

УДК 53.07

Высокочувствительный спектрометр внутрирезонаторного затухания для регистрации спектров высокого разрешения атмосферных газов в области 745–775 нм

С.С. Васильченко¹, S. Kassi², А.А. Луговской^{1*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Université Grenoble Alpes, CNRS, Laboratoire interdisciplinaire de Physique,
140 Av. de la Physique, CS 47100
38058 Grenoble Cedex 9 – France

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

Описан спектрометр внутрирезонаторного затухания, работающий в ближнем инфракрасном диапазоне 745–775 нм (12900–13400 см⁻¹). На примере линий поглощения молекулярного кислорода представлен первый пробный спектр в узком спектральном диапазоне ~ 13165 см⁻¹. По результатам измерений чувствительность прибора по коэффициенту поглощения достигает 1,7 · 10⁻¹⁰ см⁻¹.

Ключевые слова: спектроскопия внутрирезонаторного затухания, спектроскопия высокого разрешения, атмосфера; cavity ring-down spectroscopy, high-resolution spectroscopy, atmosphere.

Введение

Благодаря применению высокочастотных резонаторов и, следовательно, большой длине пути взаимодействия фотонов с поглощающей средой, достигающей десятков километров, метод спектроскопии внутрирезонаторного затухания (Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS) позволяет проводить прямые высокочувствительные измерения коэффициента поглощения.

Метод CRDS впервые был применен А. О'Кеефе и Д.А.Г. Деасон в 1988 г. [1], его исторический обзор можно найти в [2]. Основная идея метода заключается в измерении скорости затухания излучения внутри оптического резонатора, состоящего из двух высокоотражающих зеркал. Коэффициент поглощения газового образца $\alpha(\nu)$ получают путем измерения времени затухания излучения лазера, введенного в высокочастотный оптический резонатор.

Совершенствованием аппаратуры и методов зондирования атмосферы Земли и других планет солнечной системы обусловлено постоянное ужесточение требований к точности и полноте используемых спектроскопических данных. Например, точность измерений интегральной мольной доли CO₂ в атмосфере для спутниковой миссии OCO-2 должна быть не хуже 0,3% [3]. Такая точность достигнута лишь для малой части спектроскопической информации о молекулах углекислого газа, метана и воды [4].

Отсечка по интенсивности в спектроскопических банках HITRAN [4] и GEISA [5] достигает 1 · 10⁻³⁰ см²/мол. при температуре 296 К для некоторых молекул. Это означает, что все колебательно-вращательные переходы этой молекулы, интенсивности которых выше указанного значения, должны быть включены в банк данных. В настоящее время это не выполняется даже для молекул воды, углекислого газа и озона, стоящих под номерами 1, 2 и 3 в спектроскопических банках. Причина — отсутствие соответствующей спектроскопической информации. Для восполнения пробелов в базах данных и соответствия высоким требованиям к качеству спектральной информации необходимо развитие лазерных методов высокочувствительной спектроскопии в широком спектральном диапазоне.

В Институте оптики атмосферы (ИОА СО РАН, Томск) совместно с Лабораторией междисциплинарной физики (LIPhy, Гренобль, Франция) был создан новый CRDS-спектрометр, работающий в диапазоне 745–775 нм и обладающий пороговой чувствительностью по коэффициенту поглощения ~ 1 · 10⁻¹⁰ см⁻¹. Приведены пробные измерения линий кислорода, обсуждаются производительность, проблемы и перспективы применения прибора.

Экспериментальная установка

В спектроскопии внутрирезонаторного затухания коэффициент поглощения $\alpha(\nu)$ на частоте ν определяется путем измерения времени затухания излучения в резонаторе, которое можно записать в виде [6]:

$$\tau(\nu) = \frac{L/c}{-\ln(R) + \alpha L}, \quad (1)$$

* Семен Сергеевич Васильченко (vss544@gmail.com); Samir Kassi (samir.kassi@univ-grenoble-alpes.fr); Алексей Александрович Луговской (laa@iao.ru).

где L – длина кюветы; c – скорость света; R – коэффициент отражения зеркал. Коэффициент поглощения $\alpha(\nu)$ может быть определен из уравнения (1):

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{c\tau} - \frac{\ln(R)}{L}. \quad (2)$$

Использование зеркал с коэффициентом отражения лучше, чем 99,99%, и кюветы длиной 1 м дает типичное время затухания порядка 100 мкс.

Компонент $\frac{\ln(R)}{L} = \frac{1}{c\tau_0}$ соответствует базовой линии спектра, τ_0 – время затухания излучения в пустой кювете, обусловленное коэффициентом отражения зеркал, рассеянием и т.д.

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. Корпус CRDS-спектрометра состоит из стальной трубки длиной 1,4 м и внутренним диаметром 10 мм и зеркалами в юстируемых оправах по краям. Зеркала фирмы Layertec обеспечивают коэффициент отражения не ниже 99,99% во всем диапазоне перестройки лазера. В качестве источника излучения используется перестраиваемый диодный лазер с внешним резонатором Sacher Lasertechnik [7], покрывающий спектральный диапазон 745–775 нм (12900 – 13400 см⁻¹). Мощность излучения лазера составляет от 33 до 40 мВт в зависимости от длины волны. Лазер оборудован оптическим изолятором для исключения оптической обратной связи и портом оптоволокна; мощность на выводе одномодового оптоволокна составляет 18–24 мВт. Грубая перестройка лазера обеспечивается вращением дифракционной решетки резонатора, точная – напряжением на пьезоэлементе дифракционной решетки либо током лазерного диода. Ширина линии генерации составляет ~100 кГц при времени накоп-

ления 1 мс, что на порядок величины меньше, чем у традиционных для CRDS-метода лазерных диодов с распределенной обратной связью [8]. Это обеспечивает лучшую чувствительность спектрометра за счет более эффективного ввода излучения в резонатор и меньших флуктуаций частоты. Оптоволоконный делитель пучка направляет часть излучения (20%) в измеритель длины волны HighFinesse WSU (разрешение 5 МГц, частота измерений до 400 Гц).

Остальные 80% излучения направляются в оптоволоконный акустооптический модулятор AA Optoelectronics, управляемый 80 МГц драйвером (РЧ-генератор), который за 60 нс прерывает ввод излучения в резонатор при регистрации затуханий. Для согласования лазерного пучка и моды TEM₀₀ оптического резонатора используются короткофокусная линза Л1 и плоские серебряные зеркала. Резонатор образован двумя сферическими зеркалами М1 и М2 (диаметр 0,5 дюйма, радиус кривизны 1 м, добротность резонатора 60000), помещенными в юстируемые оправы, которые с натягом посажены на стальной корпус кюветы через резиновые уплотнения. Чтобы получить резонанс между продольной модой резонатора и лазерным пучком, выходное зеркало резонатора расположено на трубчатом пьезоэлементе, на который подается пилообразное напряжение. На выходе резонатора излучение фокусируется на кремниевый лавинный фотоприемник Thorlabs APD410A. Когда возникает резонанс, сигнал на фотодиоде при достижении заданного порогового значения инициирует прерывание ввода излучения в резонатор и регистрирует экспоненциальную кривую затухания (ring-down). Сбор данных осуществляется картой ввода-вывода NI-PCIE 6259 (разрешение 16 бит, частота 1 млн выборок в секунду), а управление системой и обработка данных – специализированным ПО, написанным в среде Labview.

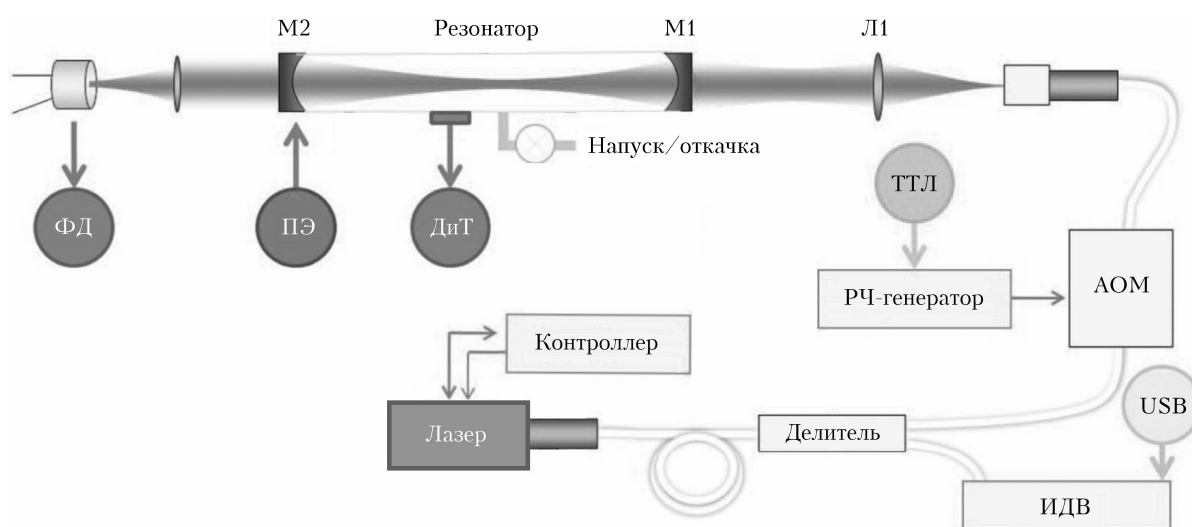


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: ИДВ – измеритель длины волны; РЧ-генератор – радиочастотный генератор; АОМ – акустооптический резонатор; ТТЛ – транзистор-транзисторная логика управления РЧ-генератором; Л1 – согласующая линза; М1 и М2 – высокоотражающие зеркала резонатора; ПЭ – пьезоэлемент; ДтТ – датчики давления и температуры; ФД – фотодиод

Измерения и результаты

Первые пробные измерения были проведены на примере линий полосы $[b]^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-(0, 0)$ молекулярного кислорода. На рис. 2 представлен зарегистрированный спектр атмосферного воздуха в области $\sim 13165 \text{ см}^{-1}$.

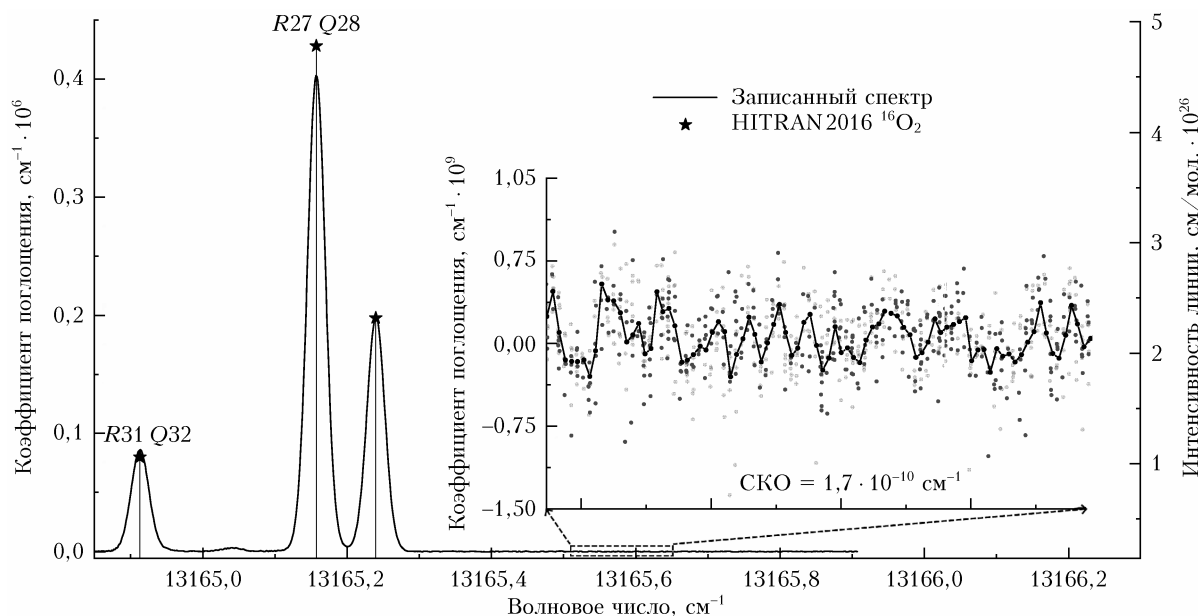


Рис. 2. Пример записанного спектра линий кислорода полосы $[b]^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-(0, 0)$. На вставке приведено увеличение шума базовой линии: точки – значения коэффициента поглощения, измеренные по индивидуальным затуханиям; линия – результирующий спектр, полученный при усреднении

В таблице приведены значения парциального давления кислорода, полученные подгонкой линий контуром Фойгта.

Зарегистрированные линии поглощения и парциальное давление кислорода в спектре

Переход	Интенсивность, см/мол. [4]	Давление, торр		СКО	
		подгонка	среднее	торр	%
R31 Q32	$1,059 \cdot 10^{-26}$	8,02	8,10	0,09165151	1,13
R29 Q30	$4,78 \cdot 10^{-26}$	8,20			
R27 Q28	$2,318 \cdot 10^{-26}$	8,08			

Перестройка частоты лазера проводилась путем пошагового изменения напряжения на пьезоэлементе дифракционной решетки в диапазоне от -10 до $+10$ В. Скорость сканирования 1 шаг/с, каждый шаг напряжения соответствует спектральному шагу в $0,001 \text{ см}^{-1}$. В выходной файл записывались все затухания, далее проводилась фильтрация по критерию 2σ и усреднение. В среднем на каждую спектральную точку приходится 20 затуханий. Линейная подгонка шума на базовой линии спектра дает стандартное отклонение $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$, это зна-

чение можно принять за пороговую чувствительность прибора. Следует отметить, что в усредненном спектре присутствует очевидная паразитная интерференция, которая зашумляет спектр и, по нашим оценкам, ухудшает чувствительность в 4–5 раз. Уничтожение этой паразитной интерференции требует небольших доработок и будет реализовано в дальнейшем.

Заключение

Представленный в настоящей работе новый спектрометр внутррезонаторного затухания, разработанный в ИОА СО РАН, является первой подобной экспериментальной установкой в России. В настоящий момент прибор способен регистрировать спектры в диапазоне $745\text{--}775 \text{ нм}$ с высокой чувствительностью по коэффициенту поглощения (на уровне $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$), что соответствует мировому уровню для метода спектроскопии внутррезонаторного затухания. Планируемые доработки позволят улучшить чувствительность на один порядок. Высокая чувствительность при малом объеме кюветы (10^9 см^3) оказывается экономически выгодной при регистрации спектров дорогостоящих изотопически обогащенных образцов газа.

Авторы выражают благодарность А.П. Ростову и Ю.А. Мотульяну за помощь при создании спектрометра, а также лаборатории атмосферной адсорбционной спектроскопии ИОА СО РАН за предоставление возможности использования ИДВ. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-70054/19.

1. O'Keefe A., Deacon D.A.G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources // Rev. Sci. Instrum. 1988. V. 59. P. 2544.

2. Paldus B.A., Kachanov A.A. An historical overview of cavity-enhanced methods // *Can. J. Phys.* 2005. V. 83. P. 975–999.
3. Miller C.E., Crisp D., DeCola P.L., Olsen S.C., Rander-son J.T., Michalak A.M., Alkhaled A., Rayner P., Jacob D.J., Suntharalingam P., Jones D.B.A., Den-ning A.S., Nicholls M.E., Doney S.C., Pawson S., Boesch H., Connor B.J., Fung I.Y., O'Brien D., Sala-witch R.J., Sander S.P., Sen B., Tans P., Toon G.C., Wennberg P.O., Wofsy S.C., Yung Y.L., Law R.M. Precision requirements for space-based X_{CO₂} data // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2007. V. 112. P. D10314.
4. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.-A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyu-terev V.G., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furten-bacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Ni-ikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Shar-pe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Auwera J. Vander, Wagner G., Wilzewski J., Wcisło P., Yu S., Zak E.J. The HITRAN2016 molecular spectroscopic da-tabase // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 203. P. 3–69.
5. Jacquinet-Husson N., Armante R., Scott N.A., Ché-din A., Crépeau L., Boutammine C., Bouhdaoui A., Cre-voisier C., Capelle V., Boone C., Poulet-Crovisier N., Barbe A., Chris Benner D., Boudon V., Brown L.R., Buldyreva J., Campargue A., Coudert L.H., Devi V.M., Down M.J., Drouin B.J., Fayt A., Fittschen C., Flaud J.M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hill C., Hodnebrog Ø., Hu S.M., Jacquemart D., Jolly A., Jiménez E., Lavrentieva N.N., Liu A.W., Lodi L., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A., Nielsen C.J., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Polovtseva E., Predoi-Cross A., Rotger M., Ruth A.A., Yu S.S., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Tyuterev V.I.G., Vander Auwera J., Voronin B.A., Makie A. The 2015 edition of the GEISA spectroscopic database // *J. Mol. Spec-trosc.* 2016. V. 327. P. 31–72.
6. Zalicki P., Zare R.N. Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. P. 2708–2717.
7. Stry S., Thelen S., Sacher J., Halmer D., Hering P., Mürtz M. Widely tunable diffraction limited 1000 mW external cavity diode laser in Littman/Metcalf configu-ration for cavity ring-down spectroscopy // *Appl. Phys. B. Lasers. Opt.* 2006. V. 85. P. 365–374.
8. Kassı S., Campargue A. Cavity ring down spectroscopy with $5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ sensitivity // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137. P. 234201.

S.S. Vasilchenko, S. Kassı, A.A. Lugovskoi. **High sensitivity cavity ring-down spectrometer for high resolution spectroscopy of atmospheric gases in the 745–775 nm region.**

A new cavity ring-down spectrometer is designed for the near-infrared spectral region from 745 to 775 nm (12900–13400 cm⁻¹). A test spectrum is presented for the dioxygen rovibrational lines in a narrow spectral range near 13165 cm⁻¹. The sensitivity on the order of $1.7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ is attained.