн анализов в год) и, удовлетворяя условиям а)-в) выше, затруднительно выполнить условия г), д).

К классическим относятся также оптико-спектральные методы, включая комбинационное рассеяние, интерферометрию, эмиссию (в т.ч. индуцированную флуоресценцию) и абсорбцию. В настоящей работе мы будем рассматривать спектральные абсорбционные методы применительно к веществам в газовой фазе и не требующих отбора проб. Эти методы являются прямыми и высокочувствительными. В них фиксируется ослабление света частицами, концентрация которых определяется. Это также широкий класс задач и методов.

Первые работы по измерению концентраций малых примесей, в частности, углеродного изотопного отношения в CO_2 , проводились методом абсорбции с тепловыми источниками света в комбинации с оптико-акустическим детектированием еще в 1950-х годах [21]. Спустя примерно 50 лет опыт этих работ был использован при разработке коммерческого прибора IRISTM[22]. В 1970-1980-х годах была продемонстрирована возможность измерений изотопных углеродных отношений также с классическими источниками света и комбинацией ячеек с поглощающим веществом, в одной из которых плотность газа модулировалась микрофоном, а детектирование велось как прямыми, так и гетеродинными средствами [23, 24, 25]. За счет этого достигалась селективность детектирования изотопов.

Опыт работы многих групп в мире в области спектрального абсорбционного газоанализа в последние десятилетия свидетельствует, что наиболее перспективны методы абсорбции, основанные на использовании лазеров в качестве источников излучения, просвечивающих газовую среду. Разрабатываются как прямые, основанные на законе Бугера-Ламберта-Бера (ББЛ) методы и высокочувствительные непрямые методы измерения величины поглощения, в т.ч. индуцированная флуоресценция, акустические возмущения. Мы будем рассматривать методы с прямой регистрацией ослабления лазерного излучения в линейном приближении ББЛ.

2.2. Чувствительность, точность, дисперсия результатов спектральных абсорбционных измерений.

В соответствии с законом ББЛ ослабление интенсивности I излучения, распространяющегося в поглощающей среде вдоль оси x

$$dI = -\alpha I dx, \quad (2.1)$$

где α – коэффициент поглощения; $\alpha = n\sigma_{tr}$; n – плотность частиц на поглощающем уровне; $N = nQ$ – полная плотность частиц; σ_{tr} – сечение поглощения на оптическом переходе; Q – полная статистическая сумма, определяемая, в условиях равновесия структурой энергетических уровней и сильной зависимостью от температуры среды [10,26]. В дальнейшем мы будем обсуждать случаи малого поглощения и для среды протяженностью L и интенсивности I_0 падающего излучения закон ББЛ имеет вид

$$\alpha L = (I_0 - I)/I_0 = \Delta I / I_0, \quad N = \frac{Q}{L\sigma_{tr}} \frac{\Delta I}{I_0} = \frac{Q}{\sigma_{tr}} \alpha. \quad (2.2)$$

Успешность решения задач а) – г) зависит, в конечном счете, от достижения предельно малых величин коэффициента поглощения и/или точности его определения. Если σ_α^2 – квадратичная дисперсия измерений коэффициента поглощения, $\sigma_{\alpha L}^2$, $\sigma_{\Delta I}^2$ и σ_L^2 – то же для показателя поглощения, ослабления излучения и длины среды, то

$$\sigma_\alpha^2 = \frac{1}{L^4} \left(\frac{\Delta I}{I_0} \right)^2 \sigma_L^2 + \left(\frac{1}{I_0 L} \right)^2 \sigma_{\Delta I}^2, \quad (2.3a)$$

$$\sigma_{\alpha L}^2 = \left(\frac{1}{I_0} \right)^2 \sigma_{\Delta I}^2. \quad (2.3b)$$

Очевидно, что точность и минимально определяемые величины α_{min} (и N_{min}) зависят от точности измерений изменения ΔI , L .

Что касается точности определения геометрической длины среды, то, как правило, этот фактор не является существенным, если речь идет о т.н. трассовых измерениях, когда лазер и детектор удалены на хорошо известные расстояния. В этом случае речь идет об измерениях в естественных или технических условиях с однократным прохождением пути. При этом результатом является усредненное значение $\bar{\alpha}$, которое, как и его дисперсию, не всегда просто интерпретировать из-за флуктуаций температур и потоков на трассе. Локальность измерений, естественно, теряется. Альтернативой трассовым, являются измерения со «сжатием» пути. При таком подходе создаются оптические зеркальные системы, в которых свет многократно проходит участок локально ограниченной среды. В таких системах вопрос об эффективной

длине пути может быть нетривиальным, если, например, существенны дифракционные потери на конечной апертуре. Указанные и многие другие факторы ограничивают регистрацию минимальных изменений интенсивности света ΔI , связанных с поглощением. Сюда включаются и погрешности, связанные с разного рода шумами лазеров, детекторов, электроники, вибраций оптики и пр.

О каких порядках измеряемых значений и точностях относительных изменений $\Delta I/I_0$ идет речь, если, например, иметь в виду трассовые измерения с оптическим путем 1м? Если взять во внимание приведенные выше важные в практическом отношении примеры, то, с учетом реальных значений сечений поглощения σ_{tr} , они составляют величины, указанные в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Параметры абсорбционных измерений при оптическом пути 1м

Молекула, условия	Точность, $N_{min}, \text{см}^{-3}$	Область спектра	$\sigma_{tr}, \text{см}^2$	$\alpha_{min}=N_{min} \cdot \sigma_{tr}, \text{см}^{-1}$	$(\Delta I/I_0)_{min} = N_{min} \sigma L$, усреднение 1с
$^{12}\text{CO}_2$, на одном вращательном уровне, плазма CO_2 лазера	10^9	ср.ИК	10^{-16}	10^{-7}	10^{-5}
$^{13}\text{CO}_2$ на одном вращательном уровне ($^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$, дыхат. тест)	10^{10}	бл.ИК	10^{-17}	10^{-7}	10^{-5}
$^{13}\text{CO}_2$, ($^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$, тренд атмосферы)	10^{10}	бл.ИК	10^{-17}	10^{-10}	10^{-8}
NO_2 , атмосфера	10^{11}	видимая	$10^{-19}-10^{-21}$	$10^{-8}-10^{-10}$	$10^{-6} - 10^{-8}$

При фотоэлектрической регистрации интенсивностей света и накоплении сигнала за время 1с при наличии шумов реально можно рассчитывать на измерения ослабления света на уровне $\Delta I/I_0 \sim 10^{-5}$ [10,26]. Это означает, что при трассе 1м необходимые условия, указанные в

таблице, за отдельными исключениями, при указанном времени усреднения, не выполняются. Требуется либо увеличение оптического пути, либо увеличение времени статистического усреднения результатов измерений.

Проблема учета совокупности факторов, определяющих системные и статистические погрешности измерений поглощения, имеет много общего с проблемами, возникающими при других прецизионных лазерных измерениях (стандарты частоты, длины, времени, физические константы...). Опыт работ по этим вопросам показывает, что часто полезным оказывается анализ спектров шумов. В настоящее время получил распространение анализ, основанный на поведении т.н. дисперсии Аллана (АД), примененный впервые для изучения лазерных частотных стандартов [27] и использованный затем при измерении в абсорбционной спектроскопии слабого поглощения [28]. Приведем некоторые используемые нами в дальнейшем сведения об АД.

Обычно при статистической обработке результатов измерений величины X вводится ее дисперсия σ_X^2 , среднее значение величины A и дисперсия среднего σ_A^2 . Если число измерений Z , то

$$A = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z x_i, \quad \sigma_X^2 = \frac{1}{Z-1} \sum_{i=1}^Z (x_i - A)^2, \quad \sigma_A^2 = \sigma^2 / Z. \quad (2.4)$$

При этом в расчет включаются все отклонения от среднего независимо от их природы и от момента времени, когда измерения были произведены.

При использовании анализа на основе АД совокупность результатов измерений разделяется на m равных по числу k измерений ансамблей и каждому ансамблю присваивается номер s . Тогда

$$A_s(k) = \frac{1}{k} \sum_{l=1}^k x_{(s-1)k+l}, \quad \left\langle \sigma_A^2(k) \right\rangle_t = \frac{1}{2m} \sum_{s=1}^m [A_{s+1}(k) - A_s(k)]^2. \quad (2.5)$$

Интервалы времени Δt между измерениями берутся равными, так что время измерений в ансамбле $\tau = k\Delta t$ и усреднение результатов по времени эквивалентно усреднению по числу измерений. Важно, что результат усреднения зависит от числа k измерений, т.е. от времени усреднения. Эта зависимость и есть АД. В отличие от рутинной статистической обработки АД имеет динамический характер и в силу этого отражает вклад в статистику отклонений (шумов) с различным спектром.

В таблице 2.2 приведены зависимости дисперсии $\left\langle \sigma_A^2(k) \right\rangle_\tau$ от времени усреднения τ для шумов с различной спектральной плотностью f

Таблица 2.2. Характер дисперсии Аллана для различных шумов[28], $\gamma_{0,1,2}$ - коэффициенты.

Тип шума	спектральная плотность	$\langle \sigma_A^2(q) \rangle_\tau$
Нормальный (белый)	f^0	$\gamma_0 \tau ^{-1}$
Фликкер $1/f$	f^{-1}	γ_1
Дрейф	f^{-2}	$\gamma_2 \tau $

Применение этого подхода дает возможность определить оптимальное время накопления и усреднения результата, при превышении которого ошибка начинает накапливаться из-за влияния низкочастотных (порядка обратному времени измерений) флуктуаций и дрейфов в системе измерений.

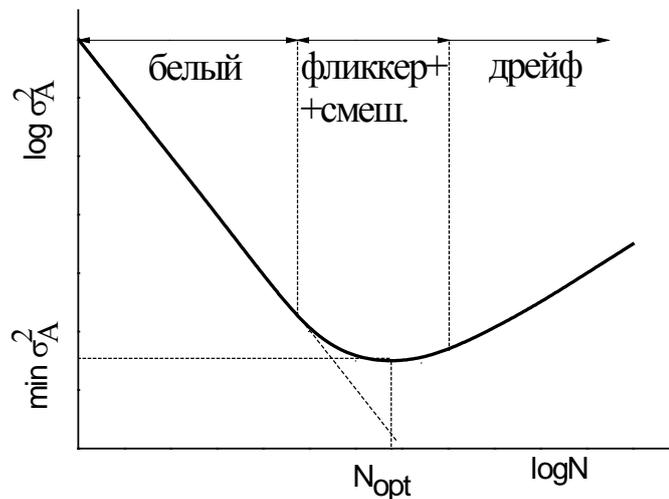


Рис.2.1. Дисперсия Аллана.

На рис. 2.1 в двойном логарифмическом масштабе приведены графики значений квадрата АД. Отмечены области белого, смешанного шумов, дрейфа и оптимального числа Z_{opt} повторений измерений для достижения наилучшей точности. При измерениях, обработка которых ведется с помощью компьютера, построение графика дисперсии Аллана по формулам (2.5) может вестись в режиме «он-лайн» и оптимальный объем накопления результатов измерений Z_{opt} может быть ограничен автоматически. Вопрос о природе высокочастотных и низкочастотных шумов, проявляющейся на различных участках АД, требует отдельного анализа, позволяющего наметить пути улучшения точности конечного результата. Типично, что «белые» шумы проявляются в результате высокочастотных флуктуаций параметров источников и приемников света, шумов электроники в системах регистрации сигналов. Более медленные изменения температуры объекта, скорее всего, следует отнести к дрейфовым шумам. В промежуточной области на точность влияют фликкерные (мерцательные) шумы, возникающие

из-за флуктуаций в распределении интенсивности по площадкам детектора, лазера и т.д. Так или иначе, АД является индивидуальной характеристикой измерительной системы, определяющей ее точность и чувствительность, в т.ч. пределы определения измеряемой величины.

В данной работе обсуждаются вопросы измерений коэффициентов (показателей) поглощения вещества и в дальнейшем под величиной A мы будем подразумевать величины α или αL с соответствующими им дисперсиями σ_α^2 , $\sigma_{\alpha L}^2$.

АД определяется экспериментально по алгоритму, соответствующему формуле (25) с последовательным разбиением ансамблей на две равные по числу измерений части. Эволюция дисперсии измеряемого коэффициента (показателя) поглощения в реализуемой системе отражается на поведении АД. На рисунке 2.2 схематически показан случай, когда система сохраняет характер низкочастотных (дрейфовых) шумов, но предпринимаются меры по снижению начального уровня высокочастотных «белых» шумов.

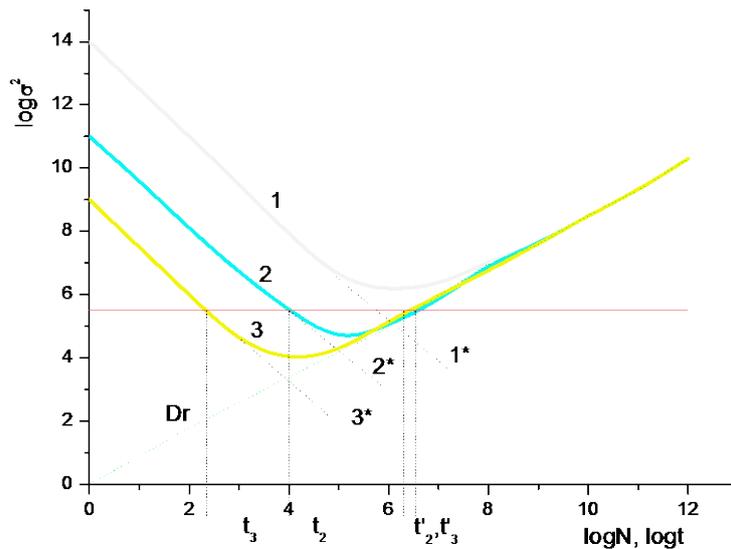


Рис.2.2. Дисперсии Аллана при постоянной зависимости дрейфа D_r от времени t . 1, 2, 3 – различное поведение во времени белых шумов. 1*, 2*, 3* - экстраполяции 1, 2, 3. Горизонтальной линией отмечено минимальное требуемое значение измеряемого коэффициента поглощения.

Напротив, рисунок 2.3 иллюстрирует ситуацию, при которой изменения схемы измерений не затрагивает поведение статистики «белых» высокочастотных шумов, но

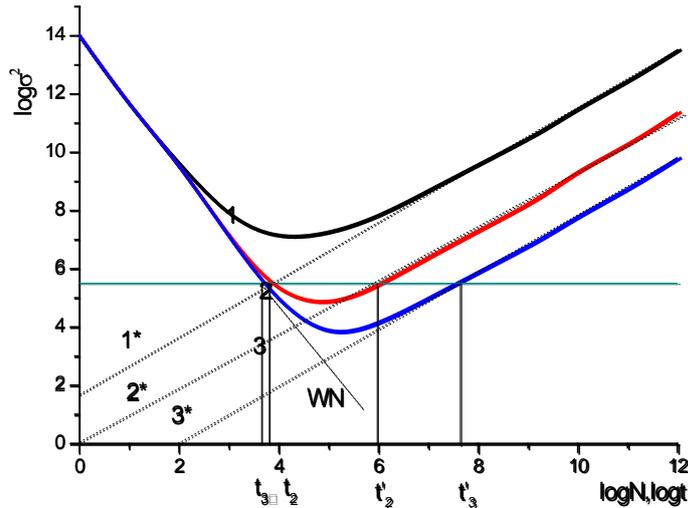


Рис.2.3. Дисперсии Аллана при постоянной зависимости величины белых шумов WN от времени t . Кривые 1, 2, 3 отличаются различными зависимостями дрейфовых шумов от времени. 1*, 2*, 3* - экстраполяции величин дрейфовых шумов.

влияет на проявление низкочастотных дрейфовых шумов.

И в том (рис.2.2) и другом (рис.2.3) случаях горизонтальными линиями отмечены одинаковые (в произвольном масштабе) минимальные значения коэффициентов поглощения, которые необходимо измерять и которые определяются дисперсией измеряемой в эксперименте величины. Видно, что реализации (1) не обеспечивают нужного результата в обоих случаях. Реализации (2) и (3) приемлемы, но отвечают лучшему (3) по сравнению с (2) быстродействию (рис.2.2) или более длительному периоду воспроизведения надежных результатов (3) по сравнению с (2) (рис. 2.3) реализациям.

При этом, разумеется, природа шумов, ограничивающих точность и чувствительность измерений, формально не вскрывается и зависимости носят чисто эмпирический характер. Можно, однако, из общих соображений и анализа условий проведения экспериментов, сделать полезные предположения, что, например, медленные дрейфы связаны с конструкцией оптического тракта, тепловым режимом условий измерений и т.п., а высокочастотные шумы связаны с организацией оптической схемы, электроникой, лазером, выбором измеряемых параметров, связанных с поглощением и т.п. Поведение АД дает некоторые указания на пути улучшения измерительной системы. Важно отметить, что эти пути определяются далеко не только совершенствованием инженерного обеспечения измерений и используемой элементной базы системы, но и выбором непосредственно измеряемых, связанных с коэффициентом поглощения, параметров так же, как и способами извлечения информации из регистрируемых в

эксперименте сигналов. В этом отношении лазерные методы дают больше возможностей по сравнению с классической оптической спектроскопией. И эти методы диверсифицированы.

2.3. Существующие лазерные абсорбционные методы, их особенности и ограничения.

В ряде работ в целях газового анализа описано применение лазеров с фиксированными частотами, совпадающими с частотами оптических переходов детектируемых частиц. В первую очередь исследовалось состояние атмосферы. Измерения поглощения начали проводиться уже вскоре появления первых лазеров, продолжают и в настоящее время как на прямых трассах, так и в версиях лидаров, использующих обратный луч рассеяния излучений лазеров различного типа. Использовалось излучение рубиновых лазеров [29], Nd-YAG лазеров и их гармоник [30], CO₂ (на традиционных и секвенциальных переходах, их гармониках) лазеров [31], CO лазеров [32] (на основных и обертоновых переходах), He-Ne и Ar⁺ лазеров [33], HF и DF лазеров [34] и ряда других лазерных источников. Несмотря на отдельные удачные применения таких лазеров, из-за случайности совпадения лазерных и абсорбционных частот использование этих источников вряд ли может быть положено в основу системного газоанализа для широкого круга частиц. Определенные проблемы в этих случаях возникают также и из-за того, что расширение наборов дискретных линий излучений таких лазеров часто достигается в импульсных режимах, для которых характерны ограничения частоты повторений и монохроматичности для каждой из лазерных линий. Более универсальными в качестве источников просвечивающего излучения показали себя лазеры на красителях, параметрические генераторы и др. с широким диапазоном перестройки частоты [26, 35].

Следует, однако, отметить, что более всего в настоящее время внимание привлекают частотно-перестраиваемые полупроводниковые лазеры с накачкой током – инжекционные диодные лазеры (DL) [10, 36, 37]. Это связано, с одной стороны, с быстрым прогрессом в технологиях изготовления таких лазеров для различных диапазонов длин волн в областях оптических переходов многих молекул. С другой стороны, несмотря на многообразие созданных активных сред DL (включая и квантово-каскадные лазеры ККЛ [38]), общим для них является управление частотой излучения путем изменения тока, в т.ч. в непрерывных и импульсных (импульсно-периодических) режимах. Для техники DL характерны компактность, малое энергопотребление, полностью электронные системы управления, что создает предпосылки для построения удобных спектральных приборов-анализаторов на их основе.

Вместе с тем, столь привлекательные свойства таких лазеров применительно к спектральному газовому анализу сопровождаются и определенными их особенностями, которые следует принимать во внимание при решении конкретных задач. В их числе –

сравнительно невысокие мощности генерируемого излучения, ограниченность для каждого конкретного лазера области непрерывной перестройки частоты, что связано с изменением индексов лазерных мод в процессе инжекции. При изменении тока инжекции одновременно изменяются интенсивность, частота и фаза излучения, что необходимо учитывать как при разработке оптических трактов, содержащих DL, методов детектирования и обработки световых сигналов, прошедших вещество. К настоящему времени трудности, связанные с этими особенностями нельзя признать вполне преодоленными.

Современным трендом лазерного газового анализа, как уже упомянуто выше в разделе 2.2, следует считать переход от измерений поглощения на длинных трассах к использованию внешних оптических ячеек с поглощающим веществом, в которых свет многократно проходит между зеркалами с высокими коэффициентами отражения в локальной области пространства. Комбинации DL с ячейками приводят к дополнительным особенностям физики и техники измерений поглощения. Анализ существующих публикаций приводит к выводу, что по отношению этим особенностям ячейки, построенные по разным оптическим схемам целесообразно разделить на три класса.

К первому можно отнести классические многопроходные системы типа Уайта [39], Эрио [40], Чернина [41] и ряд других модификаций. В этих ячейках последовательно отражаемые пучки распространяются либо по периферии двух противоположных зеркал, либо при отражении от системы нескольких зеркал, разделены в пространстве и, в первом приближении, не создают интерференционных эффектов на детекторах при записи спектров.

Отдельно, но к этому же классу относятся ячейки с аксиальным прохождением пучков, но в режиме коротких, менее времени прохода света между зеркалами, лазерных импульсов и пучки разделены не в пространстве, а во времени. К тому же спектральная ширина излучения в таких импульсах определяет разрешение и, как правило, превышает интервал между аксиальными модами ячейки, что также способствует подавлению интерференционной структуры в регистрируемых спектрах поглощения. Эта техника, введенная в 1980-х годах для измерения коэффициентов отражения зеркал, впоследствии стала широко применяться в лазерной спектроскопии [26, 42] и получила название CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy). В этом методе измеряется затухание интенсивности импульсов во времени. Этот класс наиболее исследован, хотя некоторые вопросы, связанные с предельной чувствительностью пока остаются [43-47].

Ко второму классу относятся резонансные оптические ячейки (резонаторы), в которых увеличение оптического пути достигается именно в условиях резонанса на собственных аксиальных продольных модах с нулевым поперечным индексом TEM_{m0} [42], а ширина лазерной линии меньше межмодового расстояния. Эти системы несомненно перспективны, но

пока еще применяются мало, находятся в стадии исследований, имеются не решенные вопросы согласования лазерных мод с модами внешнего резонатора и учета их неизбежных рассогласований в реальных системах.

К системам третьего класса можно отнести резонансные ячейки с неаксиальным вводом излучения, известные еще из практики классических интерферометров [48]. В этом случае возбуждается набор поперечных мод TEM_{mn} с отличными от нуля поперечными индексами. Спектр возбуждаемых мод становится достаточно плотным, чтобы, с одной стороны, не терялись резонансные свойства ячейки и, с другой стороны, облегчалось согласование мод лазера и ячейки. При этом отклонения входящего пучка от оси не может быть велико, а апертура ячейки a_c достаточна для выполнения условия малости дифракционных потерь $Z_F = a^2 / \lambda L \gg 1$, где Z_F – число Френеля, λ – длина волны света, L – расстояние между зеркалами. В противном случае дифракционные потери могут стать сопоставимыми с потерями на поглощение и их разделение проблематично, особенно для спектров, уширенных давлением со слабой контрастностью. Можно, таким образом, считать, что третий класс систем оказывается промежуточным между первым и вторым. Недостатком является уменьшение спектрального разрешения и сильное ослабление света при вводе в ячейку (и, соответственно, величины регистрируемого сигнала). Тем не менее, этот компромиссный вариант используется во многих работах, главным образом, при проведении измерений по методу интегрального (в отличие от CRDS, по времени) поглощения ICOS (другая аббревиатура CEAS) [49].

Заключая этот раздел с кратким перечнем прорабатываемых в настоящее время лазерных методов газового анализа высокой чувствительности, сделаем вывод о том, что наиболее перспективным и актуальным направлением является разработка методов, основанных на использовании DL с перестраиваемой частотой в различных комбинациях с внешними оптическими ячейками. Вместе с тем, в этом направлении имеется много не решенных пока вопросов, требующих физических исследований для инженерных проработок в направлении приборных реализаций. Эти проблемы стимулировали выполнение данной работы.

2.4. Задачи работы.

Цель исследования - разработка и демонстрация методов диодной лазерной спектроскопии газовых сред высокой чувствительности при атмосферном давлении - сформулирована во Введении. Достижение этой цели предполагает конкретизацию отдельных задач и возможных путей их решений.

При постановке задач мы исходим из отмеченных выше физических проблем, существующих на сегодня в спектроскопии слабого поглощения газов, с частотно-перестраиваемыми инжекционными диодными лазерами и внешними оптическими ячейками различных классов. Учитывая большой интерес в отношении разных объектов, мы будем эти задачи решать для анализа малых молекулярных составляющих в смесях газов при атмосферном общем давлении, когда разрешение спектра поглощения как на колебательно-вращательных, так и на электронных переходах определяется, в том числе, ударным уширением. Выделим следующие основные задачи:

1. Регистрация молекулярных спектров поглощения на колебательно-вращательных и электронных переходах и идентификация по ним анализируемых частиц. Это отвечает условию в) в разделе 2.1 относительно селективности анализа. Данную задачу следует решать в условиях слабой контрастности тонкой структуры уширенных давлением спектров на подавляющем спектральном фоне других, в том числе, основных компонентов газовой смеси и малых ($\sim 1 \dots 10 \text{ см}^{-1}$) спектральных интервалов непрерывной перестройки частоты DL.

2. Разработка одно- и многолучевых оптических схем с внешними ячейками и использование модуляционных методов спектроскопии высокой чувствительности и быстродействия. Исследования поглощения в нерезонансных ячейках. (Пункт г) раздела 2.1.).

3. Изучение возможности уменьшения шумов (увеличение чувствительности и точности) измерений поглощения за счет подбора режимов работы DL, при которых обычно сопутствующие амплитудная и частотная модуляции могут быть разделены исходя из специфики физических механизмов частотной перестройки лазеров. (Условия а), б) в разделе 2.1.).

4. Создание метода фазовых измерений поглощения при одновременных глубоких частотной и сопутствующей амплитудной модуляциях, обеспечивающего высокую чувствительность и селективность за счет спектрального разрешения. (Условия а), б) в разделе 2.1.).

5. Разработка метода измерения изотопного углеродного отношения в выдохе человека с необходимой для медицинской диагностики точностью. (Условия а), б) в разделе 2.1.).

6. Разработка метода интегрального поглощения с одновременной регистрацией прошедшего и отраженного внешним резонатором излучения, позволяющего учесть рассогласования лазерных мод и мод внешнего резонатора, резко уменьшая уровень высокочастотных шумов и время анализа по сравнению с известным методом ICOS. (Условия б), г) в разделе 2.1.).

ЧАСТЬ II. СПЕКТРОСКОПИЯ С ВНЕШНИМИ НЕРЕЗОНАНСНЫМИ ЯЧЕЙКАМИ

ГЛАВА III. ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ NO₂ В АТМОСФЕРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЯЧЕЕК ЭРИО В МНОГОКАНАЛНЫХ ОПТИЧЕСКИХ СХЕМАХ

3.1. Некоторые проблемы, связанные с вариациями содержания двуокиси азота в атмосфере.

Контроль содержания молекул двуокиси азота в земной атмосфере является важной во многих отношениях проблемой, ей уделяется большое внимание, в т.ч. к разработке адекватных средств измерений.

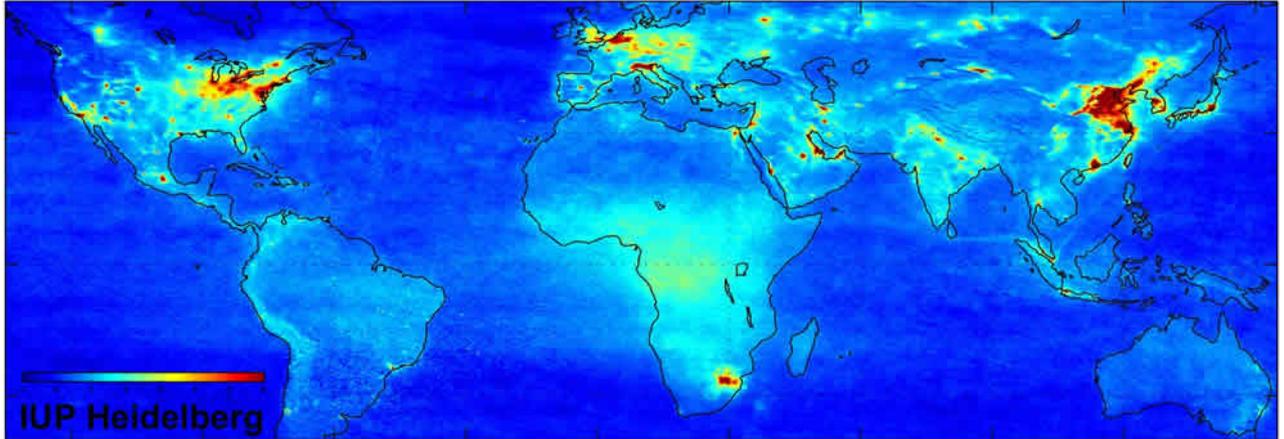
В частности, в избыточных количествах эти молекулы весьма негативно сказываются на здоровье человека. Они считаются одним из наиболее опасных загрязнителей воздуха. В таблице 3.1 приведены значения предельно допустимых для контакта с человеком концентрации (ПДК) концентраций ряда наиболее «вредных» молекул, включая NO₂ [50-52].

Таблица 3.1. ПДК для некоторых частиц, мГ/м³ (ppb)

Молекула	Атмосфера		Производственные помещения
	Среднесуточная	Макс. разовая	
NO ₂	0.04 (21ppb)	0.085 (44ppb)	2.0 (ок.1000ppb)
SO ₂	0.05	0.5	10
CO	3.0	5.0	20 в теч. раб. дня 50 в теч. часа 100 – 30мин 200 – 15мин
HF	0.005	0.02	0.5
H ₂ S			1
Ацетон			200
Спирт этил.			1000
Бензол			15
Дихлорэтан			10
Озон			0.1

Молекулы NO₂ обладают высокой реакционной способностью и в силу этого их вариации в открытой атмосфере могут быть достаточно большими и во времени и в пространстве в зависимости от многих факторов, например, структуры и мощностей

производств, режимов применения азотных удобрений в сельском хозяйстве различных регионов, климата и его цикличности, вулканической активности и пр. В целом же, проводимые в последние годы исследования показывают, что обоснованные по медицинским стандартам допустимые пределы ПДК системно превышаются не только на производствах, но и в открытой атмосфере, что заставляет организовывать специальные наблюдательные станции и сети, включая глобальный мониторинг этих молекул со спутников. Пример результатов таких наблюдений с бортов европейских спутников ENVISAT и MetOp-A приведен на рис.3.1.



a)

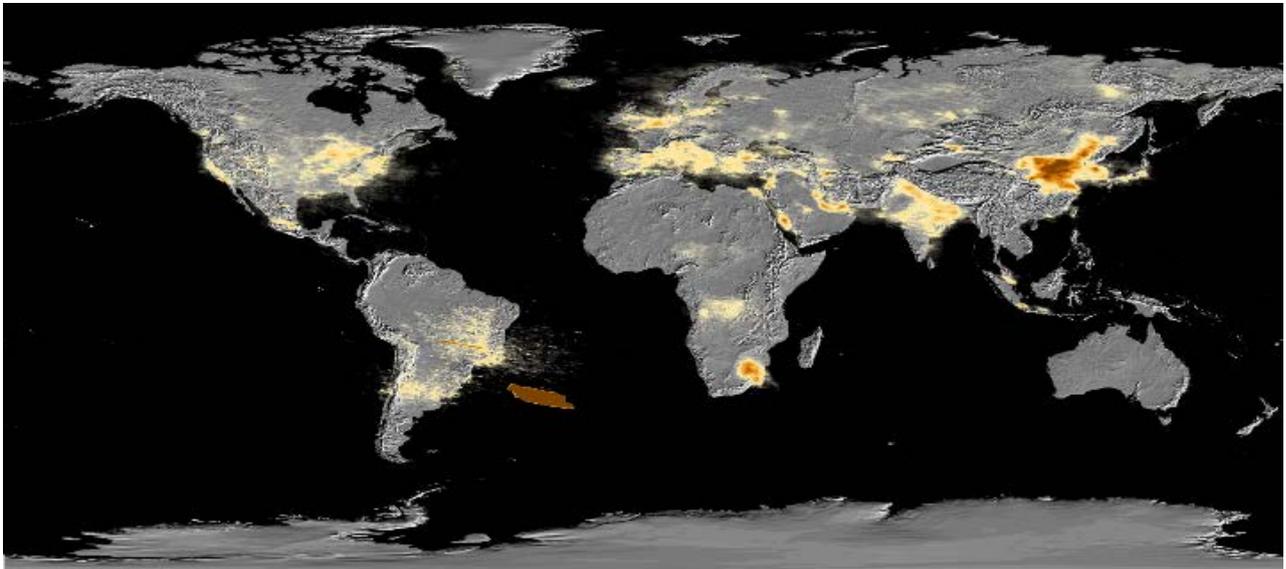


Рис.3.1. Данные мониторинга со спутников ENVISAT(а, на 2004г) и MetOp-A(б, на 2012 год) концентрации NO_2 по поглощению собственного ИК излучения Земли. Время мониторинга 1.5 года. Разрешение по площади $40 \times 80 \text{ км}^2$. Разрешения по высоте нет. Синий (а) и светлый (б) цвета - 10^{14} см^{-2} (5ppb), коричневый – $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (350ppb).

Хотя картина концентраций за несколько лет несколько меняется, повышенные концентрации NO_2 наблюдаются в районах Китая, Мексики, США, Южной Африки, Италии, Северной Европы. При этом в США и Европе наблюдается некоторое уменьшение концентраций, но появляются и новые «неблагополучные» регионы, например в Индии, Южной Америке, область между Аргентинской и Бразильской котловинами Атлантического океана.

Не удивительно поэтому, что сведения о содержании диоксида азота в различных литературных источниках, доступных в сети ИНТЕРНЕТ (см., напр., сайты Википедия, ЭНЭ), чрезвычайно сильно различаются (1-1000)ppb. Для сухой атмосферы указывается также величина 0.31ppb с трендом роста 0.3% в год [53]. Эти значения слабо коррелируют со справочными данными о химическом составе стандартной атмосферы, где также допускается вариация, типично (0-20)ppb [54] или данными региональных обследований, например, [55]. При этом, если содержание, например, CO в реальной открытой атмосфере существенно меньше допустимых ПДК, то содержание NO₂ даже в экологически благоприятных местностях ниже ПДК менее, чем на порядок величины. Помимо прямого действия на организм и природу в целом, повышенные концентрации NO₂ во влажной атмосфере инициируют и иные следствия, например, кислотные дожди и пр.

В настоящее время коммерчески широко доступны электрохимические сенсоры диоксида азота от таких производителей, как Nemoto, City Technology, Membrapor, Alphasense, Аналитхимавтоматика. Эти устройства предназначены для контроля воздуха на химически опасных производствах с содержанием NO₂, сопоставимой с верхней границей или существенно выше ПДК (0-1000000)ppb. Наиболее чувствительные рассчитаны на диапазон (0-20000)ppb, при этом для измерений требуется несколько минут и дрейф нуля по паспорту составляет 200ppb. Помимо электрохимических сенсоров коммерчески доступны сейчас хемилюминесцентные анализаторы NO₂. Чувствительность подобных приборов находится на уровне единиц ppbv (Оптэк). Невысокая цена делает использование этих датчиков для мониторинга атмосферы выгодным в краткосрочной перспективе, однако, проблемы калибровки таких сенсоров усложняют работу с ними, а периодическая замена рабочего вещества в долгосрочной перспективе существенно увеличивает их стоимость. Исследования открытой атмосферы проводятся специализированными лабораториями-станциями методами масс-спектрометрии, хроматографии или методом оптической абсорбции на длинных трассах (пример – указанные выше спутниковые измерения). В самое последнее время сообщалось [56] о завершении разработки наземного оптического телескопа с разнесенными в пространстве объективами, позволяющего определять вертикальный профиль концентраций NO₂ в тропосфере по собственному свечению молекул, но результаты пока не опубликованы.

Из приведенных данных ясно, что для целей экологии и безопасности актуальны разработки средств оперативного локального контроля содержания молекул в достаточно широком диапазоне (0.1-1000) ppb. Этим были мотивированы исследования возможностей методов лазерной абсорбционной спектроскопии, начатые в различных лабораториях мира более 10 лет тому назад. С учетом уже достигнутого к тому времени (2006г) эта же задача была поставлена и нами.

3.2. Спектр NO₂, особенности исследований в разных областях [57]

Сечения поглощения NO₂ в областях спектра от ближней УФ до средней ИК приведены на рисунке 3.2. [58].

В УФ и видимой областях спектр соответствует электронным, а в ИК (приведены данные для наиболее сильных переходов в области 6.2 мкм) – колебательно-вращательным переходам. Максимальные значения сечения и в УФ и в ИК области сопоставимы и составляют $\sigma_{tr} \sim (0.6-2) \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$. Если говорить о спектральных измерениях концентраций молекул n , то, в соответствии с таблицей 3.1, это означает необходимость обеспечения возможности измерений с приемлемой чувствительностью и точностью для коэффициента поглощения $\alpha_{\min} = n\sigma_{tr}$ в видимой области спектра на уровне $(10^{-8}-10^{-9}) \text{ см}^{-1}$.

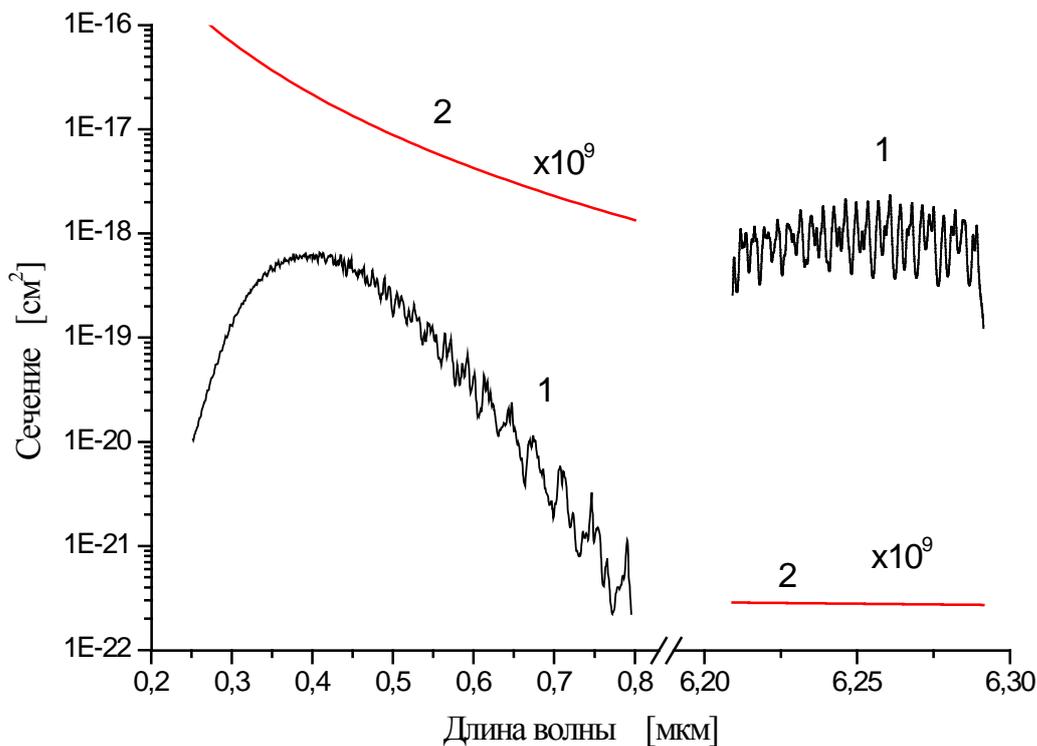


Рис.3.2. Сечения поглощения NO₂ (1) и рассеяния Рэлея в воздухе (2)

Поскольку измерения концентраций малых примесей должны выполняться в окружении атмосферного воздуха, потери света на поглощение в коротковолновой области спектра оказываются сопоставимыми или меньше, чем потери вследствие релеевского рассеяния. В ИК области потери на поглощение превышают потери на рассеяние. Значения сечения рассеяния в воздухе также показаны на рис. 3.2 [59]. В такой ситуации выделение вклада поглощения

возможно на основании анализа спектра пропускания атмосферы, поскольку поглощение примесями имеет структуру молекулярных переходов, а спектр рассеяния монотонен. Выбор области спектра для измерений, помимо обеспечения регистрации общих минимальных потерь света, должен учитывать эти обстоятельства. Можно обсуждать три основные возможности:

а) Наиболее очевидная возможность – использовать ИК диапазон. Спектр имеет хорошо выраженную структуру колебательно-вращательных полос, а рассеяние ($\sim\lambda^{-4}$) сравнительно невелико. Именно эта область была выбрана авторами первых работ по спектроскопическому измерению содержания NO_2 в воздухе [60,61], где с применением DL в области 6.3мкм продемонстрирована высокая чувствительность $\sim(1.8-6)10^{-10}\text{см}^{-1}$. В последующих работах других групп такая техника более не использовалась, поскольку она требует криогенного охлаждения как лазера, так и детектора жидким азотом. Много позже измерения в ИК диапазоне были возобновлены в связи с появлением новых квантово-каскадных DL (ККЛ), однако результаты уступали указанным выше [61a].

б) Появление DL коротковолнового диапазона стимулировали разработку методов измерения содержания NO_2 с помощью техники, работающей при комнатной температуре. В области максимума $\sim 400\text{нм}$ и достигнуты результаты по чувствительности $\sim 3 \cdot 10^{-8}\text{см}^{-1}$ (1.4ppb) [62] и $\sim 1.9 \cdot 10^{-7}\text{см}^{-1}$ (10ppb) [63]. Отмечалось, что ограничения в этих случаях были связаны, с одной стороны, со слабо выраженной структурой спектра поглощения NO_2 в этой области (связано с тем, что спектр определяется одновременно несколькими электронными переходами) на фоне рассеяния. С другой стороны, из-за ограниченности апертуры многопроходных кювет, на спектр накладывалось влияние остаточных интерференционных эффектов.

в) Целесообразно изучить возможность использования области (600-700) нм. Хотя сечение поглощения в этой области на 2-3 порядка меньше, чем в области 400нм, спектр имеет достаточно контрастную структуру, позволяющую идентификацию на фоне рассеяния. Ко времени начала наших работ имелись только результаты измерений минимального поглощения NO_2 одноканальным методом CRDS с временным разрешением сигнала затухания в области 784нм, показавшие, что ограничения шумами дают чувствительность $2 \cdot 10^{-10}\text{см}^{-1}$ (20ppbv) [64].

Нами были проведены сопоставительные исследования возможностей б) и в) с применением многопроходных оптических ячеек.

3.3. Свойства ячеек Эрио, выбор геометрии

Как уже отмечалось в Гл.2, в работах различных авторов по лазерной спектроскопии слабого поглощения уже в течение ряда лет используются многопроходные классические ячейки. Наиболее исследованы ячейки Уайта, Эрио и Чернина. В принципе, число проходов и, соответственно, оптический путь могут быть сделаны в них достаточно большими, но, как показывает и анализ, и практика [10,43,65-66], увеличение пути сталкивается с рядом ограничений. Среди них важным является неустойчивость сигнала, прошедшего ячейку, по отношению к механическим возмущениям оптики. В большей мере она проявляется в многоэлементных ячейках Чернина (типично, четыре зеркальных объектива), к тому же они весьма сложны в изготовлении. Возможно, по последней причине в большинстве описанных в литературе высокочувствительных измерений используются ячейки Эрио с двумя зеркалами.

Схема ячейки Эрио и конфигурация пятен на сферических зеркалах, соответствующих точкам отражения пучка, изображены на рисунке 3.3.

В такой ячейке лазерный луч вводится через отверстие во «входном» зеркале и, после многократных последовательных отражений, часть из которых пронумерована на рисунке, выводится через то же отверстие. В случае сферических зеркал геометрическим местом отражений будут окружности, включающие отверстие.

Общим для всех классических многопроходных ячеек ограничением на число проходов является конечность коэффициента отражения зеркал что, в зависимости от их отношения к потерям на поглощение частицами между зеркалами, сказывается на величине сигнал/шум на детекторе. Для расчета оптимального с этой точки зрения числа Z_{opt} двойных проходов (ищется максимум отношения интенсивности выходного луча к интенсивности луча на входе в ячейку) в работе [67] предложена формула

$$Z_{opt} = \frac{\ln\left(\frac{\alpha \cdot L}{-\ln(r)} + 1\right)}{2\alpha \cdot L} \approx \frac{\ln\left(\frac{\alpha \cdot L}{1-r} + 1\right)}{2\alpha \cdot L} \quad (3.1)$$

где α – коэффициент поглощения вещества, L – расстояние между зеркалами, r – коэффициент отражения зеркал ячейки. Расстояние между зеркалами и радиусы кривизны зеркал связаны соотношением:

$$L \approx R \left[1 \pm \cos \frac{K\pi}{Z} \right]_{\min}, \quad (3.2)$$

где K – целое число, R – радиус кривизны зеркал, Z – число обходов, после которого траектория луча по кювете замыкается, индекс \min означает меньшее из двух (\pm) решений значение. Для случая слабого поглощения $\alpha \cdot L \ll 1-r$, формула (3.1) приобретает простой вид:

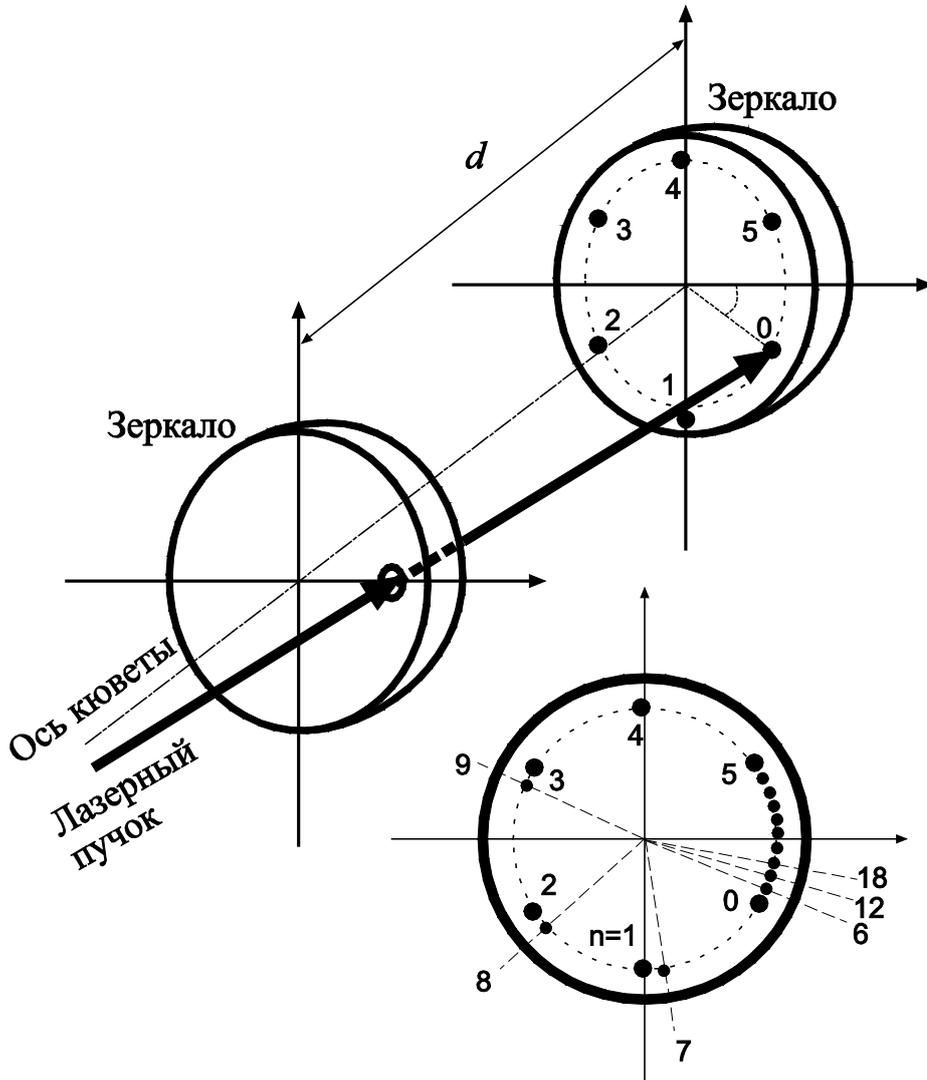


Рис.3.3. Схема многопроходной кюветы Эрио.

$$Z_{opt} \approx \frac{1}{2(1-r)}. \quad (3.3),$$

что хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [67a]

Приведенные соотношения не учитывают еще одного ограничения числа проходов. Если два (или более) соседних «пятна» от отражающихся лучей хотя бы частично попадают в апертуру отверстия и совместно выводятся на детектор, то из-за разницы оптического хода этих лучей при сканировании частоты будет регистрироваться интерференционная структура, искажающая спектр поглощения вещества в ячейке. Избежать этого можно бы при использовании несферической оптики, когда отражения могли бы не быть ограничены окружностью, а распределяться по всей поверхности зеркал. Эта возможность теоретически рассматривалась в работах [43,67], однако расчеты показали, что использование астигматической оптики накладывает очень жесткие требования на параметры и без того

сложных в изготовлении асфериков и, соответственно, к жесткости геометрии ячейки, что и подтвердилось в эксперименте [67б].

При изготовлении ячейки мы исходили из того, что, как отмечалось в разделе 2.2, в реальных измерениях следует рассчитывать на точность $\Delta I/I_0 \sim 10^{-5}$. Тогда при такой же или меньшей доле суммарной интенсивности «крыльев» соседних пучков, перекрывающихся на апертуре выходного отверстия остаточная интерференция не даст ложной структуры в спектре поглощения. Для гауссовых пучков с диаметром s_0 на уровне $1/e$ такой спад интенсивности соответствует диаметру $s = 3.4s_0$. Тогда на окружности диаметром D на зеркале должно располагаться число отражений не более $Z_{max} = \pi D/s$, если и диаметр отверстия в зеркале также $s_1 = s$. Совмещая требование (3.3), (3.2) оптимальности уровня сигнала с условием минимизации остаточной интерференции $Z_{opt} \approx Z_{max}$, получим, что диаметр окружности, включающей отверстие на зеркале должен удовлетворять условию:

$$D \approx \frac{s_1}{2(1-r) \cdot \pi} \quad (3.4)$$

Радиус кривизны зеркал R определяется расстоянием L между зеркалами по соотношению (3.2). В свою очередь, расстояние L определяется условиями задачи – приемлемыми размерами ячейки, коэффициентом отражения зеркал и минимальным измеряемым значением коэффициента поглощения α_{min}

$$L = \frac{\Delta I}{I_0} \frac{2(1-r)}{\alpha_{min}} = \frac{\Delta I}{I_0} \frac{1}{Z_{max}} \quad (3.5)$$

На практике требуемое число проходов в ячейке Z_{max} может быть, в соответствии с рекомендациями работы [67], установлено за счет варьирования расстояния L в небольших пределах. Для этого вначале следует расположить зеркала заданного диаметра и кривизны таким образом, чтобы сформировать самовоспроизводящуюся конфигурацию лучей с небольшим числом двойных проходов $Z \sim (3-5)$, соответствующую параметру $K=1$ в формуле (3.2). Затем, изменяя L , постепенно добиться увеличения $Z = Z_{opt} \approx Z_{max}$ за счет увеличения K .

3.4. Измерения в области 400нм [57,68-73]

а) Эксперимент

Для детектирования минимальных (0.1 ppb) из указанного выше диапазона концентраций NO_2 по измерению в области максимума сечения поглощения $\sim 400\text{нм}$ ($\sigma_r \sim 6 \cdot 10^{-19} \text{см}^2$) необходимы измерения коэффициента поглощения $\alpha_{min} \leq 1.6 \cdot 10^{-9} \text{см}^{-1}$. Принимая типичное для точности измерений относительное изменение интенсивности значение $\Delta I/I_0 \sim 10^{-5}$, получим необходимую длину оптического пути $L_{tot} \sim 60\text{м}$. С учетом обеспечения разумной точности измерения α_{min} , потерь на оптике, релеевского рассеяния, мы планировали более длинный путь

$L_{tot} \sim (150-200)$ м при геометрической длине ячейки $L \sim 0.5$ м. Параллельный лазерный пучок коллимировался и имел ширину $s_0 \sim 0.4$ мм, т.е. размер входного/выходного отверстия делался равным $s_1 \sim 1.5$ мм. При этом, в зависимости от реального числа проходов, в соответствии с формулой (3.4), центр отверстия должен отстоять на (35-47) мм от центра зеркала и геометрическое место отражений – окружность диаметром $D \sim (70-95)$ мм. Радиус кривизны зеркал задавался по формуле (3.2) для $K=1$ и составлял ~ 1.7 м. Диаметр изготовленных зеркал 100мм. На зеркала наносились диэлектрические покрытия с коэффициентом отражения, по данным изготовителя, $r \geq 0.995$. Определение расстояние центра отверстия от центра зеркала для оптимального числа проходов требует, в соответствии с формулой (3.4), уточнения значения коэффициента отражения. Это будет сделано (см. ниже) при проведении наших измерений, но при изготовлении было выбрано расстояние 45мм, т.е. отверстие располагалось в 5мм от края зеркала. При этом мы исходили из того, что, за счет подбора значения K в формуле (3.2) экспериментально, путем малых вариаций длины ячейки L окружность отражений может быть скорректирована, а число отражений Z_{max} не будет сильно отличаться от оптимального Z_{opt} в формуле (3.1).

При сборке ячейки зеркала устанавливались в исходную позицию таким образом, чтобы визуально контролируемое число отражений на каждом зеркале было равно $Z=4$ ($K=1$). По формуле (3.2) это соответствует расстоянию $L=49.8$ см. Затем расстояние варьировалось до достижения числа отражений $\sim Z_{opt}$, занимающих окружность, включающую входное/выходное отверстие. В нашем случае это достигалось при $K=26$, $Z=185$ и, в соответствии с формулой (3.2), $L=49.3$ см и числе проходов $Z=184$.

На рис. 3.4 представлена общая схема установки. Излучение диодного лазера Sanyo DL 5146-251 мощностью 35 мВт на длине волны 415 нм заводилось через отверстие в кювету.

Линзовая оптика Lens коллимирует лазерный пучок.

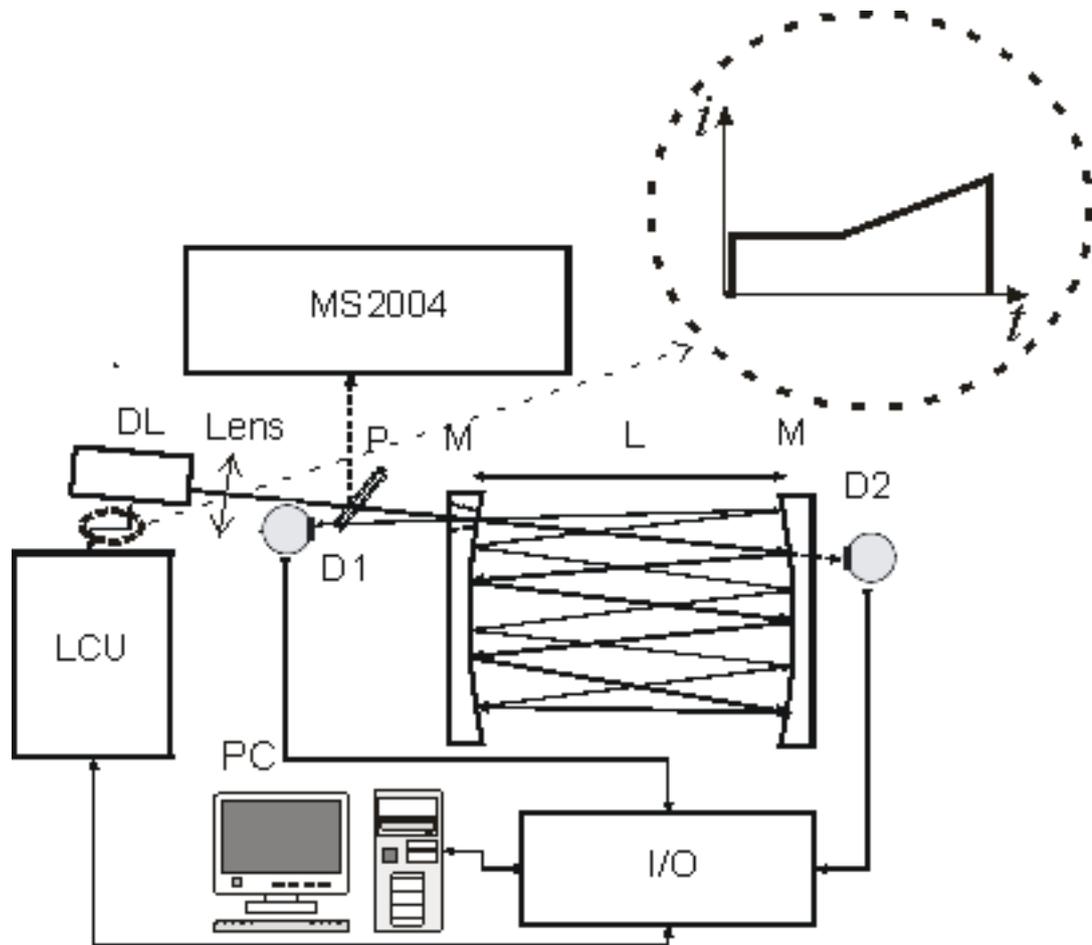


Рис. 3.4. Схема установки. DL – лазер; Lens – коллимирующая оптика; M – зеркала; D1, D2 – фотоприемники; I/O – плата управления лазером и считывания сигналов с фотоприемников (NI PCI- 6120); PC – компьютер; LCU – блок управления лазером; MS2004 – спектрометр, P – делительная пластина. На врезке – зависимость тока инжекции i , подаваемого от источника LCU на DL, от времени t .

Зеркала размещались на юстируемых фланцах, расположенных на торцах кюветы. Кювета либо закрывалась кожухом для наполнения её газом, либо работала в открытой атмосфере. После ряда отражений от зеркал излучение лазера регистрировалось с помощью приемника излучения Hamamatsu D1 S2386-18L. Второй приемник D2 устанавливался так, чтобы регистрировать излучение после первого прохода внутри кюветы, частично пропускаемое зеркалом. Сигнал на этом приемнике служил в качестве опорного и использовался для контроля флуктуаций излучения, вызванных собственными шумами и нестабильностями лазера и оптической системы.

Оптическая схема смонтирована на стальном лабораторном столе, специальных методов повышения механической и тепловой стабильности не предпринималось.

Накачка инжекционного лазера осуществлялась блоком питания, входящего в систему управления лазером LCU. В состав системы входили также датчик и регулятор, осуществляющие долговременную (секунды – часы) стабилизацию температуры лазера с точностью до $(5-8)10^{-4}\text{K}$.

Режим импульсно-периодической генерации лазера определялся параметрами импульсов тока инжекции, задаваемыми, в свою очередь, с помощью платы ввода-вывода I/O (NI-PCI-6120 National Instruments). Частота следования импульсов (10-30) Гц, амплитуда тока накачки (30-60) мА. Перестройка частоты лазера осуществляется в процессе протекания импульса тока инжекции. Форма импульса выбиралась такой (см. врезку на рис.3.4), чтобы его начальная часть с постоянной величиной тока обеспечивала установление теплового режима работы лазера после предыдущего импульса. Далее линейное увеличение тока обеспечивает плавную перестройку частоты излучения лазера в диапазоне $\sim 0.5 \text{ см}^{-1}$. Полная длительность импульса ~ 20 мс. Оцифровка сигналов с приемников осуществлялась с частотой 200 кГц (на весь импульс 4096 точек оцифровки, что соответствует спектральному разрешению $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) с помощью платы NI-PCI-6120 с дальнейшей обработкой на компьютере (PC). Приблизительная область частот излучения лазера устанавливалась с помощью спектрометра MS2004.

б) Методика измерений поглощения

Согласно разделу 2.2 концентрация молекул определялась по формуле $n = \alpha / \sigma_{ir}$, $I = I_0(1 - \alpha l)$, где l – полная длина оптического пути в ячейке, интенсивность I регистрируется детектором D1. Поскольку число проходов $N \gg 1$, то интенсивность падающего излучения I_0 может контролироваться по сигналу детектора D2. Детекторы вырабатывают электрические сигналы $S_{1,2}$, пропорциональные интенсивностям падающего на них света, но чувствительности детекторов могут различаться

$$S_1 = I\beta, S_2 = I_0k. \quad (3.6)$$

Здесь β - коэффициент, учитывающий потери, не связанные с поглощением, а k - коэффициент пропорциональности, учитывающий различие чувствительностей приёмников D1 и D2 и пропускание заднего (по отношению к входному) зеркала кюветы.

Отсюда и из закона Бугера следует, что

$$\frac{I}{I_0} = \frac{S_1}{S_2} \frac{k}{\beta} = 1 - \alpha l. \quad (3.7)$$

Отношение коэффициентов может быть установлено экспериментально путем измерения сигналов в случае, когда поглощение искомыми молекулами отсутствует. Для этого кювета заполнялась т.н. «нулевым газом», не содержащим NO_2 , но оставляющим другие факторы

потерь, например, рэлеевское рассеяние, эффекты оптики и пр. В качестве такого газа в эксперименте использовался азот. В этом случае $\alpha = 0$, регистрируемое отношение сигналов S^0 составляет $\beta/k = S_1^0/S_2^0$. В результате такой калибровки коэффициент поглощения находится по соотношению

$$1 - \alpha l = 1 - \frac{\Delta I}{I_0} = \frac{I}{I_0} = \frac{S_1}{S_2} \frac{S_2^0}{S_1^0}. \quad (3.8)$$

Выполнение калибровки позволяет исключить различного рода флуктуации, «пьедесталы», увеличить контрастность спектра, если эти факторы для обоих детекторов имеют общее происхождение и коррелированы. Разумеется, такое возможно лишь до определенного предела, что ограничивает точность измерений и будет подробнее обсуждаться в разделе, посвящённом влиянию шумов системы на точность регистрации поглощения. Недостатком можно считать необходимость периодически повторять процедуру калибровки, что связано с дрейфом позиций оптических элементов, иными внешними факторами в условиях длительных измерений. Наш опыт показал, что это целесообразно делать примерно один раз в час.

Использовался и другой подход к определению величины поглощения, основанный на известной технике нахождения времени затухания света при прохождении кюветы, т.н. Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) метод [74]. Здесь мы его не описываем, так же, как и его нашу оригинальную версию, использующую кювету с несколькими детекторами вместо одного D2 за задним зеркалом [75].

В отдельных измерениях и при записи спектров сравнения использовались смеси газов с повышенным, по сравнению с естественным атмосферным содержанием NO_2 . Молекулы производились при взаимодействии азотной кислоты с медью.

в) Отражение зеркал и поглощение двуокиси азота в атмосфере. Обсуждение результатов.

Для более точного определения коэффициентов отражения зеркал с целью установления близости реализованной в установке конфигурации с точки зрения оптимального числа проходов, даваемого формулами (3.1)-(3.5), использовался стандартный метод CRDS [74,75]. Этот метод основан на измерении времени затухания излучения в ячейке. Чувствительность этого метода для ячейки с используемыми зеркалами сравнительно невелика для того, чтобы было заметно влияние поглощения NO_2 в атмосфере (в нашей работе [75] показано, что при использовании этого метода минимальные измеряемые величины поглощения $\alpha_{\min} \sim 10^{-7} \text{ см}^{-1}$) и рэлеевского рассеяния ($\sim 10^{-8} - 10^{-9} \text{ см}^{-1}$), но достаточна, чтобы измерить коэффициенты отражения с необходимой ($\sim 10^{-4}$) точностью, $r=0.9973$.

Исходя из формул (3.3), (3.4), для регистрации поглощения на уровне $1.6 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ оптимальное число двойных проходов излучения по кювете $N_{\text{opt}}=185$, что практически совпадает с реальным числом для экспериментальной установки $N=184$ и соответствует общей длине пути $l=184 \text{ м}$. Случаи, когда эти параметры в эксперименте варьировались, будут отмечены особо.

В диапазоне перестройки частоты 0.5 см^{-1} спектр поглощения имел весьма слабо выраженную структуру, поэтому важно было убедиться, что принадлежит именно NO_2 . Для этого:

- проведен анализ вклада иных возможных примесных газов в атмосфере по наиболее полной базе данных [HITRAN]. В области измерений около $(24127.5-24128) \text{ см}^{-1}$ имеются только слабые полосы паров воды, которые, возможно, дают вклад на уровне $\sim 10^{-10} \text{ см}^{-1}$, что менее задаваемой нами чувствительности $1.6 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$;

- изначально заполненная воздухом кювета в течение длительного времени продувалась азотом, в конце продувки измеряемые потери в газе полностью соответствовали рэлеевским потерям;

- к атмосферному воздуху в кювете примешивались контролируемые добавки NO_2 , экстраполяция к нулевым добавкам приводила к величине поглощения, полученной в открытой атмосфере.

Спектры поглощения обрабатывались по формулам (3.7), (3.8) и вычислялась концентрация NO_2 . При измерении концентрации значение сечения $6 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ относилось к максимуму поглощения в спектре $\alpha=4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. Это в данном случае соответствует $\sim 3 \text{ ppbv}$ – фоновой концентрации NO_2 в атмосфере лаборатории.

Формально проблему установления чувствительности и точности измерений коэффициента поглощения α и концентрация n можно отнести к величине $\frac{\Delta I}{I_0}$. Величина эта

зависит как от частоты, так и от времени

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \alpha(\nu) \cdot l + \varepsilon(\nu, t), \quad (3.9)$$

где $\varepsilon(\nu, t)$ - шумовая часть величины $\frac{\Delta I}{I_0}$ (стационарные шумы, нестационарные шумы : механические и тепловые нестабильности, турбулентность, изменение концентрации поглотителя, воспроизводимость калибровок и т.д.). При статистической обработке и усреднении по времени T

$$\left\langle \frac{\Delta I}{I_0} \right\rangle_T = \alpha(\nu) \cdot l + \langle \varepsilon(\nu, t) \rangle_T \quad (3.10).$$

из-за наличия шумовой части результат, вообще говоря, зависит и от интервала усреднения T и от спектра нестационарных возмущений, являющихся частью $\varepsilon(\nu, t)$. В диодной лазерной спектроскопии (DLS) эта проблема называется проблемой стабильности базовой линии. В соответствии со способом определения $\frac{\Delta I}{I_0}$ под базовой линией в данном случае понимается частотная зависимость величины сигналов при отсутствии поглотителя в измерительной ячейке.

Чувствительность (1σ) - возможность измерения предельно малых величин коэффициента поглощения газа α и концентрация n при помощи формул (3.6)-(3.8) зависит как от характера возмущений, так и от способа статистической обработки измеренных данных. В настоящей работе для анализа шумовых характеристик системы и определения чувствительности мы использовали дисперсию Алана (АД, см. Гл.2), позволяющую оценить чувствительность системы при использовании процедуры усреднения для оценки коэффициента поглощения (концентрации).

На рис.3.5 в двойном логарифмическом масштабе приведены графики значений σ_A^2 АД для коэффициента поглощения α_{min} , см⁻¹ для измерений по отношению интенсивностей в двухканальной схеме. Сигнал относится к фиксированной частоте в максимуме спектра поглощения.

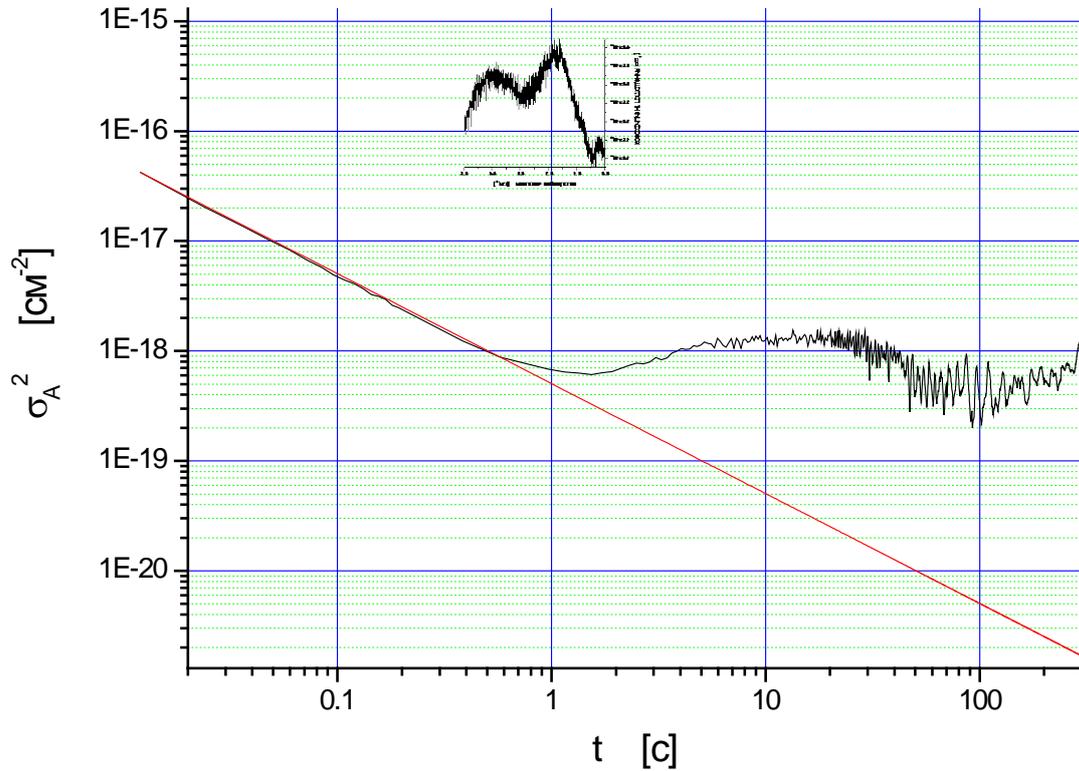


Рис. 3.5. АД σ_A^2 для коэффициента поглощения в зависимости от времени измерения при измерении отношения сигналов с двух приемников D1 и D2 в разных каналах. Прямая линия - экстраполяция поведения нормального шума. На вставке изображён рабочий участок спектра поглощения NO_2 в области 415 нм.

Видно, что для времен усреднения менее 1с зависимость падающая и близка к линейной, что говорит о преобладании в этом диапазоне нормальных шумов. При временах усреднения от секунд до минут зависимость отклоняется от линейной и в этом диапазоне достигает минимального значения, соответствующего концентрации 0.05 ppbv. Будем исходить из того, что пределы чувствительности ограничиваются дисперсией шумов $\sigma_A = \sqrt{\sigma_A^2}$ в измерениях коэффициента поглощения

$$n_{\min} = \frac{\sigma_A}{\sigma_{lr}}, \alpha_{\min} = \sigma_A. \quad (3.14)$$

В таблице 3.2 приведены оценки чувствительности измерений поглощения и концентрации NO_2 в атмосфере по АД по результатам измерений в настоящей работе.

Таблица 3.2. Предельная реализуемая чувствительность для коэффициента поглощения и концентрации по АД в условиях измерений в настоящей работе

$\alpha_{\min} = \sigma_A, \text{ см}^{-1}$	Время измерений, с	$n_{\min} = \frac{\sigma_A}{\sigma_{tr}}, \text{ ppbv}$
$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0.3
$8 \cdot 10^{-10}$	100	0.05
$(8-15) \cdot 10^{-10}$	100-300	0.05-0.1

Воспроизводимость (чувствительность) абсолютных измерений при накоплении сигнала в течение нескольких (до 5-10 минут без перекалибровки) находится на уровне $\sim(0.05-1.0)$ ppbv, что соответствует нижнему пределу следовых концентраций NO_2 . Согласно данным различных публикаций, сводка которых будет приведена в конце главы, полученная концентрационная чувствительность по NO_2 являлась лучшей среди лазерных систем с нерезонансными ячейками в области комнатных температур на момент получения результатов в целом и в частности для систем, работающих в области 400 нм. Данный результат обеспечен помимо выбора оптимальной, с точки зрения сечения поглощения, спектральной области, большим оптическим путём взаимодействия излучения с веществом. Существенную роль в увеличении чувствительности системы сыграл выбор параметров зеркал самой ячейки, позволивших получить оптимальное число проходов пучка при сохранении низкого уровня интерференционных помех в сигнале. При этом, однако, высокая чувствительность по концентрации сочетается с довольно высокой для DLS чувствительностью по коэффициенту поглощения ($\sim 10^{-9} \text{ см}^{-1}$).

Укажем на основные препятствия к улучшению при работе применительно к данной задаче по такой схеме, они связаны с низкой контрастностью спектра поглощения:

1. Мы имеем дело со сложной размытой структурой не расшифрованной на сегодня группы электронно-колебательно-вращательных (ЭКВ) переходов и, по-прежнему, ограничения накладывает интерференция пучков ячейки, выводимых на детектор. Глубина интерференционной картины д.б. меньше изменений величины поглощения в пределах полосы перестройки лазера. Чтобы понизить предел регистрации, следует далее увеличивать размер зеркал, что не практично.

2. Контрастность спектра можно было бы усилить, используя сигналы производной от величины поглощения по частоте. Теория количественных измерений поглощения по таким

сигналам описана в работе [76]. Такие приемы в описанной выше схеме нами предпринимались, но результаты улучшить не удалось, поскольку возникала известная (см., напр., [10]) проблема наличия остаточной амплитудной модуляции при частотной модуляции излучения DL током инжекции. Данное обстоятельство усугубляется достаточно малой областью частотной перестройки DL, работающих в коротковолновой области спектра.

3. Наличие первых двух причин ограничивает возможности применения иных способов обработки детектируемых сигналов, помимо усреднения и использования дополнительных опорных оптических каналов для улучшения чувствительности.

По указанным причинам нами были предприняты исследования по измерению поглощения NO_2 в более длинноволновой области спектра $\sim 0.6\text{мкм}$, соответствующей меньшим сечениям поглощения, но более контрастным структурам ЭКВ спектра.

3.5. Измерения в области 635нм [57,75,77-85].

В указанных в предыдущем разделе целях была выбрана область около 635нм, имеющая, хотя и не слишком контрастно, но выраженную структуру (см. рис. 3.2). Основная идея при этом состояла в использовании методов частотной модуляции (ЧМ) и связанных с этим подходом дополнительных приемов. Так, планировалось попытаться применить ЧМ таким образом, чтобы влияние остаточной амплитудной модуляции (АМ) было минимальным. Это для спектроскопии с применением инжекционных лазеров традиционно составляет серьезную проблему, в т.ч. при использовании методов детектирования как первой, так и высших производных [10,76]. В связи с этим экспериментальная установка, описанная в предыдущем разделе, была модифицирована и оптимизирована.

а) Экспериментальная установка, частотная модуляция.

Измерения и анализ, аналогичные описанным выше, показали, что изготовленные зеркала для этой области имеют коэффициент отражения $r=0.9885$ и, соответственно, при базе ячейки $L=50\text{см}$ оптимальное число двойных проходов $N_{\text{opt}}=43$. Зеркало с входным отверстием было плоским, кривизна заднего зеркала $R=2.3\text{м}$. Диаметр зеркал 10см, расположение и размер отверстия – то же, что и в предыдущем случае. Хотя число проходов было уменьшено более, чем в 4 раза, это, с другой стороны, имело свои преимущества с точки зрения глубокого подавления интерференционных структур в спектре поглощения. Такая ячейка использовалась в схеме экспериментальной установки, приведенной на рисунке 3.6.

Использовался DL фирмы Toshiba с резонатором Фабри-Перо и выходной мощностью 5 мВт, работающий в области 635 нм (15750 см^{-1}). DL установлен на термоэлектрическом элементе Пельтье, снабжен терморезистором и смонтирован в герметичном корпусе. Спектрометр имеет три оптических канала: аналитический канал с фотоприемником D1; реперный канал (D2); канал регистрации базовой линии (D3). В качестве фотоприемников использовались кремниевые фотодиоды S1336 фирмы Hamamatsu. В реперный канал помещалась кювета длиной 18 см с двуокисью азота (NO_2) с концентрацией около 1% (9600 ppm), разбавленная азотом до атмосферного давления. Это обеспечивало относительное поглощение двуокиси азота в реперном канале на уровне 3-5%. В аналитический канал помещались кюветы с азотом также при атмосферном давлении с различными малыми концентрациями NO_2 .

Для управления диодным лазером и для регистрации спектров поглощения применялся многофункциональный контроллер ввода-вывода I/O (NI-PCI6120), программируемый с использованием системы LabView. По сравнению с предыдущей схемой из-за увеличения числа оптических каналов в контроллере используются четыре аналого-цифровых и два цифро-аналоговых преобразователя с разрядностью 16 бит, частота выборки увеличена до 1 МГц. 1 канал АЦП и 1 канал ЦАП используются для стабилизации температуры DL, 3 канала АЦП - для регистрации сигналов с детекторов D1, D2, D3, 1 канал ЦАП - для управления током инжекции DL.

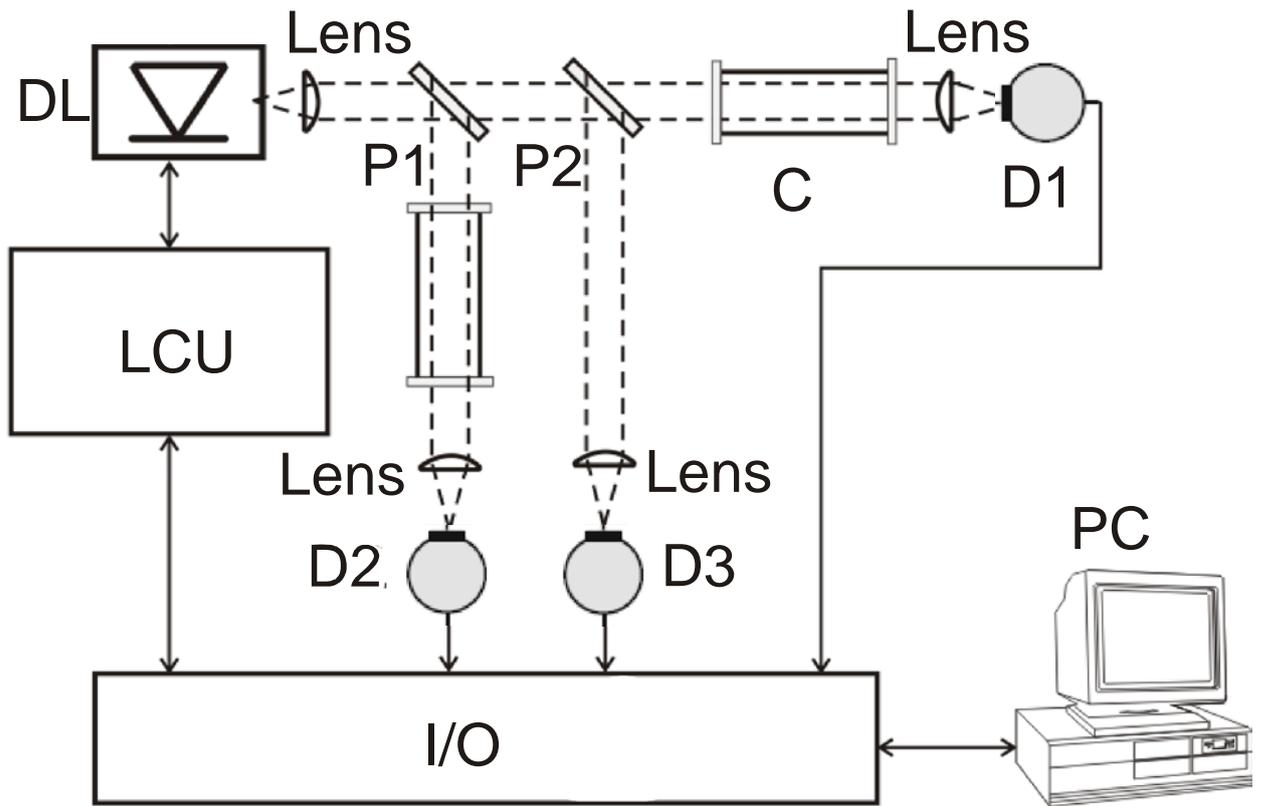


Рис.3.6 Схема экспериментальной установки. DL- диодный лазер; LCU – блок управления лазером; D1..D3 – фотоприёмники; P1,P2 – делительные пластины; Lens – линзы; C – многопроходная ячейка типа Эрио; I/O – 16-ти битная многофункциональная плата ввода/вывода; PC – персональный компьютер.

б) Режим частотной модуляции, использование нестационарного нагрева активной среды лазера при инжекции.

Идея подавления вклада АМ основывается на том, что для многих лазеров (в т.ч. и используемого в данных измерениях) перестройка частоты в сопоставимой мере обеспечивается двумя механизмами изменения рефракции активной среды – изменение концентрации электронов и температуры активной среды [86].

Ток инжекции DL имеет периодическую форму с частотой повторения 30-200 Гц и амплитудой 30-60 мА. Форма одного периода тока инжекции DL показана на рис. 3.7. Период тока инжекции состоит из трех областей: "а" - область нулевого тока, которая используется для записи "оптического нуля"; "b" - область выхода DL на стационарный режим генерации; "с" - область сканирования и модуляции частоты DL.

На вставке рис. 3.7 приведена форма одного периода модуляции тока инжекции DL. Длительность периода модуляции составляла от 10 до 40 мкс. Модуляция происходит в результате периодического уменьшения (точка 1) и увеличения (точка 3) тока инжекции на величину di . Значения тока в точках 2 и 4 равны, и, соответственно, интенсивность лазерного излучения в этих точках в отсутствие поглощающей среды практически одинаковая. В то же время, частота излучения DL в точках 2 и 4 различная. Это связано с тем, что в точке 1 температура активной области лазера уменьшается из-за понижения тока инжекции, и в точке 2 температура понижена, по отношению к точке 0 поскольку она не успевает вернуться к своему стационарному значению. Напротив, в точке 3 температура увеличивается, и в точке 4 она повышена относительно точки 0. Некоторое различие интенсивностей излучения DL в точках 2 и 4 вследствие зависимости порогового тока лазера от температуры, при регистрации спектров является эффектом более высокого порядка малости (см.рис. 3.8).

После регистрации сигналы всех трех оптических каналов разделяются на 4 массива данных $[I_k^n]_i$, $k = 1...4$, i - номер точки массива, n - номер оптического канала. Например, $[I_3^2]_i$ - это массив значений регистрируемой интенсивности DL в реперном канале в моменты времени, соответствующие точкам 3 на вставке рис. 3.7. На рис. 3.8 показаны эти 4 массива интенсивностей, записанные в третьем оптическом канале

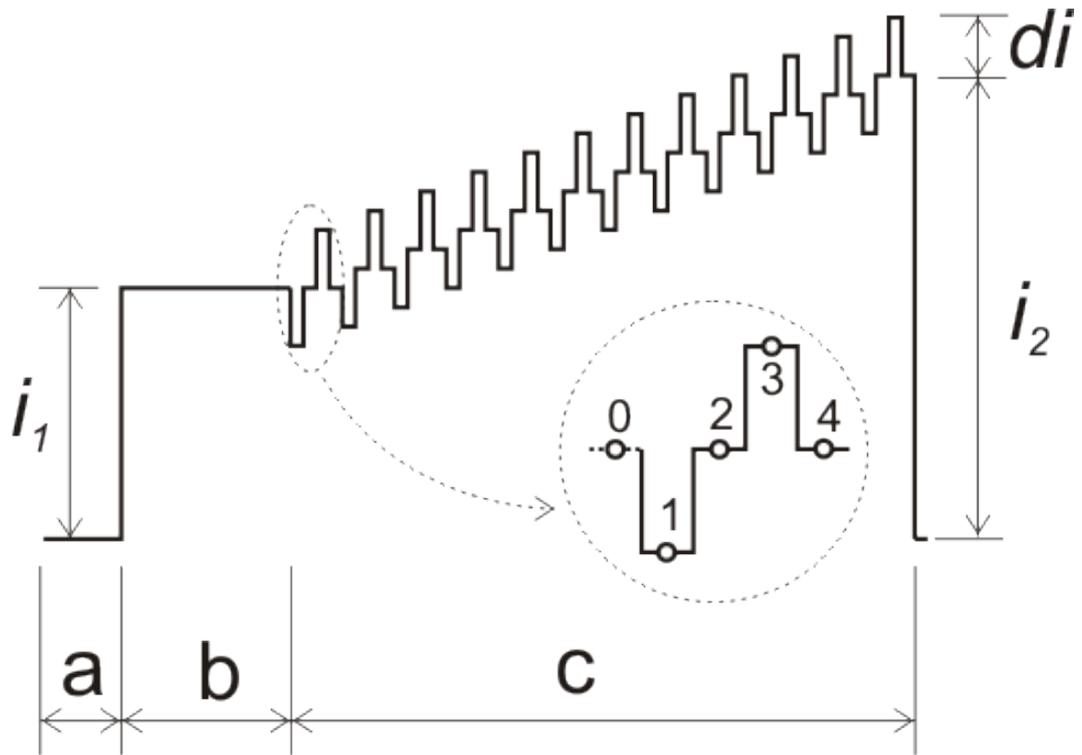


Рис. 3.7. Форма одного периода тока инжекции DL (показано в упрощенном виде - в реальной форме число периодов модуляции в области "с" составляет от 200 до 1000) На вставке приведена форма одного периода модуляции тока инжекции.

регистрации базовой линии. Видно, что при этом интенсивности в массивах, соответствующих точкам 2 и 4 на периоде модуляции совпадают.

В присутствии поглощающей среды видно, что одноименные точки этих четырех массивов различаются по частоте. На рисунке 3.9 стрелками показаны положения вершины одной из линий поглощения NO_2 в этих массивах в реперном канале 2. Разность частоты между массивами 1 и 3 соответствует традиционному методу модуляции, а между массивами 2 и 4 - предложенному методу модуляции с нестационарным нагревом и охлаждением активной области лазера. Для обеспечения необходимой глубины модуляции частоты излучения порядка ширины линии поглощения предложенный метод требует в несколько раз большей глубины модуляции тока инжекции DL, чем традиционный метод модуляции.

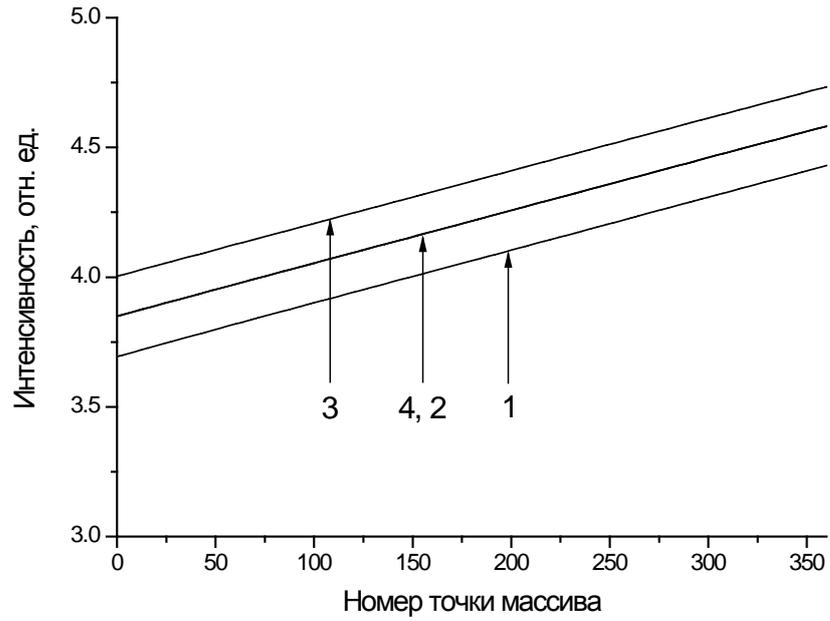


Рис. 3.8. Интенсивность излучения, регистрируемая в канале D3. Цифрами 1, 2, 3, 4 показаны массивы соответствующих точек периода модуляции (см. рис. 3.8)

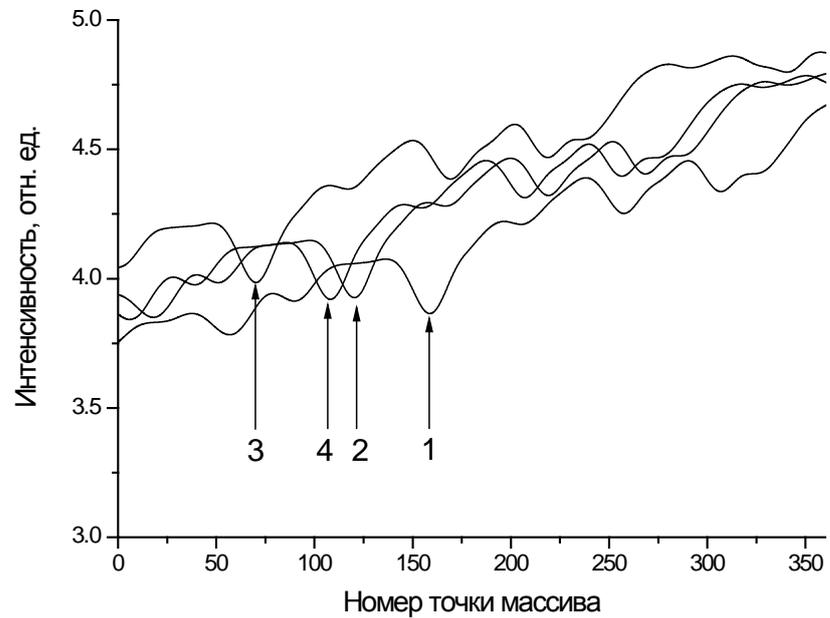


Рис. 3.9. Интенсивность, регистрируемая в реперном канале D2, в который помещена кювета с NO_2 . Цифрами 1, 2, 3, 4 показаны массивы соответствующих точек периода модуляции (см. рис. 3)

в) Шумовые характеристики.

Сравним шумовые характеристики и предельные чувствительности предложенного и традиционного методов модуляции частоты. Модуляция тока инжекции, показанная на рисунке 3.7 позволяет находить производные спектра поглощения исследуемой среды тремя различными способами в зависимости от используемых точек периода модуляции:

-- $[I_{d1}^n]_i = [I_3^n - I_1^n]_i$ - первая производная спектра поглощения, вычисляемая по точкам 1 и 3;

-- $[I_{d2}^n]_i = [I_3^n + I_1^n - 2I_2^n]_i$ вторая производная спектра поглощения, вычисляемая по точкам 1, 2 и 3;

-- $[I_{d1T}^n]_i = [I_4^n - I_2^n]_i$ - первая производная спектра поглощения, связанная с нестационарным нагревом и охлаждением лазера в точках 2 и 4.

Поскольку в процессе сканирования частоты интенсивность DL может существенно изменяться, вычисленные производные необходимо нормировать на базовую линию, то есть на интенсивность падающего излучения. Если измеряемое поглощение слабое, то производные можно нормировать на среднее значение интенсивности в данном оптическом канале за период модуляции тока инжекции, то есть на величину $[(I_2^n + I_4^n)/2]_i$.

Нормированные производные спектра поглощения в реперном канале D2 показаны на рис. 3.10. Глубина модуляции тока инжекции DL составляла 0,3 мА при регистрации I_{d1} и I_{d2} (рис. 3.11 а, б) и 1,5 мА при регистрации I_{d1T} (рис. 3.11 в).

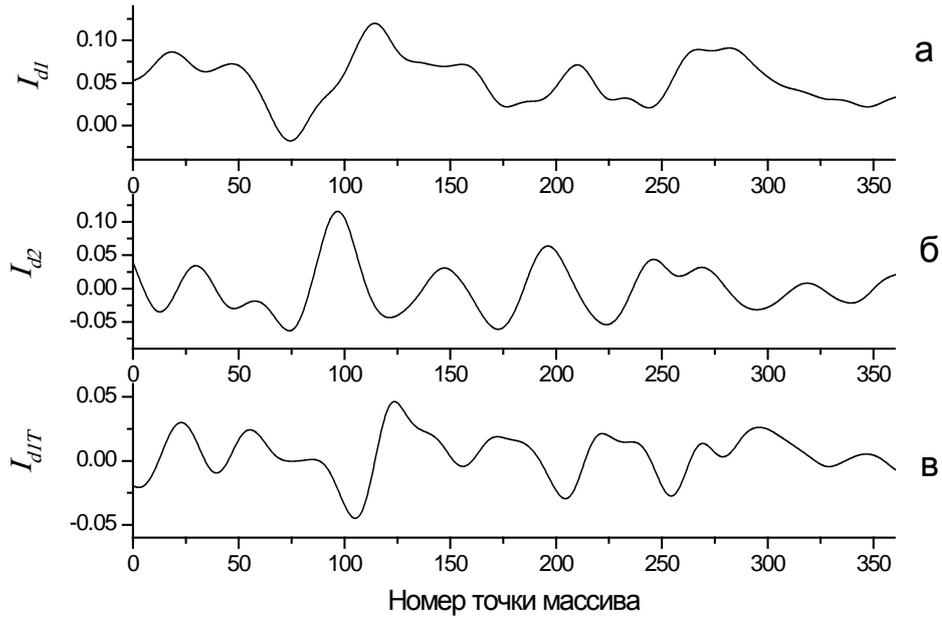


Рис. 3.10. Нормированные производные спектра поглощения. а - I_{d1} - первая производная, вычисляемая по точкам 1 и 3; б - I_{d2} - вторая производная, вычисляемая по точкам 1, 2 и 3; в - I_{d1T} - первая производная, связанная с нестационарным нагревом и охлаждением лазера в точках 2 и 4.

Оценка шумовых характеристик различных производных спектра поглощения проводилась по графикам АД. В данном случае для измерения дисперсии в аналитическом канале ячейка Эрио заменялась кюветой длиной 5 см с концентрацией двуокиси азота 28 ppm, разбавленной азотом до атмосферного давления. В этих условиях относительное поглощение NO_2 в аналитическом канале составляло около $4 \cdot 10^{-5}$. Измерения проводились для трех различных производных в окрестности одной точки спектра поглощения. Интервал времени между измерениями составлял 30 мс. Графики АД для I_{d1} , I_{d2} и I_{d1T} приведены на рис. 3.11 а, б, в соответственно.

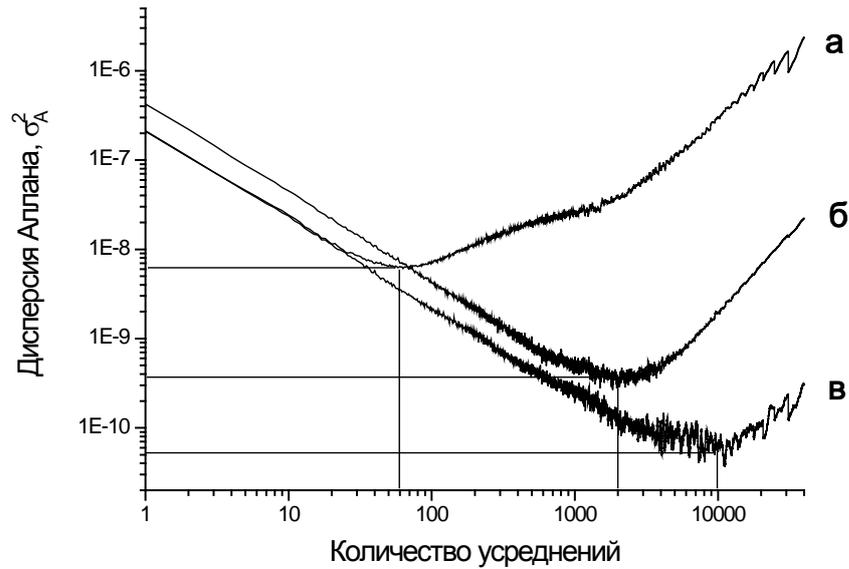


Рис. 3.11. Графики дисперсии Аллана для I_{d1} (а), I_{d2} (б) и I_{d1T} (в)

Хорошо видно, что классическая первая производная спектра поглощения I_{d1} , вычисляемая по точкам 1 и 3 имеет сильный дрейф, и при количестве усреднений больше 60 (что соответствовало времени накопления 2 с), отношение сигнала к шуму может только уменьшаться. Вторая производная I_{d2} , вычисляемая по точкам 1, 2 и 3 имеет оптимальное количество усреднений около 2000 (время накопления 60 с). Наилучшими шумовыми характеристиками обладает производная I_{d1T} с оптимальным количеством усреднений 10000 (время накопления 300 с).

Результаты анализа шумов трех различных производных спектра поглощения при помощи графиков АД приведены в таблице 3.3. Первая производная I_{d1T} , связанная с нестационарным нагревом и охлаждением лазера в точках 2 и 4 допускает длительное накопление сигнала с большим числом усреднений, и позволяет получить отношение сигнала к шуму в каждой точке спектра в 3 раза большее, чем при использовании второй производной I_{d2} .

Табл. 3.3. Шумовые характеристики различных производных спектра поглощения

	Оптимальное количество усреднений	Время накопления, с	Минимальная дисперсия σ_A^2	Максимальное отношение сигнала к шуму $1/\sqrt{\sigma_A^2}$
I_d 1	60	2	$6,4 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^4$
I_d 2	2000	60	$3,7 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^4$
I_d 17	10000	300	$4,2 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^5$

г) Метод регрессии при измерениях с высокой чувствительностью

Чувствительность измерений определяется не только режимом работы DL и методикой регистрации спектров поглощения, но также способом обработки спектров и алгоритмом вычисления концентрации поглощающих частиц. Для нахождения концентрации двуокиси азота мы использовали сигналы трех оптических каналов (аналитического, реперного и базовой линии) и применяли метод многомерной линейной регрессии. Суть ее состоит в следующем.

При модуляции частоты DL и регистрации производных спектра поглощения влияние особенностей базовой линии на регистрируемый спектр в большой степени подавлены, поэтому сигнал после регистрации в каждом из каналов может быть представлен в виде:

$$I(x) = k \cdot I_0(x) + a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d + mG(x); \quad (3.15)$$

где $I_0(x)$ - нормированная производная спектра поглощения исследуемого вещества; $a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d$ - полином третьей степени, учитывающий остаточное влияние базовой линии, связанное с остаточной АМ излучения DL; $G(x)$ учитывает прочие неоднородности базовой

линии лазера, которые не учитывает кубический полином, m – коэффициент, различный для разных каналов.

Учитывая, что спектр поглощения искомого вещества в канале базовой линии отсутствует, а в реперном канале он достаточно сильный по сравнению с остаточной базовой линией, а также предполагая, что форма остаточных неоднородностей $G(x)$ одинакова в аналитическом канале и в канале базовой линии, сигналы в трех оптических каналах можно записать в виде:

$$I_{An}(x) = k_{An} \cdot I_0(x) + a_{An} \cdot x^3 + b_{An} \cdot x^2 + c_{An} \cdot x + d_{An} + m_{An} \cdot G(x); \quad (3.16)$$

$$I_{Ref}(x) = k_{Ref} \cdot I_0(x); \quad (3.17)$$

$$I_{BL}(x) = a_{BL} \cdot x^3 + b_{BL} \cdot x^2 + c_{BL} \cdot x + d_{BL} + m_{BL} \cdot G(x); \quad (3.18)$$

где $I_{An}(x)$, $I_{Ref}(x)$, и $I_{BL}(x)$ – сигналы, регистрируемые в аналитическом, реперном и канале базовой линии соответственно.

Концентрация частиц в аналитическом канале N_{An} связана с концентрацией в реперном канале N_{Ref} при оптических длинах этих каналов L_{An} и L_{Ref} соотношением:

$$N_{An} = N_{Ref} \cdot \frac{L_{Ref}}{L_{An}} \cdot \frac{k_{An}}{k_{Ref}} \quad (3.19)$$

Таким образом, при известной концентрации искомого вещества в реперном канале N_{Ref} необходимо найти отношение коэффициентов $k_{reg} = \frac{k_{An}}{k_{Ref}}$. Для нахождения этого отношения

необходимо решить задачу линейной регрессии и найти сигнал в аналитическом $I_{An}(x)$ канале как комбинацию сигнала в реперном канале $I_{Ref}(x)$, полинома третьей степени $P^3(x) = a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d$ и сигнала в канале базовой линии $I_{BL}(x)$:

$$I_{An}(x) = k_{reg} \cdot I_{Ref}(x) + P^3(x) + A \cdot I_{BL}(x); \quad (3.20)$$

где A – коэффициент, характеризующий отношение остаточных неоднородностей $G(x)$ в аналитическом канале и в канале базовой линии.

Нами эта задача решалась в среде LabView с помощью модифицированного виртуального инструмента "General LS Linear Fit" из комплектации программы.

д) О предельной чувствительности измерений по калибровочной ячейке в аналитическом канале

Для определения предельной чувствительности спектрометра были проведены измерения концентраций примесей NO_2 в кювете длиной 5 см с концентрацией 28 ppm в азоте при атмосферном давлении. Регистрировались вторая производная спектра поглощения I_{d2} и первая производная, связанная с нестационарным нагревом лазера I_{dT} . Глубина модуляции

тока инъекции DL составляла при этом 0,3 мА и 1,5 мА соответственно. Проводилась линейная регрессия сигнала в аналитическом канале по сигналам в реперном канале, в канале базовой линии и по коэффициентам полинома третьей степени. Концентрация NO_2 вычислялась из коэффициента регрессии k_{regr} . АД вычислялась для величины концентрации умноженной на длину оптического пути ($N*L$, ppm*m). Соответствующие графики приведены на рис. 3.12.

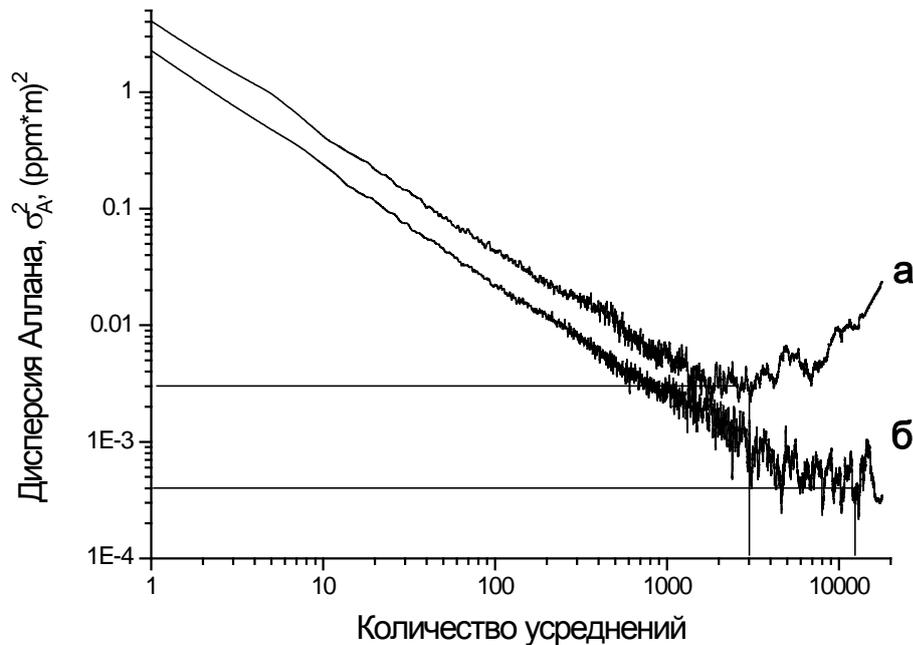


Рис. 3.12. Графики АД для концентрации NO_2 .

- а - при регистрации второй производной по точкам 1, 2 и 3;
- б - при регистрации первой производной по точкам 2 и 4

При регистрации первой производной, связанной с нестационарным нагревом лазера I_{d1T} минимальная дисперсия составляет $3,9 \cdot 10^{-4} (\text{ppm} \cdot \text{m})^2$, в то время как вторая производная I_{d2} приводит к дисперсии почти на порядок большей - $3,1 \cdot 10^{-3} (\text{ppm} \cdot \text{m})^2$. Поскольку предельная чувствительность (стандартное отклонение) равна квадратному корню значения в минимуме АД, регистрация I_{d1T} обеспечивает предельную чувствительность 20 ppb*m, а I_{d2} - 56 ppb*m, что соответствует относительному поглощению света молекулами NO_2 $6 \cdot 10^{-7}$ и $1,6 \cdot 10^{-6}$.

Используемая нами методика регистрации и обработки спектров позволяет учитывать дрейф неоднородностей базовой линии лазера и проводить долговременные измерения с высокой чувствительностью без периодической калибровки системы. На рис. 3.13 приведены результаты измерения концентрации NO_2 в кювете длиной 5 см с концентрацией 28 ppm.

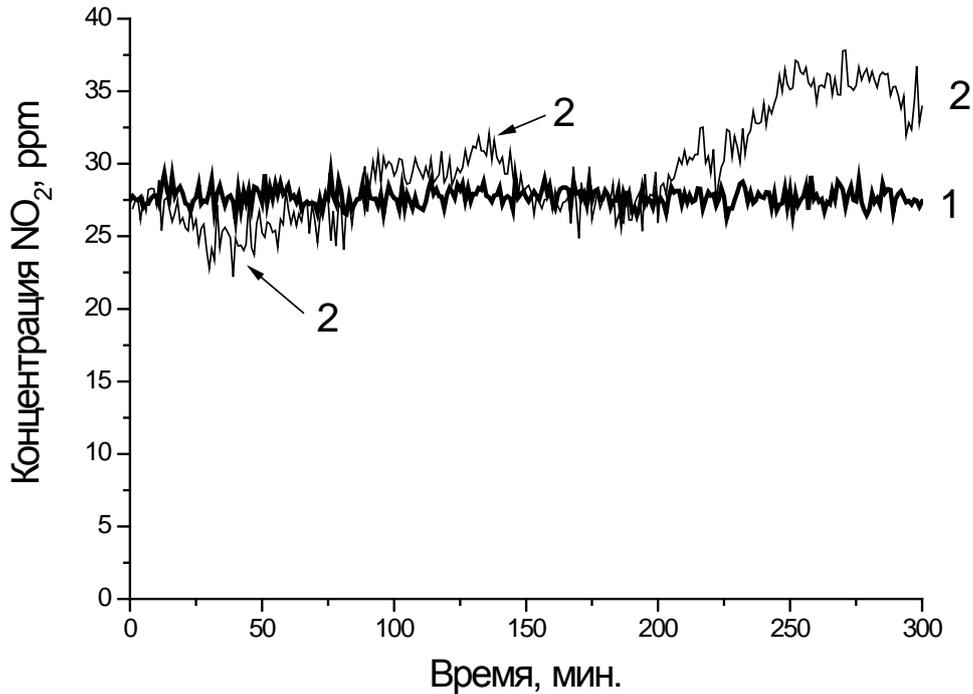


Рис. 3.13. Долговременные измерения концентрации NO_2 в кювете.

- 1 - при регистрации первой производной по точкам 2 и 4
- 2 - при регистрации второй производной по точкам 1, 2 и 3;

Измерения проводились в течение 5 часов с интервалом между отдельными измерениями в 1 минуту. При регистрации первой производной по точкам 2 и 4 измеренная концентрация составляла $27,7 \pm 0,6$ ppb, что соответствует стандартному отклонению относительного коэффициента поглощения около $8 \cdot 10^{-7}$ (кривая 1 на рис. 3.13). При регистрации второй производной по точкам 1, 2 и 3 кратковременная точность измерений была несколько хуже и составляла $\pm 0,9$ ppb, однако при длительных измерениях наблюдался дрейф, ухудшающий точность измерений до величины ± 5 ppb (кривая 2 на рис. 3.13).

е) Фоновая концентрации NO_2 в атмосфере

Версия частотной модуляции, использующая нестационарный нагрев лазера позволяет измерять концентрацию двуокиси азота с чувствительностью до 20 ppb*m при оптическом пути 5 см. Прямая экстраполяция этих величин приводит к тому, что при использовании многопроходной оптической системы длиной 100 метров можно достичь чувствительности 0,2 ppb. Однако многопроходная система может внести дополнительные шумы и дрейфы в регистрируемый сигнал, поэтому характеристики прибора с такой системой требуют прямой

экспериментальной проверки. Для этого в аналитический канал спектрометра помещалась кювета Эрио без внешнего кожуха.

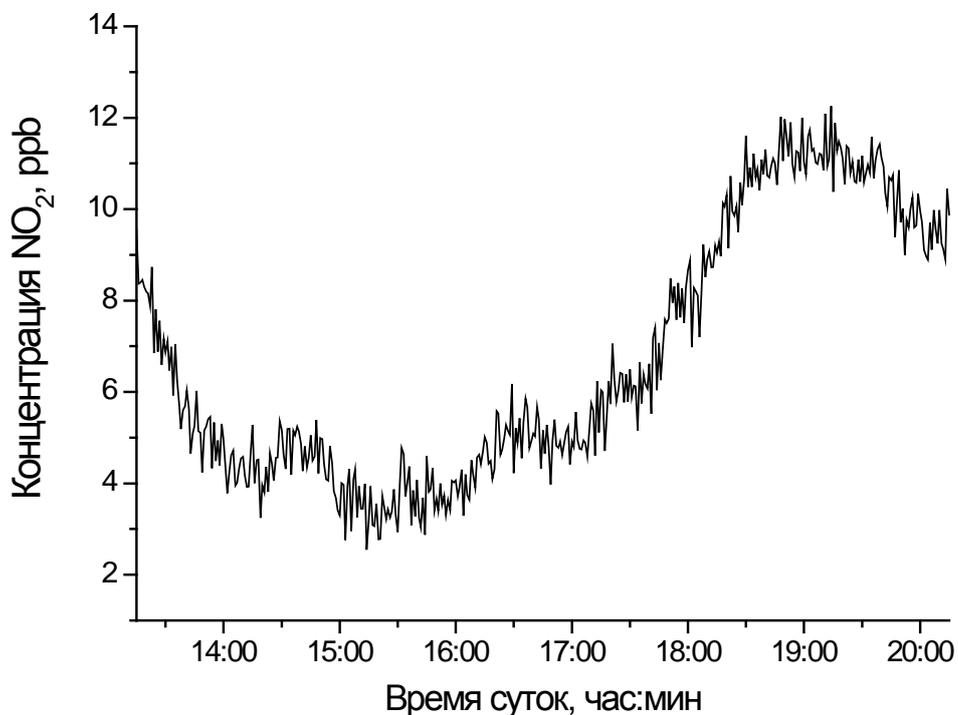


Рис. 3.14. Измерения фоновой концентрации NO₂ в атмосфере

На рис. 3.14 приведены измерения фоновой концентрации двуокиси азота в лабораторных условиях в течение 7 часов. Измеренные значения концентрации NO₂ изменялись от 3 до 12 ppb за время проведения эксперимента. Предшествующие измерения NO₂ в кювете длиной 5 см (рис. 3.13) позволяют сделать вывод, что измеренные значения связаны с реальным изменением содержания NO₂ в атмосфере, а не с какими-либо аппаратными дрейфами. Предельная чувствительность в этом эксперименте оценивалась из стандартного отклонения концентрации NO₂, измеренной за короткое время (порядка 10 минут) и составляла 0,5 ppb, что примерно в 2.5 раза хуже, чем это следует из простейшей экстраполяции результатов измерений в короткой кювете. Такая чувствительность соответствует измерению коэффициента поглощения $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$.

3.6. Резюме к главе III

а) Проведены исследования методов абсорбции для измерения содержания NO₂ в атмосфере для двух спектральных областей. Применение широкоапертурной оптики позволило

реализовать до 200 проходов излучения в ячейке Эрио в отсутствие остаточной интерференции и долговременной устойчивости сигнала поглощения.

б) При измерениях в области максимума сечения поглощения в области 400нм и амплитудной модуляции достигнута чувствительность по поглощению $(8-15) \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ или $(0.05-0.1) \text{ ppbv}$.

в) При измерениях в области 635нм использована техника частотной модуляции. В силу специфики работы DL в этой области удалось подавить остаточную амплитудную модуляцию излучения за счет выбора специального профиля тока инъекции, учитывающей наличие параллельных механизмов частотной перестройки. Хотя сечение поглощения в этой области примерно в 100 раз меньше максимального, использование более контрастной структуры спектра позволяет применить эффективный метод регрессии для отождествления спектра и повышения чувствительности. Реализована чувствительность $(0.5-1.2) \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ или $(0.2-0.5) \text{ ppbv}$.

г) Полученные результаты отвечают намерениям, сформулированным в начале главы, и являются рекордными по чувствительности при использовании техники DLS без глубокого охлаждения лазеров и детекторов. В сопоставлении с уже накапливающимся мировым опытом можно сделать вывод, что для дальнейшего улучшения точности и чувствительности измерений поглощения следует еще более увеличивать оптический путь. При условии локальности измерений это потребует применения многопроходных ячеек с оптикой очень высокого отражения, когда, в отличие от рассмотренных классических ячеек, нужно учитывать и использовать наличие их собственных резонансов.

ГЛАВА IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО ИЗОТОПНОГО ОТНОШЕНИЯ В ВЫДОХЕ ЧЕЛОВЕКА

При анализе малых составляющих в сложной газовой среде имеется круг задач, в которых важна не столько предельная чувствительность, сколько селективность и точность измерений, хотя эти требования часто связаны. Приоритет точности, в частности, существует в определении относительного содержания изотопически модифицированных молекул (изотопомеров). Как уже отмечалось в Главе II, традиционными методами здесь до последнего времени остаются хроматография и масс-спектрометрия, но параллельно, особенно с появлением лазеров в газоанализе, активно развиваются и оптические методы. Анализ областей применения и возможностей классических и лазерных методов проведен в монографии [10]. В данной главе мы описываем результаты наших исследований по измерению изотопного отношения $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ в воздухе, выдыхаемом человеком, с помощью описываемой в данной части диссертации техники диодных лазеров с нерезонансными ячейками для медицинской диагностики.

4.1. Мотивация разработки методов оптических измерений и требования к ним.

Особое место в медицинской диагностике занимают стабильные изотопы углерода в составе соединений, участвующих в метаболизме [86,87]. Углерод, в частности, выводится из организма с дыханием в виде двуокиси углерода. Идея тестов дыхания состоит в подборе изотопически меченых веществ, которые перерабатываются в CO_2 в каком-то органе под влиянием агентов, свидетельствующих о его патологии. При наличии заболевания или его возможной причины фиксируются изменения концентрации определенной изотопной модификации углекислого газа в выдыхаемом воздухе.

За меру таких изменений принимается отклонение отношения концентраций стабильных изотопов от международного стандарта [9-11]. Если в исследуемом образце и стандарте отношения концентраций изотопов составляют, соответственно величины $R_{\text{изм}}$ и $R_{\text{станд}}$, то для их сопоставления вводится величина т.н. фракционирования $\alpha = R_{\text{изм}} / R_{\text{станд}}$. Поскольку обычно значение α близко к 1, то чаще пользуются величиной отклонений δ , выражаемой в единицах промилле $\delta = (\alpha - 1) \cdot 1000, \text{‰}$. Таким образом, для углеродного изотопного отношения отклонения от величины фракционирования определяется формулой

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{([^{13}\text{CO}_2]/[^{12}\text{CO}_2])_{\text{изм}}}{([^{13}\text{CO}_2]/[^{12}\text{CO}_2])_{\text{станд}}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰} \quad (4.1)$$

Если же и величина $\delta^{13}\text{C}$ в образце (выдох человека в нашем случае) по каким-то причинам также может меняться, то эти вариации составляют $\Delta\delta^{13}\text{C}$. Именно величины этих вариаций в медицинских изотопных тестах по изотопному углеродному отношению являются мерой патологий.

Главными достоинствами тестов являются специфичность, неинвазивность и оперативность. К настоящему времени в разных странах уже накоплен определенный опыт экспериментальных и клинических исследований по диагностике заболеваний по изотопным тестам дыхания, в публикациях [9,10,11,88] указывается более 20 заболеваний, при диагностике которых углеродный изотопный дыхательный тест уже апробирован или введен в медицинскую практику. Интерес к этим методикам привел к созданию специального журнала *Breath Res.* [89]. В таблице 4.1 приведены примеры.

Таблица 4.1. Некоторые варианты углеродного изотопного дыхательного теста[10].

Заболевание	Тестовый препарат, обогащенный изотопом ^{13}C	Поведение CO_2 в выдохе после приема препарата
Наличие бактерий <i>Helicobacter pylori</i> в желудке (гастрит, язва, рак)	Карбамид (мочевина)	Увеличение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ через 10-30 минут
Аномальный рост микрофлоры тонкого кишечника	D-ксилоза; Гликохолат -глицин	Примерно 2-кратное увеличение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ через 2-3 часа по сравнению с контрольной группой
Панкреатит	Эфир Cholesterol octanate + фермент поджелудочной железы	При приеме только эфира снижение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в 5-7 раз через 0.5-2 часа по сравнению с контрольной группой. При одновременном приеме эфира и фермента восстановление $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ до уровня контрольной группы.
Печеночная недостаточность	Метионин, ароматические кислоты	Снижение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в 2-7 раз через 0.5-2 часа по сравнению с контрольной группой
Цирроз печени	Галактоза	Снижение в 2-4 раза по сравнению с контрольной группой через 0.5-2 часа
Диабет	Глюкоза	Уменьшение приращения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ на (20-30)% через 20 минут по сравнению с контрольной группой для инсулин-независимых больных и в 2-6 раз для инсулин-зависимых.

Мы остановимся на наиболее востребованном в практической медицине тесте (уреазный тест дахетнльный УДТ) на наличие бактерий *Helicobacter Pylori* (НР). Он основан на том, что НР бактерии, ответственные за поражение желудка, выделяют фермент «уреаза» с образованием аммиака и углекислого газа. Последний кровотоком выносится в легкие и выдыхается. Если углерод добавляемого в пищу карбамида обогащен ^{13}C , то и содержание $^{13}\text{CO}_2$ в выдохе увеличится по сравнению с «базальным», до приема добавки. В отсутствие

уреазы карбамид выводится из организма. Для воспроизводимости результатов теста разработан специальный протокол отбора проб [11]. Учитывая, что, даже в естественное содержание CO_2 в выдохе испытывает вариации изотопного отношения (день, ночь, прием пищи...), протоколом устанавливается время между отбором двух диагностических проб (до приёма препарата и после) ~ 40 минут. Диагностически значимым считается изменение вариации $\Delta\delta^{13}\text{C}$ после приема обогащенного карбамида $\Delta\delta^{13}\text{C} \geq 0.5\%$. Именно такое значение определяет требование к точности измерений. Оно обеспечивается изотопными масс-спектрометрами, которые и используются в современной медицине.

Имея в виду практические трудности проведения «прикроватных» масс-спектрометрических анализов (см. главу 2), в последние годы в качестве альтернативы активно исследуются лазерные спектральные методы таких измерений.

4.2. Развиваемые в настоящее время методы с применением диодных лазеров.

Для решения задачи измерения углеродного изотопного отношения в последние годы были испробованы практически все известные схемы высокочувствительной лазерной диодной спектроскопии в областях ИК спектра, содержащих полосы поглощения CO_2 . Это и традиционные измерения поглощения в среде при перестройке частоты лазера в однопроходной кювете, измерения времени затухания излучения в резонаторе (CRDS [90]), интегрального поглощения в резонаторе (ICOS или CEAS [91]), поглощение сигнала, модулированного по частоте (WMS [92]) или на разностной частоте [93]).

Измерения проводятся по относительному поглощению пар линий, относящихся к разным изотопам в одной из трёх спектральных областей вблизи 4.3, 2.0 и 1.6 мкм. В указанных областях длин волн коэффициенты поглощения соотносятся примерно как $2 : 10^{-3} : 10^{-5}$. Область фундаментальной полосы 4.3 мкм имеет предпочтение из-за большого коэффициента поглощения. Большинство исследований выполнено именно в этой области, результаты подробно описаны в монографии [11]. Был достигнут и даже несколько превзойден (~0.3%) необходимый порог чувствительности. При этом используется простая оптическая схема с однопроходной ячейкой. Серьезным ограничением в этих случаях оказывается необходимость криогенного охлаждения и лазера и приемника. Частично эта проблема была решена с появлением квантово-каскадных лазеров (ККЛ), излучающих в этом диапазоне при комнатной температуре лазера. Тщательная стабилизация условий эксперимента (температуры и давления в измерительных кюветах) с использованием ККЛ позволили получить наиболее высокую на сегодня точность измерения отношения $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ спектральным методом 0.02% при времени накопления сигнала 400 с [94]. К недостаткам такой схемы следует отнести

необходимость криогенного охлаждения приемников излучения и высокую стоимость собственно ККЛ, схемы управления им и детектирования коротких импульсов. С этой, практической точки зрения более привлекательна область 1.6 мкм. Лазеры и фотоприемники в этой области обладают хорошими характеристиками, работают при комнатной температуре и широко доступны, однако малый коэффициент поглощения CO_2 в этой области требует использовать схемы с оптическим путем порядка километра. Для получения большого оптического пути в работе [95] применялся высокодобротный резонатор, и методом CEAS в этой области была получена точность 1.8‰, что несколько хуже требуемой.

Вполне понятным компромиссом выглядит область 2 мкм. Для нее имеются лазеры и фотоприемники, работающие при комнатной температуре, а коэффициент поглощения достаточен для измерения отношения изотопов CO_2 при длине оптического пути в несколько метров, что может быть достигнуто при помощи сравнительно простых многопроходных систем. Весьма существенно и то обстоятельство, что линии поглощения воды, часто создающие помехи в ИК диапазоне, в этой области имеют малую интенсивность. Соответствующие попытки предпринимались. В работе [96] была получена долговременная воспроизводимость измерения отношения $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ 0.5‰ за время измерения 80 минут при использовании DFB диодного лазера, работающего в области 2.008 мкм. В более поздней работе [96а] эта точность была улучшена до 0.2‰.

В указанных выше работах измерения проводились при пониженных давлениях (от 10 до 100 Торр) газа, поскольку при атмосферном давлении подходящие для измерений линии уширены и переналожены. Это также является их общим недостатком, усложняющим практические применения.

В данной главе описывается подход, позволяющий обойти отмеченные трудности. Решается задача измерений углеродного отношения с точностью $\Delta\delta^{13}\text{C} \leq 0.5\text{‰}$ в естественных условиях выдоха при атмосферном давлении, выбор сделан в пользу области 2 мкм. В основу исследований положена разработка методики, не требующей полного разрешения в спектре поглощения линий колебательно-вращательных переходов.

4.3. Экспериментальная установка [97-99]

Первые исследования были проведены нами на установке, описанной в работе [97]. В дальнейшем она модернизировалась и блок-схема ее современной версии [98,99] изображена на рис. 4.1. Используется трехлучевая оптическая схема с аналитическим каналом (1), каналом базовой линии (2) и каналом частотной калибровки (3).

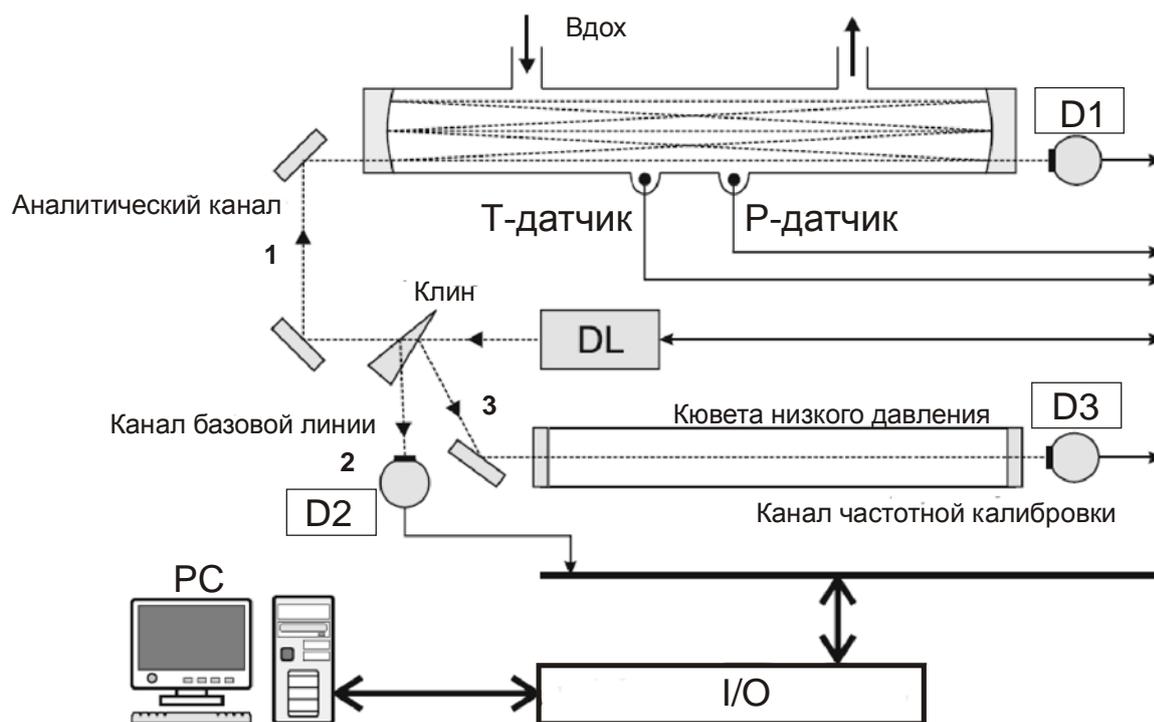


Рис. 4.1. Схема установки. DL – лазер; D1, D2, D3 – фотоприемники; I/O – 16-ти битная многофункциональная плата ввода/вывода для управления лазером и считывания сигналов с фотоприемников; Клинь – светоделительный клинь, P, T – датчики давления и температуры соответственно, Кювета низкого давления – кювета с чистым CO₂, при давлении 70 Торр. PC – персональный компьютер.

В аналитическом канале 1 установлена многопроходная кювета системы Эрио с исследуемым газом. Рабочая область выбиралась исходя из следующих соображений: интенсивности сравниваемых линий изотопомеров не должны отличаться более чем на порядок величины, отсутствие сильных линий поглощения в области регистрации, детекторы и источник излучения должны работать при комнатной температуре. Предварительный подбор рабочей области (и соответствующего лазера) осуществлялся при помощи базы данных HITRAN и онлайн системы синтеза спектров поглощения [100].

Концентрация двуокиси углерода в среднем в выдохе составляет $\sim 3\%$ от полной концентрации всех молекул, сечение поглощения основного изотомера $^{12}\text{CO}_2$ в рабочей области лазера $\sim 2.5 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$. Это соответствует коэффициенту поглощения $\alpha = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Расчёты показывают, что оптимальным с точки зрения прецизионности измерений является относительное изменение интенсивности сигнала, связанное с поглощением, находящееся в

диапазоне $\sim 0.3 \div 0.7$ [10]. Исходя из этих соображений и, следуя методике оптимизации, описанной в Главе III, была изготовлена многопроходная ячейка. Длина кюветы 98 см, зеркала с радиусом кривизны 1 м, оптическая длина 23.5 м (12 двойных проходов), обеспечившая таким образом относительное изменение сигнала равное 0.38. Поскольку основной целью было достичь приемлемой точности измерений изотопического отношения концентраций $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ в дыхательном тесте, то важным фактором является небольшой объём пробы исследуемого образца. Объём пробы определяется объёмом аналитической кюветы. При спокойном дыхании здоровый взрослый человек использует небольшой объём воздуха ~ 300 -500 мл. Диаметр входного отверстия и диаметр зеркал были выбраны так, чтобы удовлетворить этому условию и условию, чтобы интерференционные помехи в выходном сигнале не превышали величины 10^{-5} от основного сигнала. В условиях эксперимента диаметры зеркал составили 22 мм, а диаметры отверстий 2 мм, центры которых располагались на расстоянии 2 мм от краев зеркал. Общий объём ячейки составил 370 мл. В кювете установлены датчик давления (на основе модуля MS5534C, Intersema, Швейцария, точность 0.2 mbar), и температуры (термистор Epcos B5786, абсолютная точность 0.2 C°). Отраженные светоделительным клином лучи формируют канал 2 базовой линии и канал 3 частотной калибровки, необходимые для нормировки интенсивности в аналитическом канале и для привязки перестроенной кривой диодного лазера к абсолютной частотной шкале, соответственно. В луч канала частотной калибровки помещена кювета с CO_2 при давлении 70 Торр. Интерференционные помехи в аналитическом канале минимизировались за счет малого числа проходов в ячейке Эрио - расстояние между световыми «пятнами» на зеркалах диаметром около 1.8 мм составляет 5 мм, заметно превышая диаметры пятен и отверстия. В двух других каналах интерференция исключалась за счет пространственного разделения лучей 2 и 3 клином.

По предварительной оценке (см. также далее в разделе 4.4.3), точность привязки частотной шкалы должна быть не хуже 10^{-5} см^{-1} . Это достигалось путём сопоставления спектров поглощения, записанных в канале частотной калибровки с данными базы HITRAN с учётом ударных сдвигов центров линий. Процедура частотной калибровки также будет обсуждаться в разделе 4.4.3. Интенсивность света в каналах регистрируется фотоприемниками D1, D2, D3 - InGaAs фотодиоды G8372-01 Hamamatsu, подключенные к транс-импедансным усилителям.

Использовался диодный лазер (DL) фирмы Vertilas с вертикальным выводом излучения (VCSEL), работающий в области 2.007 мкм и имеющий выходную мощность 0.5 мВт. Частота лазера перестраивалась при подаче на него тока инжекции трапециевидной формы с частотой повторения 200 Гц и амплитудой до 7 мА. Проводился контроль частоты генерации лазера, что является важным условием и требует стабилизации температуры, поскольку типичная

температурная чувствительность находится на уровне $(0.1-0.2) \text{ см}^{-1}/\text{К}$ [101]. Лазерный модуль содержал в себе встроенный элемент Пельтье и термодатчик. Время корректировки по датчику близко ко времени между импульсами тока ~ 5 мс. В дополнение к этому использовалась токовая обратная связь для долговременного (~ 1 час) контроля стабильности частотно-перестроечной характеристики лазера по сигналам детектора D3 в канале частотной калибровки. Обратная токовая связь детектора и блока управления током инжекции осуществлялась следующим образом. Сигнал с детектора, соответствующий пику поглощения в опорной ячейке передавался на компьютер, который определял изменение величины тока инжекции, корректирующее положение частоты на перестроечной характеристике лазера. В совокупности оба способа обеспечивали кратковременную и долговременную стабильность температуры лазерного элемента на уровне 10^{-4} К.

Использование VCSEL лазеров даёт ряд преимуществ по сравнению с лазерами с интерферометрами Фабри-Перо или с лазерами с распределенной обратной связью (DFB). Например, область его частотной перестройки, линейно зависящей от тока, как правило, шире чем область частотной перестройка у DFB лазеров. Линейная зависимость позволяет улучшить точность восстановления перестроечной шкалы лазера при помощи процедуры интерполяции, обсуждаемой разделе 4.4.3. Хорошее качество пучка VCSEL лазера облегчает получение пучков со сходными пространственными характеристиками на детекторах при ответвлении излучения на делительных элементах, что снижает влияние фликер-шумов. Сигналы с фотоприемников подавались на плату ввода-вывода I/O (NI-PCI-6120 фирмы National Instruments 800 кГц, 16 бит), передавались в компьютер (PC) и обрабатывались в программной среде LabView.

Для абсолютных измерений изотопического отношения в качестве вторичного стандарта использовался коммерчески доступный CO_2 газ. Его изотопное отношение определялось при помощи квадрупольного анализатора масс модели MS200.

4.4. Методика и процедуры измерений [97,98,102-105].

4.4.1 Рабочая спектральная область.

Были проведены исследования по выбору рабочего диапазона частотной перестройки лазера с учетом информативной достоверности участка спектра и оптимизации динамического диапазона. При фиксированной рабочей температуре диода $T = 24$ °К частота его генерации перестраивалась в пределах $4977.4 \div 4978.9 \text{ см}^{-1}$. В эту область попадают три сильные линии поглощения $^{12}\text{CO}_2$ из колебательных полос $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ и $\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ (R0, $12^0 1 \leftarrow 00^0 0$, $\nu = 4978.6077 \text{ см}^{-1}$; R17, $13^1 1 \leftarrow 01^1 0$, $\nu = 4978.2048 \text{ см}^{-1}$; R16, $13^1 1 \leftarrow 01^1 0$, $\nu = 4977.7245 \text{ см}^{-1}$) и одна

линия $^{13}\text{CO}_2$ из колебательной полосы $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ (P16, $12^0_1 \leftarrow 00^0_0$, $\nu=4978.0221\text{cm}^{-1}$). В первых исследованиях [97] использовался более широкий спектральный интервал перестройки диодного лазера ($4974.5\div 4980.7\text{cm}^{-1}$), однако, как показали дальнейшие эксперименты, это приводит к большей погрешности измерений отношения концентраций $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ из-за слишком большого динамического диапазона интенсивностей линий поглощения. Типичные образцы спектров, записанных в аналитическом канале и канале частотной калибровки изображены на рисунке 4.2

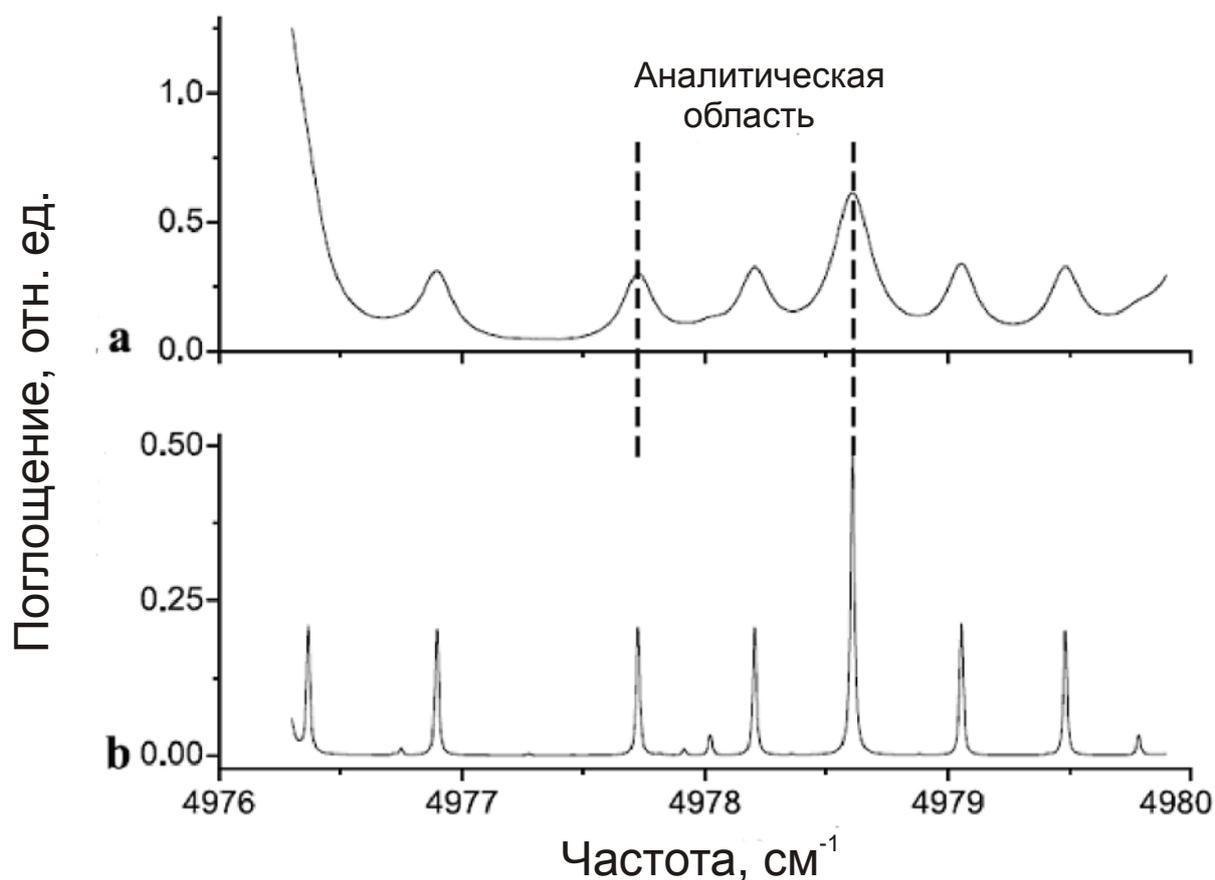


Рис. 4.2. Спектры, записанные в аналитическом канале- (а), канале частотной калибровки- (b)

4.4.2 Обработка спектров

Обработка спектра, регистрируемого в аналитическом канале, осуществлялась методом многомерной линейной регрессии по синтезированным спектрам молекул $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{CO}_2$ и H_2O :

$$\ln I_a(\nu) = \ln I_b(\nu) + \sum_i k_i \alpha_i(\nu) \cdot L + P^{(3)}(\nu), \quad (4.2)$$

где $I_a(\nu)$ – сигнал в аналитическом канале, $I_b(\nu)$ – сигнал в канале базовой линии, $\alpha_i(\nu)$ – коэффициент поглощения молекул i -го типа, L – оптическая длина пути в аналитической кювете, k_i – коэффициенты линейной регрессии, $P^{(3)}(\nu)$ – полином третьей степени, учитывающий остаточные различия базовой линии лазера в оптических каналах. Для получения

синтезированного спектра в качестве $\alpha_i(\nu)$ берутся индивидуальные спектры, рассчитанные по данным из спектральной базы HITRAN2008 в приближении фойгтовских контуров.

В результате решения задачи линейной регрессии находятся коэффициенты k_i , которые пропорциональны концентрации соответствующих молекул, а отношение коэффициентов $k(^{13}\text{CO}_2) / k(^{12}\text{CO}_2)$ дает искомое отношение концентраций изотопомеров. Результаты представлялись в терминах величины δ , определяемой соотношением (4.1) и их вариаций $\Delta\delta^{13}\text{C}$.

4.4.3 Частотная шкала

Одним из наиболее существенных факторов, ограничивающих точность измерения отношения концентраций $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ с использованием метода регрессии к синтезированным спектрам поглощения, является точность восстановления абсолютной частотной шкалы перестройки диодного лазера. По нашим оценкам ошибка в определении частотной шкалы регистрируемых спектров 10^{-5} см^{-1} приводит к ошибке измерения отношения $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ на уровне 0.1%. Таким образом, для достижения необходимой точности измерений экспериментальные спектры поглощения должны быть привязаны по частоте к расчетным с точностью не хуже нескольких единиц 10^{-5} см^{-1} . Это требование относится к центрам линий поглощения, для крыльев линий оно менее жесткое. Такая точность не может быть получена при помощи коммерчески доступных измерителей длины волны. Поэтому положения центров линий определялись по спектру из канала частотной калибровки лазера с опорной кюветой пониженного давления (70 Торр) с соответствующей корректировкой на данные по сдвигам центров линий давлением, имеющимся в базе данных HITRAN [105a]. Всё вышесказанное привело к точности восстановления положения центров линий на уровне 10^{-6} см^{-1} . После нахождения частот центров линий по каналу частотной калибровки использовалась линейная интерполяция для восстановления всей перестроечной характеристики диодного лазера. Другие модели интерполяции (кубический сплайн и эрмитов полином) оказались неустойчивыми и приводили к большим погрешностям (см. таблицу 4.2). Последнее, вероятно, связано с ограниченным количеством центров линий в области сканирования лазера. Во время цикла измерений частотная калибровка проводилась раз в 160 мс. Это время определяет полный цикл измерений и обработки сигналов для получения величины изотопного отношения.

Таблица 4.2. Точность измерений в различных моделях интерполяции частотной характеристики лазера.

Тип интерполяции	Точность измерения δ
Линейная	0.07‰
Кубический сплайн	0.5‰
Полином Эрмита	0.1‰

4.4.4. Аппроксимации контуров линий при синтезе спектра поглощения

Коэффициенты поглощения в рабочем спектральном диапазоне молекул $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, H_2O рассчитывались для сравнения по двум аппроксимациям контуров линий поглощения, а именно, Лоренца и Фойгта. Данные для спектральных линий диапазона были взяты из базы данных HITRAN. Помимо этих данных в качестве исходных для симуляции использовались показания датчиков температуры и давления. Качество симулированного спектра оценивалось по невязке между данными измерений и симулированным спектром, сформированным согласно различным аппроксимациям для частотной шкалы, соответствующей лазерной перестроочной кривой, восстановленной интерполяционным методом. Для симуляции спектров использовались не только линии, попадающие в рабочую область лазера (1.5 см^{-1}), но и линии, находящиеся в диапазоне $\pm 6 \text{ см}^{-1}$ от краёв рабочего диапазона. Это делалось для учёта вклада крыльев сильных посторонних линий, центры которых выходят за рабочий диапазон, но способных оказать влияние на профили анализируемых линий.

Пример применения процедуры линейной регрессии к спектру поглощения CO_2 в выдохе показан на рис. 4.3. Представлены результаты как для симуляции с применением аппроксимации Лоренца, так и для аппроксимации Фойгта. Из рисунков 4.3e и 4.3f видно, что аппроксимация Фойгта даёт заметно меньшую невязку между записанным спектром и регрессионной суммой $\sum_i k_i \alpha_i(\nu) \cdot L$ для молекул $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ и H_2O , чем в случае аппроксимации контуров линий контуром Лоренца. Видно, что в случае аппроксимации линий профилем Фойгта невязка в интенсивности различная для разных участков спектра, но не превышает 10^{-3} от величины поглощения в измеряемом спектре. На рисунке изображены два графика невязки для аппроксимации линий контуром Фойгта. Рисунок 4.3e соответствует времени усреднения сигнала 160мс (32 цикла сканирования), а рисунок 4.3g соответствует усреднению в 100 с. Видно, что невязки на графиках e и g спектрально не коррелированы. Это означает, что на уровне точности измерений при аппроксимации линий контуром Фойгта систематическая составляющая в невязке отсутствует. В то же самое время заметна остаточная

тонкая структура со спектральным периодом порядка 0.008 см^{-1} . Она объясняется остаточной интерференцией на оптических элементах системы с учетом их реальных размеров.

Предпринимались попытки дополнительных уточнений нашей модели симуляций спектров. Рассматривалось, в частности, влияние известного эффекта сужения Дике (модели Галатри [106] и Раутиана-Собельмана [107]). Поскольку это сужение влияет только на Гауссову компоненту профиля Фойгта, то мы варьировали (не согласуясь с показаниями температурного датчика) ширину гауссовой компоненты профиля вплоть до уменьшения её до 50% величины от величины соответствующей реальному доплеровскому уширению. Выяснилось, однако, что уменьшение невязки между измеренным и моделируемым спектрами связано, скорее всего, не с эффектом сужения, а с конечной точностью спектральных данных в HITRAN и точностью нашей частотной калибровки шкалы. Для определения реальной точности измерения величин $\delta^{13}\text{C}$, $\Delta\delta^{13}\text{C}$ необходимо применение статистических методов, что будет описано в следующем разделе.

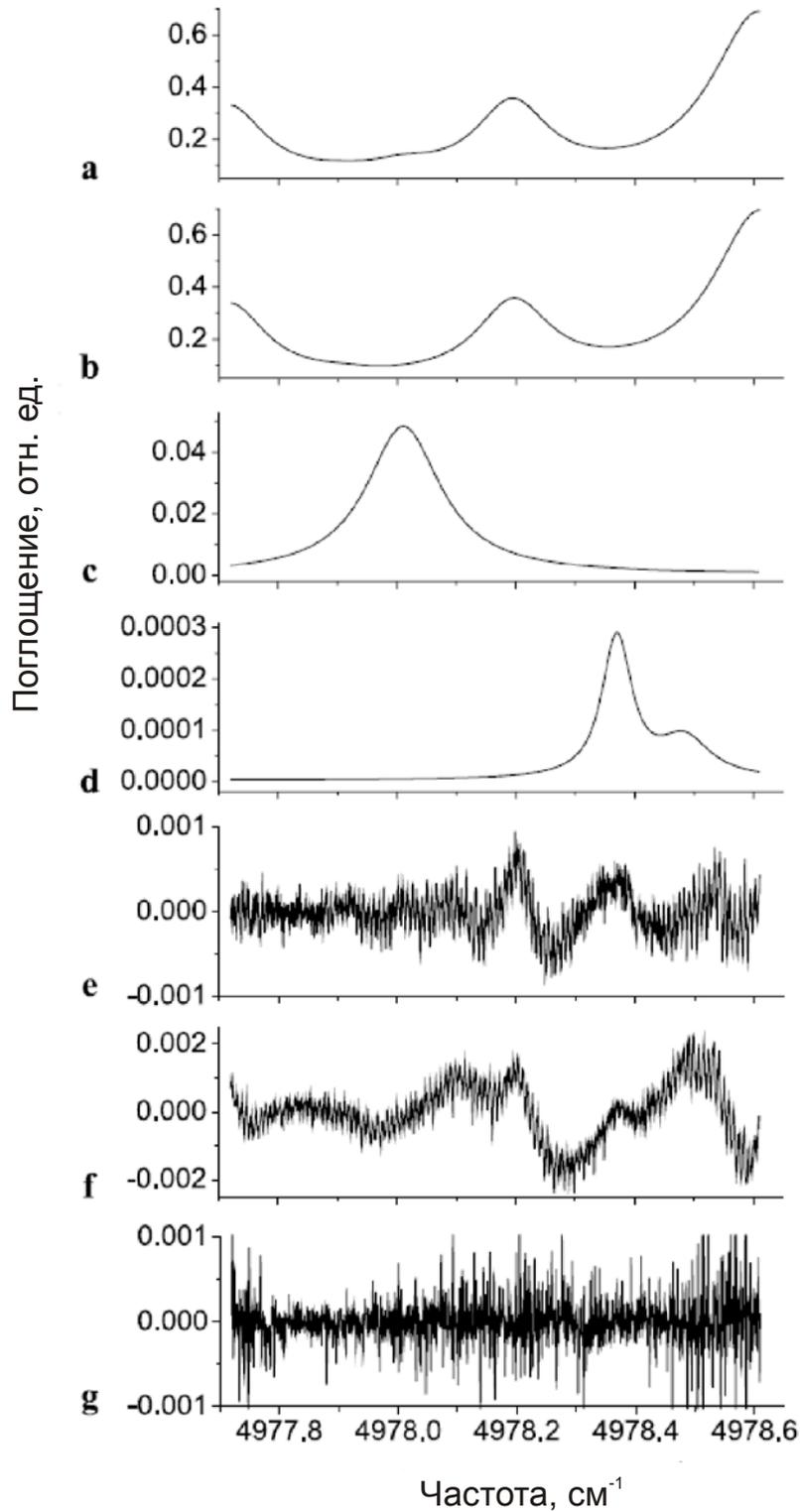


Рис. 4.3. Спектр CO_2 в выдохе и процедура многомерной линейной регрессии.

a - измеренный спектр выдоха; b - спектр $^{12}\text{CO}_2$; c - спектр $^{13}\text{CO}_2$; d - спектр H_2O ; e - общая невязка после регрессии при использовании контура Фойгта при времени записи сигнала 160 мс, f - общая невязка после регрессии при использовании контура Лоренца при времени записи сигнала 160 мс, g - общая невязка после регрессии при использовании контура Фойгта время накопления сигнала 100 с.

4.5. Результаты и их обсуждение [97, 98,108-110]

4.5.1. Точность измерений

Точность определения величины изотопного отношения δ контролировалась по дисперсии Аллана (σ^2). На рис. 4.4 приведен график квадратного корня из дисперсии σ_A^2 Аллана, показывающий, что достигаемая точность измерений δ составляет 0.07‰ при времени усреднения 3 минуты. Помимо дисперсии Аллана для установления максимальной точности измерений было проведено несколько измерений δ со временем усреднения 3 минуты. Для данной выборки была рассчитана дисперсия, которая составила 0.07‰. Она сопоставима с точностью лучших комбинированных изотопных масс-спектрометров (см. раздел 2.1 Главы II).

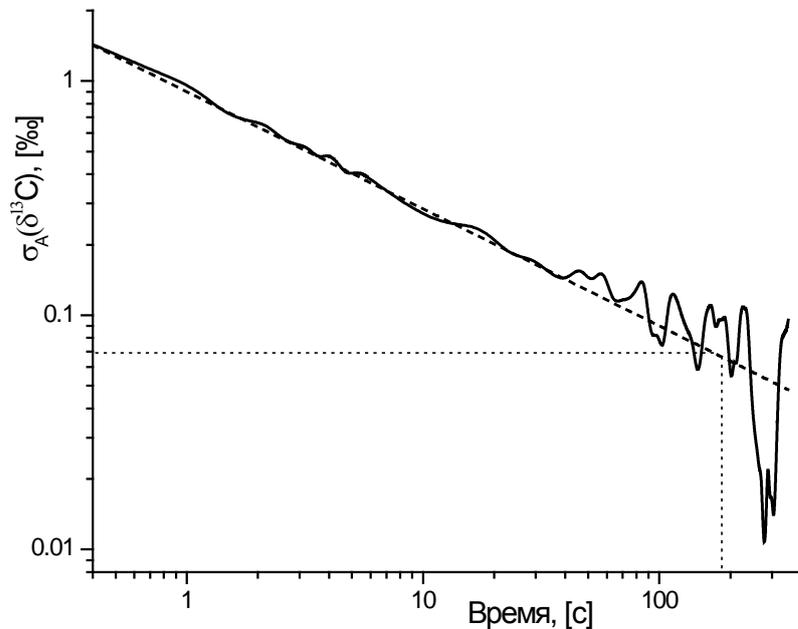


Рис. 4.4. График дисперсии Аллана для величины δ .

Полученная точность превышает одно из лучших известных из опубликованных значений точности оптических измерений, полученное в работе [111] с более сложной в техническом отношении методикой. Измерения в [111] проводились при пониженном давлении отбираемых проб для обеспечения разрешения спектральных линий и использовались две аналитические ячейки, одна из которых выступала в роли вторичного стандарта изотопического отношения. При этом значения δ могли быть получены по ограниченному количеству

положений центров линий, что предполагает необходимость большой статистической выборки результатов измерений поглощения.

В нашем случае система работает при естественном для выдоха атмосферном давлении, не нуждается в вакуумном оборудовании и имеет ряд других преимуществ:

а) Регрессионная схема анализа использует относительно широкий спектральный участок для определения изотопного соотношения, включая не только узкие центральные части исследуемых линий, а также участки, содержащие переналоженные линии и их крылья, что улучшает статистическую точность измерений.

б) Хотя в нашем случае также используются две ячейки, нет необходимости соблюдать идентичность условий в них, поскольку одна используется только для частотной калибровки источника излучения.

в) Хорошо известно влияние больцмановского температурного фактора на статистические и систематические погрешности измерений величины δ [10,11]. В работах [96] и [112] сообщается о погрешности измерений, связанной с этим фактором на уровне 11‰ K⁻¹ (8‰ K⁻¹ при дополнительной оптимизации спектральной области). При нашем подходе следует с помощью используемых датчиков температуры и давления лишь возможно более точно измерять эти параметры, а не стабилизировать их, последнее сложнее и требует активного вмешательства (но и в последнем случае их максимально точные измерения все равно требуются). При предлагаемом подходе сигналы с датчиков просто используются в симуляции для учёта данных флуктуаций. На рисунке 4.5 изображён график изменения температуры газа в аналитической ячейке с временным разрешением 0.005 с. Датчик температуры фиксирует её относительные изменения с точностью, превышающей абсолютную точность датчика (см. раздел 4.3). Типичные значения флуктуаций температуры, требующие учёта развиваются на промежутках времени от 10 до 100 с и составляют 0.03 К. Быстрые флуктуации, изображённые на вставке, не превышают величину 0.001 К, статистически сглаживаются так, что погрешность в измерении δ , соответствующая таким флуктуациям, не превышает 0.01‰. Возможная погрешность в измерениях изотопного отношения, соответствующая случаю медленных температурных флуктуаций, если они даже не учитываются описанным выше алгоритмом обработки данных не превышает 0.3‰ в наших экспериментальных условиях. При используемой методике, учитывающей влияние тепловых флуктуаций, точность измерений повышается.

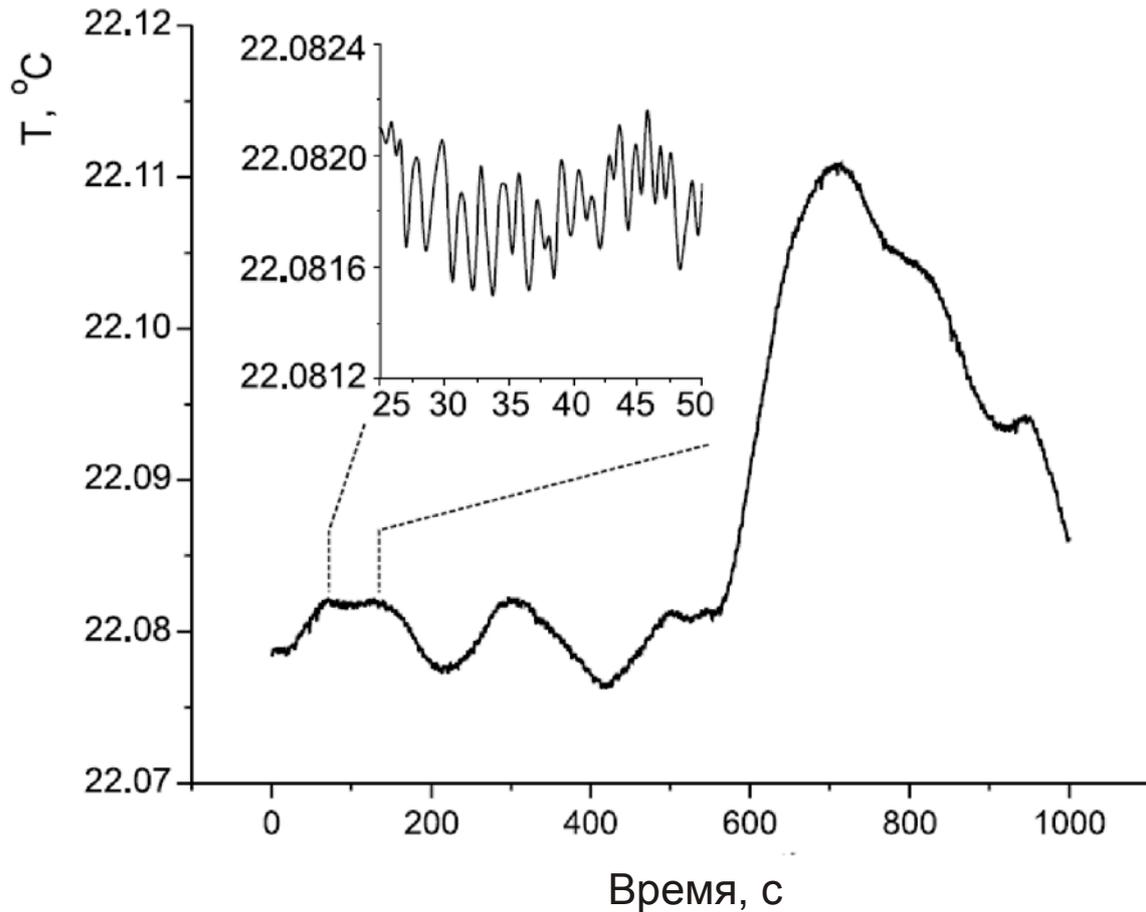


Рис. 4.5. Флуктуации температуры в аналитической ячейке.

г) Сужение Дике возникает тогда, когда длина свободного пробега молекулы становится сравнима с длиной волны оптического перехода. Для $\text{CO}_2\text{-N}_2$ столкновений и длины волны 2 мкм такое положение дел соответствуют давлению 30 Торр. Сужение Дике влияет на доплеровскую компоненту уширения, превращая гауссов профиль в дисперсионный [15] и, таким образом, возмущает Фойгтовский профиль. Данное влияние на профиль более выражено, когда вклад этой компоненты в свёртку Фойгта сопоставим с лоренцевым вкладом. Для линий, которые мы рассматриваем при температуре 300 К и атмосферном давлении соотношение ширин лоренцевой части к гауссовой равно 0.15 : 0.01 и составляет 1 : 1 при давлении 50 Торр. В нашем случае, при давлениях порядка атмосферного и выше результаты измерений менее чувствительны к выбору более сложных моделей для описания профилей линий поглощения по сравнению с профилем Фойгта (например, профиль Галатари или Раутиана-Собельмана), чем к выбору между профилем Лоренца и Фойгта. Помимо этого для использования более сложных профилей в процедуре регрессии требуется знать дополнительный параметр сужения Дике [106]. Параметры для учёта ударного уширения и сдвига линий поглощения двух изотопов $^{12,13}\text{CO}_2$ в воздухе адаптированные для случая атмосферного давления можно взять из базы данных HITRAN. Помимо этого база данных HITRAN содержит данные по величине

самоуширения CO_2 , необходимые для корректировки величины ударного уширения в выдыхаемом воздухе. Влияние на величину ударного уширения небольших изменений концентрации кислорода в выдыхаемом воздухе по сравнению с атмосферным при постоянном давлении может быть компенсировано за счёт азота, поскольку коэффициенты ударного уширения CO_2 в каждом из этих газов почти эквивалентны.

Разумеется, вышеперечисленные факторы влияют на точность измерений и в предлагаемом нами подходе. При этом, однако, они приняты во внимание, но трудности этого учета максимально переносились от усложнения оптической схемы к идеологии и технике работы со спектрами. Реально фиксируемая точность есть результат компромисса в учёте всех этих обстоятельств.

4.5.2 Воспроизводимость.

Если в предыдущем разделе обсуждалась точность измерений, достигаемая за времена, задаваемые дисперсией Алана, измеряемые в наших условиях минутами, то при проведении изотопических дыхательных тестов на практике важным параметром является также долговременная воспроизводимость результатов измерений, поскольку в процедуру теста входит сравнение двух проб, взятых и измеренных в разное время. Эти промежутки могут составлять от десятков минут до нескольких часов.

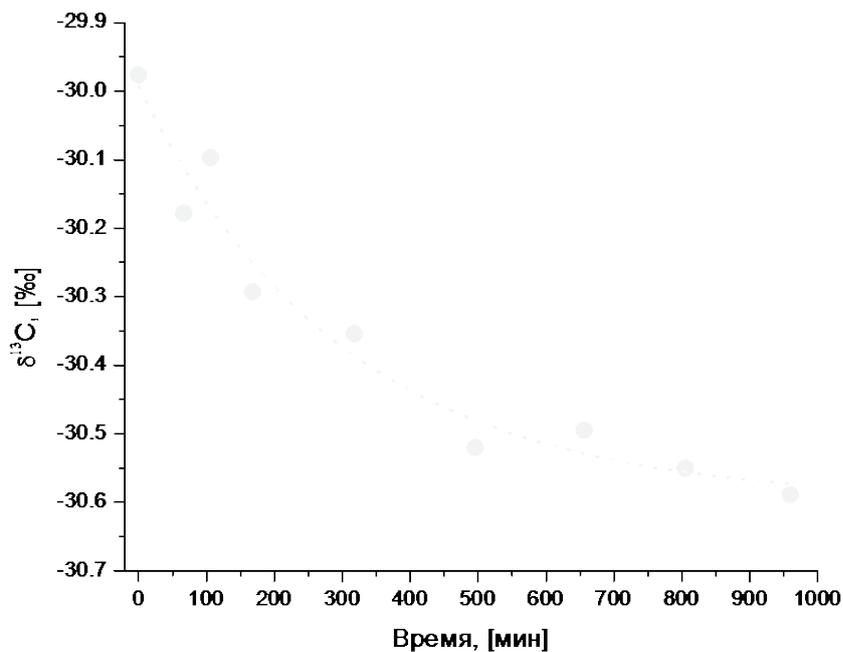


Рис. 4.6. Долговременная воспроизводимость измерений величины δ .

Для оценки долговременной стабильности установки проводились измерения величины δ в одной пробе выдоха в течение 16 часов. Результаты измерений представлены на рис. 4.6, из которого видно, что за это время полный разброс значений δ доходил до 0.6‰, а стандартное отклонение составляло 0.2‰.

Величина δ , изображённая на рисунке 4.6 демонстрирует абсолютное отклонение от PDB (см. в [10]) стандарта. Для получения этих данных мы калибровали наш лазерный анализатор, используя коммерческий CO_2 газ в качестве вторичного стандарта. Изотопное отношение в данном газе определялось при помощи масс анализатора Model MS200. Абсолютное отклонение величины δ от PDB стандарта составило $+(18\pm 3)$ ‰. Соответствующая корректировка была внесена в наши абсолютные оптические измерения.

Анализ показывает, что достижение высокой точности измерений при работе с полным неразрешенным спектром связано с использованием больших массивов и статистики данных, записываемых при быстром многократном сканировании спектра.

Сопоставление различных вариантов использованной нами техники, методов и результатов [97,98] показывают, что улучшение точности и воспроизводимости достигается, в первую очередь, оптимизацией рабочего спектрального интервала и введением датчиков температуры и давления газа в измерительной кювете. Можно также высказать предположение о возможном дальнейшем улучшении точности при оптимизации соотношения длина/диаметр измерительной ячейки Эрио, поскольку при проводимых измерениях ограничение на точность накладывалось присутствием в спектре слабых остаточных интерференционных максимумов. Ячейка рассчитывалась и конструировалась исходя из требований, сформулированных в разделе 3.3 с ограничением на изменение интенсивности $\Delta I/I_0 \sim 10^{-5}$, что позволяет обеспечивать медицинские требования. Реальная достигнутая точность выше и для ее дальнейшего повышения при работе с нерезонансной ячейкой целесообразен запас по апертуре зеркал.

Для определения полного процентного содержания $^{12}\text{CO}_2$ в выдохе измеренные величины поглощения сравнивались с таковыми для калибровочных смесей $^{12}\text{CO}_2\text{-N}_2$ с долей $^{12}\text{CO}_2$ около 3%. В этом случае задача обеспечения высокой точности не ставилась, она оценивается нами в $\pm 0,1\%$ (напомним, что доля $^{12}\text{CO}_2$ в стандартной атмосфере $\sim 0,03\%$).

Резюме к главе IV.

Приведенные результаты измерений углеродного изотопного состава выдыхаемого воздуха показывают, что лазерный анализатор надежно обеспечивает необходимые условия точности измерений для медицинской диагностики. Случайная погрешность измерения изотопного углеродного отношения δ , определенная по дисперсии Аллана, составила 0.07‰ при времени усреднения 3 минуты. Достигнутая точность сопоставима с точностью лучших комбинированных изотопных масс-спектрометров. Стандартное отклонение значений δ , измеренных в течение 16 часов не превышало 0.2‰, несмотря на то, что никаких специальных мер по температурной и механической изоляции и стабилизации установки не предпринималось. Дальнейшее улучшение точности измерений требует повышения апертуры ячеек для устранения следов интерференции. Целесообразно также провести аналогичные исследования с использованием резонансных ячеек.

Выводы к части II

а) Исследованы возможности использования классических многопроходных ячеек Эрио в различных оптических схемах при измерениях концентраций малых примесей частиц в сложных газовых смесях при общем атмосферном давлении методами поглощения с использованием DL.

б) Выбор оптической схемы, включающей ячейку, методов регистрации и обработки световых сигналов зависят от областей спектра поглощения детектируемых частиц и специфики работы DL, а также поставленной задачи обеспечения чувствительности и/или точности измерений.

в) При использовании аппаратуры без глубокого охлаждения достигнуты рекордные результаты по чувствительности (при измерениях концентраций NO_2) и точностей (при измерениях углеродного изотопного отношения) в условиях атмосферного давления.

г) Дальнейший прогресс в лазерных абсорбционных измерениях, в частности, обеспечение чувствительности, полученной другими авторами с применением криогенных систем, нам представлялся на пути использования резонансных ячеек (внешних резонаторов).

ЧАСТЬ III. СПЕКТРОСКОПИЯ С ВНЕШНИМИ РЕЗОНАНСНЫМИ ЯЧЕЙКАМИ

Отмеченная в главе 2 и выводах предыдущей части перспектива повышения чувствительности лазерных абсорбционных методов за счет удлинения оптического пути при использовании оптических внешних ячеек с высокоотражающими зеркалами достаточно очевидна, если продолжать логику и опыт использования нерезонансных ячеек, где удлинение оптического пути ограничивается трудно реализуемыми на практике большими поперечными размерами. Эта сторона дела может быть охарактеризована как количественная. Вместе с тем переход к ячейкам с высокоотражающими однородными зеркалами несет и качественно новые возможности для спектроскопических методов. Это связано с проявлением резонансных оптических свойств, переходом от сплошных спектров пропускания и отражения ячеек к дискретным, формированием собственных типов колебаний (мод) со специфической пространственной структурой. Такие явления хорошо известны и в интерференционной спектроскопии и в лазерах, но вряд ли можно сказать, что результаты их исследований достаточно хорошо адаптированы к проблемам спектроскопии высокой чувствительности.

В частности, интерес представляют фазовые методы измерений. Однако, опыт работы с ячейками типа Эрио и др. не может быть в полной мере использован и перенесен в эту область хотя бы из-за того, что в классических ячейках вывод излучения через отверстия связи ограничивает число пучков и нарушает для них амплитудно-фазовые соотношения, известные в оптике интерферометров.

Новые возможности появляются и для амплитудных методов. Это связано с тем, что для резонансных частот, если, к тому же, пространственные конфигурации мод лазера и внешнего резонатора согласованы, может быть обеспечен эффективный ввод излучения в ячейку через высокоотражающее входное зеркало при сохранении эффекта многократных отражений. Эти два подхода (скорее, две группы подходов) к высокочувствительному анализу газов, имеющие общую основу в виде метода CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) [42] на сегодняшний день наиболее широко апробируются и исследуются. Исследования демонстрируют высокие возможности методов но, вместе с тем обнаруживают и их существенные проблемы и ограничения. Дальнейшему обсуждению и предложениям методов решения этих проблем посвящена данная часть работы.

ГЛАВА V. РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРОВ СЛАБОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПО СДВИГАМ ФАЗ МОДУЛИРОВАННОГО ПО ЧАСТОТЕ ИЗЛУЧЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ГЛУБОКОЙ ОСТАТОЧНОЙ АМПЛИТУДНОЙ МОДУЛЯЦИИ.

5.1. Традиционный подход к абсорбционным измерениям по фазовому сдвигу сигнала с амплитудной модуляцией.

В оптических исследованиях этот метод был разработан и использовался для измерения времен жизни возбужденных состояний частиц, начиная с работы 1933 года [113]. При этом частица может быть уподоблена резонатору для оптической частоты с затуханием. Много позже, в 1980 году, фазовый метод был использован для определения времени жизни фотона в оптическом резонаторе, составленном из зеркал, в целях измерения потерь при отражении от зеркал на уровне до 10^{-4} [114] и, позднее, для измерений поглощения в пространстве между зеркалами, в версиях PS-CRDS (phase shift cavity ringdown spectroscopy) [115] или CAPS (cavity attenuated phase shift) [62]. В последнее время CAPS с применением высокодобротных пассивных оптических резонаторов развивается в значительной мере в связи с потребностями газоанализа, в т.ч. измерениями концентраций малых примесей в атмосфере. В первых экспериментах в качестве излучателей использовались лазеры на красителях. В 1996 году в работе [115] измерено поглощение молекулой $^{18}\text{O}_2$ в области 635 нм в резонаторе с коэффициентами отражения зеркал $R=0.9985$ и электрооптической модуляцией на частоте 2,13 МГц. В работе [116] аналогичная техника использовалась для измерения сечений поглощения на частотах колебаний связи C-H в различных углеводородах в области 615-655 нм. Следует отметить реализацию CAPS с использованием широкополосных источников света. Так, в [117] для измерений поглощения O_2 использовалась Хе лампа в области 700-900 нм и CAPS дополнен преобразованием Фурье. В [118] для измерения поглощения на частотах H-D связи использован титан-сапфировый (Ti:Sapphire) лазер, причем чувствительность по поглощению составила $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$. В [62,119] для измерения концентрации NO_2 применялся светодиод, излучающий в области 430 нм и достигнута чувствительность по поглощению $2,1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$, но при этом приходится использовать спектральный прибор для селекции области поглощения.

Опыт упомянутых и других исследований показывает, что при этом существенно подавляется влияние на результаты измерений различного рода амплитудных флуктуаций излучения.

Наибольшие перспективы связываются в настоящее время с использованием DL. В последние годы появились работы, использующие DL в технике CAPS. Так, для нас, в силу уже описанных в главе III исследований по измерениям концентрации NO_2 в атмосфере с

нерезонансными ячейками, интерес представили результаты работы 2006 года [120]. В ней описаны аналогичные измерения с резонансными ячейками в области 404 нм, близкой к области максимума сечения поглощения, и продемонстрирована чувствительность $\sim 4 \cdot 10^{-9} \text{см}^{-1}$ (0. 24ppb). Такая чувствительность примерно в то же время и для той же спектральной области была нами достигнута и при использовании нерезонансных ячеек [57,80-85]. Поэтому мы на первом этапе описываемых в данной главе исследований для сопоставления с указанными результатами также воспользовались традиционным подходом к фазовым измерениям для этого же объекта.

Суть и техника известного подхода CAPS с измерениями фазового сдвига базируются на технике CRDS и состоят в следующем. Если в резонатор попадает короткий (длительность δt менее времени двойного прохода резонатора) импульс с интенсивностью I_δ , то его интенсивность на выходе из резонатора определяется формулой:

$$I_{out}(t) \sim I_\delta e^{\frac{-t}{\tau(\nu)}}, \quad (5.1)$$

где ν – оптическая частота излучения, t – время, $\tau(\nu)$ – время затухания излучения в резонаторе, связанное с параметрами резонатора следующим образом [26, 121]:

$$\tau(\nu) = \frac{L}{c \cdot [1 - r_{eff}(\nu) + \alpha(\nu) \cdot L]}, \quad (5.2)$$

где L – длина резонатора, c – скорость света, $r_{eff}(\nu)$ – эффективный коэффициент отражения зеркал, включающий потери не связанные с поглощением (например, рассеяние в веществе внутри резонатора), $\alpha(\nu)$ – коэффициент поглощения вещества.

Пусть интенсивность света, падающего на резонатор, изменяется гармонически

$$I(t) = I_0 \cdot (1 + \varepsilon \cdot \sin(\Omega \cdot t)), \quad (5.3)$$

где I_0 – интенсивность падающей волны без модуляции, ε – глубина амплитудной модуляции, Ω – частота модуляции сигнала. Тогда интенсивность света на выходе резонатора определяется следующим выражением [115]:

$$\begin{aligned} I_{out}(t, \nu) &= \frac{1}{\tau(\nu)} \int_{-\infty}^t I_0 (1 + \varepsilon \sin \Omega t') \exp\left[-\frac{(t-t')}{\tau(\nu)}\right] dt' = \\ &= I_0 \left(1 + \frac{\varepsilon}{1 + \Omega^2 \tau(\nu)^2} [\sin \Omega t - \Omega \tau(\nu) \cos \Omega t]\right) = \\ &= I_0 \left(1 + \frac{\varepsilon}{\sqrt{1 + \Omega^2 \tau(\nu)^2}} \times \sin[\Omega t - \arctg \Omega \tau(\nu)]\right) = I_0 (1 + \varepsilon \cos(\theta(\nu)) \times \sin[\Omega t - \theta(\nu)]) \end{aligned} \quad (5.4)$$

Из сопоставления выражений (5.3) и (5.4) видно, что интенсивность прошедшей волны, как и падающей, модулирована гармоническим сигналом. Однако, фаза модуляции прошедшего излучения смещена по отношению к фазе модуляции падающего света на угол

$$\theta(\nu) = \arctg(\Omega \cdot \tau(\nu)), \quad (5.4a)$$

а глубина модуляции меньше исходной в $\sqrt{1 + (\Omega \cdot \tau(\nu))^2} = \cos^{-1}(\theta(\nu))$ раз. Измеряя фазовый сдвиг $\theta(\nu)$, можно, при известном коэффициенте отражения зеркал, найти коэффициент поглощения вещества по формуле (5.2).

5.2. Измерения концентрации NO₂ в атмосфере традиционным фазовым методом, мотивации к развитию [68,69,72,73,126].

5.2.1. Принципиальная схема.

На рисунке 5.1 изображена схема используемой в настоящей работе экспериментальной установки. В качестве источника излучения использовался лазерный диод фирмы Sanyo DL 5146-25, с рабочей длиной волны 414 нм и областью непрерывной перестройки 0.5 см⁻¹. Лазерное излучение заводилось в высокодобротный резонатор, состоящий из двух зеркал с радиусами кривизны 1м и расположенных на расстоянии 45 см друг от друга. В соответствии со спецификацией корпорации Los Gatos Research коэффициенты отражения зеркал на длине волны 415 нм составляли R=99.995%. Лазерное излучение модулировалось по интенсивности путем модуляции тока инжекции блоком LCU. Частота и глубина модуляции интенсивности оптимизировались (см. ниже, п. 5.2.3) и, как правило, составляла 3.2 кГц при глубине около 50%. Непосредственные измерения интенсивности сигнала проводились при помощи ФЭУ (PMT) фирмы Hamamatsu R928. Для подавления спонтанного излучения диодного лазера использовался светофильтр СС-5. Управление диодным лазером и регистрация данных осуществлялись при помощи многофункциональной платы ввода-вывода фирмы I/O/(National Instruments PCI-6120), установленной в компьютере РС. Полученные данные обрабатывались на компьютере при помощи программного обеспечения, разработанного в среде программирования Labview.

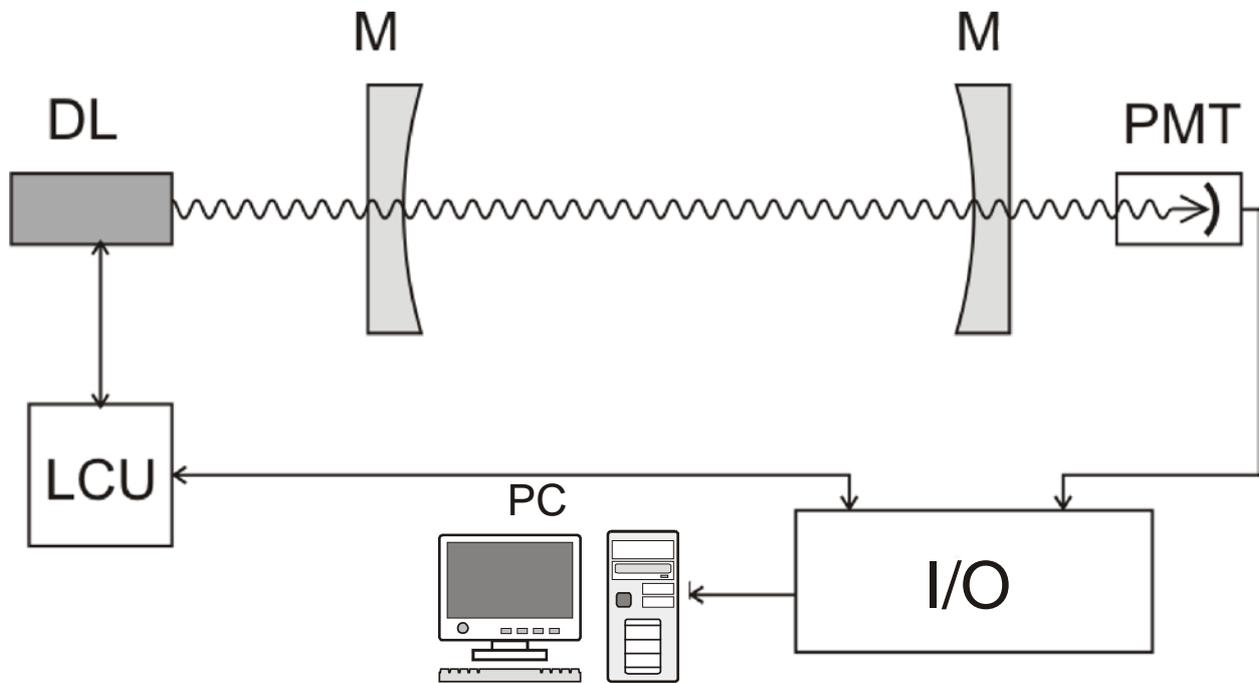


Рис 5.1. Схема экспериментальной установки для измерения поглощения по фазовому сдвигу. DL - диодный лазер, М - высокоотражающие зеркала, составляющие резонатор, LCU - блок управления лазером I/O – 16-ти битная многофункциональная плата ввода/вывода, PC - персональный компьютер, PMT - фотоэлектронный умножитель.

5.2.2. Процедура демодуляции.

Упомянутая выше обработка данных включает процедуру демодуляции, позволяющую извлечь фазовый сдвиг и связанный с ним коэффициент поглощения по формулам (5.4) и (5.2). Стандартная реализация этой процедуры более подробно поясняется рисунком 5.2.

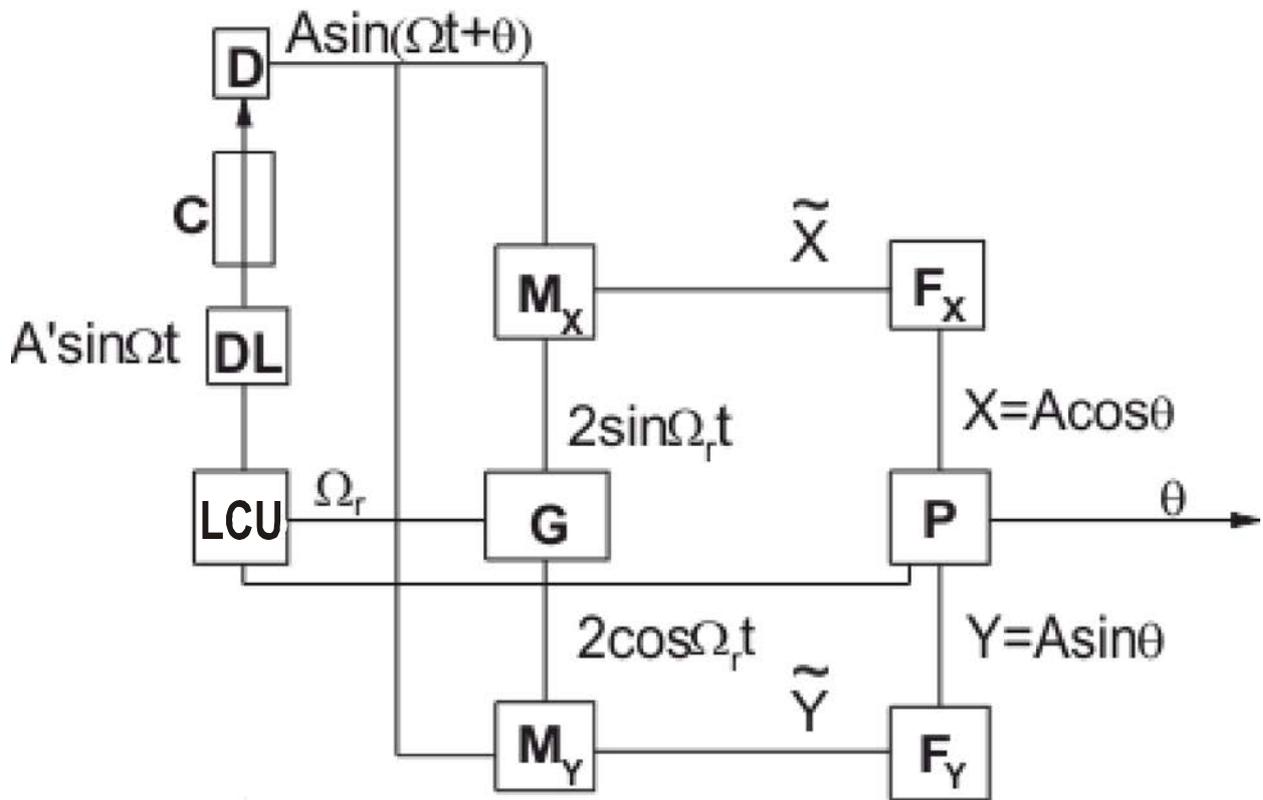


Рис. 5.2. Процедура демодуляции. LCU – блок управления лазером, DL – лазер, C – резонатор, D – детектор, G – генератор демодулятора, M_x и M_y – смесители, F_x и F_y – фильтры низких частот, P – процессор.

Излучение DL модулируется по амплитуде с частотой Ω и, в силу указанных выше причин, при прохождении оптического резонатора C фаза модуляции изменяется на величину θ , так что сигнал от детектора D с переменной составляющей имеет вид $A \sin(\Omega t + \theta)$. Здесь, в соответствии с (5.3) и (5.4), A – амплитуда переменной части модулированного сигнала от резонатора

$$A = I_{out} = I_0 \varepsilon \cos \theta. \quad (5.5)$$

Этот сигнал подается одновременно на два смесителя демодулятора M_x и M_y . На встроенный узкополосный генератор G демодулятора подается опорный сигнал с частотой Ω_r , также вырабатываемый блоком управления лазера MC. В смесителях происходит перемножение сигналов от детектора и генератора, в результате чего вырабатывается сумма двух гармонических сигналов с разностной $\Omega_r - \Omega$ и суммарной $\Omega_r + \Omega$ частотами смешиваемых сигналов, причем фазы сигналов, подаваемых генератором на M_x и M_y принудительно смещаются генератором по фазе на $\pi/2$ друг относительно друга. Т.е. сигнал смесителя M_x

$$\tilde{X} = A \cos(\Omega t + \theta - \Omega_r t) - A \cos(\Omega t + \theta + \Omega_r t), \quad (5.6)$$

а сигнал смесителя M_Y

$$\tilde{Y} = A \sin(\Omega t + \theta - \Omega_r t) + A \sin(\Omega t + \theta + \Omega_r t). \quad (5.7)$$

Для исследуемого сигнала с частотой модуляции, равной частоте опорного сигнала ($\Omega = \Omega_r$), сигналы смешанных компонент будут равны постоянному сигналу и сигналу с удвоенной частотой опорного сигнала, соответственно

$$\tilde{X}' = A \cos(\theta) - \cos(2\Omega t + \theta), \quad \tilde{Y}' = A \sin(\theta) + \sin(2\Omega t + \theta). \quad (5.8)$$

Смешанные сигналы поступают на фильтры низких частот F_X и F_Y , пропускающие только постоянные составляющие, равные при условии (5.6)

$$X = A \cos(\theta), \quad Y = A \sin(\theta). \quad (5.9)$$

В связи с этой процедурой можно ввести понятие вектора демодуляции на комплексной плоскости

$$F_D(X, Y) = X + jY \quad (5.10)$$

с углом θ между вектором и осями, j – мнимая единица. По этим величинам можно найти амплитуду и фазовый сдвиг исследуемого сигнала

$$A = (X^2 + Y^2)^{1/2}, \quad \theta = \arctg(Y / X). \quad (5.11)$$

Функции приведенных на схеме 5.2 элементов схемы обработки (G , M_X , M_Y , F_X , F_Y , P) и производимые с их участием операции (5.2) – (5.11) симулировались и выполнялись программным образом на компьютере.

5.2.3. Частота модуляции.

Измерения поглощения по фазовому сдвигу являются косвенными, поэтому необходимо оценить погрешность, получаемую при таких измерениях. Выражение для погрешности σ_α коэффициента поглощения α можно, исходя из формул (5.4), (5.4а), выразить через погрешность σ_θ измерения сдвига фазы θ :

$$\sigma_\alpha = \frac{\Omega}{c} \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_\theta}{\sin^2 \theta_0}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\theta}{\sin^2 \theta}\right)^2} \approx \frac{\Omega}{c} \cdot \frac{\sigma_\theta}{\sin^2 \theta_0} \cdot \sqrt{2}, \quad (5.12)$$

где θ и θ_0 – фазовые сдвиги, вносимые заполненным и пустым резонаторами, соответственно. Поскольку сдвиг θ_0 непосредственно связан с частотой Ω модуляции интенсивности излучения (5.4а), то после несложных преобразований получается следующее выражение для погрешности определения коэффициента поглощения

$$\sigma_\alpha = \frac{2}{\tau_0 c} \cdot \frac{\sigma_\theta}{\sin 2 \cdot \theta_0} \cdot \sqrt{2}. \quad (5.13)$$

При фиксированной величине σ_θ и τ_0 , σ_α принимает минимальное значение при $\theta_0 = \pi/4$.

Выражая, с помощью формул (5.4), (5.4а), (5.13), зависимость $\sigma_\alpha(\Omega)$, можно построить зависимость ошибки определения σ_α как функцию частоты модуляции (рис.5.3а) и связь сдвига с коэффициентом поглощения (рис.5.3б). Использовались области значений коэффициентов поглощения NO_2 из измерений, описанных в главе 3 и коэффициентов отражения зеркал в настоящих экспериментах.

Сдвиг фазы сигнала, регистрируемого ФЭУ, определялся относительно сигнала, модулирующего ток инжекции лазера.

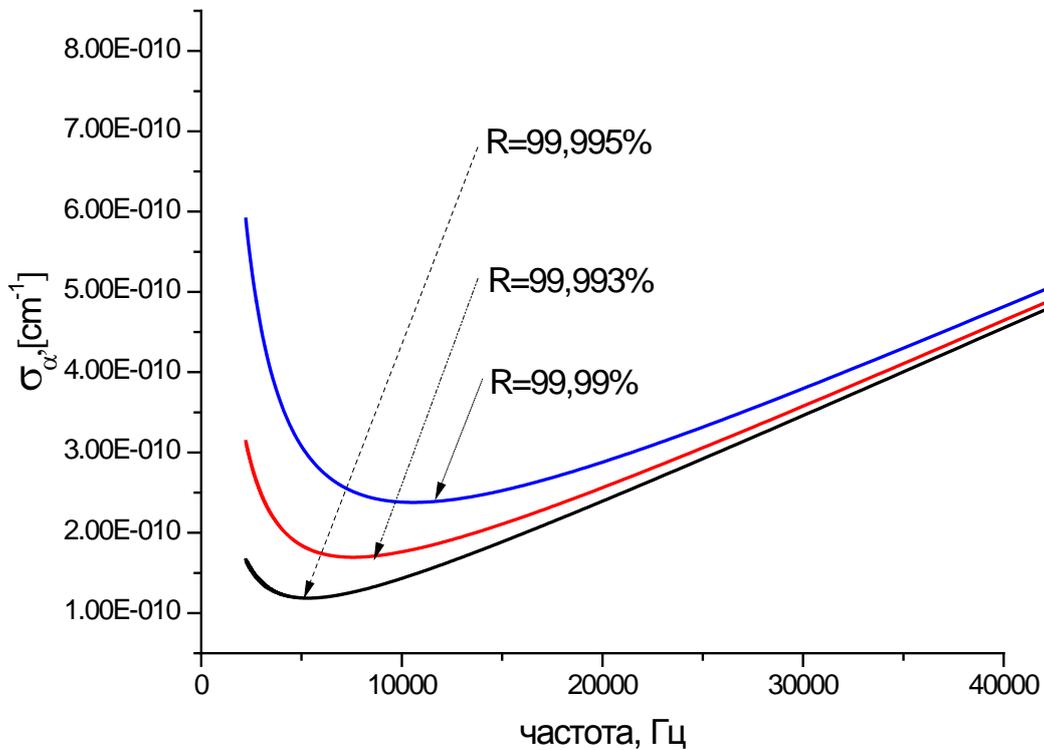


Рис.5.3а Зависимость погрешности определения коэффициента поглощения σ_α от частоты модуляции при использовании зеркал с различными коэффициентами отражения R при точности измерения сдвига фаз $\sigma_\theta=0.006^\circ$. Стрелки - положения минимумов погрешности.

На рис. 5.3б проиллюстрированы изменения фазового сдвига, соответствующие различным коэффициентам поглощения частиц при $\theta_0 = \pi/4$. Видно, что условия для

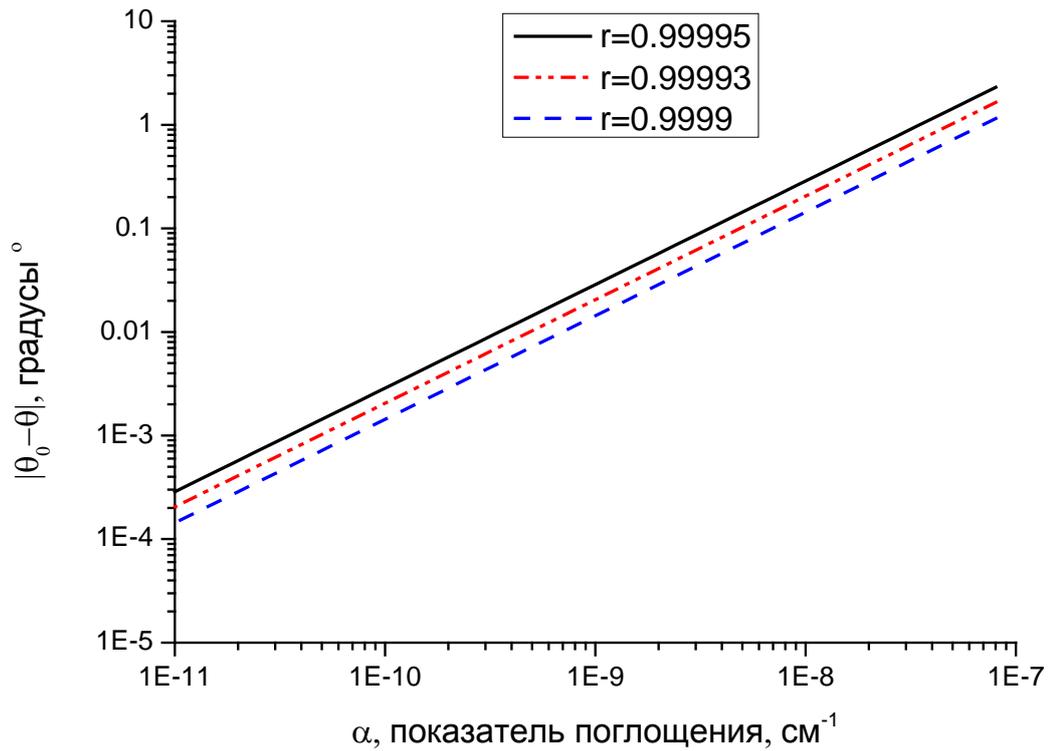


Рис. 5.3б. Сдвиги фаз при различных коэффициентах поглощения для $\theta_0 = \pi/4$.

минимальной погрешности и, таким образом, максимальной чувствительности, сильно зависят от потерь на зеркалах. Это вполне естественно, поскольку в обсуждаемом классе экспериментов поглощение в среде, заполняющей резонатор мало даже в сравнении с потерями весьма совершенных на сегодня зеркал. Исходя из рисунка 5.3а, для значений отражения используемых зеркал оптимальные частоты модуляции лежат в диапазоне (5-10) кГц. Надо, однако, учесть, что электрическая цепь в которую включен фотоприёмник сама по себе добавляет фазовую задержку к исходному сигналу. Проводились также измерения сдвига фазы, обусловленные только электрической цепью фотоприёмника. А именно, фиксировался сдвиг фазы сигнала, проходящего только через одно из использованных в резонаторе зеркал, он составил 6.13° . После данной процедуры сдвиг фазы, измеренный таким способом, вычитался из всех полученных в последующих измерениях. Таким образом был измерен фазовый сдвиг между падающим сигналом и сигналом, проходящим через резонатор. В отсутствие поглощения при заполнении резонатора чистым азотом он составил величину $\theta_0 = 38.74 \pm 0.04^\circ$. Используя это значение, рассчитанные коэффициенты отражения зеркал составили величину $r = 99.9947\%$, что находится в хорошем соответствии с указанными выше данными, заявленными в спецификации изготовителя Los Gatos Research. Частота модуляции была равна 3.2 кГц.

5.2.4. Содержание NO_2 в атмосфере.

Измерения, произведённые с резонатором, заполненным воздухом, дали сдвиг фаз $\theta = 37.82^\circ$. Время накопления в ходе данного эксперимента составляло ~ 5 минут. Сечения поглощения NO_2 в нашем случае $s = 4.1 \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-1}$. Таким образом, измерения фоновой концентрации NO_2 в атмосфере по фазовому сдвигу дали результат 1.8 ppbv, что находится в хорошем соответствии с результатами других экспериментов, типичных для воздуха лаборатории, приведенных, например, в нашей работе [77] и главе 3.

Предельная чувствительность измерений устанавливается общепринятым способом по дисперсиям Алана (см. главу 2), примеры которых для данных измерений приведены на рисунке 5.4.

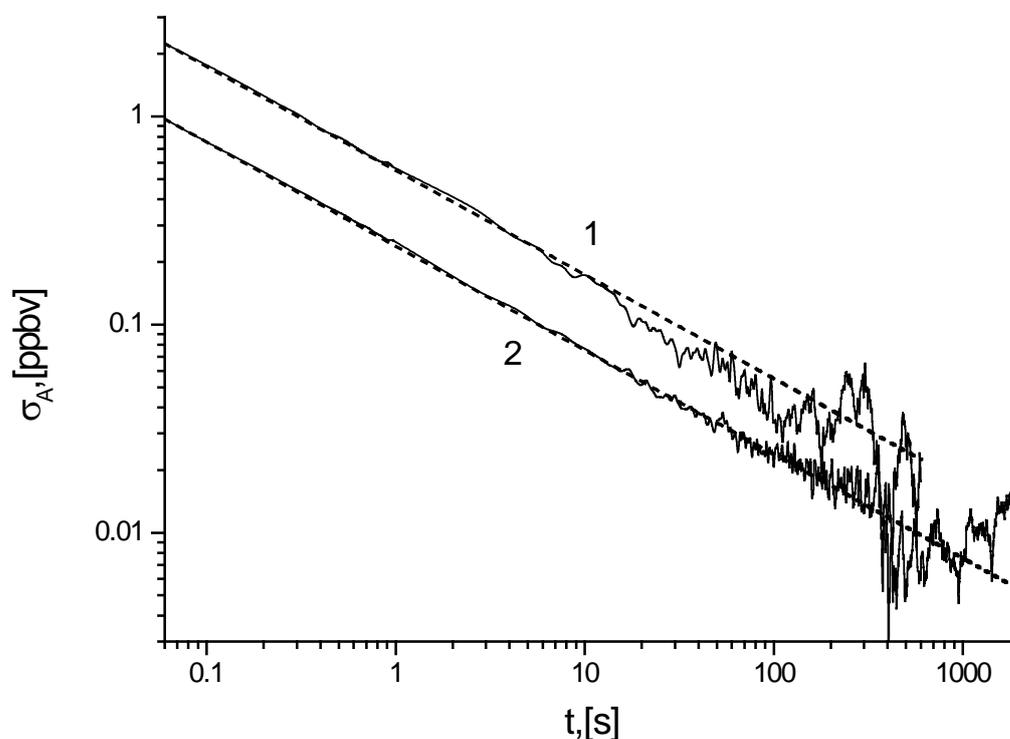


Рис.5.4 Графики дисперсии Алана σ_A для концентрации NO_2 при глубине модуляции интенсивности 30% (1) и 50% (2).

Видно, что при глубине модуляции 50% чувствительность по концентрации NO_2 достигает значения 0.01 ppbv при времени накопления 400 секунд. Реализованная нами чувствительность примерно в 20 раз выше, чем полученная таким же способом в упоминавшейся работе [120], ставшей для нас отправной причиной применения данного фазового метода к этому же объекту. Принципиальных усовершенствований метода нами на

этом этапе не предпринималось, поэтому улучшение результатов мы склонны связывать с более тщательной оптимизацией параметров модуляции, алгоритмов обработки сигналов с детекторов и, возможно, качеством зеркал.

В заключение данного раздела на рисунке 5.5 приведем сводку данных по достигнутым чувствительностям определения NO_2 методами DLS, полученных в различные годы разными группами исследователей. Вместе с данными, приведенными в этом разделе, использованы, в том числе, и данные, которые уже фигурировали в тексте Главы 3 при обсуждении результатов амплитудных измерений с использованием нерезонансных ячеек [57,60,61a,63,68,78,122-125,126,129a]. Горизонтальными штриховыми линиями обозначены диапазоны концентраций NO_2 , которые либо доступны анализу с помощью электрохимических датчиков либо определяются требованиями ПДК либо важны для контроля окружающей среды (см. п.3.1 Главы III). Среди большого числа опубликованных результатов выбраны одни из лучших, относящихся к определенному периоду. Можно отметить, что, используемая различными группами DLS техника с нерезонансными ячейками и без криогенного охлаждения решает проблему контроля среды с точки зрения санитарных норм. Однако, за исключением наших работ [78,57] и, отчасти, работы [61a], она не показывает результатов, адекватных проблеме контроля открытой атмосферы. Видно, что применение традиционного, но оптимизированного в данной работе фазового метода в несколько раз увеличивает чувствительность, которая становится не хуже, чем при работе в ИК области частот фундаментального поглощения с глубоким охлаждением лазеров и детекторов. Полученные нами при использовании фазового метода результаты [126], во-первых, превосходят по чувствительности результаты других групп с использованием как нерезонансных, так и резонансных многопроходных ячеек при работе с неохлаждаемыми системами и, во-вторых, отвечают требованиям к оперативному и локальному анализу содержания диоксида азота в открытой атмосфере. Вместе с тем, при работе с этим методом мы отметили и некоторые проблемы.

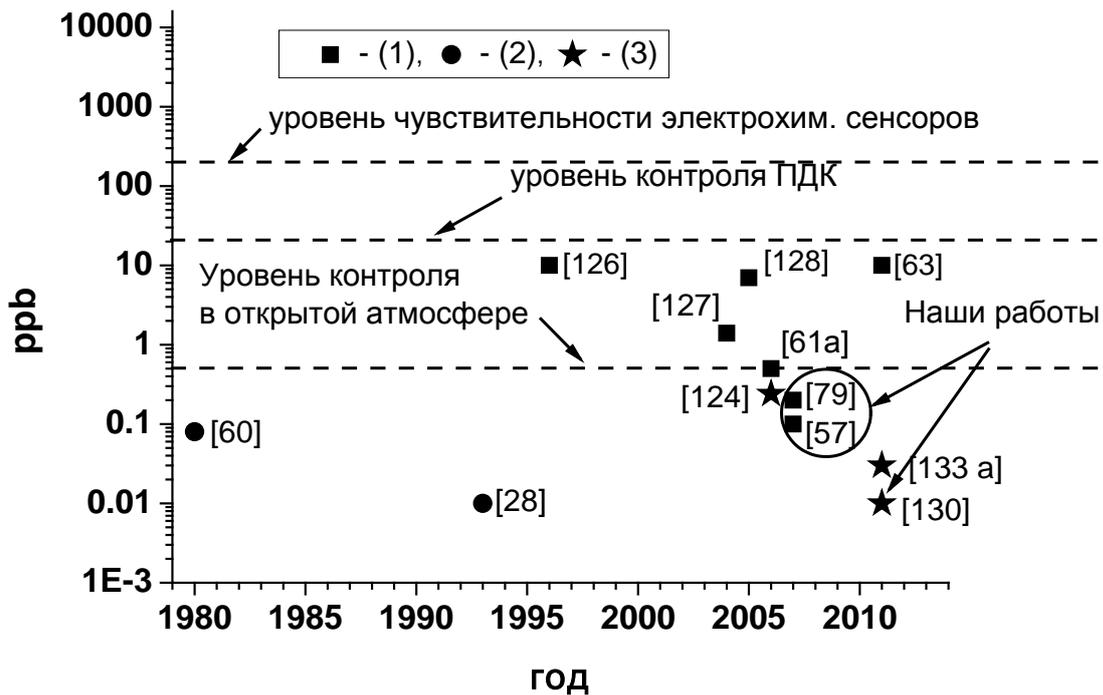


Рис.5.5. Чувствительности измерения концентраций NO_2 для систем, работающих при комнатной/криогенной температуре и использующих нерезонансные и резонансные ячейки. (1) – работы с ячейками нерезонансного типа и при комнатных температурах, (2) – работы с ячейками нерезонансного типа и при криогенных температурах, (3) – работы с ячейками резонансного типа и при комнатных температурах.

5.2.5. Глубина модуляции, девиация частоты, проблема остаточной амплитудной модуляции и спектрального разрешения.

Как уже отмечалось, и перестройка частоты излучения DL, и изменение его интенсивности происходят одновременно при изменении тока инжекции, т.е. амплитудная модуляция сопровождается модуляцией частотной. Введем, по аналогии с глубиной амплитудной модуляции ε в (5.3), величину γ частотной модуляции

$$\nu = \nu_0 (1 + \gamma \sin \Omega t), \quad (5.14)$$

где ν_0 – центральная частота, вблизи которой изменяется частота излучения при модуляции. Максимальные отклонения частоты от центрального положения (девиация) $\Delta \nu_m = \nu_0 \gamma$. Если CAPS применяется для регистрации спектра поглощения по описанной выше и используемой до нашей работы схеме демодуляции (как и нами выше), а минимальное требуемое спектральное разрешение составляет $\delta \nu$, возникает ограничение на глубину модуляции

$$\gamma \ll \frac{\delta\nu}{\nu_0}. \quad (5.15)$$

Объединяя выражения (5.3) и (5.10), получим

$$I(\nu) = I_0 \left[1 + \frac{\varepsilon}{\gamma} \left(\frac{\nu}{\nu_0} - 1 \right) \right]. \quad (5.16)$$

Величина измеряемого сигнала и, соответственно, отношение сигнал/шум для полезного сигнала (5.5) растет с увеличением глубины амплитудной модуляции током инжекции. Это демонстрируют, в частности, графики дисперсии Алана на рис.5.4. Если, однако, использовать глубокую амплитудную модуляцию инжекционным током, то вследствие разогрева p - n перехода возникает также и глубокая частотная модуляция с достаточно широким фазовым спектром. При использовании процедуры демодуляции в этом случае на выходе демодулятора возникает сигнал, соответствующий некоторому усредненному по частоте значению фазы. В такой ситуации спектральное разрешение ограничивается девиацией частоты $\Delta\nu_m$.

В работах по лазерной спектроскопии с частотной модуляцией [44,46] рассчитывались оптимальные величины девиации частоты, обеспечивающие максимальную чувствительность для уединенных линий поглощения с различным типом уширения. Типичные значения оптимальных девиаций в 2-3 раза превышают полуширину линий, т.е. информация о виде спектра теряется. Этот же вывод справедлив, в частности, и для известной версии CAPS техники. Ситуация сильно осложняется, если в область такой «оптимальной» девиации попадают частоты поглощения других, по сравнению с анализируемыми, частиц в сложных смесях.

Возникает, таким образом, противоречие между чувствительностью к содержанию молекул, с одной стороны и спектральным разрешением и идентификацией детектируемых частиц (условия пунктов а) и в) в разделе 2.1), с другой. Описанный выше метод модуляции током инжекции для фазовых измерений в газоанализе приемлем только в том случае, если есть уверенность, что измеряемое поглощение вызвано только выбранными частицами и иных источников поглощения нет.

Очевидно, что для регистрации спектра поглощения с более высоким разрешением без существенного ограничения на глубину одновременно и частотной и амплитудной модуляции традиционная процедура фазовых измерений должна быть изменена.

5.3. Модифицированный подход к абсорбционным измерениям фазовым методом при совместной модуляции частоты и амплитуды излучения [127,128].

5.3.1. Общие соображения.

Схема рассуждений может быть следующей. Пусть модуляция интенсивности I лазерного излучения описывается функцией с периодом T_Ω . Во временном представлении в пределах одного периода модуляции эту функцию можно представить как сумму следующих друг за другом без разрывов элементарных виртуальных «импульсов». Длительность Δt_k каждого из них может варьироваться, но достаточно мала, чтобы изменение оптической частоты $\delta\nu_k$ за это время было также мало и отвечало условию (5.15), так что ограничение на глубину модуляции для каждого из них не возникает.

Тогда в каждом из периодов T_Ω зависимости интенсивности излучения от времени можно выделить элементарные виртуальные «импульсы» с одинаковой фазой для каждого из них по отношению к некоторому фиксированному моменту модуляции, но фазы соседних импульсов различаются. Тогда к последовательности таких импульсов, следующих с интервалами, равными периоду модуляции T_Ω , может быть применена традиционная схема демодуляции (рис.5.2). Генератор G при этом по-прежнему создает гармонические сигналы с частотой $\Omega=\Omega_r$, определяемой управляющим блоком LCU, а смесители M_X и M_Y формируют гармонические сигналы совместно с таковыми, присутствующими в компонентах Фурье разложения элементарных «импульсов». Фильтры F_X и F_Y обеспечивают детектирование фазы именно для основных Фурье-компонент выделенных «импульсов» с соответствующими задержками фаз. Применяя такое рассмотрение для всей совокупности серий таких импульсов с различными фазами θ_k , можно восстановить весь спектр фаз $\theta(\nu)$.

Формализовать эти соображения можно следующим образом. Примем, что интенсивность излучения I , измеренная в относительных единицах, прямо пропорциональна величине β превышения тока инжекции над пороговым значением i_{th} [86]

$$I \sim \beta = \frac{(i - i_{th})}{i_{th}}. \quad (5.17)$$

Пусть функция Φ задает связь периодической величины превышения тока инжекции над пороговым током $\beta(t, T)$ с периодическим изменением интенсивности излучения $I(\nu(t), T_\Omega, t) = \beta(t, T_\Omega) \cdot \Phi(\nu(t), T_\Omega, t)$. Введём вспомогательную кусочно-непрерывную функцию, составленную из узких виртуальных прямоугольников:

$$\tilde{\Phi}(v(t), T_{\Omega}, t) = \sum_k \Pi_k(t), \quad (5.18)$$

$$\text{где } \Pi_k(t) = \begin{cases} \overline{I(v(t), T_{\Omega}, t)} \Big|_{\Delta t_{k+1}}, & \text{для } t \in \left[\sum_{i=0}^k \Delta t_i + T_{\Omega} n, \sum_{i=0}^{k+1} \Delta t_i + T_{\Omega} n \right], n = 0, 1, 2, \dots, \Delta t_0 = 0 \\ 0, & \text{для } t \in \left(\sum_{i=0}^{k+1} \Delta t_i + T_{\Omega} n, \sum_{i=0}^k \Delta t_i + T_{\Omega} (n+1) \right), n = 0, 1, 2, \dots, \Delta t_0 = 0 \end{cases}$$

Величина $\overline{I(v(t), T_{\Omega}, t)} \Big|_{\Delta t_{k+1}}$ – среднее значение интенсивности на интервале

$\sum_{i=0}^k \Delta t_i \leq t \leq \sum_{i=0}^{k+1} \Delta t_i$. Фурье представление функции $\Pi_k(t)$ имеет следующий вид:

$$\Pi_k(t) = A_{F0} + \sum_{m=1}^{\infty} A_{Fm,k} \cdot \sin \left(\frac{m2\pi}{T_{\Omega}} - \left(\frac{\pi}{2} + \frac{2\pi t_k}{T_{\Omega}} + \frac{m\pi \Delta t_k}{T_{\Omega}} \right) \right), \quad (5.19)$$

где $A_{Fm,k} = \frac{2 \cdot \Pi_k(t_k)}{m \cdot \pi} \cdot \sin \left(\frac{m \cdot \pi \cdot \Delta t_k}{T_{\Omega}} \right)$ – амплитуды Фурье-гармоник, $t_k = \sum_{i=0}^k \Delta t_i$. После

прохождения виртуального импульса излучения через резонатор он приобретет фазовый сдвиг и сигнал примет следующий вид

$$\Pi_k(t) = A_{F0} + \sum_{m=1}^{\infty} A'_{Fm,k} \cdot \sin \left(\frac{m2\pi}{T_{\Omega}} - \left(\frac{\pi}{2} + \frac{2\pi t_k}{T_{\Omega}} + \frac{m\pi \Delta t_k}{T_{\Omega}} \right) - \theta'_m(v(t_k)) \right), \quad (5.20)$$

где, в соответствии с выражениями (1)-(4) $\text{tg} \left(\theta'_m(v(t_k)) \right) = m2\pi \frac{\tau'(v(t_k))}{T_{\Omega}}$ – сдвиг фаз,

вносимый резонатором в гармонический сигнал, а $A'_{Fm,k} = A_{Fm,k} \cdot \cos(\theta'_m(v(t_k)))$.

Проведём, в соответствии с изложенным в разделе 5.2.2, традиционную процедуру смешения гармонических сигналов внутреннего генератора G и сигнала в виде функции $\Pi_k(t)$, в результате на выходе смесителей получим сигналы:

$$\tilde{X}_k(t) = \Pi_k(t) \cdot 2 \sin \left(\frac{2\pi}{T_{\Omega}} \right), \quad (5.21a)$$

$$\tilde{Y}_k(t) = \Pi_k(t) \cdot 2 \cos \left(\frac{2\pi}{T_{\Omega}} \right). \quad (5.21б)$$

После низкочастотной фильтрации выделим постоянные составляющие из функций X_k (5.21a) и Y_k (5.21б) в соответствии с формулами (5.6) –(5.8). Тогда процедура демодуляции приведёт к преобразованию функции $\tilde{\Phi}(v(t), T_\Omega, t) = \sum_k \Pi_k(t)$ к следующему виду:

$$X = \sum_k X_k = \sum_k A'_{F1,k} \cdot \cos \left(- \left(\frac{\pi}{2} + \frac{2\pi t_k}{T_\Omega} + \frac{\pi \Delta t_k}{T_\Omega} \right) - \theta'(v(t_k)) \right) \quad (5.22a)$$

$$Y = \sum_k Y_k = \sum_k A'_{F1,k} \cdot \sin \left(- \left(\frac{\pi}{2} + \frac{2\pi t_k}{T_\Omega} + \frac{\pi \Delta t_k}{T_\Omega} \right) - \theta'(v(t_k)) \right), \quad (5.22б)$$

где фазы относятся к их значениям для первой гармоники $\theta'(v(t_k)) = \theta'_1(v(t_k))$.

Поскольку интервалы Δt_k малы, то $A'_{F1,k} = \frac{2\Pi_k(t_k)\Delta t_k}{T_\Omega} \cdot \cos(\theta'(v(t_k)))$. Переходя к пределу при $\Delta t_k \rightarrow 0$, и учитывая, что при малых $\Delta t_k \rightarrow 0$ функция $\Pi_k(t_k) \rightarrow I(v(t), T_\Omega, t) = \beta(t, T_\Omega) \cdot \Phi(v(t), T_\Omega, t)$, получаем вместо сумм следующие интегральные соотношения:

$$X = \int_{T_\Omega} \frac{2\beta(t, T) \cdot \Phi(v(t), T_\Omega, t) \cdot \cos(\theta'(v(t)))}{T_\Omega} \cdot \cos \left(- \frac{2\pi t}{T_\Omega} - \theta(v(t)) \right) dt, \quad (5.23a)$$

$$Y = \int_{T_\Omega} \frac{2\beta(t, T) \cdot \Phi(v(t), T_\Omega, t) \cdot \cos(\theta'(v(t)))}{T_\Omega} \cdot \sin \left(- \frac{2\pi t}{T_\Omega} - \theta(v(t)) \right) dt, \quad (5.23б)$$

где $\theta(v(t)) = \theta'(v(t)) + \frac{\pi}{2}$. В общем случае нахождение зависимости $\theta(v(t))$ требует решения системы нелинейных интегральных уравнений (5.23a,б), что имеет серьёзные технические и математические трудности. Более того, чтобы реализовать такую схему в практических измерениях, необходимо установить связь частоты ν и момента t , в который она реализуется в сигнале. Эта связь не следует из общих принципов, а определяется механизмами генерации излучения в DL, режимами их работы и технологическими особенностями активных лазерных элементов даже аналогичного типа. Наличие этой проблемы отчасти облегчается тем, что DL с современными версиями управляющих блоков LCU позволяют достаточно гибко формировать функции модуляции Φ различного вида. Поэтому она может быть установлена экспериментально.

Ниже рассмотрим более подробнее одну из таких разновидностей, реализуемых при наших экспериментальных и вычислительных возможностях.

5.3.2. Модуляция прямоугольными импульсами.

В этом случае функция модуляции представляет собой меандр с коэффициентом заполнения 0.5, что поясняется рис.5.6 - частота модуляции Ω , период модуляции T_Ω , длительность импульса $T=T_\Omega/2$. Рис.5.6a,b,c иллюстрируют модуляцию тока инжекции, частоты и интенсивности излучения. Как и выше, виртуальные импульсы излучения в пределах одного реального импульса нумеруются числами $k = 1, 2, 3 \dots$ и их ширина Δt_k варьируется таким образом, чтобы соответствующие им изменения частоты δv_k были одинаковы и отвечали условию $\delta v_k \ll \Gamma$, где Γ – полуширина контура линии из спектра поглощения. Величина превышения тока инжекции над пороговым значением равна β (5.17).

Предположим, что перестройка оптической частоты излучения при инжектировании происходит как под действием увеличения концентрации свободных зарядов, т.е. пропорциональна току, так и вследствие джоулева нагрева активной зоны. На переднем фронте импульса тока, соответствующего первому виртуальному импульсу с $k=1$ нагрев отсутствует, поэтому, исходя из (5.17), можно считать, что в этот момент частота света

$$v_1 = v_0 - \beta \cdot k_i, \quad (5.24)$$

где k_i – коэффициент пропорциональности, v_0 – частота при пороговом токе. В последующее за фронтом время происходит нагрев, динамика которого определяется характерным временем τ теплопроводности активного элемента лазера, так что в итоге частота излучения определяется выражением

$$v(t) = v_0 - \beta \cdot k_i - k_\tau \cdot \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau}} \right), \quad (5.25)$$

k_τ - коэффициент пропорциональности в слагаемом, отвечающем тепловому механизму. Хотя соотношения (5.24), (5.25) соответствуют общефизическим принципам и опыту работы с DL, они должны быть подтверждены, а входящие в них коэффициенты измерены экспериментально в рабочих режимах конкретного спектрометра (см. ниже).

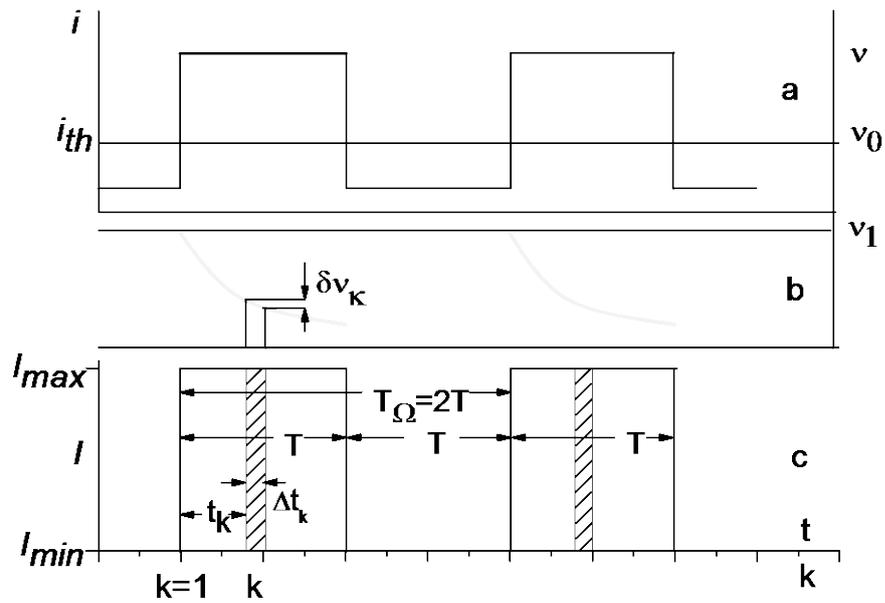


Рис.5.6. Модуляция прямоугольной формы

Для прямоугольного импульса тока инжекции, выражения (5.22а,б) примут вид:

$$X(\beta) = \beta \cdot \sum_k A'_{F1,k}(t_k) \cos\left(\theta(v(t_k)) + \frac{\pi k}{T} \cdot \Delta t_k\right), \quad (5.26a)$$

$$Y(\beta) = -\beta \cdot \sum_k A'_{F1,k}(t_k) \sin\left(\theta(v(t_k)) + \frac{\pi k}{T} \cdot \Delta t_k\right). \quad (5.26б)$$

Здесь $A'_{F1,k}(t_k)$ имеет тот же смысл, что и в выражениях (5.20), за исключением того, что Фурье-коэффициенты считаются для прямоугольного импульса, который нормирован по амплитуде на глубину модуляции надпорогового тока инжекции β . Фазовые сдвиги $\frac{\pi \cdot t_k}{T}$ связаны с задержкой виртуальных импульсов на время t_k относительно переднего фронта в каждом из реальных импульсов модуляции. При суммировании учитывается, что длительность импульсов и время между ними равны и эти же сдвиги определяют частоту модуляции $\Omega = 2\pi/T$, $T_\Omega = \pi/T$. В отличие от выражений (5.6), (5.7), в (5.26а,б) фазовый сдвиг θ , задаваемый резонатором, зависит от оптической частоты, различной для различных виртуальных импульсов т.е. для различных моментов времени t_k .

Переходя к пределу при $\Delta t_k \rightarrow 0$, получаем формулы (5.23а,б) для случая прямоугольной модуляции тока инжекции

$$X(\beta) = \beta \cdot \int_T A'_{F1}(t) \cos(\theta(v(t)) + \frac{\pi t}{T}) dt, \quad (5.27a)$$

$$Y(\beta) = -\beta \cdot \int_T A'_{F1}(t) \sin(\theta(v(t)) + \frac{\pi t}{T}) dt. \quad (5.27b)$$

Для того, чтобы формулы для $X(\beta)$ и $Y(\beta)$ можно было переписать в терминах частоты необходимо воспользоваться связью частоты и времени (5.25), откуда следует:

$$t = -\tau \cdot \ln \left(1 + \frac{v - v_1}{k_\tau} \right), \quad dt = -\frac{\tau}{k_\tau} \cdot \frac{dv}{1 + \frac{v - v_1}{k_\tau}} \quad (5.28)$$

Введём вспомогательную функцию $W(v - v_1)$, такую что:

$$W(v - v_1) = \begin{cases} 0, v > v_1 \\ -\frac{\tau}{k_\tau} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{v - v_1}{k_\tau} \right)}, v(T) < v \leq v_1, \\ 0, v \leq v(T) \end{cases} \quad (5.29)$$

тогда фазовая задержка отдельного виртуального импульса относительно переднего фронта импульса тока, в частотном представлении примет следующий вид:

$$\frac{\pi \cdot t}{T} = \frac{-\pi \cdot \tau}{T} \cdot \ln \left(1 + \frac{v - v_1}{k_\tau} \right) = \frac{\pi \cdot \tau}{T} \cdot \ln \left(W(v - v_1) \cdot \left(-\frac{k_\tau}{\tau} \right) \right). \quad (5.30)$$

Умножив, аналогично выражению (5.10), компоненту $Y(\beta)$ на комплексную единицу $-j$ и сложив с компонентой $X(\beta)$, предварительно нормируя обе компоненты сигнала на величину β , мы, с помощью формулы Эйлера $e^{j\varphi} = \cos \varphi + j \sin \varphi$, получим следующее выражение для нормированного на величину β вектора демодуляции (5.8д) в виде:

$$\begin{aligned} \frac{X(\beta)}{\beta} + j \cdot \frac{Y(\beta)}{\beta} &= F_D(v_1) = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{A}_{F1}(v) \cdot W(v - v_1) \exp \left\{ j \left[\frac{\pi \tau}{T} \cdot \ln \left(\frac{1}{W(v - v_1)} \left(-\frac{\tau}{k_\tau} \right) \right) - \theta(v) \right] \right\} dv \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{A}_{F1}(v) \cdot \exp \{ j \cdot -\theta(v) \} \cdot W(v - v_1) \exp \left\{ j \frac{\pi \tau}{T} \ln \left(\frac{1}{W(v - v_1)} \left(-\frac{\tau}{k_\tau} \right) \right) \right\} dv \end{aligned} \quad (5.31)$$

Поскольку время и частота связаны, коэффициенты Фурье-разложения $A'_{F1}(t)$ заменены на коэффициенты $\tilde{A}_{F1}(\nu)$. Выражение (5.31) представляет собой свёртку двух комплексных функций $f_1(\nu) = \tilde{A}_{F1}(\nu) \cdot \exp\{-j\theta(\nu)\}$ и ядра

$$f_c(\nu) = W(\nu - \nu_1) \cdot \exp\left\{j \frac{\pi\tau}{T} \cdot \ln\left(\frac{1}{W(\nu - \nu_1)} \left(-\frac{\tau}{k_\tau}\right)\right)\right\}.$$

Если известен вид ядра f_c и вид вектора демодуляции $F_D(\nu_1)$, то вид функции $f_1(\nu)$ может быть найден путем решения уравнения Фредгольма 1 рода типа свертки (5.27). Отсюда, в свою очередь, могут быть установлены спектральные распределения амплитудных $\tilde{A}_{F1}(\nu)$ и фазовых $\theta(\nu)$ множителей для области изменения частоты ν_1 . Значения $F_D(\nu_1)$ для этого диапазона могут быть измерены в эксперименте при регистрации сигнала после смесителей и фильтрации (рис.5.2). Для установления вида ядра следует также измерить параметры τ и k_τ .

5.4. Объект исследований, эксперимент, методы измерений[127,128].

В качестве объекта для апробации предложенного метода мы выбрали молекулы воды. Выбор связывался и с тем, что потребности в таких бесконтактных оптических измерениях измерениях весьма велики. Важно, что измерения должны быть прямыми, что обеспечивают абсорбционные спектральные методы. Это определяется многими обстоятельствами. Плотность паров сильно зависит от температуры, а сорбционные и конденсационные особенности воды, их аномалии крайне затрудняют контактные измерения и измерения, связанные с отбором и подготовкой проб. Разработка оптических методов перспективна при анализе состава транспортируемых энергоносителей в сетях с большими перепадами температур и давлений, установлении пространственных распределений молекул в системах с неоднородным распределением источников паров и сорбентов, детектировании течей в стенках энергетических установок, изучении свойств газовых потоков и кинетики химических реакций и др.

5.4.1. Экспериментальная установка.

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 5.7

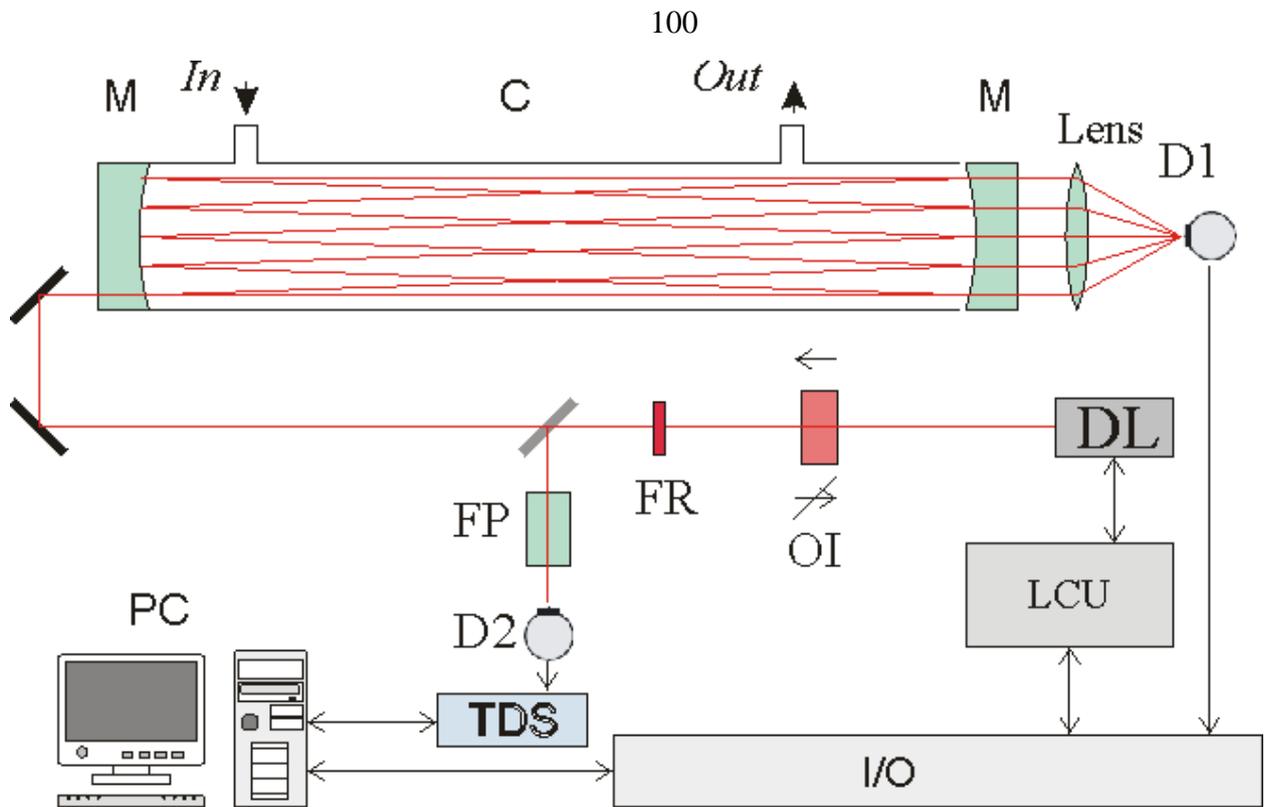


Рис.5.7. Схема экспериментальной установки. DL – диодный лазер; M и C – зеркала и корпус резонатора; In, Out – клапаны напуска и откачки газа; D1, D2 – приемники излучения; I/O – плата NI PCI-6120; Lens – линза FP – интерферометр Фабри-Перо; OI – оптический изолятор; LCU – блок контроля питания лазера и системы термостабилизации, FR – фильтр с пропусканием в красной области; PC – компьютер; TDS – осциллограф.

Используемый лазер InGaAlP типа Фабри-Перо относится к серии, характеризуемой производителем (Sanyo) как источник излучения с длинами волн вблизи ~ 635 нм. Управление режимами работы лазера осуществлялось при помощи блока питания и контроля лазера LCU. Температура корпуса лазера в режимах проводимых измерений составляла 298K и могла при помощи элемента Пельтье, также управляемого блоком LCU, поддерживаться с долговременной (несколько часов) стабильностью 0.0003K. Длина волны излучения при этой температуре составляла 644.1 нм (15525см^{-1}) с возможностью перестройки током инжекции в диапазоне около 3см^{-1} . Изменением температуры охлаждения на несколько градусов перестройка могла проводиться на $\sim 10\text{см}^{-1}$. Исследуемая газовая смесь находилась во внешнем по отношению к лазеру оптическом резонаторе (Los-Gatos Res.) с расстояниями между зеркалами 45 см. Зеркала (Layertec) диаметром 25 мм и радиусом кривизны 1 м имели, по данным производителя, коэффициенты отражения ~ 0.9999 . Зеркала установлены на вакуумно-плотном корпусе с возможностью наполнения и откачки газов. Для подавления оптической обратной связи, вызванной попаданием отражённого/рассеянного от оптических деталей установки излучения обратно в лазер в схеме использовался оптический изолятор OI (Thorlabs).

Излучение на выходе резонатора фокусировалось линзой Lens и регистрировалось детектором D1 (фотоумножитель Hamamatsu, R928). Для детальных частотно-временных измерений часть излучения отводилась также в канал с эталоном Фабри-Перо (FP) из кварца с базой 10 см.

Электрические сигналы от детектора D1 и блока управления MC подавались на АЦП многофункциональной платы I/O ввода/вывода (NI PCI-6120, National Instruments, частота оцифровки до 800кГц, разрядность 16 бт) после которой данные передавались на персональный компьютер PC (Intel Core2 E6400) для выполнения описанных в предыдущем разделе 5.3 функций и процедур обработки. В канале с интерферометром сигнал от детектора D2 (фотодиод Si, Hamamatsu, S1336) с трансимпедансным усилителем, (полоса пропускания более 1 МГц) с частотой сканирования пиков пропускания интерферометра, превышающей 800кГц, регистрировался осциллографом Tektronix TDS2024B (полоса 50МГц, разрядность 8 бт). Частота модуляции тока инжекции подбиралась таким образом, чтобы удовлетворить условию минимальной погрешности измерений поглощения (13) вблизи $\theta \sim 45^\circ$ (см. также раздел 5.2.3) и составила при проводимых измерениях 8888 Гц. В различных измерениях глубина модуляции тока на этой частоте варьировалась в пределах (70-100)%. В эксперименте использовалась внеосевая (off-axis) схема ввода излучения в резонатор, которая позволяет использовать спектр поперечных мод резонатора и существенно подавить шумы, связанные с несогласованностью мод лазерного излучения с модами внешнего резонатора. Для дополнительного подавления шумов данного типа за счет их усреднения при быстром сканировании лазерной частоты с малой амплитудой модуляции, на основной импульс модуляции тока инжекции накладывалась модуляция меньшей амплитуды (0,3% от амплитуды основной модуляции), но имеющая более высокую частоту ~ 130 кГц. Начальная фаза этой дополнительной модуляции задавалась блоком управления случайным образом для каждого периода основной модуляции и, таким образом никак не влияла на выполнение процедур, описанных в разделе 5.3. Для подавления паразитного излучения лазера в желто-зеленой области использовался красный светофильтр.

Результаты регистрации спектров обсуждаемым фазовым методом сравнивались с результатами измерений известным методом т.н. «усиления поглощения с помощью резонатора» CEAS (cavity enhanced absorption spectroscopy), называемым также ICOS. До настоящего времени этот метод признается одним из наиболее чувствительных абсорбционных методов. Техника работы с этим методом неоднократно описана (см., напр., обзоры [42,129] и дальнейшие ссылки в них). Так же, как и в предлагаемом фазовом методе, в методе ICOS ход лучей в резонаторе соответствовал off-axis юстировке.

Таким образом, описанная экспериментальная установка достаточно универсальна и полностью обеспечивают реализацию как предлагаемого нового и традиционного фазовых методов CAPS, так и амплитудного метода ICOS, каких-либо дополнительных модификаций

оптических и электронных схем не требуется. Выбор метода обеспечивается установлением режимов работы лазера и алгоритмами работы с сигналами от детекторов.

5.4.2. Параметры и режимы работы лазера.

Как указывалось в разделе 5.3, для регистрации спектра поглощения с глубокой амплитудной и частотной модуляцией током инжекции в форме меандра требуется провести вспомогательные измерения для определения некоторых характеристики используемого лазера. В частности, необходимо убедиться в постоянстве коэффициента β пропорциональности между интенсивностью лазерного излучения и превышением инжекционного тока над пороговым значением (5.17) в условиях изменения инжекционного тока. Следует также определить коэффициенты k_i и k_τ , определяющие перестройку частоты под действием тока и температуры (5.28), (5.29).

Чтобы установить частотную зависимость $\theta(\nu)$ с помощью уравнения (5.31), следует провести измерения $F_D(\nu_1)$ в области изменений ν_1 из диапазона перестройки частоты генерации лазера. Это можно сделать, определяя значения X и Y после прохождения сигнала через низкочастотные фильтры F_x и F_y при различных величинах надпорогового тока инжекции β . Как следует из описания модели, для корректной регистрации спектра необходимо, чтобы при переходе от импульса к импульсу инжекционного тока величина порогового тока i_{th} и частота на переднем фронте сохранялись. Следует, однако, учесть, что выделение джоулевого тепла и нагрев лазера влияют на величину i_{th} . Система термостабилизации не позволяет устранить эти флуктуации температуры, поскольку она контролирует (с определенной инерционностью) не температуру активной зоны $p-n$ перехода, но только лишь температуру корпуса лазера. Для минимизации этого нежелательного эффекта использовалась модуляция тока инжекции по схеме, которая иллюстрируется рис. 5.8. Последовательность импульсов тока (и генерации) разбивается на серии из N_{ser} импульсов каждая с равной глубиной модуляции, в пределах серии $\beta_{N,ser} = const$. Типичное используемое значение $N_{ser} \sim 50$, оцифровка в каждом из периодов модуляции с номером m внутри серии оцифровывается по 90 точкам. Эти серии образуют последовательность из N_{step} шагов с различной глубиной модуляции и различными значениями $\beta_{N,step}$ (первая серия на рис.5.8 соответствует 100% модуляции). Для каждого последующего шага пороговый ток инжекции сохраняется, а амплитуда модуляции тока варьируется так, что изменение Δi импульсных значений тока i_{max} и i_{min} выше и ниже порогового значения i_{th} происходит на примерно одинаковую величину. Это дает возможность поддерживать баланс тепловыделения. При модуляции тока с рабочим циклом 0.5 суммарное тепловыделение за один период модуляции $T_\Omega = T/2$ равно $Q_J = (i_{max} U_{max} + i_{min} U_{min}) T_\Omega$, где U_{max}

и U_{\min} – падение напряжения на лазерном элементе при соответствующих токах. Для поддержания баланса тепла уменьшению мощности $U_{\max} \Delta i_{\max}$ должно соответствовать эквивалентное увеличение $U_{\min} \Delta i_{\min}$. Измерение вольт-амперной характеристики лазера показывает, что в рабочих режимах $U_{\min} \approx U_{\max}$, так что $-\Delta i^{\delta+1}_{\max} = \Delta i_{\min}$, $\delta=10^{-4}$.

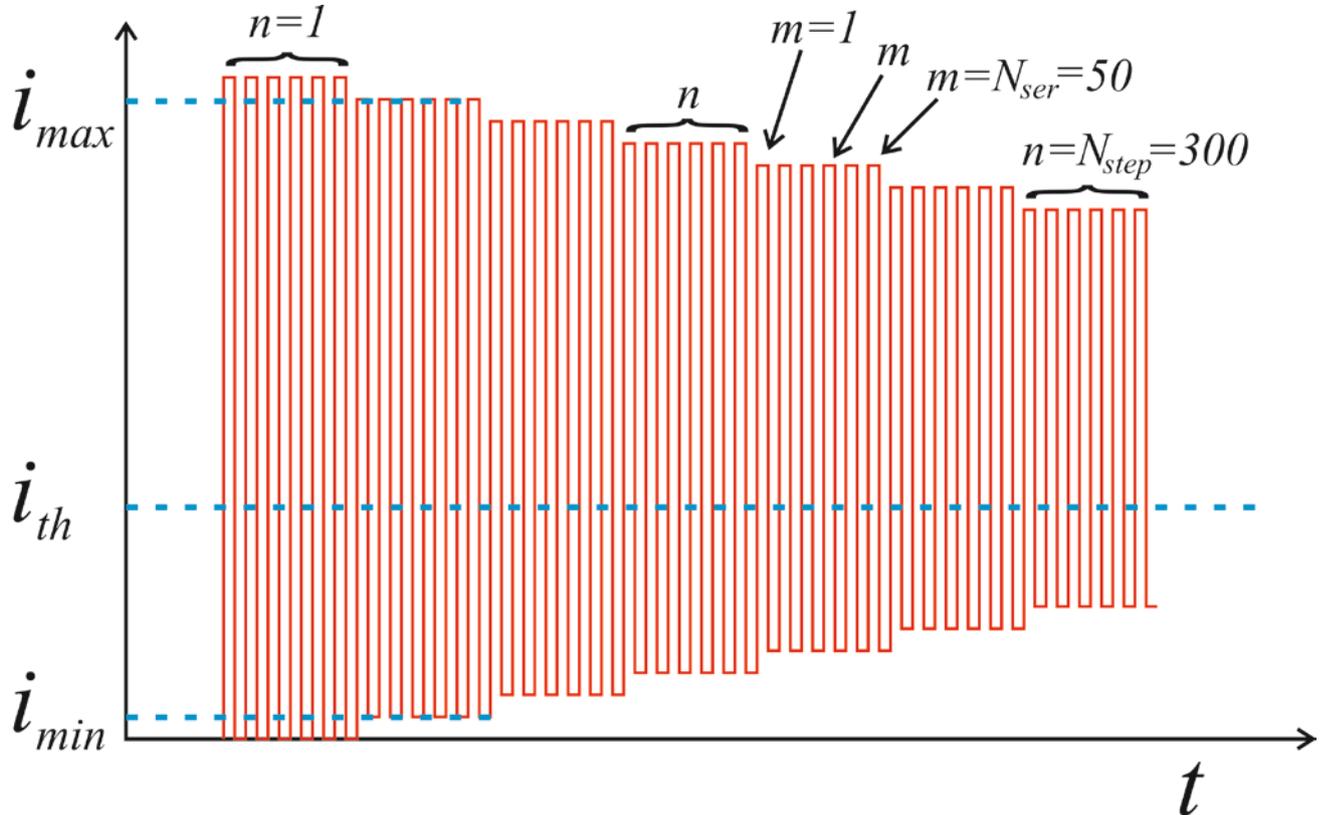


Рис.5.8. Схема модуляции тока инжекции. n – номер серии импульсов, m – номер импульса в серии.

При таком «симметричном» изменении глубины модуляции среднее тепловыделение в течение последующих серий остаётся неизменным, что минимизирует изменения температуры p - n перехода на переднем фронте тока инжекции и, соответственно, значения i_{th} в течение всего цикла измерений, хотя надпороговый ток, превышение β и частота ν_1 варьируются.

Параметры модуляции могли меняться в различных измерениях и определялись процессором РС, контролирующим блок управления режимов работы лазера (рис.5.7). Типичные значения, указанные на рис.5.8, составляют $N_{ser} \sim 50$, $N_{step} \sim 300$. Таким образом, каждому значению n (см. рис.5.8) в серии соответствует определенная частота регистрируемого спектра поглощения, а весь цикл записи спектра включает $N = N_{ser} \cdot N_{step} = 15000$ цифровых отсчетов. При указанной выше частоте модуляции ~ 9 кГц время одного цикла измерений составляет ~ 1.5 с. При

регистрации спектров для повышения отношения сигнал/шум использовалось ~ 300 циклов. Указанные параметры могут легко варьироваться.

Для определения параметров τ и k_τ регистрировалась зависимость интенсивности света, прошедшего через эталон FP от времени при перестройке частоты в пределах одного импульса тока инжекции. Типичная картина осцилляций сигнала осциллографа в канале эталона FP, пропорционального интенсивности, приведена на рис.5.9.

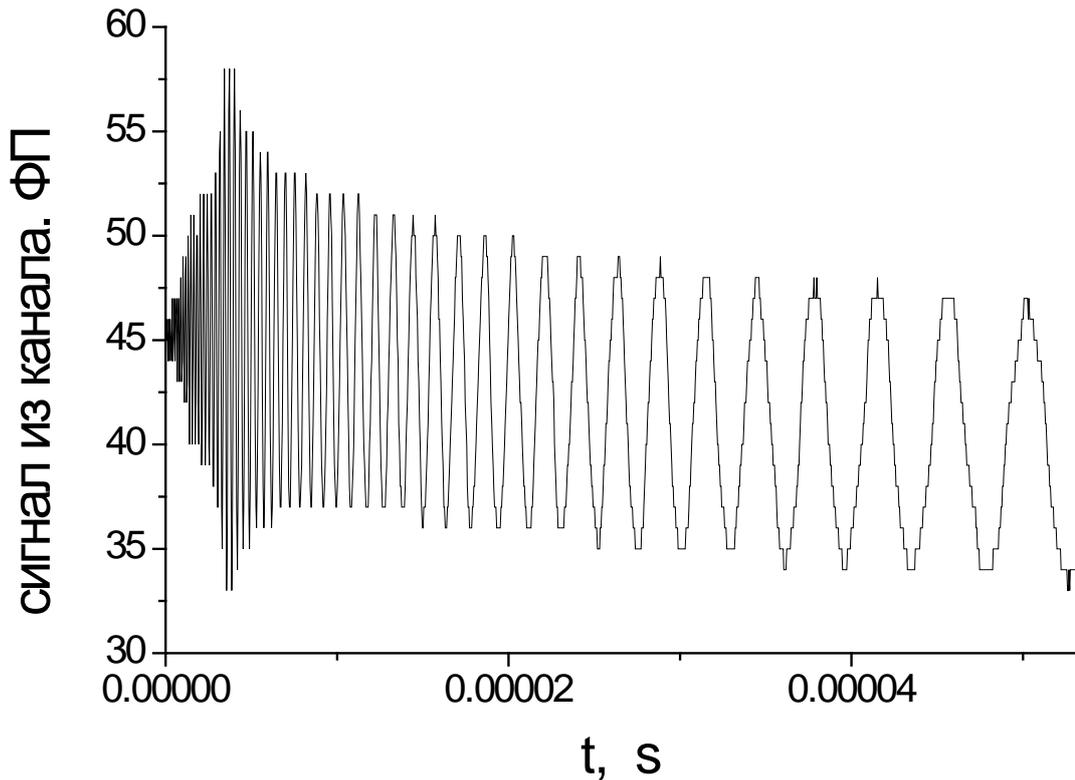


Рис.5.9. Осцилляции интенсивности при прохождении частотно-перестраиваемого излучения через эталон FP. $n=1$, $i_{\max}=93.3\text{mA}$, ответвление сигнала клином.

Видно, что период осцилляций увеличивается от начала к концу импульса, т.е. скорость перестройки частоты по мере протекания тока уменьшается, практически прекращаясь к концу импульса. Такое поведение хорошо согласуется с принятой при записи выражения (5.25) формой записи изменения частоты при нагреве активной зоны лазера.

Форма огибающей картины осцилляций определяется одновременно поведением интенсивности излучения лазера и чувствительности приемника. Для устранения влияния интерференции лазерных пучков, отраженных от передней и задней плоскостей делительной пластинки (рис.5.7) пластинка имеет форму клина (8°). Отметим, однако, что присутствие

указанных факторов не влияет на результаты измерений, поскольку проводилась нормировка интенсивности на величину сигнала с детектора при вакуумированной кювете.

Одномодовый режим работы лазера во всей области перестройки частоты обеспечивался выбором сочетания температуры охлаждения лазера и диапазона тока инжекции.

Зная оптическую длину интерферометра, можно найти различие частот, соответствующее

одному периоду осцилляций $\Delta\nu = \frac{1}{2 \cdot Ln} \text{ см}^{-1}$, где Ln – оптическая длина эталона. Пример такой

частотно-временной характеристики изображён точками на рисунке 5.10. Поскольку частотная перестройка в течение прямоугольного токового импульса обусловлена исключительно процессом нагрева рабочей области лазера током, описать эту характеристику можно при

помощи только лишь слагаемого $k_{\tau} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ из выражения (25). Затем, применяя к

экспериментальным данным экспоненциальную регрессию, можно определить необходимые температурные параметры лазера. Результат применения приведён на рисунке 5.10 сплошной линией. Соответствующие этой регрессии параметры составляют: $\tau = 17 \pm 2 \mu\text{s}$ и $k_{\tau} = 2.53 \pm 0.07 \text{ см}^{-1}$.

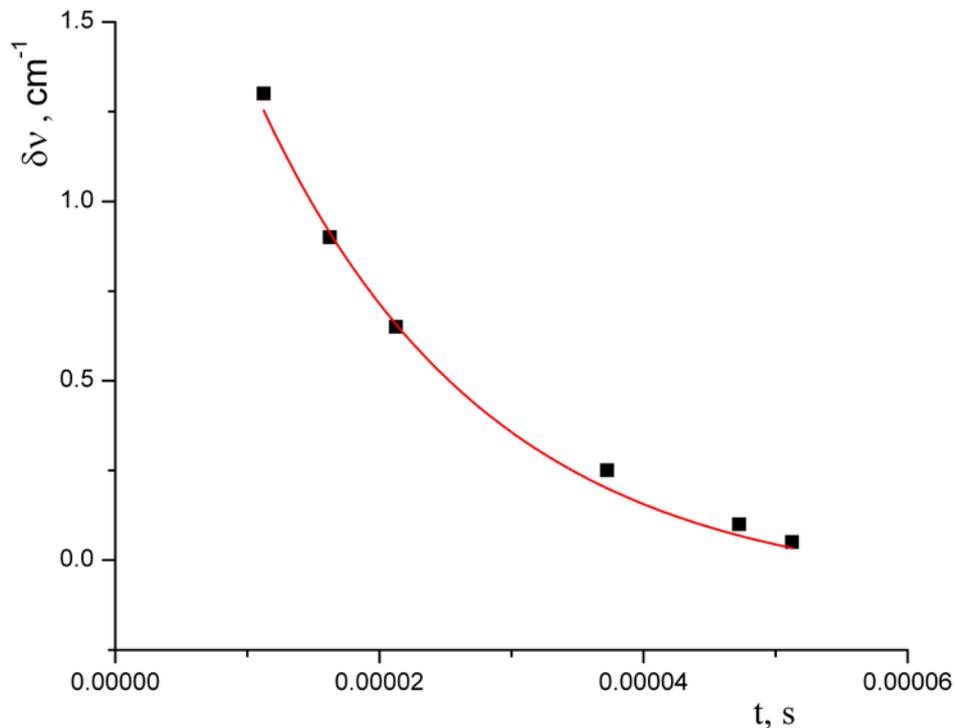


Рис.5.10. Изменение частоты излучения в процессе накачки.

Измерения k_i проводились, в соответствии с соотношениями (17) и (25). Сопоставлялись величины превышения тока над порогом генерации β (сигналы, передаваемые в процессор от блока управления LCU и от детектора излучения в измерительном канале) и частоты генерации ν_1 на переднем фронте импульса (сигнал от детектора в канале интерферометра), что дало значение $k_i=0.1828\pm 0.0008 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$.

5.4.3. Демодуляция и восстановление спектра фаз.

Демодуляция проводилась согласно общей схеме, изображённой на рис.5.2. Адресация сигналов с различных элементов и блоков установки описана в разделах 5.4.1, 5.4.2. Обработка сигналов ведётся средствами языка визуального программирования Labview. Вначале в оцифрованном сигнале выделяется основная гармоника и генерируются сигналы $2\sin(\Omega t)$ и $2\cos(\Omega t)$, где $\Omega=\Omega_r$ - частота основной гармоники оцифрованного сигнала. Длительность генерируемых компьютером сигналов равна длительности оцифрованного сигнала, в нашем случае она была равна пятидесяти периодам основной гармоники. Далее для получения величины X , оцифрованный сигнал умножался на сгенерированный сигнал $2\sin(\Omega t)$, после чего из данного произведения выделялась постоянная составляющая при помощи программного фильтра низких частот, также реализованного в среде визуального программирования Labview. Аналогичная процедура проводилась и для получения величины Y , за исключением того, что оцифрованный сигнал умножался не на $2\sin(\Omega t)$, а на $2\cos(\Omega t)$. Каждый раз при изменении величины тока инжекции лазера производилась подобная процедура обработки сигнала с приёмника D1, в результате чего формировались массивы величин X и Y для решения интегрального уравнения (5.31).

Для получения данных, необходимых для расчёта параметров ядра f_c уравнения (5.31), сигнал с приёмника D2 (рис.5.7) оцифровывался осциллографом TDS 2024B, после чего массивы подавались на персональный компьютер в режиме реального времени для дальнейшей обработки по методике, описанной в разделе 5.3.

Нахождение спектра фаз составляет последующий отдельный этап, состоящий в решении интегрального уравнения. Задача решалась по методу регуляризации Тихонова для уравнений Фредгольма 1 рода типа свертки [130]. Для этого строился минимизируемый функционал, который в обозначениях, использованных в (5.31), выглядит следующим образом:

$$M^\mu(f_1(v), F_D(v)) = \int_{-\infty}^{\infty} |Af_1 - F_D|^2 dv + \mu \cdot \Psi(f_1), \quad (5.32)$$

где $Af_1 = \int_{-\infty}^{\infty} f_c(v-v_1) \cdot f_1(v)dv$, μ – параметр регуляризации, а стабилизирующий функционал

$\Psi(f_1)$ определяется выражением:

$$\Psi(f_1) = \int_{-\infty}^{\infty} M(\omega) \cdot |\tilde{f}_1(\omega)|^2 d\omega, \quad (5.33)$$

$\tilde{f}_1(\omega)$ – Фурье-образ функции $f_1(v)$, $M(\omega) = \omega^2$. Выбор параметра регуляризации μ проводился по методу обобщённой невязки [130], основанном на алгоритме быстрого преобразования Фурье (БПФ), поставляемого в стандартном пакете инструментов для обработки цифровых сигналов Labview.

Поскольку ни ядро f_c , ни функция f_1 не являются, вообще говоря, периодическими, а число измеряемых значений в каждом из массивов конечно, возможно наличие т.н. эффекта Гиббса [131], искажающего результат решения. Он состоит в появлении артефактов в сигнале, подвергнутому прямому и обратному БПФ, в виде осцилляций на границах области перестройки частоты. Для снижения влияния данного эффекта, нами применялись различные «оконные» функции. Результаты модельных расчетов и обработки экспериментальных данных показали, что наилучшее приближение с точки зрения соответствия сигналов в центральной части спектра даёт косинусная оконная функция из стандартного набора программного пакета Labview 2009. Для массива из n элементов данная функция задается в виде:

$$y_l = \begin{cases} x_l \cdot \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi l}{2m}\right)\right), & \text{при } 0 \leq l < m \\ x_l \cdot \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi(n-l-1)}{2m}\right)\right), & \text{при } n-m \leq l < n, \\ x_l, & \text{при } m \leq l < n-m-1 \end{cases} \quad (5.34)$$

где x_l – элемент массива с индексом l , $m = \left\lfloor \frac{nr}{2} \right\rfloor$, r – часть от общей длины окна, в которой производится косинусное усечение сигнала.

На последнем этапе после проведения процедуры регуляризации спектр был обработан рекурсивным фильтром LOESS (LOWESS). Подробное описание схемы и принципа работы данного фильтра приведены в работе [132].

Все расчёты проводились также в среде визуального программирования Labview. Процессор компьютера PC (рис.5.7) с частотой 2.4GHz позволяет провести описанные расчеты за время (1-2)с, т.е. быстрее, чем время создания массивов при измерениях (от нескольких секунд до 2

минут). Можно поэтому считать, что обработка данных и расчет частотного и фазового спектров происходят в режиме реального времени записи данных эксперимента.

5.5. Спектры поглощения и их обсуждение [127,128].

Первичным, регистрируемым в эксперименте, является спектр фаз. Он отражает частотную зависимость всех потерь резонатора и может быть связан с рядом факторов, главные из которых – потери при отражении от зеркал, рассеяние Рэля и поглощение среды, что выражается эффективным коэффициентом отражения r_{eff} . В диапазоне частотной перестройки лазера резонансное поведение имеет только фазовый спектр, связанный с поглощением частиц, из него восстанавливается их частотный спектр. Спектр позволяет идентифицировать поглощающие частицы, определить параметры уширения линий, определить концентрации частиц.

5.5.1. Рабочий спектральный диапазон, расчет и сопоставление с измеренным спектром методом ICOS.

Спектральный диапазон и частотная шкала перестройки излучения диодного лазера определялись в несколько этапов. Грубая ($\pm 0.5 \text{ см}^{-1}$) оценка частоты проводилась с помощью монохроматора MS2004 (на рисунке 5.7 не приведен, располагался в канале 2 калибровки). Более точная привязка проводилась с использованием маркера, в качестве которого служил спектр поглощения в кювете, наполненной газом I_2 . В процессе записи рабочих спектров воды частотная шкала контролировалась с помощью эталона Фабри-Перо. Окончательное определение частот излучения осуществлялось по виду спектра поглощения воды в атмосфере путем сравнения его с данными базы HITRAN [133], приведенными также в работе [100] в виде, позволяющем удобную численную и графическую симуляцию при различных давлениях и температурах в воздухе. На рис.5.11 приведены спектры поглощения воды, измеренные многократно апробированным методом ICOS и симулированного по базе данных HITRAN при давлении 760 Торр, температуре 296 К и влажности 35%. В методе ICOS использовалась малая амплитуда модуляции интенсивности. Здесь надо заметить, что и в методе ICOS при больших глубинах модуляции ввиду наличия остаточной частотной модуляции (эффект, обратный обсуждаемому нами в данной главе) спектр также может искажаться. Нами были исследованы области появления этих искажений. Измерения показали, что при глубинах модуляции (0.1 – 1)% измеренные спектры практически неразличимы (до 1%) и согласуются с синтезированным в пределах погрешности $\sim 10\%$. При модуляции тока в методе ICOS на уровне 5% и более

различие в интенсивностях регистрируемого спектра превосходит эту погрешность. Глубина модуляции при записи спектра на рисунке 5.11 составляла 0.3%. Следует отметить, что погрешности интенсивностей, указываемые в базе данных HITRAN для сильных линий ($\nu=15524.9573 \text{ см}^{-1}$, $15525.2321 \text{ см}^{-1}$) составляет $\sim 5\%$, и для линии $\nu=15525.0484 \text{ см}^{-1}$ - $\sim 20\%$.

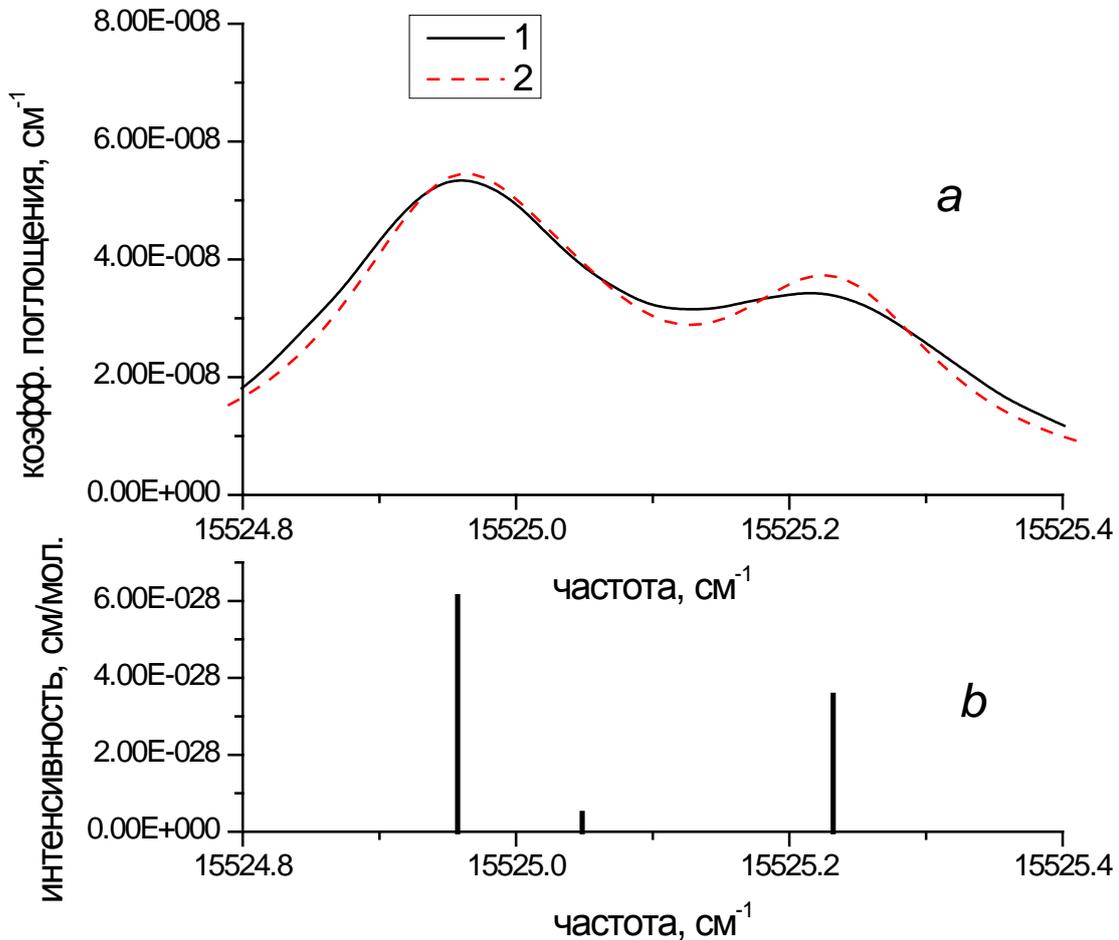


Рис.5.11. Спектр поглощения водяных паров. а – измерения методом ICOS (1) и симулированный спектр по базе HITRAN с помощью процедур работы [v] (2); б – положения и интенсивности спектральных линий по базе данных HITRAN.

5.5.2. Фазовый и оптический спектры.

Записи спектров слабых полос поглощения молекул воды в рабочей области перестройки частоты лазера проводились в резонаторе, наполняемом двумя различными смесями при температуре 296К: а) атмосферном воздухе с влажностью 35% и б) парах воды ($\sim 0.6\%$) в смеси с гелием при общем давлении также равном атмосферному.

На первом этапе измеряется коэффициент отражения зеркал резонатора (среднее значение для двух зеркал). Для этого резонатор заполнялся чистым гелием и потери излучения относились только к зеркалам. Используя соотношения (5.2) и (5.11) при сдвиге фазы на величину $\theta_0(\nu)$, для коэффициента отражения r_{eff} следует записать выражение

$$r_{eff} = 1 - \frac{2\pi \cdot f_M d}{c} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg}(\theta_0(\nu))}, \quad (5.35)$$

$f_M = \Omega/2\pi$ - частота модуляции. В области перестройки частоты лазера измеренный сдвиг фазы постоянен и равен $\theta_0(\nu) = 44^\circ \pm 1^\circ$, а коэффициент отражения $r_{eff} = 0.99992 \pm 0.000003$. Это значение хорошо соответствует заявленным изготовителем характеристикам зеркал (см. раздел 3.1), что говорит о малости вклада рэлеевского рассеяния гелием в пределах указанной точности на данном этапе измерений, что вполне ожидаемо. Действительно, сечение рассеяния Рэля для гелия, измеренное ранее при близкой (для нерезонансного спектра) длине волны 632,8 нм, менее такового для азота примерно в 60 раз [134] (см. также работу [135]). При таком рассеянии его вклад в абсолютное значение потерь излучения в резонаторе при атмосферном давлении гелия содержится примерно в девятом знаке после запятой. Это, соответственно, может сказываться на абсолютном значении коэффициента поглощения, если его значения менее 10^{-9} см^{-1} , но не на виде спектра поглощения, поскольку рассеяние, как и отражение, имеет нерезонансный характер.

При наличии в резонаторе поглощающих частиц коэффициент поглощения для них составляет величину

$$\alpha(\nu) = \frac{2\pi \cdot f_M}{c} \cdot \left(\frac{1}{\operatorname{tg}\theta(\nu)} - \frac{1}{\operatorname{tg}\theta_0(\nu)} \right). \quad (5.36)$$

На рис. 5.12 показаны спектры сдвига фаз и соответствующие им спектры поглощения, полученные при заполнении резонатора парами воды в гелии. Спектр 1 получен при расчете величин $\theta(\nu)$ традиционным способом с помощью формул (5.4), (5.4а), (9), (11). Глубина модуляции $\frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}$ (см. рисунок 5.6) для этого случая составляет 100%. Спектр 2 записан по процедуре, описанной в разделах 5.3 и 5.4.3. Глубина модуляции в данном случае случая также составляет 100%, а значение I_{\max} в соответствии со схемой модуляции, иллюстрируемой рисунком 5.8, уменьшалось на 30% за один цикл (300 шагов) сканирования.

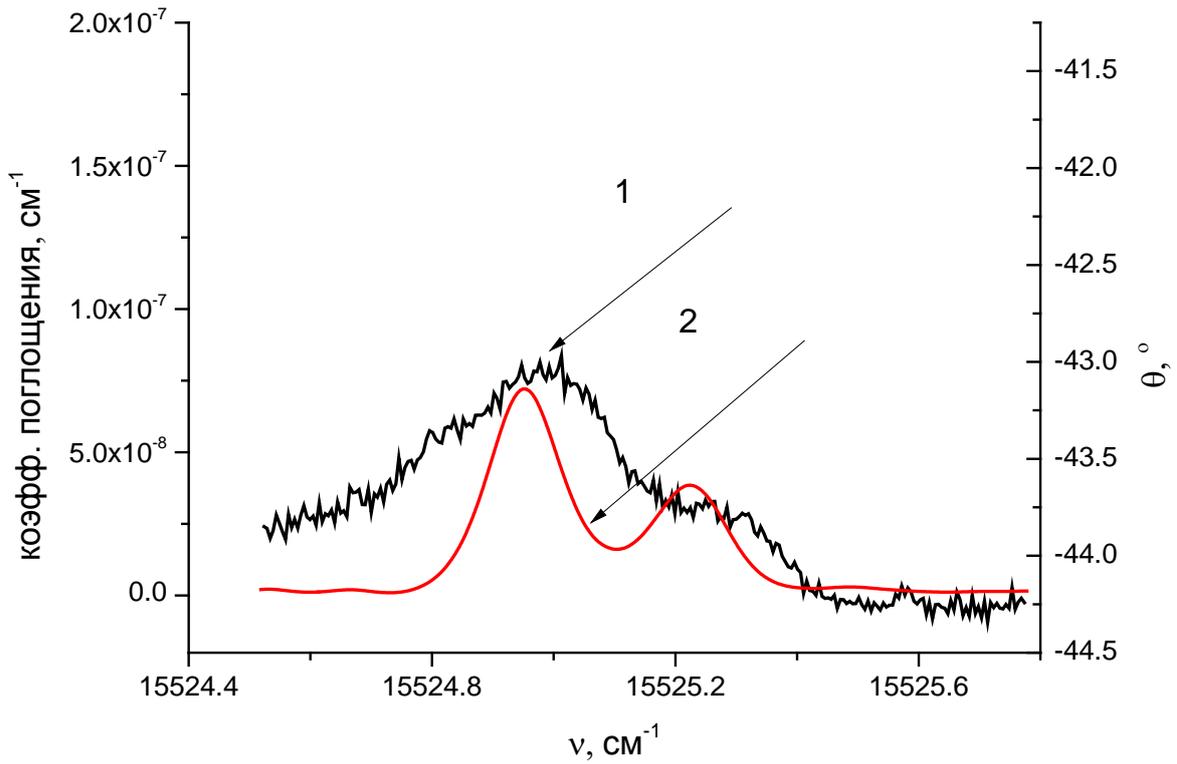


Рис.5.12. Изменение сдвига фаз и коэффициента поглощения при перестройке частоты генерации лазера. Смесь паров воды с гелием. 1- традиционный метод. 2- предлагаемый метод.

Видно, что при традиционном подходе специфика спектра практически утеряна, тогда как в предлагаемом методе спектр имеет четкую структуру и гораздо более высокое отношение сигнал/шум.

В тех же условиях проводилась регистрация спектра методом off-axis ICOS .

Сравнение результатов приведены на рис.5.13 вместе с величиной $\delta k(\nu)$ невязки спектров,

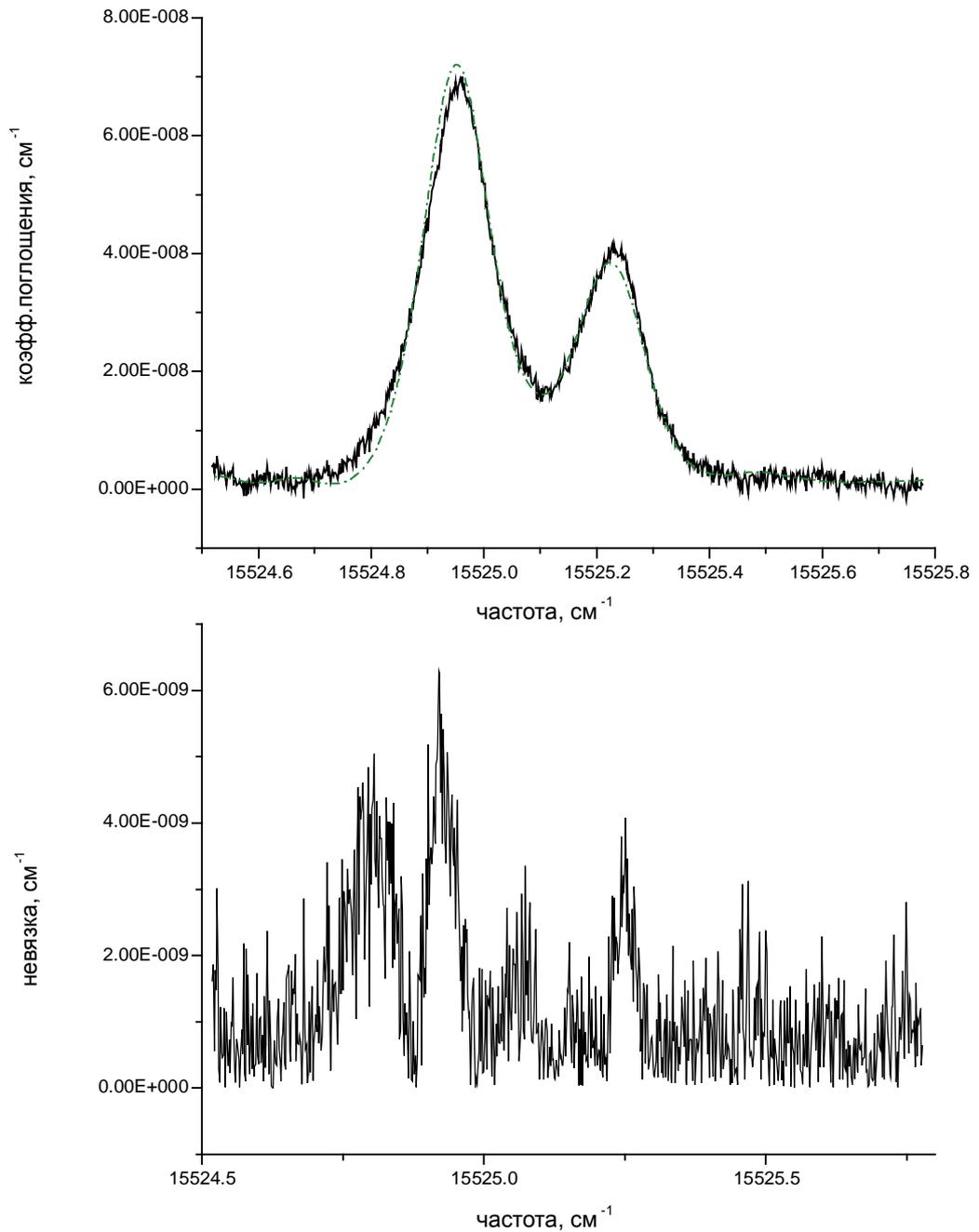


Рис.5.13. Результаты записи спектра поглощения паров воды методом ICOS (сплошная линия) и методом CAPS, предлагаемым в данной работе (штриховая линия). На нижнем графике изображён модуль невязки между двумя спектрами, изображёнными на верхнем графике.

полученных разными методами. В целом, оба метода дают хорошо совпадающие результаты. Спектральное разрешение методов в обоих случаях было не хуже 0.0045 см^{-1} и определялось

шагом изменения тока инжекции лазера. Значение невязки двух методов не превышает $(5-6) \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$. Для корректности сравнения статистическая выборка, по которой проводилось усреднение, в обоих случаях составляла 200 последовательных циклов сканирования частоты.

5.5.3. Ударное уширение спектральных линий воды.

Сравнение спектров, зарегистрированных при атмосферном давлении в воздухе (рис.5.11a) и в смеси паров воды с гелием методом ICOS и предлагаемым методом CAPS (рис.5.13) демонстрирует заметно большую контрастность спектра во втором случае. Это, очевидно, связано с меньшим сечением уширения линий воды гелием, чем компонентами воздуха (преимущественно азотом). Интенсивности и коэффициенты уширения линий поглощения воды в собственном газе и в воздухе приведены в базе данных HITRAN [133]. Эти данные были нами воспроизведены из вида спектра (рис.5.11a) методом нелинейной регрессии симулированного по данным HITRAN спектра к измеренному путем подбора коэффициентов ударного уширения при фиксированном доплеровском уширении и приведены в таблице 5.1. Для данных HITRAN погрешность указывается составителями базы данных, для измерений в данной работе по методу ICOS указывается статистическая погрешность, определяемая дисперсией Алана. Видно хорошее согласие данных, что подтверждает корректность определения коэффициентов ударного уширения по наблюдаемым спектрам.

Таблица 5.1. Сопоставление параметров линий поглощения паров воды в воздухе.

Волновое число, см^{-1}	Относительная интенсивность линий		Уширение, $\text{см}^{-1}\text{атм}^{-1}$	
	HITRAN	ICOS	HITRAN	ICOS
15524.9573	1 ± 0.05	1 ± 0.05	0.095 ± 0.001	0.098 ± 0.002
15525.2321	0.58 ± 0.03	0.55 ± 0.03	0.088 ± 0.001	0.089 ± 0.002
15525.0484	0.078 ± 0.015	0.077 ± 0.015	0.058 ± 0.01	0.057 ± 0.003

Для уширения линий паров воды в гелии аналогичные данные в литературе отсутствуют. Нами были выполнены измерения этих величин методом CAPS. Величины относительных интенсивностей и коэффициентов уширения находились так же, как и для предыдущего случая атмосферного воздуха. При расчетах уширение в собственном газе – парах воды – бралось из базы данных HITRAN, коэффициенты уширения гелием подбирались методом регрессии расчетного спектра к измеренному. Данные приведены в таблице 5.2. Можно заметить, что

погрешность констант уширения в методе CAPS меньше таковой для метода ICOS. Это является следствием различий отношения сигнал/шум при одинаковой статистической выборке, что видно и из спектров рис.5.13. Как показывает анализ, основной источник погрешностей при работе с методом CAPS связан с погрешностями в определении зависимости k_T (рис.5.10).

Таблица 5.2. Параметры линий поглощения паров воды в гелии по измерениям методом CAPS

Волновое число, см^{-1}	Относительная интенсивность линий	Уширение, $\text{см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ в смеси	Уширение, $\text{см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ в гелии
15524.9573	1 ± 0.02	0.056 ± 0.001	0.053 ± 0.001
15525.2321	0.55 ± 0.01	0.049 ± 0.001	0.046 ± 0.001
15525.0484	0.068 ± 0.003	0.029 ± 0.002	0.027 ± 0.002

5.5.4. Чувствительность измерений коэффициентов поглощения и концентрации молекул.

Как и в других методах измерений, точность и чувствительность предлагаемого метода зависит от статистики измерений. Для прямого сопоставления прибегнем, как и ранее, к анализу на основе дисперсий Алана в сравнении с известным методом ICOS с внеосевой (off-axis) схемой. Типичный пример показан на рисунке 5.14.

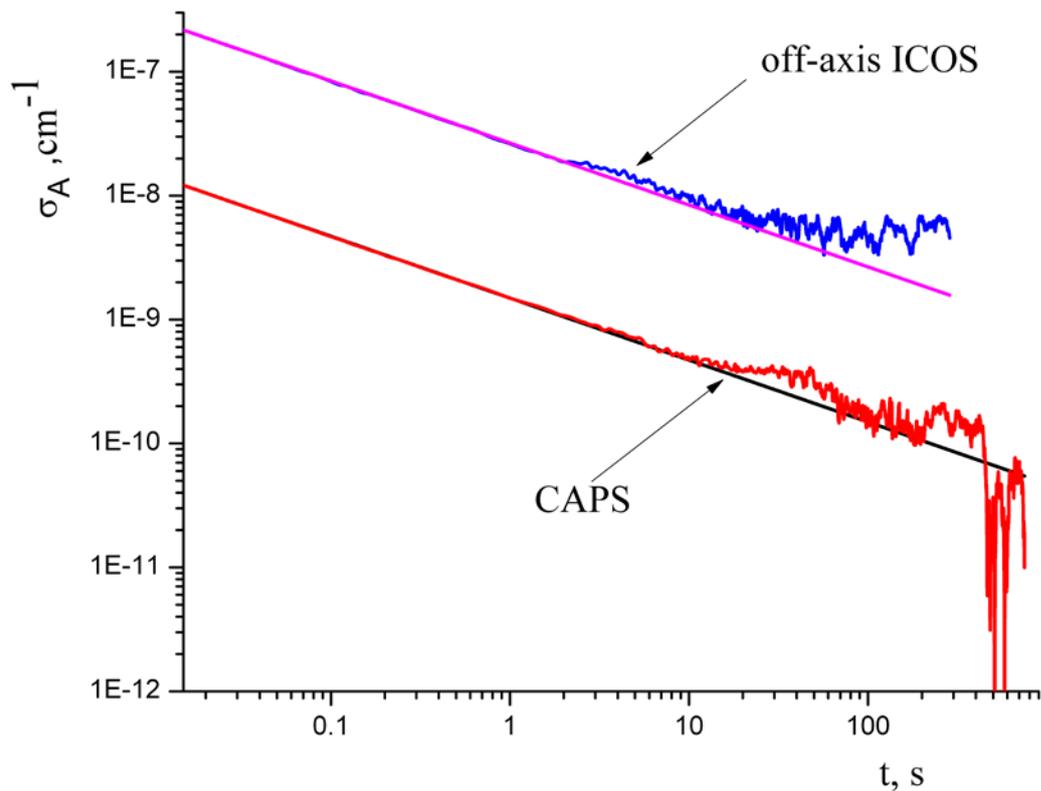


Рис.5.14 Квадратный корень из дисперсии Аллана для измерения коэффициента поглощения методами CAPS и ICOS.

Видно, что при времени усреднения 2 секунды, точность измерения поглощения фазовым методом CAPS $\sim 10^{-9} \text{ см}^{-1}$, тогда как для метода ICOS это значение составляет около $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$, поэтому за невязку, указанную на рис.5.13 ответственны, в первую очередь, погрешности ICOS. Видно также, что при больших (1-2) минуты временах усреднения выигрыш CAPS по точности еще более заметен. Погрешность (а, как следствие, и чувствительность обнаружения поглощения) предложенного метода при больших временах усреднения, как видно на рис.5.14, даже при первом опыте его применения, составляет $\sim 7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$. Это примерно в (50-70) раз выше, чем для уже хорошо отработанного рядом исследователей метода ICOS при практически одних и тех же технических средствах. Такой результат свидетельствует как о лучших шумовых характеристиках при высоких частотах, так и о большей устойчивости схемы по отношению к низкочастотным возмущениям.

Наблюдаемое различие в поведении дисперсий Аллана связано с тем, что в фазовом методе CAPS, в отличие от амплитудного метода ICOS, регистрируется сигнал только в узком диапазоне вблизи частоты модуляции, чем подавляется погрешность, вызванная шумами на других частотах. В данной работе это осуществляется математически за счет выделения первой

гармоники в Фурье-разложении детектируемого светового сигнала. Кроме этого, анализ источников погрешностей метода ICOS показывает, что основной вклад в них дает погрешность в учете базовой линии, это известная проблема всех амплитудных методов в DL спектроскопии. При фазовых измерениях эта проблема отсутствует.

5.5.5. Замечания о некоторых возможных путях развития метода и сопоставлениях.

На данном этапе развития метода в описанной экспериментальной схеме и приборной реализации мы видим три основных фактора, ограничивающие его точность и чувствительность.

Во-первых, точность восстановления спектра поглощения определяется точностью измерения фазового сдвига модулированного излучения. Возможно улучшение этой точности, в частности, за счёт применения дополнительных электронных аналоговых узкополосных фильтров в измерительном тракте спектрометра. В данной работе они не использовались, вся обработка сигналов велась на программном уровне. Уменьшить влияние случайной составляющей на результат измерений можно также при применении вместо осциллографа TDS2024B более высокоразрядной аппаратуры (например, 16 бт или более, как и NI PCI-6120, но с частотой оцифровки более 800 кГц) при обработке сигнала из канала эталона Фабри-Перо.

Во-вторых, ограничивающей точность восстановления спектра поглощения является точность определения параметров ядра интегрального уравнения (5.31) – τ и k_τ . Она может быть улучшена указанными для предыдущего фактора техническими средствами.

В-третьих, несмотря на общепринятое описание температурной зависимости частоты генерации лазера соотношениями (5.17), (5.24), основанная на них модель частотной перестройки, приводящая к соотношению (5.25), нуждается в более детальном исследовании.

Укажем также на целесообразность опробования изменений в применяемой нами принципиальной экспериментальной схеме и связанных с этим процедурах.

Представляется перспективным введение третьего опорного оптического канала, содержащего ячейку с исследуемыми молекулами, но при повышенной, чем в объекте, концентрации. При этом возможно введение процедур типа регрессии, когда производится корреляция зарегистрированного спектра со спектром, полученным при больших коэффициентах поглощения в дополнительном канале оптической схемы. Такой прием был уже нами использован в работе с нерезонансными ячейками амплитудными методами, описан в главах 3, 4 и дал существенный (на порядок и более) выигрыш. Но это, конечно, подлежит экспериментальной проверке для фазовой версии.

Сопоставим, наконец, предложенный нами метод с возможной версией фазовых измерений, когда модуляция интенсивности падающего на резонатор излучения производится с помощью внешнего по отношению к лазеру модулятора [136, 137]. В техническом отношении такой метод требует усложнения оптической схемы и использования дополнительной аппаратуры управления по сравнению с рассматриваемым в данной работе. Последнее существенно, поскольку в описываемом нами приеме, где все сигналы низковольтные, для управления модулятором требуются импульсы высоких напряжения и частот следования. Более принципиально, однако, что при этом также возникает ограничение на скорость записи спектра и проявление в силу этого влияния низкочастотных шумов. Оно связано с тем, что частота циклов сканирования инжекционного тока ограничена тепловыми эффектами, в то время как используемое в данной работе «симметричное» сканирование тока инжекции (рис.5.8) в значительной мере устраняет данное ограничение. Поясним это.

При использовании внешнего модулятора спектр поглощения регистрируется по точкам с фиксированной частотой для каждой из них. Число таких точек N_{step} (используем то же обозначение, что и для числа шагов в нашем методе, рис.5.8) определяет спектральное разрешение. Для набора достаточной статистики каждая точка требует N_{ser} отсчетов, каждый из которых занимает время τ_s . Переход от точки к точке осуществляется скачкообразным изменением тока инжекции и требует затраты времени Δt_h , необходимого для установления стационарного теплового режима работы лазера, в противном случае изменения частоты света, связанные с непостоянством температуры не позволят фиксировать частоту на каждом из шагов перестройки. Полное время T_{rec} записи спектра с помощью оптического модулятора, таким образом, составляет $T_{rec,mod} = N_{ser} N_{step} \tau_s + N_{step} \Delta t_h = N_{step} (N_{ser} \tau_s + \Delta t_h)$. Используем характерные величины для условий настоящей работы. Если не производить «симметричного» изменения над- и под- порогового тока (рис.5.8), то при разрешении $\sim 0.005 \text{ см}^{-1}$ и соответствующем этому изменению надпорогового тока датчик температуры на корпусе лазера показывает, что время $\Delta t_h \sim (1-2) \text{ с} \sim 1.5 \text{ с}$ в рабочем режиме лазера, увеличиваясь с током инжекции. При «симметричном» изменении тока выделяемая в активной среде лазера мощность практически сохраняется $\Delta t_h \sim 0$ (см. раздел 5.4.2). Типичное время полной записи спектра в нашем методе, как уже отмечалось выше, составляет $T_{rec,CAPS} = N_{ser} N_{step} \tau_s = 50 \cdot 300 \cdot 90 \cdot 1.25 \text{ мкс} \approx 1.7 \text{ с}$. При том же спектральном разрешении, что и в нашем методе, т.е. числе шагов по частоте $N_{step} = 300$ и оцифровке по 90 точкам в каждом из периодов при частоте 800кГц, время регистрации $T_{rec,mod} = 50 \cdot 300 \cdot 90 \cdot 1.25 \text{ мкс} + 300 \cdot 1.5 \text{ с} \approx 7.5 \text{ мин}$ т.е. переход от схемы с «симметричной» модуляцией тока инжекции к схеме с оптическим модулятором увеличило бы время записи спектра примерно в 300 раз. Как можно видеть из поведения дисперсий Алана (рис.5.14), помимо

резкого снижения скорости регистрации, версия с оптическим модулятором потребовала существенного улучшения долговременной стабильности измерительной системы в целом.

Суммируя сказанное в данном разделе и разделе 5.2.5 в отношении различных фазовых методов, можно сделать вывод, что преимущества, достигаемые предложенным в настоящей работе методом, весьма ощутимы. В своей основе они достигаются за счет быстроты регистрации и использования максимально возможной амплитуды модуляции без потери спектрального разрешения. При этом все они имеют преимущества по сравнению с амплитудными методами за счет освобождения от влияния базовой линии.

5.6. Резюме к главе V.

Предложенный вариант измерения поглощения света методом фазового сдвига модулированного сигнала высокочастотным резонатором с малыми потерями отличается от предшествующих аналогов тем, что позволяет регистрировать спектр поглощения с высоким разрешением при глубокой амплитудной модуляции тока инжекции частотно-перестраиваемого диодного лазера. Этим достигается ряд преимуществ по сравнению с известными фазовыми методами, в частности, в следующих отношениях:

- повышается чувствительность к регистрации малых поглощений;
- регистрируется спектр поглощения с высоким разрешением, что принципиально важно для селекции слабо поглощающих частиц;
- по сравнению с известными высокочувствительными лазерными абсорбционными методами более высоких требований к используемой в эксперименте аппаратуре не предъявляется, преимущества достигаются за счет математического обеспечения процесса обработки данных и использования дополнительных параметров частотной перестройки излучения;
- существенно сокращается время регистрации спектра по сравнению с возможной его записью при использовании внешнего модулятора;
- при использовании разработанных процедур обработки данных регистрация спектров ведется в режиме реального времени.

Рассмотренный общий подход к использованию метода CAPS с глубокой модуляцией в данной работе конкретизирован и проиллюстрирован на примере модуляции инжекционного тока и интенсивности генерации диодного лазера прямоугольным меандром. Вообще говоря, возможны и иные формы модуляции, оптимизация которых может привести к дальнейшему повышению точности и чувствительности диодной лазерной спектроскопии. Целесообразность этого в значительной мере связана с особенностями механизмов частотной перестройки

инжекционных лазеров различного типа, когда соотношения вкладов изменения электронной плотности и температуры активной зоны лазера различны и этот вопрос заслуживает отдельной проработки.

ГЛАВА VI. ИНТЕГРАЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СЛАБОГО ПОГЛОЩЕНИЯ С УСТРАНЕНИЕМ ЭФФЕКТОВ РАССОГЛАСОВАНИЯ МОД ЛАЗЕРА И ВНЕШНЕГО РЕЗОНАТОРА

6.1. Традиционный метод интегральной спектроскопии.

В данной главе обсудим методы высокочувствительной диодной лазерной спектроскопии поглощения, использующие резонансные ячейки и лазеры без специальной модуляции излучения в процессе перестройки частоты. Они начали развиваться с конца 1990-х годов. Наибольшее распространение получил метод с прямой регистрацией изменений интенсивности излучения после прохождения внешнего резонатора. В литературе за ним закрепились два названия - CEAS (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) [138] или ICOS (Integrated Cavity Output Spectroscopy) [139]. Мы будем пользоваться последней аббревиатурой.

Опыт многих исследователей, применяющих такой подход, показывает, что при хорошем потенциале чувствительности и внешней простоте оптической схемы серьезной проблемой для ICOS оказывается согласование пространственных профилей и частот падающего на ячейку излучения с собственными модами резонансных ячеек. Это особенно критично для аксиальных схем, когда резонансы ячейки соответствуют наиболее добротным модам TEM_{mn} с малыми значениями n поперечных индексов и случайные рассогласования вызывают флуктуации интенсивности прошедшего ячейку света вплоть до 100 % вблизи собственных частот резонатора. В отличие от описанного выше фазового метода, подавляющего флуктуации интенсивности, в данном случае это прямо ограничивает чувствительность и точность.

Предлагались разные пути уменьшения влияния этих флуктуаций. Наиболее очевидный прием – длительное накопление регистрируемого сигнала, но, помимо снижения быстродействия, чувствительность ограничивается погрешностью, связанной с долговременной нестабильностью интенсивности зондирующего излучения либо дрейфом регистрирующей системы в целом. Для уменьшения времени усреднения флуктуаций согласования и сужения полосы детектирования используют модуляцию длины резонатора, например, пьезоэлементом [140]. Другой очень популярный способ основан на отказе от аксиального ввода излучения в ячейку. В этом случае используются резонансы на модах с высокими поперечными индексами n , имеющими плотную сетку собственных частот [141]. При этом эффекты рассогласования заметно подавляются, но ослабляются резонансные свойства и ячейка по своим свойствам становится близкой к классическим. В дополнение этому интенсивность регистрируемого

излучения становится существенно ниже, чем в схеме с осевым вводом. Можно констатировать, что проблема флуктуаций известна давно, но не имеет пока удовлетворительного решения.

При работе с этим методом для измерений содержания метана в атмосфере и, как и другие, столкнувшись с указанными трудностями, мы задались целью уменьшить влияние этого весьма критического фактора и попытаться найти компромисс между быстродействием и чувствительностью ICOS за счет более эффективного их учета как при каждой записи спектра, так и статистики. Для этого нами был предложен [126,126а] и развит [142-144] новый экспериментальный схемный подход, при котором регистрируются интенсивности не только прошедшего, но и дополнительного к нему отраженного от резонатора светового сигнала. Мы назвали его методом R-ICOS. Описание метода, его отличий от традиционного метода ICOS, процедур обработки сигналов и достигаемые при этом результаты описываются в данной главе.

6.2. Принципиальная схема R-ICOS, сравнение со схемой ICOS [126,142]

6.2.1. Трехлучевая схема.

На рисунке 6.1 приведена принципиальная оптическая схема метода R-ICOS. Свет от перестраиваемого лазера DL с помощью пластинки P разделяется на три луча. Если пластинка P отсутствует, то лучи I_2 и I_3 также отсутствуют и схема с одним лучом I_1 , прошедшим через резонаторную кювету C типа Фабри-Перо с зеркалами M1 и M2 соответствует традиционной схеме ICOS. В присутствии пластинки (схема R-ICOS) интенсивность I_1 зависит от интенсивности исходного луча I_0 , пропускания пластины и ячейки с поглощающей средой. Интенсивность I_2 отраженного пластиной луча пропорциональна интенсивности только исходного лазерного излучения I_0 и позволяет контролировать ее в процессе перестройки (базовая линия). Интенсивность третьего луча I_3 определяется отражением кюветы и пластины.

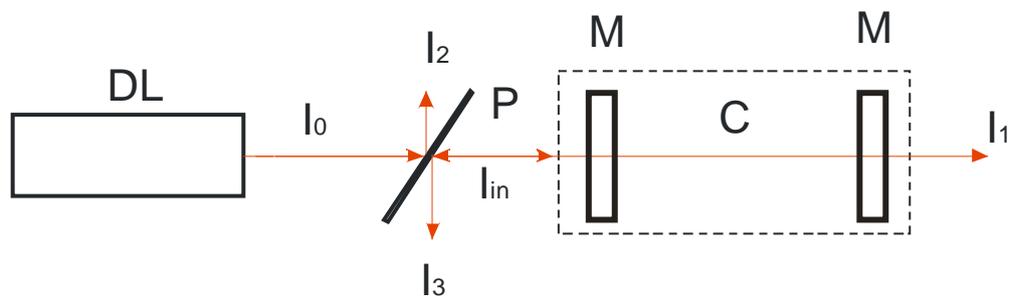


Рис.6.1. Схема с регистрацией интенсивностей трех лучей.

В схеме метода R-ICOS измеряются интенсивности как проходящего через резонатор (соответствует традиционному сигналу ICOS), так и отраженного от пластинки и от резонатора

излучений. Пусть T_c и R_c – коэффициенты пропускания и отражения резонатора, обладающего, вообще говоря, потерями. Условие энергетического баланса в системе выражается равенством

$$I_0 = I_1 + I_2 + a_3 \cdot I_3 + \Delta I. \quad (6.1)$$

Здесь ΔI – потери света в системе, которые мы в дальнейшем, без ущерба для общности, будем относить к потерям, вызванным веществом в резонаторе. Коэффициент a_3 учитывает, что часть отраженного от резонатора S излучения проходит обратно через пластику P в сторону лазера. Введем коэффициенты k_1 , k_2 , k_3 так, что $I_0 = k_2 \cdot I_2$, $I_1 = k_1 \cdot T_c \cdot I_0$, $I_3 = k_3 \cdot R_c \cdot I_0$. Коэффициент k_1 определяется пропусканием делительной пластины P , коэффициент k_2 отражением, а коэффициент k_3 её пропусканием и отражением. Тогда соотношение (6.1) принимает вид

$$I_2 = \left[\frac{k_1 k_2}{k_2 - 1} \right] T_c I_2 + \left[\frac{a_3 k_2 k_3}{k_2 - 1} \right] R_c I_2 + \frac{\Delta I}{k_2 - 1}. \quad (6.2)$$

В частном случае отсутствия потерь $\Delta I = 0$ внутри резонатора $T_c + R_c = 1$ и, следовательно, каждая из комбинаций коэффициентов в квадратных скобках в соотношении (6.2) равна единице. Отношение Δ потерь в резонаторе ΔI к интенсивности $I_{in} = I_0 - I_2$ падающего на него излучения выражается как

$$\Delta = \frac{\Delta I}{(k_2 - 1) \cdot I_2} = \frac{I_2 - \frac{I_1}{k_2 - 1} - \frac{a_3 \cdot I_3}{k_2 - 1}}{I_2}. \quad (6.3)$$

Если, в соответствии с данными выше определениями, использовать связи между коэффициентами k_i , T_c , R_c и I_i , то при наличии потерь в среде между зеркалами выражение (6.3) принимает простой вид

$$\Delta = 1 - T_c - R_c \quad (6.4)$$

Пропускание и отражение резонатора выражаются известными формулами для интерферометра Фабри-Перо [145]

$$T_c = \frac{T_m T^2}{(1 - T_m r)^2 + 4 T_m r \sin^2(\delta)}, \quad (6.5)$$

$$R_c = \frac{r(1 - (r + T)T_m)^2 + 4 T_m r (r + T) \sin^2(\delta)}{(1 - T_m r)^2 + 4 T_m r \sin^2(\delta)}. \quad (6.6)$$

Здесь T_m – прозрачность вещества в резонаторе для одного прохода излучения между зеркалами, r – коэффициенты отражения зеркал по интенсивности, $T = 1 - r - a$ – коэффициенты пропускания

зеркал резонатора по интенсивности, a – потери в зеркале, δ – сдвиг фазы, получаемый монохроматической волной при прохождении резонатора в одном направлении^{*)}.

Прозрачность вещества определяется законом Бугера-Ламберта-Бэра. Если α – коэффициент потерь (поглощения) вещества между зеркалами, отстоящими на расстоянии L , при показателе поглощения $\alpha L \ll 1$

$$T_m = \exp(-\alpha \cdot L) \approx 1 - \alpha L \quad , \quad (6.7)$$

то выражение (6.3) для относительных потерь в резонаторе примет вид

$$\Delta = 1 - R_c - T_c \approx \frac{(1+r)\alpha L T - r(\alpha L)^2 T}{(1-T_m r)^2 + 4T_m r \sin^2(\delta)} \quad (6.8)$$

или, пренебрегая членами второго порядка малости $(\alpha L)^2 \ll 1$

$$\Delta \approx \frac{(1+r)\alpha L T}{(1-T_m r)^2 + 4T_m r \sin^2(\delta)} = \frac{(1+r)\alpha L}{T} \cdot \frac{T_c}{T_m} \approx \alpha L(1+r) \cdot \frac{T_c^*}{T}. \quad (6.9)$$

Здесь $T_c^* = T_c$ при $T_m = 1$. Измеряемой в методе R-ICOS величиной является Δ .

6.2.2. Общее в методах ICOS и R-ICOS

В схеме ICOS, если следовать рисунку 6.1, измеряется интенсивность света в пучке 1, прошедшем через резонатор. Измерения проводятся последовательно как для ячейки с поглощающими частицами, так и в их отсутствие. В первом случае интенсивность I_1 , во втором \tilde{I}_1 , а их разность

$$\tilde{I}_1 - I_1 = \tilde{\delta} I = I_{in}(T_c^* - T_c) \quad (6.10)$$

дает значение αL . Ясно, что, как в схеме ICOS, так и в схеме R-ICOS, показатель поглощения определяется измерениями в пиках пропускания ячейки при $\sin^2(\delta) = 0$, т.е.

$$\tilde{\delta} I = I_{in} \left[\frac{T^2}{(1-r)^2} - \frac{T^2 T_m}{(1-r + \alpha L r)^2} \right] \quad (6.11)$$

^{*)} Формулы (6.5) и (6.6) для плоскопараллельного интерферометра Фабри-Перо, могут быть обобщены также на случаи возбуждения сферического устойчивого резонатора аксиальной ТЕМ₀₀ волной, согласованной по параметрам с основной модой резонатора [146]. При этом нужно учитывать тот факт, что сдвиг фазы, равный для плоскопараллельного резонатора величине $\delta = 2\pi d/\lambda$ (d – длина резонатора, λ – длина волны), для симметричного сферического резонатора будет определяться выражением [147] $\delta = 2\pi \frac{d}{\lambda} - 2 \arctg \frac{\lambda d}{2\pi w_0^2}$ (w_0 – радиус пучка основной моды в перетяжке).

и, опуская члены, малые по сравнению с $\frac{\alpha L r}{1-r} \ll 1$, при r , близком к 1 (справедливо для всех схем ICOS), получим

$$\tilde{\delta I} \cong I_{in} \frac{T^2}{(1-r)^2} \left[\frac{2\alpha L r}{1-r} \right] = \tilde{I}_1 \frac{2\alpha L r}{1-r}$$

или

$$\alpha L = \frac{\tilde{\delta I}}{\tilde{I}_1} \frac{1-r}{2r}, \quad (6.12)$$

что совпадает с результатом анализа в работе [139].

Рисунок 6.2 иллюстрирует спектральные зависимости величин, измеряемых в схемах R-ICOS и ICOS при одном и том же контуре $\alpha(\nu)$ линии поглощения вещества в ячейке. В обоих случаях контур поглощения восстанавливается в виде огибающей, построенной по результатам измерений пропускания ячейки для частот спектра, соответствующих условиям резонанса $\sin^2(\delta) = 0$ в формулах (6.5), (6.6). Функцией пропускания является T^*_c , модулированная контуром поглощения. В случае схемы ICOS следует проводить два последовательных измерения с поглощающим и не поглощающим веществом в ячейке. Если поглощение мало, то сведения о нем получаются, в соответствии с формулой (6.12), из малой разности $\tilde{\delta I}$ между значительно большими значениями интенсивностей \tilde{I}_1 и I_1 прошедшего через ячейку света. В схеме R-ICOS величина Δ , непосредственно связанная с коэффициентом поглощения, получается в результате одновременного измерения трех интенсивностей в проходящем и отраженном свете по формулам (6.1) - (6.4).

Если, как обычно и практикуется, коэффициенты отражения зеркал достаточно велики, так что $1+r \approx 2$, то при этом пиковые значения $T^*_c \approx 1$ и величины измеряемых сигналов в центре контура поглощения в обеих схемах практически одинаковы.

Спектральное разрешение метода R-ICOS, как и осевой схемы ICOS, в случае квазимонохроматической линии просвечивающего излучения определяется областью

свободной дисперсии ячейки $\Delta \nu \approx \frac{1}{2L} \text{ см}^{-1} \left(\frac{c}{2L}, \text{ Гц} \right)$.

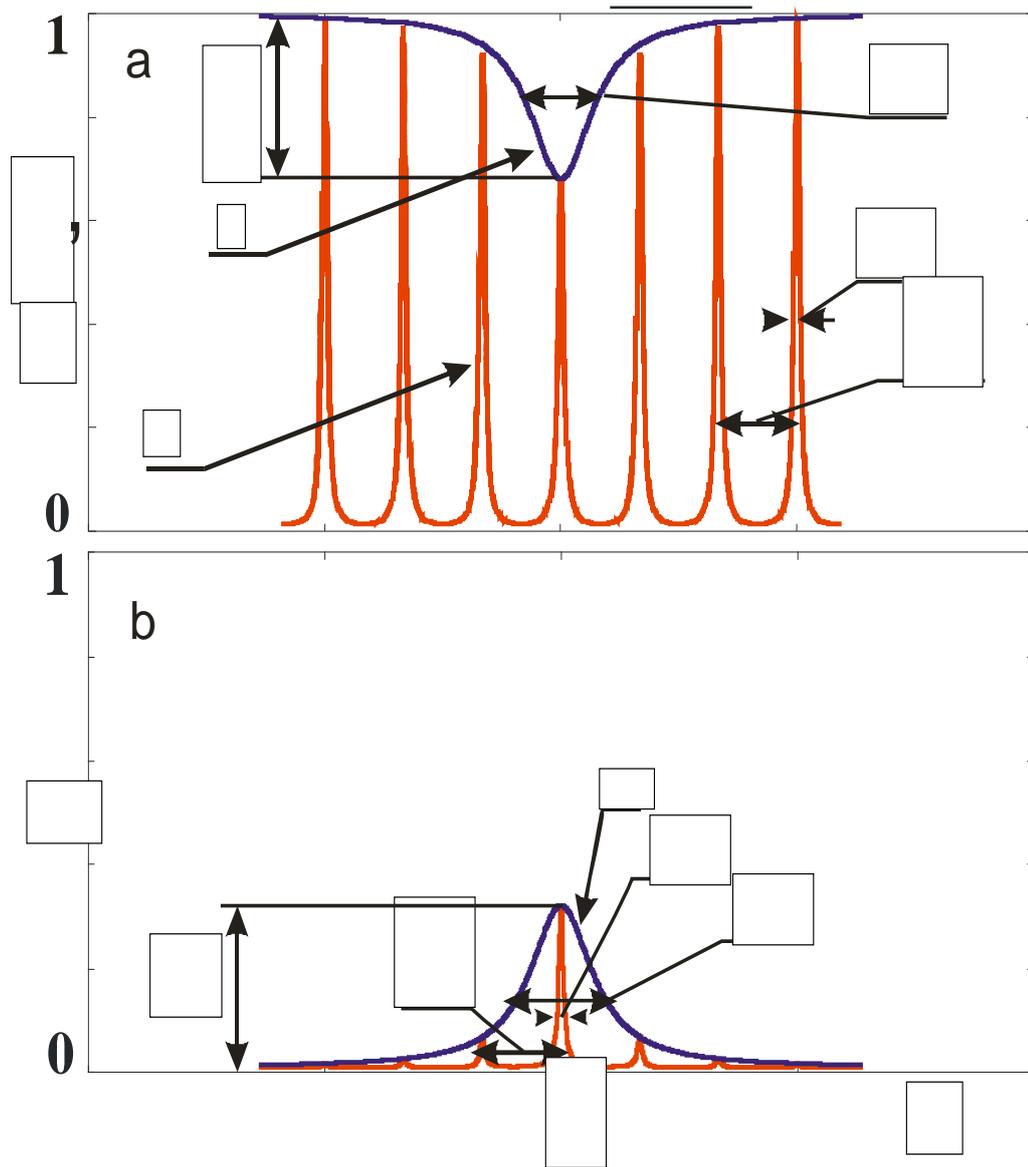


Рис.6.2. Спектральные зависимости измеряемых величин в различных схемах.

(a) - ICOS. 1 – огибающая изменений относительных интенсивностей излучения $\frac{I_1}{\tilde{I}_1}$, прошедшего через поглощающую ячейку в центрах пиков пропускания; 2 – пропускание ячейки T_c ; $\frac{\tilde{I}_0}{\tilde{I}_{1,0}} \approx \frac{2\alpha(\nu)Lr}{1-r}$ - изменение относительных интенсивностей в центре контура поглощения $\alpha(\nu=\nu_0)$; $\Delta\nu_c$, $\Delta\nu_m$ - спектральные ширины моды резонатора и линии поглощения, соответственно, c – скорость света.

(b) - R-ICOS. 1 – огибающая пиковых величин пропускания поглощающей ячейки

$$\Delta \approx \frac{\alpha(\nu)L \cdot (1+r)}{T} \cdot T_c^*; \quad \Delta_0 = \Delta(\nu = \nu_0)$$

6.2.3. Различие и взаимное дополнение возможностей методов.

Несмотря на отмеченные выше общие черты методов ICOS и R-ICOS, они имеют как дополняющие друг друга, так и отличающиеся возможности. Это тем более важно отметить, поскольку метод ICOS не требует существенных изменений в схеме R-ICOS как в принципиальном (рис.6.1), так и в экспериментальном (см. ниже) отношениях.

Отметим вначале особенности, связанные с конечностью спектральной ширины линии просвечивающего излучения.

Как указано выше, применение общеизвестных из теории интерферометров формул (6.5), (6.6) к обсуждаемым методам предполагает, что просвечивающее перестраиваемое излучение монохроматично для каждой из частот в области перестройки. В реальных экспериментах эти предположения могут не выполняться с достаточным запасом или даже нарушаться. Пусть спектральная плотность излучения немонохроматического источника определяется функцией $\varphi(\nu - \nu_k)$ с центром в точке ν_k . Интенсивность квазимонохроматической волны в интервале $[\nu, \nu + d\nu]$ равна $dI = \varphi(\nu) d\nu$. К такой волне применимы формулы для монохроматического излучения в обозначениях, принятых в формулах (6.1), (6.5), (6.6)

$$dI_1(\nu) = dI_{in}(\nu) \cdot T_c(\nu), \quad (6.13)$$

$$a_3 dI_3(\nu) = dI_{in}(\nu) \cdot R_c(\nu). \quad (6.14)$$

Полные интенсивности прошедшего и отражённого излучения для линии с центром при частоте ν_k находятся интегрированием этих выражений

$$I_1(\nu_k) = \int dI_{in}(\nu) \cdot T_c(\nu) = \int \varphi(\nu - \nu_k) \cdot T_c(\nu) d\nu, \quad (6.15)$$

$$a_3 I_3(\nu) = \int dI_{in}(\nu) \cdot R_c(\nu) = \int \varphi(\nu - \nu_k) \cdot R_c(\nu) d\nu, \quad (6.16)$$

$$I_{in}(\nu) = \int dI_{in}(\nu) = \int \varphi(\nu) d\nu. \quad (6.17)$$

Выражения для величины, измеряемой в схеме ICOS получаются в результате тех же действий, что и в предыдущем пункте 6.2.2 при замене в формуле (6.12) величин \tilde{I}_1 и I_1 на соответствующие им значения по формуле (6.15). После этого можно убедиться, что выражения для относительных изменений интенсивностей немонохроматического излучения сохраняют тот же вид, что и выражения (6.12) для монохроматического излучения.

Такой результат вполне понятен. Из-за несовпадения спектральных профилей линии просвечивающего излучения и пропускания ячейки доля вводимого в ячейку излучения может меняться для разных соотношений ширин этих профилей, что сказывается на абсолютных

значениях интенсивностей \tilde{I}_1 и I_1 . Но эта доля не зависит от того, заполнена или пуста ячейка т.к. в схеме ICOS измеряется относительное изменение интенсивности излучения, проходящего через ячейку, а оно, в свою очередь, равно относительному изменению ее пропускания.

Иная ситуация возникает в схеме R-ICOS. Повторяя рассуждения пункта 6.2.1 и пользуясь вместо интенсивностей монохроматического излучения их аналогами для немонахроматического излучения, определяемыми формулами (6.15), (6.16) и (6.17), получим выражение для аналога величины Δ , определяемой формулами (6.4), (6.8), (6.9) в следующем виде

$$\bar{\Delta}(v_k) = \frac{I_{in} - I_1 - a_3 I_3}{I_{in}} \approx \frac{\int \alpha(v) \cdot L(1+r) \cdot \varphi(v - v_k) \cdot T^*_c(v) dv}{T \cdot \int \varphi(v - v_k) dv}. \quad (6.18)$$

Поскольку обычно ширина спектра поглощения $\alpha(v)$ много больше ширины линии источника излучения, то множитель $\alpha(v)L(1+r)$ можно считать постоянным в пределах интервала, где интенсивность излучения отлична от нуля и, вынести из-под знака интеграла. Таким образом, выражение для $\bar{\Delta}(v_k)$ примет вид:

$$\bar{\Delta}(v_k) \approx \frac{\alpha(v_k) \cdot L(1+r) \cdot \int \varphi(v - v_k) \cdot T^*_c(v) dv}{T \cdot \int \varphi(v - v_k) dv}. \quad (6.19)$$

Если, как и в случае ICOS, рассматривать сигнал R-ICOS в центре резонаторной моды с $v_k = v_c$, то выражение (6.19) приводится к виду

$$\bar{\Delta}(v_c) = \Delta(v_c) \cdot \bar{C} \approx \bar{C} \cdot \alpha(v_c) \cdot L(1+r) \cdot \frac{T^*_c(v_c)}{T}, \quad (6.20)$$

где множитель $\bar{C} \leq 1$ определяет долю вводимого в ячейку излучения

$$\bar{C} = \frac{\int \varphi(v - v_c) \cdot T^*_c(v) dv}{T^*_c(v_c) \cdot \int \varphi(v - v_c) dv}.$$

Для квазимонохроматического излучения $\bar{C} = 1$ и формулы (6.9) и (6.20) совпадают. Для немонахроматического излучения этот множитель может быть рассчитан, однако, он может быть определен и экспериментально, если сравнивать результаты измерений методами ICOS и R-ICOS, воспользовавшись отмеченной выше независимостью метода ICOS от соотношения ширин спектральных профилей пропускания ячейки и просвечивающего излучения. Если методом ICOS определить коэффициент поглощения $\alpha(v_c) = \alpha_{ICOS}(v_c)$ для пикового значения пропускания с $T_c^* = 1$, то из формулы (6.20) следует, что

$$\bar{C} = \frac{T \cdot \bar{\Delta}(v_c)}{L \cdot \alpha_{ICOS}(v_c) \cdot (1+r)}. \quad (6.21)$$

Тем самым обеспечивается калибровка оптической системы R-ICOS для случая, когда просвечивающее излучение немонахроматично. Целесообразно проводить данные калибровочные измерения при повышенной концентрации поглотителя, чтобы минимизировать влияние шумов системы на результат сопоставления. Последнее важно отметить, поскольку оказывается, что отношение сигнал/шум для сравниваемых методов могут существенно различаться. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Допустим, что шумы при измерениях пропускания и отражения ячейки определяются случайными флуктуациями фазы δ , учитываемой формулами (6.5), (6.6). Они возможны как в силу флуктуаций частоты просвечивающего излучения, так и из-за нестабильностей ячейки, приводящим к девиациям положения пиков пропускания на частотной шкале. Пусть дисперсия этих флуктуаций σ_δ^2 и определим дисперсии, возникающие из-за этого в измеряемых величинах коэффициентов поглощения в обеих схемах. Примем также, что флуктуации происходят в окрестности максимума пика пропускания ячейки, поскольку именно для них и производятся измерения.

Для схемы ICOS, в соответствии с формулами (6.10) и (6.12)

$$\sigma_{ICOS}^2 = \left(\frac{1-r}{2rL} \right)^2 \sigma^2 \left(\frac{\tilde{\delta I}}{\tilde{I}_1} \right) = \left(\frac{1-r}{2rL} \right)^2 \sigma^2 \left(1 - \frac{T_c}{T_c^*} \right). \quad (6.22)$$

Для схемы R-ICOS в соответствии с формулой (9)

$$\sigma_{RICOS}^2 = \left(\frac{1-r}{(1+r)L} \right)^2 \sigma^2(\Delta) = \left(\frac{1-r}{(1+r)L} \right)^2 \sigma^2 \left(\alpha L(1+r) \cdot \frac{T_c^*}{T} \right). \quad (6.23)$$

Тогда

$$\sigma_{ICOS}^2 = \left(\frac{1-r}{2rL} \right)^2 \left[\left(\frac{1}{T_c^*} \right)^2 \cdot \left(\frac{\partial T_c}{\partial \delta} \right)^2 \Big|_{\delta=0} + \left(\frac{T_c}{(T_c^*)^2} \right)^2 \cdot \left(\frac{\partial T_c^*}{\partial \delta} \right)^2 \Big|_{\delta=0} \right] \cdot \sigma_\delta^2 \quad (6.24)$$

$$\sigma_{RICOS}^2 = \left(\frac{T}{(1+r)L} \right)^2 (1+r)^2 \cdot \left(\frac{\alpha \cdot L}{T} \right)^2 \cdot \left(\frac{\partial T_c^*}{\partial \delta} \right)^2 \Big|_{\delta=0} \cdot \sigma_\delta^2 = \alpha^2 \left(\frac{\partial T_c^*}{\partial \delta} \right)^2 \Big|_{\delta=0} \quad (6.25)$$

С помощью формул (6.5) и (6.7) выразим пропускание поглощающей ячейки в виде

$$T_c = \frac{(1-\alpha \cdot L) \cdot T^2}{(1-r + \alpha \cdot L \cdot r)^2}. \quad (6.26)$$

Раскладывая данное выражение в ряд Тейлора и, пренебрегая членами разложения малыми по сравнению с $\frac{\alpha \cdot L \cdot r}{1-r} \ll 1$, получаем следующее соотношение:

$$T_c \approx \frac{T^2}{(1-r)^2} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot \alpha \cdot r \cdot L}{1-r} \right) = T_c^* \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot \alpha \cdot r \cdot L}{1-r} \right). \quad (6.27)$$

Подставляя данное выражение для T_c в формулу (6.24), получим, что

$$\sigma_{ICOS}^2 \approx 2 \cdot \left(\frac{1-r}{2rL} \right)^2 \left(\frac{1 - \frac{2 \cdot \alpha \cdot L \cdot r}{1-r}}{T_c^*} \right)^2 \cdot \left(\frac{\partial T_c^*}{\partial \delta} \right)^2 \Bigg|_{\delta=0} \cdot \sigma_{\delta}^2. \quad (6.28)$$

Используя полученные выражения, можно оценить соотношения дисперсий сигналов ICOS и R-ICOS, предполагая, что зеркала имеют достаточное отражение, и диссипативные потери в зеркалах малы $T \approx 1-r$, в центре моды ячейки функция $T_c^* \Big|_{\delta=0} \approx 1$ и $\alpha L \ll (1-r) \ll 1$

$$\sqrt{\frac{\sigma_{ICOS}^2}{\sigma_{RICOS}^2}} \approx \frac{\sqrt{2} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot \alpha \cdot L \cdot r}{1-r} \right)}{2r \cdot \left(\frac{\alpha \cdot L}{T} \right)} \approx \frac{\sqrt{2} \cdot T}{2r \cdot (\alpha \cdot L)} \quad (6.29)$$

Видно, что при $\alpha \cdot L \ll T \ll 1$, σ_{RICOS} существенно меньше чем σ_{ICOS} . Также из выражений (6.10), (6.9), (6.28) и (6.25) следует, что в отсутствии потерь внутри резонатора коэффициент поглощения, измеренный по схеме R-ICOS и его дисперсия всегда будут равны нулю, в отличие от дисперсии коэффициента поглощения, измеренного по схеме ICOS, которая всегда отлична от нуля. Таким образом, метод R-ICOS можно считать методом с нулевым уровнем отсчёта.

Физический смысл такого вывода состоит в том, что в схеме ICOS флуктуация частоты излучения относительно пика пропускания ячейки непосредственно транслируется в измеряемый сигнал. В случае же схемы R-ICOS изменения пропускания и отражения имеют разный знак и компенсируют друг друга в измеряемой величине сигнала Δ в соответствии с выражением (4).

6.3. Экспериментальная техника. Методика измерений [137,128,142-144].

На рисунке 6.3 представлена схема экспериментальной установки. Излучение диодного лазера (DL) с вертикальным выводом излучения (VCSEL, Vertilas, мощность до 1.5мВт) в области спектра ~ 1650 нм (6060 см^{-1}) после прохождения оптического изолятора (OI), согласующей оптики (Lens) и плоскопараллельной кварцевой пластины (P) поступало в резонатор (C). Спектральная ширина лазерной линии, согласно данным изготовителя, составляла 10 МГц. Перестройка частоты осуществлялась током накачки и составляла 1.15 см^{-1} . Температура корпуса лазера стабилизировалась элементом Пельтье с точностью до 10^{-3} К. Форма импульса тока инжекции трапециевидная, длительность импульсов варьировалась от

320 мкс до 5 мс в различных экспериментах. Максимальное значение тока инжекции $I_{max}=4.85$ мА, минимальное $I_{min}=3.93$ мА. Резонатор, заполненный исследуемым газом (см. следующий раздел) состоял из двух зеркал на расстоянии $L=50$ см. Кривизна зеркал 1 м, диаметр 25 мм. Применялись зеркала с коэффициентами отражения на длине волны 1650 нм $r=0,8$ и $r=0,99$. За резонатором располагался детектор первого канала (D1), который регистрировал сигнал ICOS. Излучение лазера, отраженное от пластины попадало в приемник второго канала (D2) – сигнал базовой линии. Отраженное от резонатора излучение с помощью той же пластины направлялось на приемник третьего канала (D3). Сигналы от всех трех каналов поступают на плату ввода/вывода I/O (NI PCI-6120 фирмы National Instruments) и обрабатываются на персональном компьютере (PC). Плата также использовалась для управления током инжекции, а с ним интенсивностью и частотой генерации DL. Частота генерации изменялась линейно при изменении тока инжекции. При импульсно-периодическом режиме в каждом цикле сканирования проводилась оцифровка сигнала с детекторов со временем дискретизации 1.25 мкс. Как правило, оцифровка шла по 4096 точкам, за исключением случаев быстрого сканирования (менее 1 мс). В последнем случае быстродействие NI-6120 ограничивало число точек оцифровки величиной 256.

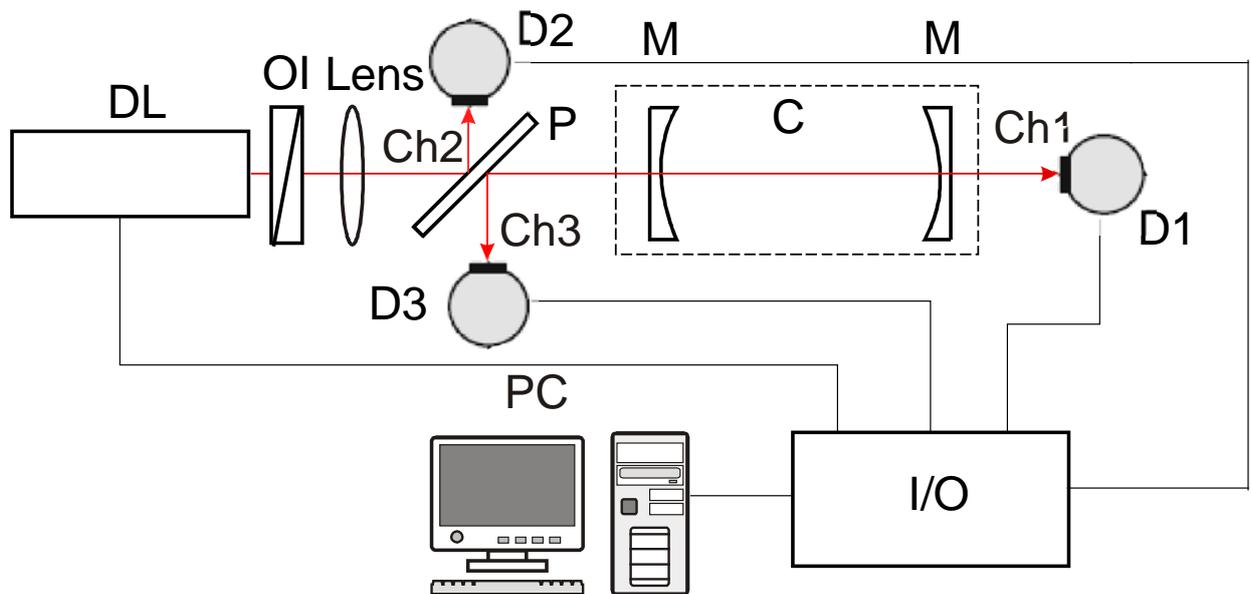


Рис.6.3. Схема экспериментальной установки. DL – диодный лазер, Lens – согласующая оптика OI – оптический изолятор, P – плоско-параллельная кварцевая пластина, C – резонатор, M – высокоотражающие зеркала, образующие резонатор, D1...D3 – фотоприемники, I/O – многоканальная плата ввода/вывода, PC – компьютер.

Оптический изолятор (OI), состоящий из призмы Глана-Тейлора и четвертьволновой пластины использовался для подавления оптической обратной связи, вызванной попаданием отражённого/рассеянного от оптических деталей установки излучения обратно в лазер.

Для детальных измерений частотных характеристик перестраиваемого лазерного излучения в отдельных экспериментах во втором канале Ch2 устанавливался эталон Фабри-Перо из кварца с длиной 10 см. Также для контроля частоты излучения по спектру поглощения в отдельных экспериментах в этом канале устанавливалась кювета с чистым газом при пониженном давлении, концентрация которого в исследуемом объекте подлежит определению (на рисунке не показана).

Специальными измерениями проверялась линейность всех детекторов. Величины сигналов от детекторов в разных каналах зависят от их чувствительностей и параметров оптической схемы. Учет этих факторов при совместной обработке всех сигналов проводился методом линейной регрессии при заполнении резонатора чистым азотом, когда селективные потери, связанные с поглощением, отсутствуют $\Delta=0$. Интенсивности во всех трех каналах связаны соотношением баланса

$$I_2 = p_3 I_3 + p_1 I_1, \quad (6.20)$$

где коэффициенты p_i (i соответствует номеру канала) определяются пропусканием и отражением плоскопараллельной пластины Р (см. формулы (6.1)-(6.3)) $p_1 = 1/(k_2 - 1)$, $p_3 = a_3 / (k_2 - 1)$.

В сравнительно малом диапазоне перестройки частоты лазера коэффициенты p_i постоянны. Для их определения проводится измерение интенсивностей во всех каналах, после чего применяется описанная в Главе III процедура линейной регрессии [78]. Использовалась программа из пакета Labview 2009 [148]. Точность определения соответствовала условию $|I_2 / (p_3 I_3 + p_1 I_1) - 1| < 10^{-4}$, черта сверху в формуле означает усреднение по всем частотным выборкам в пределах одного цикла изменения тока инжекции (сканирования спектра при перестройке частоты лазера).

Полученные таким образом коэффициенты регрессии использовались для измерения спектра поглощения $\alpha(\nu)$ в газе при перестройке частоты ν лазера по формулам (6.3), (6.9), (6.31)

$$\alpha(\nu) \cdot L \cdot (1+r) \frac{T_c^*}{T} = \frac{I_2 - p_3 I_3 - p_1 I_1}{I_2} \quad (6.31)$$

в точках резонансов пропускания ячейки, что для ячеек с высоким отражением зеркал означает $T_c^* \approx 1$.

6.4. Исследуемый газ.

Как уже говорилось в разделе 6.1, метод R-ICOS разрабатывался нами для целей контроля содержания метана в атмосфере. Это связано с комплексом важных многоплановых технических, экологических и социальных проблем и именно метан играет значительную роль в их возникновении, поскольку он представляет основной (92-98)% компонент природного газа.

Наиболее известное их обсуждение не только в специальной литературе, но и в СМИ, происходит, в частности, в связи с безопасностью горнорудных работ, угольных шахт, когда выделение метана из пород создает взрывоопасную обстановку. Острота проблемы привела к разработкам широкой гаммы и рынка коммерчески доступных газоанализаторов и сенсоров. Существуют сотни предложений таких устройств, обзор которых можно посмотреть, например, по ссылке [149]. В них реализуются различные принципы измерений, наиболее распространены термохимические, термокаталитические, ионизационные, простейшие оптические. Класс этих измерителей ориентирован на детектирование метана на уровне вблизи 1% об. в воздухе (зависит, в частности, от влажности и температуры источника возгорания), что соответствует примерно 1/5 от нижнего концентрационного предела распространения пламени (КПРП). Типичное время срабатывания порядка десятков секунд. Если говорить о безопасности в шахтах, то в отношении малогабаритных дешевых локальных сенсоров текущая ситуация может быть пока оценена как удовлетворительная с точки зрения обеспеченности измерительной техникой.

Интерес к средствам контроля содержания метана, однако, этим далеко не исчерпывается. Ясно, что в интересах безопасности в горнорудной промышленности следовало бы оперативно контролировать появление метана в количествах, сопоставимых с его фоновыми концентрациями в стандартной атмосфере (1.7ppm) [2] и указанными выше средствами это не решается. Параллельно выясняются и многие другие проблемы, в том числе и глобального характера. Часть их так или иначе обязана влиянию как естественных, так и антропогенных факторов на динамику газообмена между корой Земли, Океаном и Атмосферой в условиях все возрастающих экологических угроз.

В качестве примера можно привести осложняющуюся обстановку из-за начала широкомасштабной добычи сланцевого газа, основанной на технологии гидравлического разрыва слоев мантии Земли. Замечено, что это провоцирует интенсивное выделение ряда сопутствующих газов, в первую очередь метана. Уже сейчас в местах (только лишь начала) добычи в США наблюдается превышение его концентрации по сравнению со «стандартной» в 6 раз [150].

Проекты другой технологии добычи горючего газа путем извлечения из глубин океана газовых гидратов, хранящихся там при большом давлении и низкой температуре, рассматриваются в Китае, Японии и ряде других стран [151]. Это также чревато мощным выделением метана с возможными последующими катастрофами. Последнее, в отсутствие жесткого контроля, весьма вероятно. Более того, одна из версий существования подобных процессов, происходящих спонтанно в природе - события в Бермудском треугольнике – выделение этих гидратов – наркоз для пилотов и капитанов, потеря плавучести судов из-за насыщения воды пузырьками разного размера) [152].

Сценарии, подобные указанным выше, если даже они развиваются в каких-то определенных регионах, имеют тенденцию к последующей децентрализации. Представляет несомненный интерес контроль за метаном в регионах, традиционно считающихся «эталоном» естественных природных условий и их цикличности. К таковым можно отнести, например, бассейн Байкала и ряд ученых Сибири уже наметили программы соответствующих исследований, разрабатываются и средства контроля содержания метана, в том числе методами лазерной спектроскопии [153].

Ясно, что для контроля за такого рода событиями по признаку содержания метана в открытой, производственной или иной атмосфере требуется высокая чувствительность, на уровне не хуже величины его содержания в стандартной атмосфере. Во многих случаях важна быстрота получения этих данных. Еще одним ключевым требованием, отмеченным в разделе 2.1, является селективность анализа, в условиях уширенного давлением сложного спектра поглощения. Важно, таким образом, обеспечить выполнение все этих требований - задача к настоящему времени не вполне решенная, см., например, материалы по ссылкам [154, 155].

По этим и иным причинам предлагаемый нами метод R-ICOS тестировался по совокупности этих показателей именно на метане в составе природного газа, в виде известной малой примеси в атмосферном воздухе и в естественной атмосфере.

6.5. Результаты, обсуждение [142-144].

На рисунке 6.4 приведены результаты регистрации спектров поглощения на триплетной линии ($2\nu_3$, R_3) метана CH_4 ($0\ 3\ F2\ 1 \rightarrow 4\ 4\ F1\ 142\ \nu=6046.9420\ \text{см}^{-1}$, $0\ 3\ F1\ 1 \rightarrow 4\ 4\ F2\ 142\ \nu=6046.9527\ \text{см}^{-1}$, $0\ 3\ A2\ 1 \rightarrow 4\ 4\ A1\ 1\ \nu=6046.9647\ \text{см}^{-1}$). Концентрация метана в данном случае составляла $\sim 0.05\%$ в воздухе. Использовались зеркала ячейки с отражением 0.8. Спектр а) получен методом R-ICOS, случай б) - методом ICOS. В обоих случаях запись проводилась за один цикл перестройки частоты генерации лазера в течение 5 мс при 4096 точках оцифровки.

Обратим внимание на то, что приведенный на рисунке спектр не проявляет структуру аксиальных мод ячейки, как это следует из теории ICOS и R-ICOS для монохроматического просвечивающего излучения (см. раздел 6.2, рис.2). Это связано, в первую очередь, с ограниченным быстродействием детекторов, и показанные на рис. 4 и далее кривые соответствуют огибающим пиков пропускания ячейки т.е. являются непосредственно спектром поглощения. Структура мод ячейки четко проявляется при временах записи спектра более 100мс.

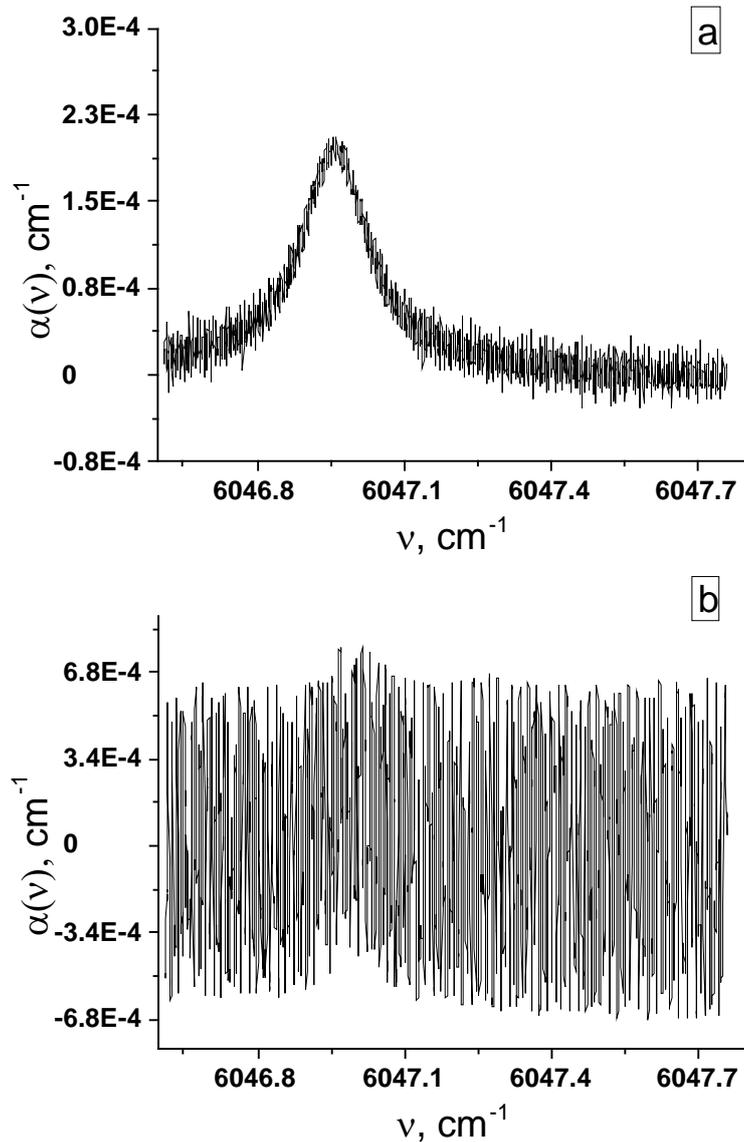


Рис.6.4. Спектры поглощения метана, записанные за один цикл лазерного сканирования частоты методами а - R-ICOS, б - ICOS, время сканирования 5мс, зеркала R=0.8.

Уже из рисунка качественно видны преимущества метода R-ICOS перед методом ICOS. Количественно эти преимущества выявляются с помощью дисперсий Алана для отношения сигнал/шум в каждом из методов, что показано на рис.6.5. Для данного примера сравнения это отношение составляет около 30 (около 1000 для величин дисперсий). Видно при этом, что

преимущества достигаются уже при малых временах регистрации и это является главным преимуществом метода R-ICOS, особенно в случаях, когда требуется быстрая запись спектра.

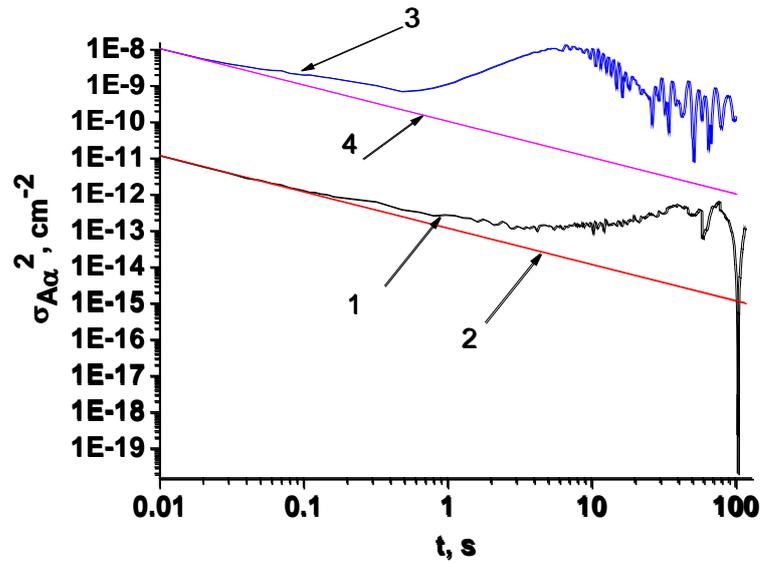


Рис.6.5 Дисперсия Алана (АД) для измерений поглощения метана. 1,2- АД для метода R-ICOS; 3,4 для метода ICOS. 1,3- для поглощения; 2,4 – экстраполяция белых шумов. Зеркала с $R=0.8$

Последнее наглядно иллюстрируется также рисунками 6.6-6.9. На рис.6.6 - примеры записи фрагмента спектра поглощения природного газа. Зеркала, как и в предыдущем примере, имеют отражение 0.8. Видно, что примерно одинаковое соотношение сигнал/шум достигается, если в методе R-ICOS используется всего один цикл сканирования частоты длительностью 5 мс, тогда как в методе ICOS для этого требуется 10000 циклов с общим временем накопления сигнала 50 с.

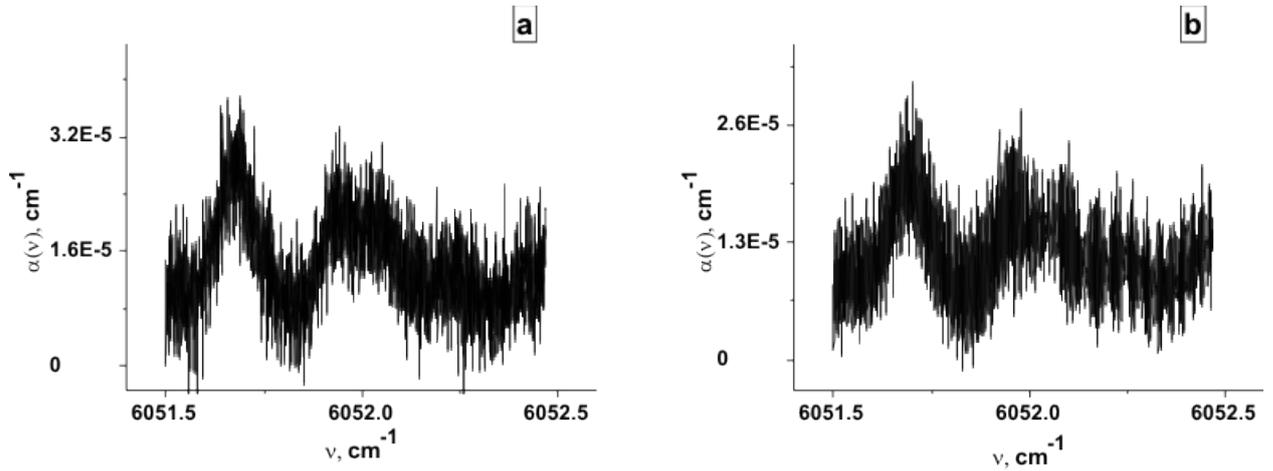


Рис.6.6. Спектры поглощения природного газа, записанные методами (а) - R-ICOS за одно сканирование (5мс) и (б) - ICOS при усреднении за 10000 сканирований (50с). Зеркала с $R=0.8$.

В условиях наших экспериментов скорость и точность записи в методе R-ICOS ограничивались возможностями платы АЦП (NI-6120, 16 разрядов, 800 кГц на канал). На рисунке 6.7 показаны спектры, записанные с оцифровкой 256 (а) и 4096 (б) точек на весь частотный диапазон перестройки лазера. Временной интервал между точками оцифровки сигнала, как и ранее, составил 1.25 мкс. Структура спектра хорошо отождествляется и при малом количестве точек оцифровки. При этом время записи одного спектра в случае (а) составила 320 мкс. Время записи спектра (б) 5 мс.

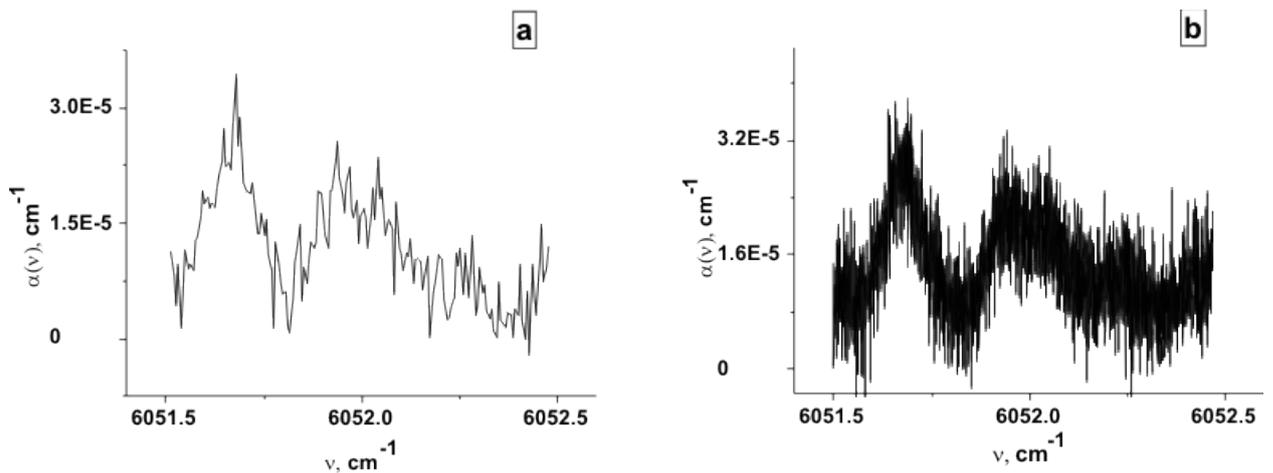


Рис.6.7. Спектры поглощения природной газовой смеси при различных скоростях сканирования. (а) -256 точек на скан и б - 4096 точек на скан при скорости оцифровки 1.25 мкс. Зеркала с $R=0.8$.

Аналогичные измерения проводились также с зеркалами, имеющими более высокое отражение $R=0.99$. На рисунке 6.8 приведены примеры быстрых записей спектра поглощения

для той же линии метана, что и на рисунке 6.4. При этом ячейка заполнялась воздухом атмосферы лаборатории. Времена регистрации 5 мс и 320 мкс. Видно, что в то время, как метод ICOS практически не выявляет структуры спектра, он уверенно регистрируется методом R-ICOS.

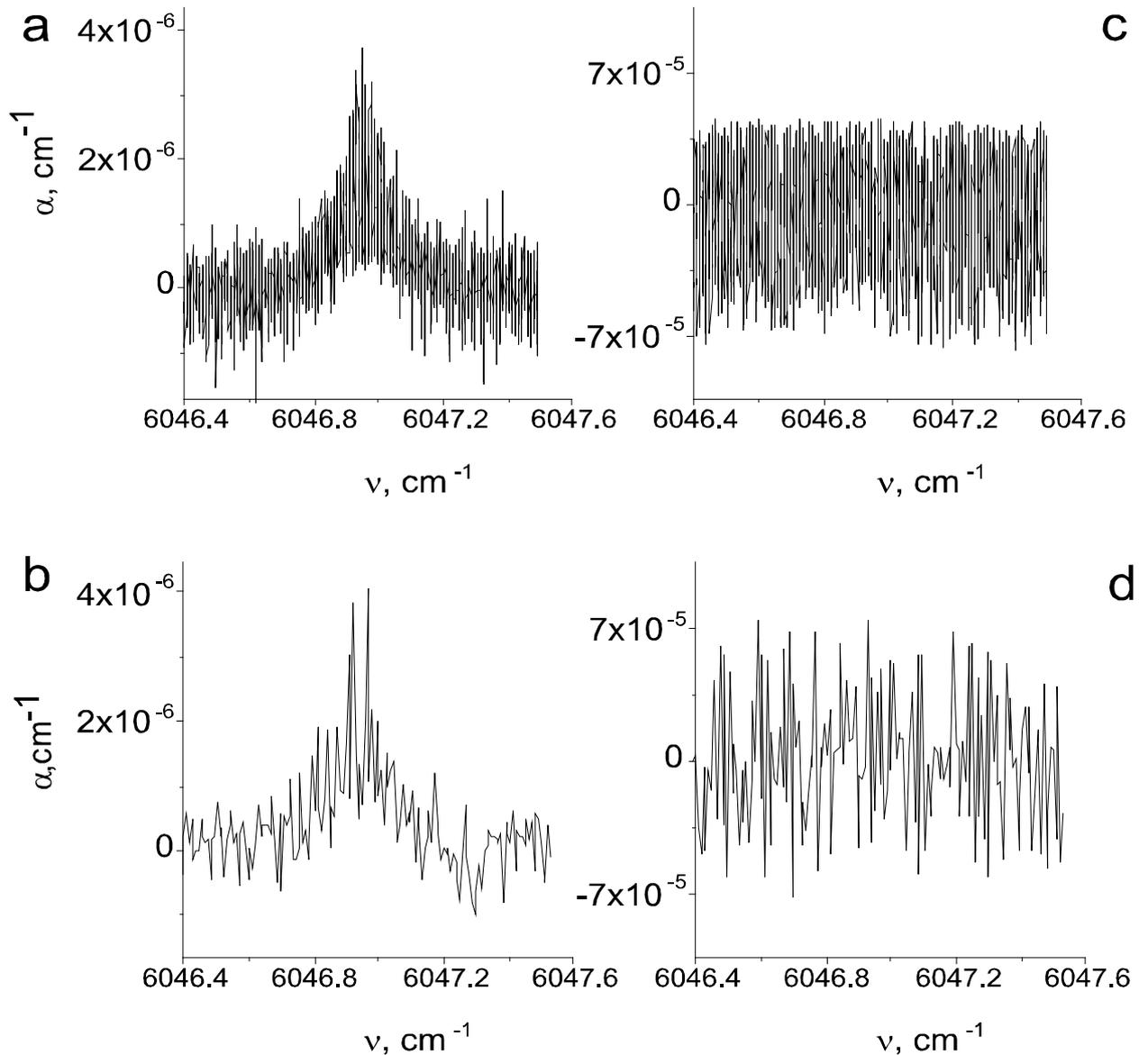


Рис.6.8. Примеры регистрации линии в спектре метана различными методами.

a, b – метод R-ICOS; c, d - метод ICOS; a,b – время записи 5 мс, оцифровка по 4096 точкам; c, d - время записи 320 мкс, оцифровка по 256 точкам

Анализ чувствительности системы, как и в предыдущем случае, проводился при помощи дисперсии Аллана, графики которой для методов ICOS и R-ICOS изображены на рис. 6.9.

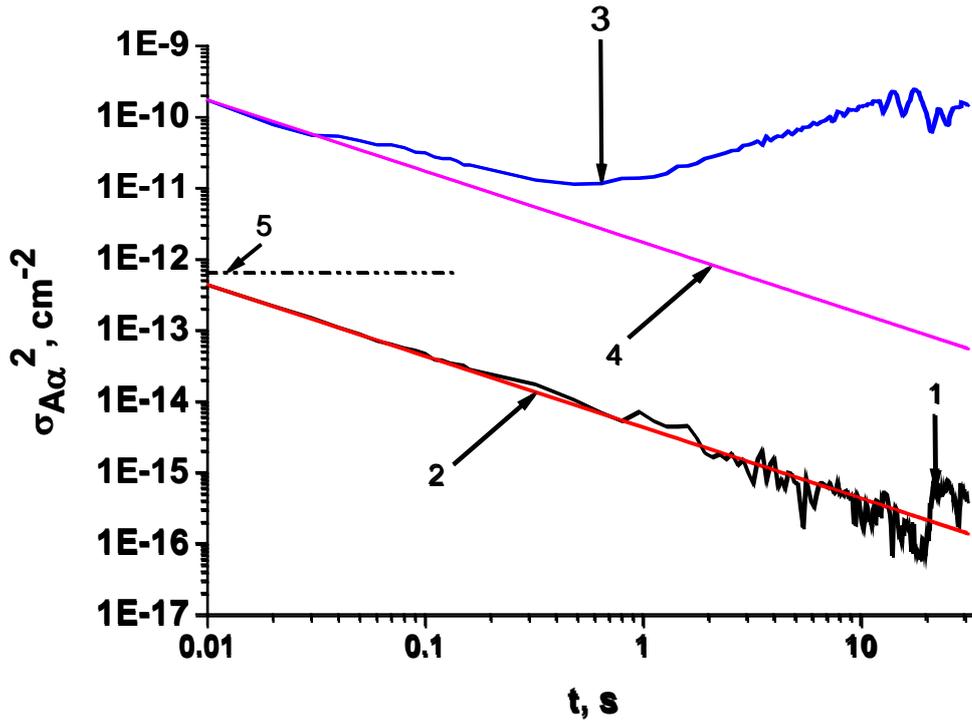


Рис.6.9. Дисперсии Алана $\sigma_{A,\alpha}^2$ для коэффициента поглощения метана в воздухе.

1,2- АД для метода R-ICOS; 3,4- АД метода ICOS; 1,3 – АД для поглощения 2,4 – АД для белых шумов; 5 - уровень поглощения при фоновой концентрации метана в стандартной атмосфере. Зеркала с $R=0.99$.

Обсудим вопрос о предсказанном в разделе 6.2в и наблюдаемом в эксперименте соответствии выигрыша в величине сигнал/шум метода R-ICOS перед методом ICOS. Если воспользоваться формулой (6.29), то при коэффициенте поглощения метана в центре линии в атмосфере $\alpha = 2 \cdot 10^{-6} \text{cm}^{-1}$ (рисунок 6.8) предсказываемое отношение дисперсий $\sigma_{ICOS}^2 / \sigma_{RICOS}^2 = 5040 : 1$. Из рисунков 6.8 можно установить, однако, что наблюдаемое отношение дисперсий при малых временах регистрации $\sigma_{ICOS}^2 / \sigma_{RICOS}^2 = 500$ т.е. теоретический выигрыш оказывается выше наблюдаемого. Такое расхождение можно объяснить тем, что помимо фазовых шумов, учитываемых в теоретическом рассмотрении, в измерительной системе присутствуют и шумы иной природы. Их можно оценить из экспериментальных результатов при вполне оправданных предположениях:

- ограничимся лишь областью малых времен регистрации, когда фликкерные и дрейфовые низкочастотные шумы не проявляются и присутствуют лишь «белые» шумы. Долговременная стабилизация системы представляет самостоятельную задачу, которая в данной работе не решалась;

- независимо от конкретного соотношения уровня шумов в разных методах и из теории и из эксперимента в условиях данной работы видно очень сильное подавление шумов в случае применения нового R-ICOS метода по сравнению с ICOS. Поскольку он устраняет именно фазовые шумы, можно с уверенностью полагать, что они и дают основные помехи при измерениях методом ICOS, а дополнительные шумы относительно малы;

- в соответствии с формулами (6.25), (6.29) фазовые шумы в отсутствие поглощения $\alpha \approx 0$ отсутствуют. Поэтому при использовании метода R-ICOS в спектре удаленного крыла линии поглощения шумовая дорожка сигнала соответствует шумам, дополнительным к фазовым. Это могут быть амплитудные шумы лазерного излучения, шумы детекторов и электроники, высокочастотные вибрации оптики и т.п., т.е. шумы, проявляющиеся одинаково и в ICOS и в R-ICOS схемах.

Принимая во внимание эти соображения, можно ввести дисперсию σ^2_s этих дополнительных шумов и добавить к фазовым шумам. При этом их вклад в общую дисперсию сигнала ICOS в формуле (24) пренебрежимо мал, а вклад в дисперсию сигнала R-ICOS в формуле (25) при $\alpha \approx 0$ будет определяющим. Тогда из теоретических соображений раздела 2в следует простой вывод, что в таком предельном случае вместо формулы (29) для отношения дисперсий ICOS и R-ICOS можно воспользоваться простым отношением $(\sigma^2_{ICOS} / \sigma^2_s)$. Из данных рисунка 4 для величины шумовой дорожки в крыле линии можно оценить дисперсию шумов, не связанных с фазовыми $\sigma^2_s = 3 \cdot 10^{-13}$. Из данных рисунка 9 величина дисперсии при минимальных временах регистрации $\sigma^2_{ICOS} = 1.6 \cdot 10^{-10}$. При этом отношение дисперсий шумов $(\sigma^2_{ICOS} / \sigma^2_s) \approx (\sigma^2_{ICOS} / \sigma^2_{RICOS}) \approx 530:1$ т.е. весьма близко к наблюдаемому значению.

Сказанное для данного примера суммируется в таблице.

Таблица. 6.1. Сравнение рассчитанных и измеренных дисперсий коэффициентов поглощения метана в атмосфере.

Отношение дисперсий	Вычислено по формуле (29)	Измерено	Вычислено с учетом дополнительных шумов $\sigma^2_s = 3 \cdot 10^{-13}$
$(\sigma^2_{ICOS} / \sigma^2_{RICOS})^{1/2}$	70	22	
$(\sigma^2_{ICOS} / \sigma^2_s)^{1/2}$			23

Как видно из рисунков 6.8, 6.9, чувствительность метода R-ICOS оказывается достаточной для определения концентрации метана на уровне примеси в стандартной атмосфере (1.7ppm, отмечено на рисунке для коэффициента поглощения) даже при минимальном времени детектирования 320 мкс, ограниченным в данном случае возможностями используемой для управления лазером и детектирования сигналов электроники. При времени накопления 20 с спектр может регистрироваться с точностью и чувствительностью до $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$.

6.6. Резюме к Главе VI.

Исследованы возможности новой техники лазерной абсорбционной спектроскопии R-ICOS для измерений малых поглощений излучения перестраиваемого лазера во внешнем резонаторе с дополнительной, по отношению к традиционному методу ICOS, регистрацией светового сигнала в каналах базовой линии и отраженного резонатором излучения. Изучались преимущественно факторы подавления высокочастотных фазовых шумов, ограничивающих чувствительность традиционной схемы. Показано, что флуктуации сигнала, вызванные рассогласованием лазерных мод и собственных мод внешнего резонатора, могут быть учтены и существенно подавлены. В целях сопоставления возможностей развита теория метода R-ICOS и расширена теория метода ICOS с учетом конечной спектральной ширины зондирующего лазерного излучения. Предсказанная более высокая чувствительность R-ICOS подтверждена экспериментально.

Чувствительность предлагаемой методики R-ICOS при измерениях коэффициента поглощения уже за одно быстрое сканирование спектра более чем на порядок превышает чувствительность стандартного ICOS, реализуемого в тех же экспериментальных условиях. Зарегистрированы спектры поглощения излучения диодного лазера в области 1650 нм фоновой примесью метана в атмосфере. Минимальное время записи такого спектра за один цикл перестройки частоты лазера составило 320 мкс и ограничивалось возможностями электроники в системах управления и детектирования.

Благодаря подавлению фазовых шумов метод R-ICOS позволяет для решения практических задач детектирования малых примесей использовать зеркала с умеренными по современным понятиям коэффициентами отражения. Для зеркал с коэффициентом отражения 0,99 в методе R-ICOS возможно за время усреднения 20с проводить измерения концентрации метана в 40 раз меньше фоновой в атмосфере. При этом чувствительность измерений по поглощению составляет $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. За время цикла сканирования частоты менее 1мс

чувствительность в 30-50 раз меньше, однако, также достаточна для измерения фоновой концентрации.

Укажем на возможные перспективы развития метода, в том числе:

1. В настоящее время становятся коммерчески доступными перестраиваемые диодные лазеры с мощностями, сопоставимыми с лазером, используемым нами, но с шириной линии 100кГц, что примерно в 100 раз меньше, чем в нашем случае. В комбинации с более высоко отражающими зеркалами ячеек возможно существенное повышение чувствительности и спектрального разрешения без потери быстродействия спектрометра;

2. Метод можно сочетать с известными в лазерной спектроскопии приемами повышения точности и чувствительности, в том числе с применениями техники модуляции длины волны (WMS);

3. Увеличение быстродействия и разрядности электроники приведет к продвижению результатов.

4. Внимания заслуживает проблема долговременной стабилизации измерительной схемы, что важно для возможных приборных реализаций метода. Определенные указания об улучшении этого параметра усматриваются из сопоставления дисперсий Аллана (рис. 6.5,6.9).

Для подтверждения справедливости этих соображений нужны дополнительные исследования.

Выводы к части III

Суммируя резюме к главам 5 и 6 данной части работы, отметим:

а) Предложены новые амплитудные и фазовые методы диодной лазерной спектроскопии поглощения высокой чувствительности, использующие высокочастотные внешние оптические резонаторы.

б) В соответствии с этими предложениями разработаны и реализованы оптические схемы и математический аппарат для работы с ними.

в) Продемонстрирован выигрыш в точности и чувствительности измерений этими методами по сравнению с известными аналогами лазерных оптических схем с внешними резонаторами.

г) Показано, что фазовые методы с глубокой модуляцией дают выигрыш в чувствительности и точности измерений поглощения по сравнению с амплитудными методами как за счет снижения высокочастотных шумов, так и за счет возможности длительного накопления сигнала ввиду малой зависимости измеряемых сдвигов от уровня амплитудных

флуктуаций излучения различной природы в измерительной системе и температурных нестабильностей лазера.

д) При использовании нового подхода к амплитудным методам получен вывод, что схемное исключение высокочастотных флуктуаций из-за рассогласований мод лазера и внешнего резонатора позволяет реализовать рекордно быструю регистрацию слабых спектров поглощения. В этом отношении амплитудные методы могут превосходить фазовые, однако последние показали преимущество в обеспечении итоговой точности и чувствительности при больших временах накопления результатов измерений.

е) Получило подтверждение высказанное в заключении к Части III предположение, что методы с использованием высокодобротных оптических резонаторов обеспечивают в целом лучшую чувствительность по сравнению с методами, использующими нерезонансные ячейки. Например, с применением фазового метода без глубокого охлаждения элементов системы достигнута чувствительность обнаружения двуокиси азота в атмосфере не хуже таковой с использованными ранее криогенными системами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой части диссертационной работы подведем ее итоги в целом. Не будем касаться формулировок отдельных результатов, что сделано достаточно подробно в резюме к отдельным главам и, в более общем виде, в выводах к ее частям. Остановимся лишь на соответствии достигнутых результатов тем задачам, которые были поставлены в Главе 1 (введение) как некоторые общие ориентиры поиска в круге общих проблем лазерной спектроскопии поглощения и их более конкретным формулировкам, вытекающим из анализа ситуации в этой области, приведенным в Главе 2 (Состояние...). Укажем также на некоторые задачи для рассмотрения в ближайшей перспективе.

Отметим, во-первых, что поставленная цель - разработка ряда новых средств лазерной спектроскопии слабого поглощения, на наш взгляд, достигнута. Отдельные утверждения, сформулированные в форме положений, защищаемых в диссертации (Глава 1), доказаны.

Предложены, реализованы и продемонстрированы новые методы лазерной спектроскопии поглощения высокой чувствительности с применением внешних по отношению к лазерным источникам многопроходных ячеек. Они существенно расширяют, дополняют и улучшают известные методы, наиболее хорошо себя до этого зарекомендовавшие в последние годы. Последовательно сопоставлены возможности предложенных методов с таковыми у их предшественников. Охвачен широкий круг методов, включая амплитудные и фазовые, использующие классические многопроходные схемы и оптические внешние резонаторы высокой добротности. Во всех случаях достигнуты более высокие, по сравнению с известными, результаты.

Получены следующие основные результаты:

1. Проведены исследования методов абсорбции для измерения содержания NO_2 в атмосфере для двух спектральных областей. Применение широкоапертурной оптики позволило реализовать до 200 проходов излучения в ячейке Эрио в отсутствие остаточной интерференции и долговременной устойчивости сигнала поглощения.

При измерениях в области максимума сечения поглощения $\sim 400\text{нм}$ и амплитудной модуляции достигнута чувствительность по поглощению $(8-15)\times 10^{-10}\text{ см}^{-1}$ или по концентрации $(0.05-0.1)\text{ ppbv}$.

2. В области 635нм реализована методика частотной модуляции с полным подавлением остаточной амплитудной модуляции. Показано, что выбором специального профиля модуляции током инжекции измерения на разных частотах можно проводить при одинаковой амплитуде излучения DL за счет нестационарного разогрева/охлаждения p-n перехода. Хотя сечение поглощения в этой области примерно в 100 раз меньше максимального, использование более рельефно выраженной структуры спектра позволяет применить эффективный метод регрессии

для отождествления спектра и повышения чувствительности. Реализована чувствительность $0.5 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ или 0.2 ppbv. Совместное применение этих методик позволило проводить долговременные ~ 7 ч измерения концентрации NO_2 в атмосфере с чувствительностью $1.2 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ (0.5 ppbv).

3. Методами многоканальной лазерной абсорбционной спектроскопии с применением многомерной линейной регрессии проведены высокоточные измерения интенсивностей спектральных линий в условиях их переналожения в спектре. При атмосферном давлении проведены измерения углеродного изотопного состава выдыхаемого воздуха надежно обеспечивающие точности, необходимые для медицинской диагностики. Случайная погрешность измерения изотопного углеродного отношения δ , определенная по дисперсии Аллана, составила 0.07‰ при времени усреднения 3 минуты. Стандартное отклонение значений δ , измеренных в течение 16 часов не превышало 0.2‰, несмотря на то, что никаких специальных мер по температурной и механической изоляции и стабилизации установки не предпринималось.

4. Разработан математический аппарат и предложена специальная форма глубокой амплитудной модуляции тока инжекции частотно- перестраиваемого DL для проведения измерения поглощения света методом фазового сдвига модулированного сигнала высокодобротным резонатором с малыми потерями с высоким спектральным разрешением.

Измерен спектр поглощения воды в области 644 нм с чувствительностью $\sim 7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$ и спектральным разрешением не хуже 0.0045 см^{-1} . Получены константы уширения линий воды в столкновениях с атомами гелия.

5. Предложена новая техника лазерной абсорбционной спектроскопии R-ICOS для измерений малых поглощений излучения перестраиваемого лазера во внешнем резонаторе с дополнительной, по отношению к традиционному методу ICOS, регистрацией светового сигнала в каналах базовой линии и отраженного резонатором излучения. Показано, что флуктуации сигнала, вызванные рассогласованием лазерных мод и собственных мод внешнего резонатора, могут быть учтены и существенно подавлены. В целях сопоставления возможностей развита теория метода R-ICOS. Предсказанная более высокая чувствительность R-ICOS подтверждена экспериментально.

Чувствительность предлагаемой методики R-ICOS при измерениях коэффициента поглощения уже за одно быстрое сканирование спектра более чем на порядок превышает чувствительность стандартного ICOS, реализуемого в тех же экспериментальных условиях. Зарегистрированы спектры поглощения излучения диодного лазера в области 1650 нм фоновой примесью метана в атмосфере. Минимальное время записи такого спектра за один цикл перестройки частоты

лазера составило 320 мкс и ограничивалось возможностями электроники в системах управления и детектирования.

Благодаря подавлению фазовых шумов метод R-ICOS позволяет для решения практических задач детектирования малых примесей использовать зеркала с умеренными по современным понятиям коэффициентами отражения. Для зеркал с коэффициентом отражения 0,99 в методе R-ICOS возможно за время усреднения 20с проводить измерения концентрации метана в 40 раз меньше фоновой в атмосфере. При этом чувствительность измерений по поглощению составляет $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. За время цикла сканирования частоты менее 1мс чувствительность в 30-50 раз меньше, однако, также достаточна для измерения фоновой концентрации.

С этой точки зрения работу можно определить как методическую, что, впрочем, относится и к подавляющему большинству известных работ в этой сравнительно молодой области спектроскопии. Вместе с тем, предложенные и разработанные нами методы мы применяли к задачам, уже сейчас имеющим большое научное и практическое значение. Среди них основное внимание уделено таким традиционно сложным для спектроскопии задачам, в которых специфичность спектральных структур в значительной мере подавлена эффектами ударного уширения, что потребовало разработки специальных приемов. По существу, этим сознательно сужался круг демонстраций с целью предметных сопоставлений их результатов с таковыми для предшествовавших исследований аналогичных объектов, проводимых во многих лабораториях мира.

Даже при таком сужении области приложений она остается достаточно широкой в смысле и общей актуальности и более частных интересов. Это, в первую очередь, задачи мониторинга малых составляющих атмосферы и измерений относительных величин отношения концентраций изотопов в сложных газовых смесях, измерения профилей линий поглощения и констант их уширения. В таких приложениях достигнутые нами результаты на конкретных примерах превысили известные до настоящего времени либо получены впервые. Разумеется, область исследований возможностей развитых методов может и должна расширяться.

Одновременно мы понимаем, что во многих отношениях наши предложения и способы их реализации нуждаются в развитии и доработках. Частично это уже сформулировано в резюме к главам.

В более общем плане и на перспективу, нам представляется весьма целесообразным перевести, по крайней мере, некоторые из разработанных схем с формированием лучей в открытом пространстве на оптико-волоконную базу. При этом, за исключением открытых участков с поглощающими ячейками, возможно практически полное их интегрирование, включая элементы управления и, как следствие, достижение лучших результатов по компактности и уровню защиты детектируемых сигналов от внешних помех. Представляется,

что это был бы правильный путь и к широким приборным реализациям, но он, конечно, потребует дальнейших исследований.

Несомненно интересны исследования по абсорбционной спектроскопии с применением пока еще весьма дорогих и мало доступных для широкого экспериментирования квантово-каскадных лазеров (QCL). Они уже описываются в современной литературе. Для рассмотренных нами случаев с применением более традиционных диодных лазеров с вертикальным выводом излучения (VCSEL) и резонаторами Фабри-Перо (FP), наши результаты пока превосходят по чувствительности получаемые с помощью QCL. Следует учитывать, однако, что последние имеют перспективы продвижения в более длинноволновую область фундаментальных молекулярных полос с сильным поглощением без глубокого охлаждения лазеров. Эти перспективы станут еще более реалистичными, если технологии изготовления лазеров станут более массовыми и будут найдены и адекватные средства детектирования, также не требующие криогенных температур при работе в длинноволновой области, что не исключено, имея в виду достаточно высокие мощности QCL (фотоакустика, пьезодатчики...). В любом случае создание научного задела в этом вопросе было бы полезно.

Еще один вопрос, которого мы не касались в нашей работе, но, относящийся к области проведенных исследований, связан с методом, обладающим т.н. «иммунной защищенностью» лазерных спектроскопических схем от шумов (NICE-ОНМ). По опубликованным уже достаточно давно данным [156], с его помощью достигнуты наилучшие результаты по чувствительности к поглощению, вплоть до 10^{-14} см⁻¹, что привлекло достаточно широкое внимание (см., например, публикации и диссертации [157-159]). Метод основан на модуляции лазерного излучения на межмодовой частоте резонансной ячейки. Это достаточно дорогая, сложная в экспериментальном отношении ВЧ-СВЧ техника и, возможно, по этой причине такой результат впоследствии воспроизведен не был. Однако, об уровне 10^{-12} см⁻¹ сообщалось [157], правда, при регистрации контрастных уединенных спектральных линий при пониженных давлениях. Эта противоречивая ситуация также заслуживает большей ясности и предметных сравнений с результатами, получаемыми разработанными в настоящей работе методами.

Приношу глубокую благодарность доктору физико-математических наук, профессору Очкину Владимиру Николаевичу и кандидату физико-математических наук, Цхаю Сергею Николаевичу за неоценимую помощь при работе на диссертацией Отдельная благодарность кандидату физико-математических наук Спиридонову Максиму Владимировичу за помощь в экспериментальной работе, также благодарю доктора физико-математических наук, профессора Короленко Павла Васильевича за консультации по вопросам резонаторной и многопроходной оптики и весь рабочий коллектив отдела оптики низкотемпературной плазмы за помощь при работе над диссертацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физические величины. Справочник./Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова. М.:Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
2. Атмосфера. Справочник. Ленинград: Гидрометеиздат, 1991, 510с.
3. Гигиенические нормы ГН 2.2.5.1313-03 с приложением 2.2.5.1827-03
4. Скворцов Л.А. Лазерные методы обнаружения следов взрывчатых веществ на поверхностях удаленных объектов. Квантовая электроника, т.42, №1, с.с.1-11, (2012)
5. Moore D.S. Rev. Sci., v.75, p.2499, (2004)
6. Dionne B.C., Rounbehler D.P., Achter E.K., Hobbs J.R., Fine D.H. J.Energ. Mater., v.4, p.447, (1986)
7. Nabiev Sh. Sh., Stavrovskii D. B., Palkina L. A., Zbarskii V. L., Yudin N. V., Golubeva E. N., Vaks V. L., Domracheva E. G., Sobakinskaya E. A., and Chernyaeva M. B. Spectrochemical Features of Certain Brisant Explosives in the Vapor State. Atmospheric and Ocean Optics, v. 26 No. 5, p.p.377-390, (2013)
8. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. Недра, 224с. М.:(1968); Галимов Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов. Наука, 248с., (1981)
9. Изотопы // под ред. В.Ю.Баранова. Т.1, 600с.; т.2, 728с. Физматлит, (2005)
10. Очкин В.Н. Задачи и методы оптики для диагностики объектов по относительному содержанию стабильных изотопов. М.: ФИАН, 84 с., ISBN 9678-5-902622-22-2, (2012)
11. Степанов Е.В. Дiodная лазерная спектроскопия и анализ молекул-биомаркеров. 416с., М.Физматлит, (2009).
12. Гончуков С.А., Киреев С.В., Проценко Е.Д. Частотные резонансы в трехмодовом лазере с нелинейно-поглощающей ячейкой. // Квантовая электроника, 1986, т.13, №6, с.1259-1261.
13. Kireev S.V., Shnyrev S.L., Simanivsky I.G., I.V. Sobolevsky I.V., Suganeev S.V., A.A. Kondrashov A.A.. Fluorescence of iodine-127 and iodine-129 isotopes excited by radiation of copper vapor lasers (578.2 nm): I. Fluorescence of 127I2. Laser Phys. 23 (2013) 075701 (7pp), doi:10.1088/1054-660X/23/7/075701; Fluorescence of iodine-127 and iodine-129 isotopes excited by radiation of copper vapor lasers (578.2 nm): II. Fluorescence of 127I129I and 129I2. Laser Phys. Vol. 23 № 7. (2013) 105702 (5pp), doi:10.1088/1054-660X/23/10/105702; A laser-induced fluorescence method for detecting iodine-129 in the atmosphere using a frequency-doubled neodymium laser. Laser Phys. 23 (2013) 105701 (6pp), doi:10.1088/1054-660X/23/10/105701.
14. Grigoriev G.Y., Malyugin S.L., · Nabiev S.S., · Sukhanova M.A., · Ponurovskii Y.Y., · Nadezhdinskii A.I., · Shapovalov Y.P. Remote detection of HF molecules in open atmosphere with the use of tunable diode lasers. Appl Phys B (2010) 101: 683–688 doi: 10.1007/s00340-010-4273-6

15. Barry E.F., Lee G.R. Modern practice of gas chromatography. N.-Y.: Wiley-Interscience, (2004)
16. Buryakov I.A. J. Chromatography, v.B80, p.75, (2004)
17. Clowers B.H., Siems W.R., Hill H.H., Massik S.M. Anal. Chem., Phase-resolved detection in ion-mobility spectrometry, v.78, p.44-51, (2006)
- 17.a www.sercongroup.com
18. Kaur-Atwal G., O'Connor G., Aksenov A.A., Bosoc-Bintintan V., Thomas C., Crenser C. Int. J., Chemical standards for ion mobility spectrometry: A review, Ion Mobility Spectrom., v.12, p.1, (2009)
19. Wong W., Hachey D., Zhang S., Clarke L., Accuracy and precision of gas chromatography combustion isotope ratio mass spectrometry for stable carbon isotope ratio measurements, Rapid Commun. Mass Spectrom, v.9, pp. 1007-1011, (1995)
20. Z. Muccio, G. P. Jackson. Isotope Ratio Mass Spectrometry (Minireview). Analyst, 2009, 134, 213-222.
21. Kluiver J.C., Milatz J.M.W. An infrared isotope analyzer. Physica, v.19, p.p.401-411, (1953); Milatz J.M.W., Kluiver J.C. and Hardebol J., J. Chem. Phys., v.19, p.887, (1951)
22. Wagner Analysen Technik <http://www.wagner-bremen.de>
23. Dimeff J. Nondispersive gas analyzing method and apparatus wherein radiation is serially passed through a reference and unknown gas. US Patent 3679899 (1972)
24. Davies D.W. Gas analyzer method and apparatus. US Patent 4027972 (1977)
25. Irving, C., Klein, P.D., Navratil, P.R., Boutton, T.W. Measurement of $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ abundance by nondispersive infrared heterodyne radiometry as an alternative to gas isotope ratio mass spectrometry. Anal. Chem. 58, 2172-2178, (1986).
26. Очкин В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. Изд. 2. М.: Физматлит, 590с., (2010)
27. Allan D.W. Statistics of atomic energy standard. Proc. IEEE, v.54, No2, p.p.221-231 (1966)
28. Werle P., Muecke R., Slemr F. The Limits of Signal Averaging in Atmospheric Trace Gas Monitoring by Tunable Diode-Laser Absorption Spectroscopy. Appl. Phys. B 57, pp.131-139 (1993).
29. Fiocco G., Smullin L.O. Detection of scattering layers in the upper atmosphere (60-140 km) by optical radars. Nature. Vol.199. P. 1275 (1963)
30. Schotland R.M. Some observations of the vertical profile of water vapour by a laser optical radar. In: Proc. 4th Symp. Remote Sensing Environ., University of Michigan, Ann Arbor, April 12 to 14, (1966); Byer R.L. Remote air pollution measurement. Opt. and Quant. Electron. Vol. 7. №3. P. 147-177 (1975)
31. Meyer P.L., Sigrist M.W. Atmospheric pollution monitoring using CO_2 -laser photoacoustic spectroscopy and other techniques. Rev. Sci. Instrum. **61**(7), p.1779, (1990); Killinger D.K., Menyuk N. Remote probing of the atmosphere using a CO_2 DIAL system. IEEE J. Quant. Electron. Vol. QE-17.

- №9. Р. 1917-1929(1981); Барыкин А.А., Давыдов С.В., Дорохов В.П. и др. Генерация второй гармоники излучения импульсного CO₂-лазера в кристаллах ZnGeP₂. Квантовая электроника. Т.20. №8. С.794-799(1993)
32. Menzies R.T., George N., Bhaumik M.L. Spectral coincidences between emission lines of the CO laser and absorption lines of nitrogen oxides. IEEE Journal of Quantum Electronics, **QE-6** (12), p.800, (1970); Bijnen F.G.C., Zukerman H., Harren F.J.M., Reuss J. Multicomponent trace-gas analysis by three intracavity photoacoustic cells in a CO laser: observation of anaerobic and postanaerobic emission of emission of acetaldehyde and ethanol in cherry tomatoes. Appl. Opt., **37**, p.3345, (1998); Ionin A.A., Kurnosov A.K., Napartovich A.P., Seleznev L.V.. Lasers on Overtone Transitions of Carbon Dioxide Molecule. Laser Physics, Vol. 19, No. 9, pp.1–42(2009)
33. Grant W.B. He-Ne and CO₂ laser long-path systems for gas detection. Appl. Opt. Vol.25. P.709 (1986)
34. Albrecht H. Effect of H₂/D₂ on the small signal gain in CO₂ TE lasers with UV preionization. Opt. Commun. 1991. Vol.81. No.3-4. P.193-198.
35. Bowman M R., Gibson A.J., Sandford M.C.W. Atmospheric sodium measured by a tuned laser radar. Nature. Vol.221. P.456(1969); Rothe K.W., Brinkman U., Walter H. Application of tunable dye lasers to air pollution detection: measurements of atmospheric N₂O concentrations by differential absorption. Appl. Phys. Vol.3, P. 115(1974)
36. Tittel F.K., Lewicki R. Tunable mid-infrared laser absorption spectroscopy. Woodhead Publishing Ltd., (2013).
37. Надеждинский А.И. Диодная лазерная спектроскопия (ДЛС): Современное состояние и перспективы. XXIV Съезд по спектроскопии. Тезисы докладов. Т.2, с.с.391-392 (2010)
38. Curl R. F., Capasso F., Gmachl C., Kosterev A. A., McManus B., Lewicki R., Pusharsky M., Wysocki G., and Tittel F. K.. Quantum Cascade Lasers in Chemical Physics. Chem. Phys. Lett.,Frontiers Article 487, 1-18, (2010)
39. White J. U. Long optical paths of large aperture. J. Opt. Soc. Am. 32, 285–288 (1942)
40. Herriott D.R. and Schulte H.J. Folded optical delay lines. Appl. Opt. v.4, pp.883–889, (1965).
41. Chernin S.M. Development of multipass matrix system. Journ. of Modern Optics, v.44, N4, p.p.619-632, (2001).
42. Berden G.,Engeln R. Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications, 322p. (Wiley, 2009)
43. Березин А.Г., Чернин С.М., Ставровский Д.Б. Устойчивость многопроходных кювет с различными оптическими схемами. XXIV Съезд по спектроскопии. Тезисы докладов. Т.1, с.с.21-22 (2010)

44. Silver J.A. Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods. *Appl. Optics*, v.31, N6, 707-717, (1992)
45. Silver J. A. Simple dense-pattern optical multipass cells. *Appl. Opt.*, v. 44, No. 31, p.p.6545-6556, (2005)
46. Asakawa T., Kanno M., Tonokura K. Diode laser detection of greenhouse gases in near-infrared region by wavelength modulation spectroscopy: pressure dependence of the detection sensitivity. *Sensors*, v.10, 4686-4699, (2010)
47. Чернышова Е.А. Влияние остаточной вариации интенсивности на характеристики диодно-лазерного спектрометра с модуляцией длины волны. *Изв. Вузов, Физика и электроника*, №1, 61-64, (2009).
48. Herriott D.R., Kogelnik H., Kompfner H.R. Off-axis paths in spherical mirror interferometers. *Applied Optics* v.3, pp.523–526, (1964).
49. O’Keefe A. and James J. CW integrated cavity output spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 307, pp. 343-349 (1999).
50. Химия и общество. Пер. с англ. – М., Мир, 1995
51. ГОСТ 12.1.007-76
52. Человек и среда его обитания. Хрестоматия. Под ред. Г.В.Лисичкина и Н.Н.Чернова. М., Мир, 2003
53. Научно-информационный журнал Биофайл <biofile.ru/geo/116.html>, по данным Г.В.Сурковой (2002)
54. Сайты Википедия, ЭНЭ, БСЭ <[slovari.yandex.ru/~книги/БСЭ/Атмосфера Земли](http://slovari.yandex.ru/~книги/БСЭ/Атмосфера_Земли)>
55. Еланский Н.Ф. Примеси в атмосфере континентальной России. *Природа*, №2, (2002)
56. «Оранжевое небо просит о помощи» Газета Рэспублика СМ РБ №149 от 13.08.2013
- 57. Николаев И.В., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Цхай С.Н., Измерение поглощения двуокиси азота в атмосфере методом двулучевой диодной лазерной спектроскопии, Препринт ФИАН, №2, 30 с. (2007)**
58. Orphal J. A critical review of absorption cross-sections of O₃ and NO₂ in the ultraviolet and visible. *J. of Photochemistry and Photobiology, A:Chemistry* 157, p.p.185-209, (2003)
59. Miles R.B., Lempert J.N., J.N. Forkey, Laser Rayleigh scattering, *Meas. Sci. Technol.* 12, R33–R51, (2001).
60. Reid J., El-Sherbiny M, Garside B. K. and Ballik E. A. Sensitivity limits of a tunable diode laser spectrometer, with application to the detection of NO₂ at the 100-ppt level *Appl. Opt.* **19** 3349–54(1980)
61. Werle P., Mucke R., F.Slemr F. The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS). *Appl.Phys.*B57, 131-139

(1993)

61a. Pushkarsky M., Tsekoun A., Dunayevskiy I. G., Go R. and Patel C. K. N. Sub-parts-per-billion level detection of NO₂ using room-temperature quantum cascade lasers. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **103** 10846–9(2006)

62. Keabian P.L., Hendon S.C, Freedman A., Detection of nitrogen dioxide by cavity attenuated phase shift spectroscopy. *Anal.Chem*, 77(2), 724-728, (2005)

63. Saarela J., Sorvajarvi T., Laurila T. and Toivonen J. Phase-sensitive method for background-compensated photoacoustic detection of NO₂ using high-power LEDs. *Opt. Express* 19 (S4) A725–32(2011)

64. Romanini D., Kachanov A.A., Stoeckel F. Diode laser cavity ring down spectroscopy. *Chem.Phys.Letts*, 270, pp.538-545, (1997).

65. Chernin S.M. Development of multipass matrix system. *Journ. of Modern Optics*, v.44, N4, p.p.619-632, (2001).

66. Silver J. A. Simple dense-pattern optical multipass cells. *Appl.Opt.*,v. 44, No. 31, pp.6545-6556, (2005).

67. Зотов А.М., Короленко П.В., Ломоносов В.Г., Таначев И.А., Цхай С.Н. О применении многоходовых оптических элементов в прецизионных газовых анализаторах. Препринт физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, №1/2006, 29с.(2006)

67a. Herriot D. R. and Schulte H. J., Folded optical delay lines, *Appl. Opt.* 4, pp.883-889 (1965).

67б. McManus J.B., Keabian P.L., Zahniser. Astigmatic mirror multipass absorption cell for long-pass length spectroscopy. *Appl.Optics*, v.34, No12, pp. 3336 – 3348, (1995).

68. Brazhnikov D.A., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Measurements of the Atmospheric Concentrations of Nitrogen Dioxide Using the Radiation Absorption in a Spectral Range of 415 nm, *Laser Physics* v.19, No 6, pp. 1323-1329, 2009.

69. Николаев И.В., Очкин В.Н., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. Многоканальная лазерная спектроскопия для измерения малых примесей в атмосфере, Труды 15 международной конференции «Высокие технологии в медицине, биологии и геоэкологии - 2007» под ред. В.Е.Привалова, п. Абрау-Дюрсо, г.Новороссийск, Краснодарский край 10-14 сентября 2007 г., стр 11-14, Абрау-Дюрсо (2007)

70. Николаев И.В., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. Измерение поглощения двуокиси азота в атмосфере методом двулучевой диодной лазерной спектроскопии, XVIII конференция «Фундаментальная атомная спектроскопия» 22-26 октября 2007г. Звенигород, тезисы докладов стр. 139-140, РИИС ФИАН (2007)

71. Nikolaev I. V., Ochkin V. N., Spiridonov M. V., Tskhai S. N. Measurement of small gas impurity with application of multichannel diode laser spectroscopy. *Proceedings of SPIE Volume*

- 7006 Lasers for Measurements and Information Transfer 2007, Vadim E. Privalov, Editor, 70060F (Apr. 29, 2008).**
- 72. Brazhnikov D.A., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Uglov I.V., Tskhai S.N. Measurement of background absorptions by phase shift method, Proc. Of The 9-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technologies, Tomsk, Russia, pp.247-248(October 26-31, 2008).**
- 73. Brazhnikov D.A., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Application of diode laser for background measurements of concentration NO₂ in atmosphere by phase shift of the modulated radiation at 415 nm, XVI Symposium on high resolution molecular spectroscopy HighRus-2009 July 5-10 2009, Abstract of reports, Tomsk: V.E.Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS, p.110(2009)**
74. O'Keefe Anthony, Deacon David A.G. Cavity ring-down Optical Spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Review of Scientific Instruments* **59**: 2544 (1988)
- 75. Николаев И.В., Очкин В.Н., Спиридонов М.В., Цхай С.Н., Ломоносов В.Г. Абсорбционная спектроскопия по затуханию света с неаксиальными многопроходными кюветами. Препринт ФИАН № 4, М., 12 с.(2006)**
76. Silver J.A. "Frequency Modulation Spectroscopy for Trace Species Detection: Theory and Comparison Among Experimental Methods, Applied Optics v.31, pp.707-717 (1992).
- 77. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Diode ring-down spectroscopy without intensity modulation in an off-axis multipass cavity, Spectrochimica Acta part A **66**, pp.832-835, (2007)**
- 78. Андреев С.Н., Николаев И.В., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. "Частотная модуляция при нестационарном разогреве р—п-перехода в диодной лазерной спектроскопии высокой чувствительности", Квант. электроника, **37** (4), 399-404(2007)**
- 79. Николаев И.В., Очкин В.Н., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. Абсорбционная спектроскопия по затуханию света без прерывания излучения, V Российский семинар Современные средства диагностики плазмы и их применение для контроля веществ и окружающей среды, Москва, МИФИ, 27-29 июня 2006 г., материалы V российского семинара, стр.34-35, Москва(2006)**
- 80. Andreev S.N., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Savinov S.Yu. Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Wavelength modulation spectroscopy due to unsteady heating of a diode laser active medium, XV Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2006, July 18-21, 2006, N.Novgorod, Abstracts of Reports, Tomsk: Institute of Atmosphere Optics SB RAS, p.77(2006)**
- 81. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Cavity Ring-Down Spectroscopy with Diode Array, XV Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2006,**

- July 18-21, 2006, N.Novgorod, Abstracts of Reports, Tomsk: Institute of Atmosphere Optics SB RAS, p.164.(2006)
82. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Cavity Ring-Down Spectroscopy without intensity modulation, Proc. The 8-th Sino-Russian Symposium of Laser Physics and Laser Technology SRLPLT-2006, 10-15 Aug 2006, Harbin, China, p. 112-116(2006)
83. Andreev S.N., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Savinov S.Yu. Spiridonov M.V., Tskhai S.N. High sensitive diode laser modulation spectroscopy with non-stationary p-n junction heating, Proc. The 8-th Sino-Russian Symposium of Laser Physics and Laser Technology SRLPLT-2006, 10-15 Aug 2006, Harbin, China, p. 117-121(2006)
84. Andreev S.N., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Savinov S.Yu. Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Wavelength modulation spectroscopy due to unsteady heating of a diode laser active medium, Proc. SPIE, Vol. 6580, 15th Symposium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Yurii N. Ponomarev, Semen N. Mikhailenko, Leonid N. Sinitsa, Editors, 65800L (Dec. 12, 2006)
85. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Cavity ring-down spectroscopy with diode array Proc. SPIE Vol. 6580, 15th Symposium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Yurii N. Ponomarev, Semen N. Mikhailenko, Leonid N. Sinitsa, Editors, 65800M (Dec. 13, 2006)
86. Карлов Н.В. Лекции по квантовой электронике. М.:Наука, 320с., (1983)
- 86а. Токарев М. Изотопный состав человека. <http://www.textronica.com/>
87. Калабин Г.А., Токарев М.И., Ходеев Ю.С. Масс-спектрометрия стабильных изотопов в контроле подлинности, качества и состояния биологических объектов. http://rec.ipos.rsu.ru/education/Int_conf2001/p_159.htm
88. Баранов В.Ю., Гришина В.Г., Марченков Е.С., Невмержицкий В.И., Свирщевский Е.Б. Изотопный тест дыхания – новые возможности для медицинской диагностики. Препринт РИЦ «Курчатовский институт», ИАЭ 6185/14, 83с., (2000)
89. http://www.researchgate.net/journal/1752-7155_Journal_of_Breath_Research.
90. Wahl E.H., Fidric B., Rella Ch.W., Koulikov S., Kharlamov B., Tan S., Kachanov A.A., Richman B.A., Crosson E.R., Paldus B.A., Kalaskar Sh., Bowling D.R. Applications of cavity ring-down spectroscopy to high precision isotope ratio measurement of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in carbon dioxide. Isotopes in Environmental and Health Studies, Vol. 42, No. 1, pp.21–35(March 2006)
91. Wehr R., Kassi S., Romanini D., Gianfrani L. Optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy for in situ measurements of the ratio $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$ in CO_2 . Appl Phys B 92:459–465 (2008) .
92. Rieker G.B., Jeffries J.B., Hanson R.K. Measurements of high-pressure CO_2 absorption near 2.0 μm and implications on tunable diode laser sensor design. Appl Phys B 94: 51–63(2009)

93. Richter D., Wert B.P., Fried A., Weibring P., Walega J.G., White J.W.C., Vaughn B.H., Tittel F.K. High-precision CO₂ isotopologue spectrometer with a difference-frequency-generation laser source. *Optics Letters* Vol. 34, No. 2, January 15, (2009)
94. Nelson D.D., McManus J.B., Herndon S.C., Zahniser M.S., Tuzson B., Emmenegger L. New method for isotopic ratio measurements of atmospheric carbon dioxide using a 4.3 μm pulsed quantum cascade laser. *Appl. Phys. B* 90, 301–309, (2008).
95. Kasyutich V.L., Martin P.A., Holdsworth R.J. An off-axis cavity-enhanced absorption spectrometer at 1605 nm for the ¹²CO₂/¹³CO₂ measurement. *Appl. Phys. B* 85, 413–420 (2006).
96. Castrillo A., Casa G., Kerstel E., Gianfrani L. Diode laser absorption spectrometry for ¹³CO₂/¹²CO₂ isotope ratio analysis: Investigation on precision and accuracy levels. *Appl. Phys. B* 81, 863–869 (2005).
- 96а. Григорьев Г. Ю., Набиев Ш. Ш., Надеждинский А. И., Понуровский Я. Я., Ставровский Д.Б., Суханова М. А., Шаповалов Ю. П. "Высококочувствительный метод етектирования ¹³CO₂ в открытой атмосфере на основе принципов диодной лазерной спектроскопии и многопроходной системы Эррио", ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, 69-76(2010)
- 97. Мирончук Е.С., Николаев И.В., Очкин В.Н., Родионова С.С., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. Измерение отношения концентраций изотопов ¹³C и ¹²C при атмосферном давлении по поглощению излучения диодного лазера углекислым газом в области ~2 мкм. Квант. электроника, 39 (4), 388-391, (2009)**
- 98. Andreev S. N., Mironchuk E. S., Nikolaev I. V., Ochkin V. N., Spiridonov M. V., Tskhai S.N. High precision measurements of the ¹³CO₂/¹²CO₂ isotope ratio at atmospheric pressure in human breath using a 2 μm diode laser. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, Volume 104, Number 1, Pages 73-79(2011)**
- 99. Boreysho A.S., Mironchyk E.S., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N., Vasiliev D.N. Laser technique for isotopic breath test, International symposium on laser medical applications, Moscow, July 5 – July6, 2010, Book of abstract, Helvetica-M., p.26(2010)**
100. <http://spectra.iao.ru>.
101. <http://www.vertilas.com>
- 102. Andreev S.N., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Laser measurement of the carbon isotope ratio variation in human breath at atmospheric pressure, Препринт ФИАН, № 8, М., 22 с.(2011)**
- 103. Нигматуллин Р.А., Николаев И.В., Родионова С.В., Спиридонов М.В., Углов И.В., Цхай С.Н., Южакова И.П. Измерение отношения изотопов углекислого газа в атмосфере по поглощению излучения диодного лазера, Труды 15 международной конференции «Высокие технологии в медицине, биологии и геоэкологии - 2007» под ред. В.Е.Привалова,**

п. Абрау-Дюрсо, г.Новороссийск, Краснодарский край 10-14 сентября 2007 г., стр 137-139, Абрау-Дюрсо (2007)

104. Николаев И.В., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Углов И.В., Цхай С.Н. Использование регрессионного анализа для измерения соотношения концентраций $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ методом ДЛС, XVIII конференция «Фундаментальная атомная спектроскопия» 22-26 октября 2007г. Звенигород, тезисы докладов стр. 141-142, РИИС ФИАН (2007)

105. Mironchuk E. S., Nikolaev I. V., Ochkin V. N., Spiridonov M. V., Tskhai S.N. Diode laser spectroscopy analysis of isotologues ratio $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ by absorption near 2 mm in human breath, XVI Symposium on high resolution molecular spectroscopy HighRus-2009 July 5-10 2009, Abstract of reports, Tomsk: V.E.Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS, p.156. (2009)

105a. Rothman L.S., et al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 110, 533-572 (2009).

106. Galatry L. Simultaneous Effect of Doppler and Foreign Gas Broadening on Spectral Lines Phys. Rev. v 122, 4, pp 1218-1223, (1961).

107. Раутиан С.Г., Собельман И.И., Влияние столкновений на доплеровское уширение спектральных линий. УФН, т. 90, вып. 2, стр 209-236, (1966)

108. Mironchuk E. S., Nikolaev I. V., Ochkin V. N., Spiridonov M. V., Tskhai S.N. Measurement of isotope ratio of carbon by CO_2 absorption near 2 μm in human breath test. Proc. Of The 9-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physcs and Laser Technologies, Tomsk, Russia, October 26-31, p.207-210(2008)

109. Мирончук Е.С., Николаев И.В., Цхай С.Н. Измерение отношения концентраций изотопов $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ по поглощению в выдыхаемом воздухе методом диодной лазерной спектроскопии, Труды 52-ой научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук», часть II Общая и прикладная физика, стр.63-65, Москва, Долгопрудный(2009)

110. Nikolaev I. V., Ochkin V. N., Spiridonov M. V., Tskhai S.N. High precision measurements of carbon isotope ratio at atmospheric pressure in human breath using a 2mm diode laser, 8th International conference on TDLS. July 11-15, 2011, Zermatt, Switzerland, Abstract of papers, p.66,(2011)

111. Kerstel E. and Gianfrani L. Advances in laser-based isotope ratio measurements: Selected applications. Appl. Phys. B Lasers Opt., vol. 92, pp. 439–449(2008)

112. Gagliardi G., Restieri R., Casa G., and Gianfrani L.. Chemical and isotopic analysis using diode laser spectroscopy: Applications to volcanic gas monitoring. *Opt. Lasers Eng.*, vol. 37, pp. 131–142, (2002)
113. von Duschinsky F. Der zeitliche intensitätsverlauf von intermittierend angeregter resonanzstrahlung, *Z. Phys.*, 81, 7-22 (1933).
114. Herbelin J.M., McKay J.A., Kwok M.A., Ueunten R.H., Urevig D.S., Spencer D.J., Benard D.J. Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase-shift method, *Appl. Opt.* 19, 144-147 (1980).
115. Engeln R., von Helden G., Berden G., Meijer G., Phase shift cavity ring down absorption spectroscopy, *Chem.Phys. Lett.* 262, 105-109 (1996).
116. Lewis E.K., Reynolds D., Li X., de Villele G., Leduc C., Cedeno D. L., Manzanares C. Phase shift cavity ring-down measurement of C-H ($\Delta v=6$) vibrational overtone absorptions, *Chem.Phys.Lett.* 334, 357-364 (2001).
117. Hamers E., Schram D., Engeln R. Fourier transform phase shift cavity ring down spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 365, 237–243 (2002).
118. Moehnke C.J., Lewis E.K., Lopez-Calvo A., Manzanares C.E. Phase shift cavity ring down at low temperatures: Vibration–rotation overtone absorption of H–D ($\Delta v = 4$) at 297 and 105 K, *Chemical Physics Letters* 418, 576–580 (2006).
119. Keabian P.L., Wood E.C., Hendon S.C, Freedman A. A Practical Alternative to Chemiluminescence-Based Detection of Nitrogen Dioxide: Cavity Attenuated Phase Shift Spectroscopy *Environ. Sci. Technol.*, 42 (16), 6040-6045 (2008).
120. Kasyutich V.L., Martin P.A., Holdsworth R.J. Phase-shift off-axis cavity-enhanced absorption detector of nitrogen dioxide, *Meas. Sci. Technol.* 17, 923–931 (2006).
121. Berden G., Peeters R., Meijer G., Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications. *Reviews in Physical Chemistry*. v.409, p.281, (2000)
122. Sonnenfroh D. M. and Allen M. G. Ultrasensitive, visible tunable diode laser detection of NO₂ *Appl. Opt.* **35** 4053–8(1996)
123. Cheng A. Y. S. and Chan M. H. Acousto-optic differential optical absorption spectroscopy for atmospheric measurement of nitrogen dioxide in Hong Kong. *Appl. Spectrosc.* **58** 1462–8(2004)
124. Somesfalean G., Alnis J., Gustafsson U., Edner H., Svanberg S. Long-path monitoring of NO₂ with a 635 nm diode laser using frequency-modulation spectroscopy, *Appl.Opt.*, 44 (25), 5148-5151 (2005)
125. Yong Yang, Zhihui Gao,* Dehui Zhong, and Weihao Lin Detection of nitrogen dioxide using an external modulation diode laser, *Applied Optics*, Vol. 52, Issue 13, pp. 3027-3030 (2013)

126. Nikolaev I. V., Ochkin V. N., Spiridonov M. V., Tskhai S. N. **Methods of Reference Signal and Phase Shifts in the Multipass Laser Schemes for the Detection of Trace Gas Impurities**, *Laser Phys.* Vol. 21, No. 12, pp 2088-2093 (2011).
- 126a. Nikolaev I. V., Ochkin V. N., Tskhai S. N. **Reference and phase shift technique in multipass laser schemes for trace gas particles detection**, 17 international conference on advanced laser technologies ALT'09, 26 Sept-01 Oct. 2009 Antalya, Turkey, Book of abstracts p. 63, Antalya, (Turkey 2009)
127. Николаев И.В., Очкин В.Н., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. **Регистрация спектров слабого поглощения фазовым методом с использованием диодного лазера и высокочастотного резонатора**, Препринт ФИАН №23, М., 36 с.(2011)
128. Nikolaev I. V., Ochkin V. N., Peters G.M., Spiridonov M. V., Tskhai S.N. **Recording weak absorption spectra by the phase-shift method with deep amplitude and frequency modulation using a diode laser and a high Q cavity**, *Laser Phys.* 23 035701(2013)
129. Baer D.S., Paul J.B., M. Gupta M., A. O'Keefe A. O. Sensitive absorption measurements in the near infrared region using off-axis integrated-cavity output spectroscopy, *Appl. Phys. B* 75, 261–265 (2002)
- 129a. Rao G.N. , Karpf A. Extremely sensitive detection of NO₂ employing off-axis integrated cavity output spectroscopy coupled with multiple-line integrated absorption spectroscopy, *Applied Optics*, Vol. 50, Issue 13, pp. 1915-1924 (2011)
130. Верлань А.Ф., В.С. Сизиков В.С. **Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы**. Киев «Наукова думка» (1986).
131. Герман Д. Я. Конспект лекций по курсу «Цифровая обработка сигналов» /Герман Д. Я. - М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 174 с. (2009); Фихтенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. Фихтенгольц Г.М.: Наука, 700 с. (1969); Голд Б. Цифровая обработка сигналов. Голд Б., Рейдер Ч. - Пер. с англ. под ред. Трахтмана А.М. -М.: Советское радио. - 368с. (1973).
132. William S. Cleveland. Robust Locally Weighted Regression and Smoothing Scatterplots. *Journal of American Statistical Association*, Vol.74, No. 368, 829-836(Dec., 1979)
133. Rothman L.S. e.a. J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, v.82, p.5, (2003); Rothman L.S. , J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, v.96, p.139, (2005); Molexplorer™. http://www.pas-tech.de/pdf/MolExplorer_Manual.pdf , 35p., (2010).
134. Shardanand A.D.P. Rao , Absolute Rayleigh Scattering Cross Sections of Gases and Freon's of Stratospheric Interest in the Visible Ultraviolet Regions, NASA TN D-8442, (1977).
135. Kebabian P.L., Robinson W.A., Freedman A. Optical extinction monitor using cw cavity enhanced detection, *Rev. Sci. Instrum.*, 78, 063102, (2007).

136. van Helden J. H., Schram D. C., Engeln R. Phase-shift cavity ring-down spectroscopy to determine absolute line intensities. *Chemical Physics Letters*, vol. 400, no. 4-6, pp. 320-325 (Dec. 2004)
137. Kasyutich V. L., Martin P. On quantitative measurements in phase-shift off-axis cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, vol. 446, no. 1-3, pp. 206-211 (Sep. 2007)
138. Engeln R., Berden G., Peeters R., GMeijer G. Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy. *Rev.Sci.Instr.*, 69, 3763-3769 (1998)
139. O'Keefe A. Integrated cavity output analysis of ultra weak absorption, *Chem.Phys.Lett.*, 293, 331-336 (1999)
- 140 O'Keefe A., Scherer A., Paul J. B. CW Integrated Cavity Output Spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 343-349 (1999).
141. Paul J. B., Lapson L., Anderson J. G. Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment. *Appl. Opt.*, **40**, 4904-10 (2001)
- 142. Nikolaev I. V., Ochkin V. N., Tskhai S. N. Fast recording of weak absorption spectra in optical cavity using tunable laser, *Laser Phys. Lett.* 10, 115701 (5pp), (2013)**
- 143. Короленко П.В., Николаев И.В., Очкин В.Н., Цхай С.Н. Регистрация абсорбционных спектров интегральным трехлучевым методом с использованием перестраиваемого лазера и внешнего резонатора. *Квант. электроника*, 44 (4), 353–361(2014)**
- 144. Nikolaev I. V., Ochkin V. N., Tskhai S. N. I.V. Nikolaev, V.N. Ochkin, S.N. Tskhai, Fast Record of Weak Absorption Spectra by Modified ICOS Technique with the Help of Cavity Reflected Beam, The 21th annual International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'13 Budva, Montenegro Sept. 16–20, Book of Abstracts, p. 43(2013)**
145. Борн М., Вольф Э.. Основы оптики. М.: Наука, 1973, 720с.
146. Короленко П.В. Возбуждение мод резонатора Фабри-Перо неаксиальной ТЕМ₀₀ волной. // *Оптика и спектроскопия*, 1971, том 30, № 3, с. 271-274.
147. Короленко П.В. Оптика когерентного излучения. - М.: Изд-во Московского Университета, 1998, 165 с.
148. http://zone.ni.com/reference/enXX/help/371361J01/ivanlsconcepts/general_ls_linear_fit_theory/
149. <http://www.analitpribors.ru/gazoanalizatory-metana.html>
150. Росбизнесконсалтинг (<http://www.rbc.ru/>) от 28 октября 2013г
151. <http://www.trubagaz.ru/issue-of-the-day/gazovye-gidraty-japonija-sdelala-pervyj-shag/>
152. http://www.orator.ru/stories_pro_bermudskiyi_treugolnik.html
153. Капитанов В.А., Никифорова О.Ю., Пономарев Ю.Н. Оценка систематических погрешностей определения концентрации метана с помощью диодного лазерного детектора. *Оптика атмосферы и океана*. Т. 21. № 05. С. 432-440(2008)

154. http://www.pergam.ru/catalog/gas_leaks/gas/detector-metana.htm
155. <http://www.masters.donntu.edu.ua/2011/fkita/krush/library/article10.pdf>
156. Ye J., Ma L.-S., Hall J.L. Ultrasensitive detection in atomic and molecular physics: demonstration in molecular overtone spectroscopy. *J.Opt.Soc.Am.*, v.B15, N1, p.p. 6-15, (1998).
157. Schmidt F. Laser-based Absorption Spectrometry: Development of NICE-OHMS Towards Ultra-sensitive Trace Species Detection, Print & Media, Umeå 91p.(2007)
158. Bell C.L., Hancock G., Peverall R., Ritchie G.A.D., van Helden J.H., van Leeuwen N.J. Characterization of an external cavity diode laser based ring cavity NICE-OHMS system. *Opt. Express* 17, 9834-9839 (2009)
159. Foltynowicz A., Schmidt F.M., Ma W., Axner O. Noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy: Current status and future potential, *Appl. Phys. B* 92, pp. 313–326 (2008)