

Новые возможности высокочувствительной регистрации спектров поглощения молекул в видимой области спектра

В.И. Сердюков*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 12.04.2013 г.

Приводятся спектры излучения наиболее мощных в настоящее время светодиодов в видимом диапазоне спектра (в сравнении со спектром излучения галогеновой лампы), которые можно использовать в качестве излучателя в Фурье-спектрометрах вместо галогеновой лампы накаливания. Сделан вывод о возможности получения чувствительности регистрации до 10^{-8} см⁻¹ по коэффициенту поглощения во всем видимом диапазоне при использовании светодиодов. Проведенная регистрация спектров поглощения паров воды в диапазоне 15400–16200 см⁻¹ показала правомерность таких выводов.

Ключевые слова: светодиоды, Фурье-спектроскопия, поглощение; light-diodes, Fourier spectroscopy, absorption.

Введение

При регистрации слабых спектров поглощения в видимой области спектра [1] наиболее часто используют Фурье-спектрометры в комплексе с многоходовыми вакуумными кюветами [2, 3]. В результате удается проводить регистрацию спектров поглощения молекул атмосферных газов с высокой чувствительностью — до 10^{-7} см⁻¹ по коэффициенту поглощения с использованием длины поглощающего слоя в несколько сотен метров. Лучшая чувствительность достигается в лазерных методиках регистрации спектров [4, 5] (до 10^{-8} см⁻¹), однако не удается проводить измерения в широком спектральном диапазоне из-за отсутствия подходящих лазеров, при этом теряется и обзорность спектра.

Ранее мы предложили [6] использовать в качестве излучателя в Фурье-спектрометре светодиоды с высокой интенсивностью излучения и показали, что при использовании светодиода в качестве излучателя можно достичь чувствительности регистрации по поглощению, сравнимой с чувствительностью лазерных методик регистрации. Отметим, что идеи об использовании светодиодов в Фурье-спектроскопии возникли уже сразу после появления коммерческих светодиодов (см., например, [7]). Однако существующие в то время маломощные по интенсивности светодиоды не позволяли проводить квалифицированные спектроскопические измерения.

Технология изготовления светодиодов быстро развивается. Сейчас появились коммерческие однокристалльные (размер кристалла 1 × 1 мм) светодиоды мощностью 1–3 Вт, позволяющие проводить измерения спектров поглощения с ожидаемой высокой чувствительностью.

При использовании светодиодов для регистрации конкретных спектров поглощения молекул необходимы данные о сравнительной интенсивности излучения светодиодов, так как именно интенсивность излучения, как было показано в [8], определяет чувствительность регистрации спектров поглощения.

Сравнительные интенсивности некоторых светодиодов ранее регистрировались в [9, 10]. Однако по этим данным невозможно сделать вывод о чувствительности регистрации спектров поглощения молекул в спектральных диапазонах излучения светодиодов. Такой вывод можно сделать только после регистрации всех спектров излучения по одной и той же оптической схеме, включающей многоходовую вакуумную кювету, что в [9, 10] сделано не было. При этом следует выявить условия регистрации, которые должны определяться условиями реальных экспериментов по регистрации спектров поглощения. Необходимо было обратить внимание на особенности спектрального состава излучения светодиодов, именно с точки зрения получения базовой линии при регистрации спектров.

Цель настоящей работы заключается в регистрации сравнительных интенсивностей наиболее мощных однокристалльных светодиодов и оценке перспектив использования светодиодов для регистрации спектров поглощения в видимой области спектра.

Эксперимент

1. При регистрации спектров на Фурье-спектрометре для каждого установленного разрешения существует максимальная диафрагма, ограничивающая попадающий в интерферометр Майкельсона световой пучок [11]. По мере продвижения в высокочастотную область (при таком же разрешении) диаметр

* Виктор Иванович Сердюков (serd49@mail.ru).

диафрагмы необходимо уменьшать в соответствии с формулой

$$D = 2F(\Delta v/v)^{0,5}, \quad (1)$$

где D – диаметр входной апертуры; F – фокусное расстояние входного зеркала; Δv – разрешение; v – волновое число.

Однако нет необходимости проводить измерения в разных областях спектра с одинаковым разрешением, так как при продвижении в коротковолновую область ширина доплеровского контура увеличивается. Поэтому критерием устанавливаемого разрешения обычно выбирается именно ширина доплеровского контура для исследуемой молекулы. Тогда, после подстановки в формулу (1) формулы для ширины доплеровского контура, легко заметить, что D уже перестает зависеть от v и измерения можно проводить при одной и той же установленной диафрагме во всем спектральном диапазоне, меняя только разрешение.

2. При регистрации спектров поглощения по однолучевой схеме необходимо проводить «коррекцию базовой линии» регистрируемого излучения. Такая операция («коррекция базовой линии») не является корректной, так как для получения пропускания $T = I/I_0$ мы обязаны кроме регистрации основного сигнала I проводить еще и регистрацию базового сигнала в отсутствие среды I_0 (откачанная кювета) или использовать для регистрации двулучевую схему спектрометра. Но в первом случае происходит уменьшение отношения сигнал-шум в 2 раза – к шумам делимого прибавляются шумы делителя (в случае статистически независимых шумов), а второй случай в однолучевом Фурье-спектрометре, какими являются IFS-120,125, неосуществим. Более того, при длительной регистрации спектра (а именно при длительной регистрации (порядка 24 ч) можно достичь высокой чувствительности по поглощению) спектр излучателя может существенно (до 1–5% от интенсивности излучателя) измениться. Особенно значительные изменения могут наблюдаться при использовании в качестве излучателей мощных источников света, например дуговой ксеноновой лампы. Выходом в этой ситуации является длительная регистрация фонового (базового) сигнала в отсутствие основного газа. Необходимо отметить, что длительная регистрация спектров возможна, если температура в помещении, где расположен спектрометр, контролируется и поддерживается постоянной.

Если считать, что шумы делителя достаточно уменьшить только в 4 раза, чтобы получить приемлемое отношение сигнал-шум, то при регистрации основного сигнала в течение 24 ч регистрацию фонового (базового) сигнала надо проводить в течение как минимум 192 ч, и тогда статистически независимые шумы в базовом сигнале уменьшатся в $(\sqrt{384}/24 = \sqrt{16} = \sqrt{4})$ раза. А шумы в пропускании увеличатся только в 1,25 раза. Этот сигнал можно считать опорным для всего цикла измерений и не проводить его измерения при смене пробы, изменении давления основного и буферных газов.

Все вышесказанное можно проводить, если ресурс работы излучателя достаточно большой. Отметим, что ресурс работы галогеновой лампы в номинальном режиме достигает 4000 ч (4 года), а в режиме двукратного перекала только 100 ч. Ресурс ксеноновой лампы в номинальном режиме не превышает 1000 ч (1,1 года). Для сравнения – ресурс светодиода достигает 50000 ч, или почти 6 лет непрерывной работы [9]. Отсюда следует, что при использовании светодиода можно проводить длительную регистрацию фонового излучения только один раз и использовать ее в течение как минимум 6 лет.

Наиболее приемлемым вариантом создания базового сигнала является, как в [10], регистрация спектра пропускания откачанной кюветы с разрешением в несколько раз больше разрешения основного сигнала, но с диафрагмой, установленной для основного сигнала. В этом случае можно значительно уменьшить шумы при сравнительно небольшом времени регистрации. При этом шумы регистрируемого пропускания будут определяться только сигналом I .

3. Все спектры излучения регистрировались по следующей схеме. На вход многоходовой кюветы (МХК) с базой 60 см (длина хода 36 м), описанной в [8], поочередно устанавливались галогенная лампа накаливания мощностью 20 Вт, светодиоды серии CREE XPE и светодиод 3GR-R. Выходное излучение из МХК направлялось на эмиссионный вход Фурье-спектрометра IFS-125M.

Спектры излучателей (светодиодов и галогеновой лампы) регистрировались в разных спектральных диапазонах с диафрагмой диаметром d , установленной для разрешения $0,05 \text{ см}^{-1}$ в области 16000 см^{-1} ($d = 1,1 \text{ мм}$). Это разрешение равно ширине доплеровского контура линий поглощения выбранной молекулы H_2O ($\Delta v_{\text{допл}} = 0,047 \text{ см}^{-1}$) и при этих условиях проводились также измерения спектров поглощения паров воды в этом диапазоне. Базовый спектр регистрировался при разрешении $0,15 \text{ см}^{-1}$. Другие условия регистрации приведены в таблице.

Условия регистрации спектров

Спектральный диапазон	15000–23000 см^{-1}
Фотоприемник	Кремниевый фотодиод
Делитель	Кварц
Разрешение	0,05±0,08 см^{-1}
Функция аподизации	Triangular
Скорость сканера	10 кГц
Диаметр апертуры	1,1 мм
Полное время регистрации	96 ч
Излучатель	Светодиоды серии CREE XPE и 3GR-R

Измерения показали, что абсолютные шумы светодиодов в несколько раз меньше абсолютных шумов ламп накаливания (около 2–3 раз) во всех спектральных диапазонах. Сравнительные спектры излучения наиболее мощных в настоящее время светодиодов серии CREE XPE (CREE XPERED,

CREE XPEAMB, CREE XPEGRN, CREE XPEBLU, CREE XPEARX), а также 3GR-R и галогеновой лампы накаливания в режиме перекала [8] приведены на рис. 1.

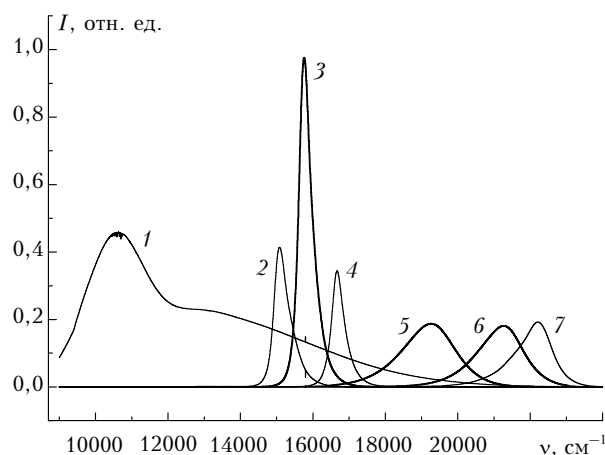


Рис. 1. Сравнительные спектры излучения галогеновой лампы накаливания и светодиодов: 1 – галогеновая лампа накаливания; светодиоды: 2 – 3GR-R, 3 – CREERED, 4 – CREEAMB, 5 – CREEGRN, 6 – CREEBLU, 7 – CREEARX

Отметим, что ранее подобные спектры излучения светодиодов серии CREE XRE и APG2C1 [9] регистрировались в [10]. В [10] также было показано, что абсолютные шумы светодиодов в несколько раз меньше абсолютных шумов ламп накаливания, а использование светодиодов в качестве излучателя в Фурье-спектрометре приводит к значительному улучшению отношения сигнал-шум при регистрации спектров поглощения.

Анализ полученных спектров излучения проводился сравнением интенсивности светодиодов с интенсивностью лампы в режиме перекала. При этом имелось в виду, что ранее при использовании схемы с галогенной лампой накаливания (при повышенной интенсивности излучателя) нами была получена чувствительность по поглощению до $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ [8]. В [8], а также в [6] был сделан вывод о том, что при повышении интенсивности излучателя чувствительность регистрации увеличивается пропорционально увеличению интенсивности.

Отметим, что спектральная плотность мощности светодиодов находится в промежутке между плотностями мощности ламп накаливания и мощности диодных лазеров, обычно используемых в лазерной спектроскопии.

Таким образом, если спектр регистрируется с чувствительностью по поглощению 10^{-7} см^{-1} при использовании галогенной лампы накаливания, то применение в качестве излучателя светодиода должно позволить проводить измерения с чувствительностью, большей во столько раз, во сколько раз интенсивность излучения светодиода выше интенсивности излучения лампы накаливания без учета собственных шумов светодиода. Отметим, что чем выше мощность светодиодов, тем большей чувствительности можно достичь.

Рис. 1 показывает, что максимальная спектральная интенсивность среди всех светодиодов серии CREE XPE достигается для светодиодов CREE XPERED ($\lambda = 0,62 \text{ мкм}$). Это означает, что максимальную чувствительность по поглощению в настоящее время следует ожидать именно в области около 16000 см^{-1} ($\lambda = 0,62 \text{ мкм}$). Оценка показывает, что при использовании МХК с длиной хода 36 м (базовая длина 60 см) можно достичь чувствительности по поглощению до 10^{-8} см^{-1} при регистрации в течение 4 сут. А при оптимизации МХК с базовой длиной 30 м (оптимальная длина оптического пути здесь может достигнуть 300 м – в случае использования Al зеркал и 900 м – для Ag зеркал) можно ожидать чувствительности до $8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ даже при 24-часовой регистрации спектров поглощения.

Интенсивность излучения светодиодов в других спектральных диапазонах в несколько раз меньше (рис. 1) и поэтому в этих диапазонах следует ожидать пороговой чувствительности на уровне $2 \div 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$.

4. Низкий уровень абсолютных шумов, достигаемый при регистрации спектров пропускания, позволяет наблюдать в спектрах пропускания слабую (на уровне от $5 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$), сложную, устойчивую и, как минимум, двойную интерференционную картину (рис. 2), которая не видна на спектрах, регистрируемых с более низкой чувствительностью.

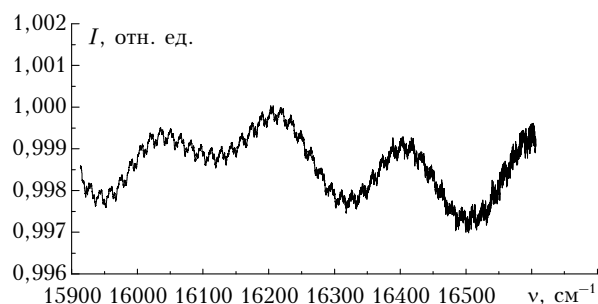


Рис. 2. Фрагмент спектра пропускания откачанной МХК

Период наблюдаемой интерференции в нашем случае соответствует базе интерферометра $t_1 = 1,25$ и $t_2 = 0,025 \text{ мм}$. Причиной такого явления может быть интерференция в окнах используемого фотоприемника и МХК, слабая интерференция пучков в многоходовой кювете, интерференция в защитном покрытии серебряных зеркал МХК (нанесенные на слой серебра SiO_2 и Al_2O_3).

Не следует исключать и интерференцию в слоистой структуре светодиода. Выяснение причин такого явления требует специального исследования.

Все вышесказанное заставляет при регистрации спектров пропускания обязательно проводить измерение базового спектра излучения. И лучшим вариантом измерения базового спектра является, как в [10], регистрация спектра пропускания откачанной кюветы с разрешением в несколько раз больше разрешения основного сигнала, но с диафрагмой, установленной для основного сигнала.

На рис. 3 приведен фрагмент регистрируемого спектра пропускания паров воды при давлении $p = 26,3$ мбар и температуре (24 ± 1) °C с условиями регистрации, приведенными в таблице. В качестве излучателя использовался светодиод CREE XPERED.

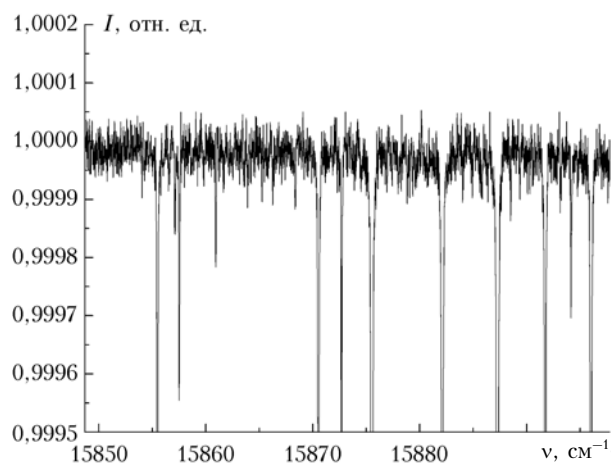


Рис. 3. Фрагмент спектра пропускания паров воды

Анализ спектра показал, что относительные шумы регистрации имеют величину $\leq 0,00007$ по пропусканию (отношение сигнал-шум $S/N \geq 14000$). Отсюда можно легко определить, зная длину оптического пути $L = 3480$ см, пороговую чувствительность регистрации по поглощению:

$$k(\nu)_{\text{пор}} \leq 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}. \quad (2)$$

Аналогичный вывод был сделан и при сравнении полученного спектра поглощения со спектрами из базы данных [1].

Заключение

Проведенные нами измерения доказывают, что при использовании в качестве излучателя в Фурье-спектрометрах светодиодов с высокой интенсивностью излучения можно значительно (в 8–10 раз) улучшить пороговую чувствительность регистрации. Делается вывод о возможности получения чувствительности регистрации до 10^{-8} см^{-1} по коэффициенту поглощения во всем видимом диапазоне. Проведенная регистрация спектров поглощения паров воды в диапазоне $15400\text{--}16200 \text{ см}^{-1}$ показала правомерность таких оценок.

Увеличение чувствительности регистрации должно наблюдаться и при анализе веществ в жидкой фазе (фотометрический анализ) как минимум пропорционально увеличению интенсивности излучателя.

Повышение чувствительности следует ожидать и при использовании светодиодов в качестве излучателей во время фотоэлектрической регистрации спектров с помощью дифракционных спектрометров. Отметим, что в случае спектрофотометрического га-

зоанализа молекул чувствительность его может увеличиться в 20–30 раз.

Мы полагаем, что введение дополнительных светодиодных каналов, особенно в области $430\text{--}480 \text{ нм}$ ($23500\text{--}20900 \text{ см}^{-1}$), в автоматизированный многоволновой измеритель спектральной прозрачности атмосферы [12] может во много раз улучшить отношение сигнал-шум при регистрации сигнала: интенсивность сигнала светодиода в 40–60 раз превышает интенсивность сигнала от галогеновой лампы накаливания в том же спектральном диапазоне.

Технология изготовления светодиодов очень быстро развивается. Сейчас появились коммерческие однокристалльные светодиоды мощностью 3–5 Вт и более, позволяющие проводить измерения спектров поглощения с высокой чувствительностью. В будущем можно ожидать, что появятся светодиоды, позволяющие регистрировать спектры поглощения молекул в любом диапазоне видимого и УФ-областях спектра с еще более высокой чувствительностью.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, программ РАН 3.9 и 22.2, гранта Министерства образования и науки РФ (контракт 11.519.11.5009).

1. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.-P., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Fally S., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., Lacome N., Lafferty W.J., Mandin J.-Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Miller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotger M., Simecková M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2009. V. 110, N 9–10. P. 533–572.
2. Tolchenov R., Tennyson J. Water line parameters from refitted spectra constrained by empirical upper state levels: Study of the $9500\text{--}14500 \text{ cm}^{-1}$ region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2008. V. 109, N 4. P. 559–568.
3. Merienne M.F., Jenouvrier A., Hermans C., Vandaele A.C., Carleer M., Clerbaux C., Coheur P.F., Colin R., Fally S., Bach M. Water vapor line parameters in the $13000\text{--}9250 \text{ cm}^{-1}$ region // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2003. V. 82, N 1. P. 99–117.
4. Lisak D., Hodges J.T. Low-uncertainty H_2O line intensities for the 930-nm region // J. Mol. Spectrosc. 2008. V. 249, iss. 1. P. 6–13.
5. Сунуца Л.Н. Методы спектроскопии высокого разрешения. Томск: Том. гос. ун-т, 2006. 364 с.
6. Поплавский Ю.А., Сердюков В.И. Светодиодная Фурье-спектроскопия газов в видимом диапазоне // Мат-лы XVI Междунар. симпоз. «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2009. С. 12–15.
7. Takayuki Okamoto, Satoshi Kawata, Shigeo Minami. Fourier transform spectrometer a self-scanning photo-

- diode array // Appl. Opt. 1984. V. 23, N 2. P. 269–273.
8. Сердюков В.И., Ситица Л.Н., Васильченко С.С., Воронин Б.А. Высокочувствительная Фурье-спектроскопия в высокочастотной области с небольшими многоходовыми кюветами // Оптика атмосф. и океана. 2013. Т. 26, № 3. С. 240–246.
9. Елисеев И. Обзор светодиодной продукции компании GREE // Новости электроники. 2009. № 9. С. 5–12.
10. Bhosale J.S. High signal-to-noise Fourier transform spectroscopy with light emitting diode sources // Rev. Sci. Instrum. 2011. V. 82. P. 093103.
11. Белл Р.Дж. Введение в Фурье-спектроскопию / Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 382 с.
12. Пхалазов Ю.А., Ужегов В.Н., Щелканов Н.Н. Автоматизированный многоволновой измеритель спектральной прозрачности атмосферы // Оптика атмосф. и океана. 1992. Т. 5, № 6. С. 667–671.

V.I. Serdyukov. New possibilities of highly sensitive molecular absorption spectra in the visible region of the spectrum.

This paper presents the emission spectra of the most powerful in the present LEDs in the visible range of the spectrum (by comparison with the emission spectrum of halogen lamp), which can be used as a transmitter in the Fourier transform spectrometer instead of halogen bulbs. It is concluded that it is possible to obtain registration sensitivity to 10^{-8} cm^{-1} for the absorption coefficient in the visible range when using LEDs. The registration of the absorption of water vapor in range 15400–16200 cm^{-1} showed the validity of the conclusions.