

Диодно-лазерная спектроскопия по  
затуханию света в неаксиальной  
многопроходной кювете без модуляции  
интенсивности

Физический институт им. П.Н. Лебедева  
РАН

И.В.Николаев, В.Н.Очкин,  
М.В.Спиридонов, С.Н.Цхай

# Описание

- Введение
- Стандартная схема CRDS и её характеристики
- Элементарная теория
- Схема эксперимента, методика обработки данных и результаты:
  - а) Схема и методика
  - б) Результаты
- Шумовые характеристики метода
- Заключение

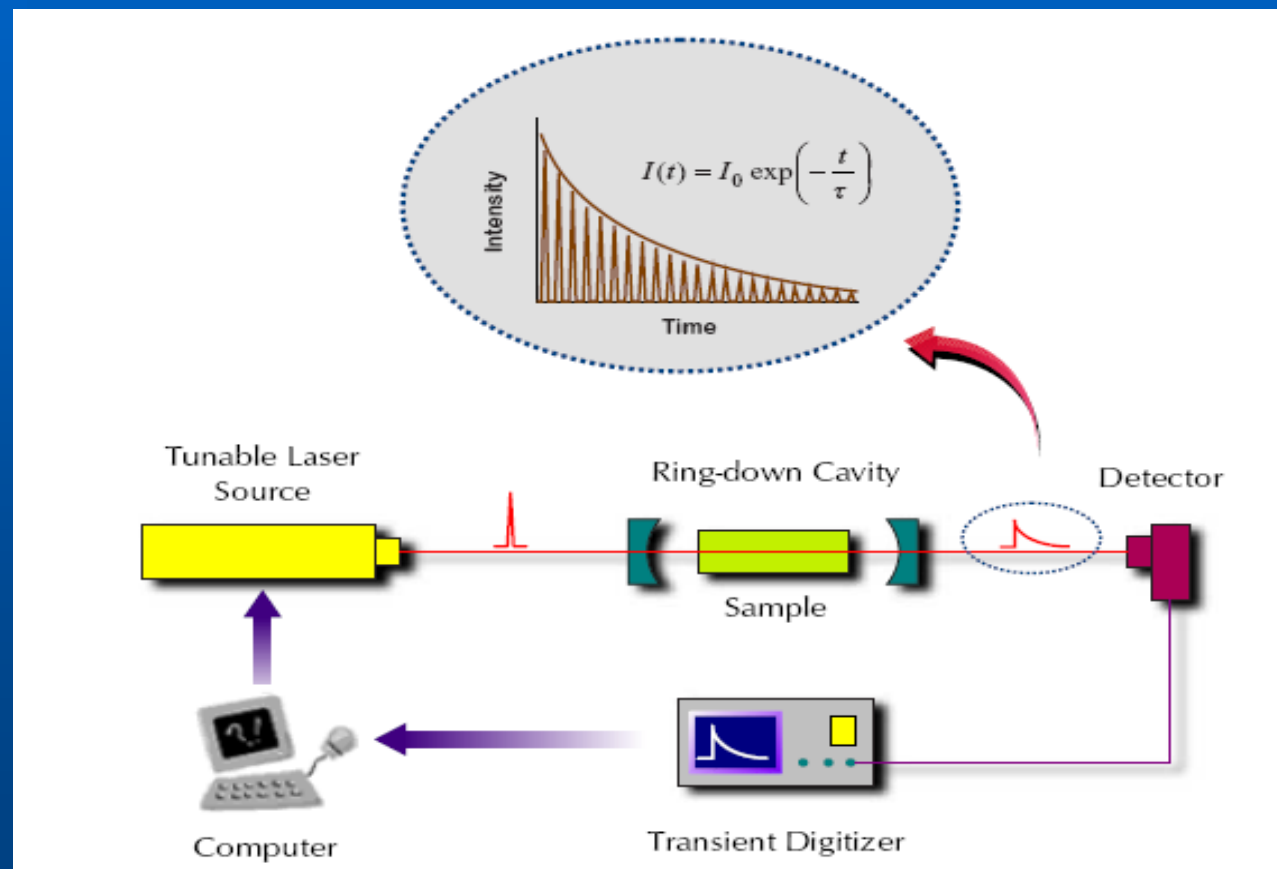
# Введение

- В последние годы стала широко применяться спектральная техника для измерения поглощения, основанная на измерении времени затухания излучения в ячейке (кювете) с двумя высокоотражающими зеркалами при многократном прохождении света между ними. В зарубежной литературе она известна как CRD (Cavity Ring-down) спектроскопия. За короткое время после первой публикации, появились сотни работ с применением методики в различных вариантах. В качестве источников излучения используются практически все типы лазеров, в том числе и относительно маломощные 10-20 мВт диодные лазеры. Столь быстрое распространение методики обусловлено относительной простотой ее реализации и независимостью результатов измерений от флуктуаций интенсивности лазерного излучения, что особенно важно при использовании импульсных лазеров. Ширина спектра излучения импульсных лазеров, как правило, превышает расстояние между аксиальными модами ячейки. Применение узкополосных непрерывных лазеров, обеспечивающих высокое спектральное разрешение, требует специальной подстройки длины ячейки для обеспечения лучшего ввода в нее излучения. При этом проявляются резонансные свойства ячейки. Один из вариантов такого согласования лазерного излучения с модами резонатора - это использование неаксиальной схемы с плотной сеткой собственных частот.

# Введение

- Чувствительность метода определяется, в первую очередь, коэффициентами отражения зеркал  $R$ . При доступных коммерческих зеркалах с  $R > 0,9999$  измерения времени затухания излучения демонстрируют чувствительности  $\sim (10^{-10} \dots 10^{-11}) \text{ см}^{-1}$ . Рекордная чувствительность ( $2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$ ) была получена при усреднении большого числа измерений ( $\sim 30000$  для каждой точки спектра), что потребовало обеспечения высокой стабильности условий эксперимента в течение нескольких часов. Более типичные времена сканирования спектра, требуемые в CRD с хорошей чувствительностью, лежат в диапазоне от нескольких секунд до нескольких минут. В ряде случаев, однако, требуется экспресс-анализ для мониторинга быстропротекающих процессов и не требуется регистрация сверхмалых концентраций. В этой связи был разработан ряд схем CRD, когда используется широкополосный лазер, а разрешение определяется спектрометром.

# Стандартная схема CRDS



# Элементарная теория CRDS

$$\tau = \frac{d}{c \cdot [(1-R) + l \cdot k(\nu)]}$$

- $d$  – длина кюветы
- $c$  – скорость света в вакууме
- $R$  – коэффициенты отражения зеркал
- $l$  – продольный размер области с поглотителем
- $k$  – коэффициент поглощения вещества в кювете

$$k(\nu) \cdot \frac{l}{d} = \frac{1}{c \cdot \tau} - \frac{1}{c \cdot \tau_0}$$

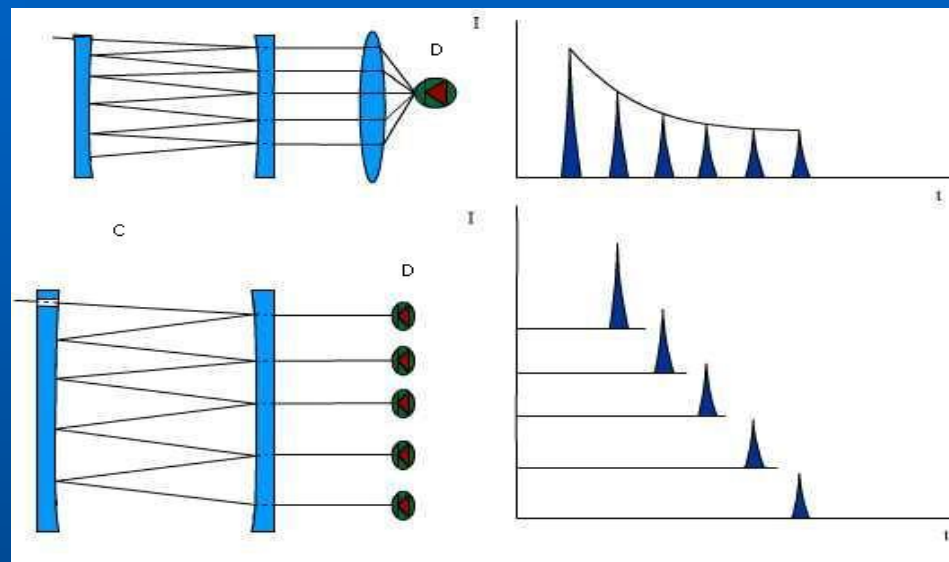
- $\tau_0$  - время затухания в пустой кювете
- $\tau$  - время затухания в кювете с поглотителем

# Элементарная теория CRDS

- Максимальная чувствительность определяется по формуле

$$[k(\nu)l]_{\min} = (1 - R) \left( \frac{\Delta\tau}{\tau} \right)_{\min}$$

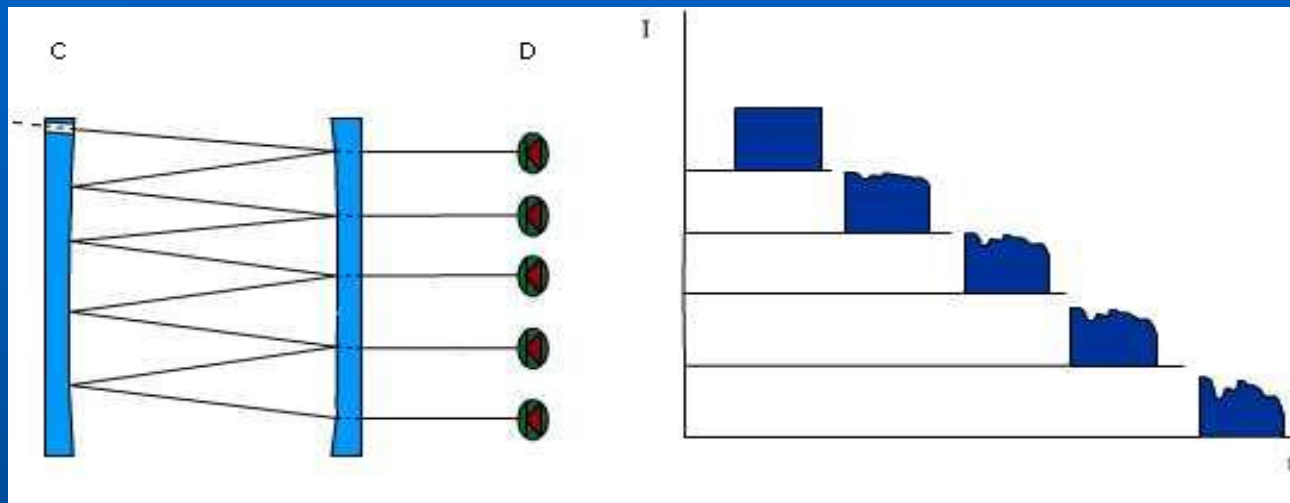
# Схема и методика



- C – cavity, D – detector, I – intensity, t - time

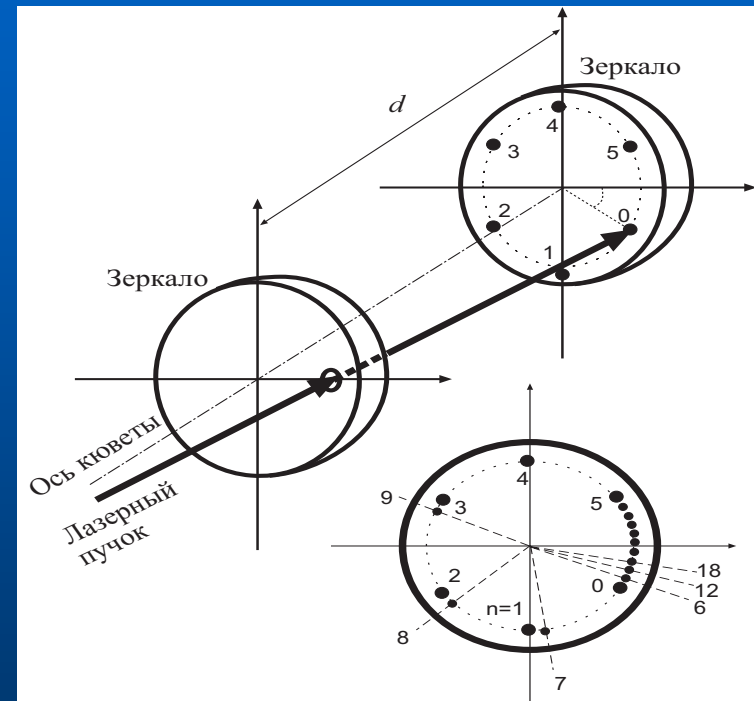
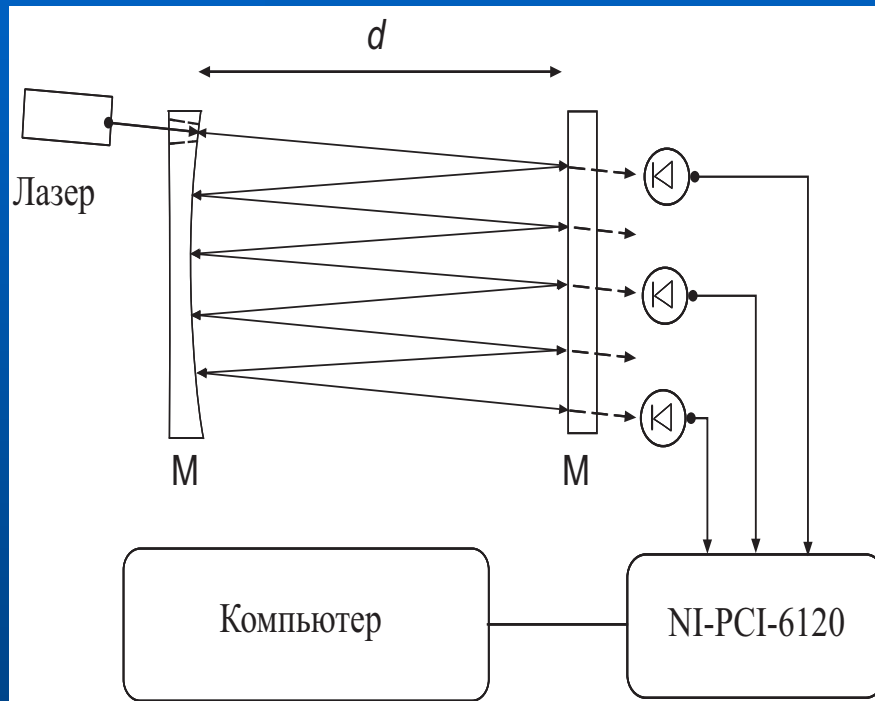


# Схема и методика



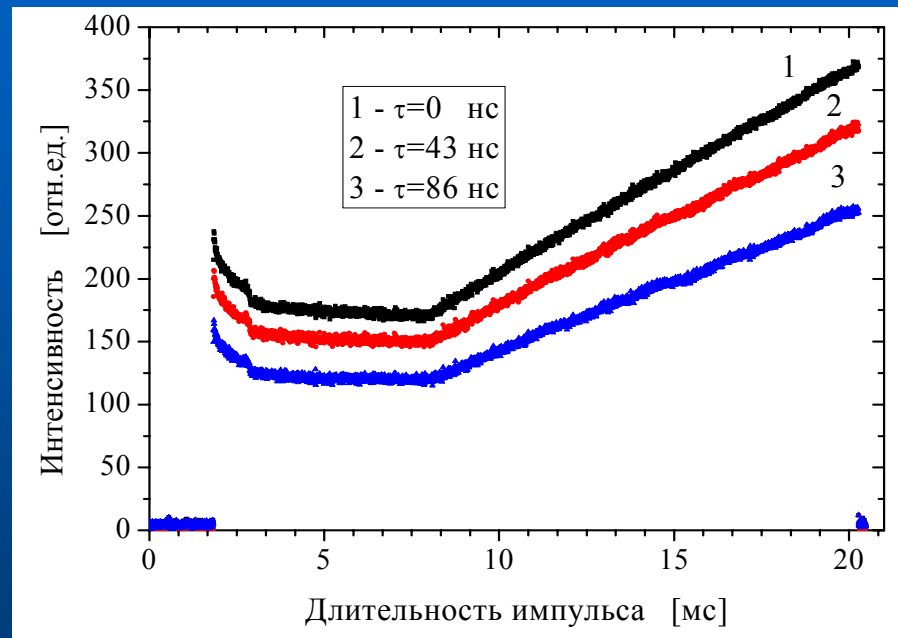
- C – cavity, D – detector, I – intensity, t – time

# Схема и методика



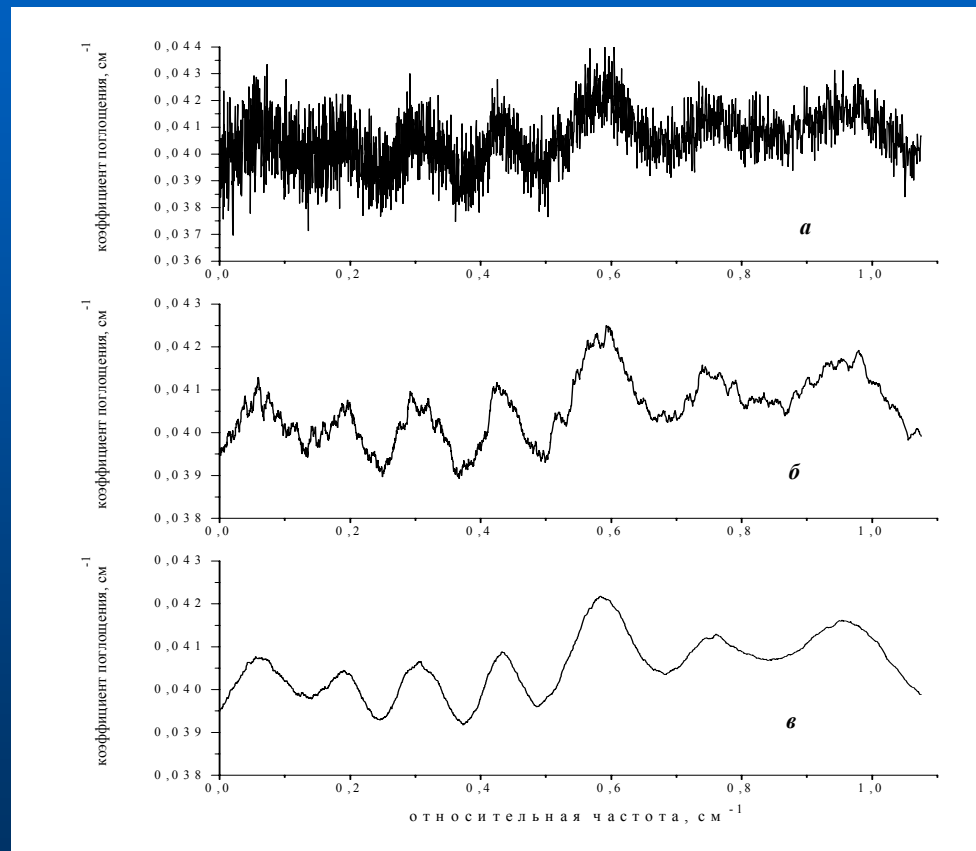
- $d - 50$  см,  $r_1 - 2$  м, частота оцифровки - 200 кГц длительность импульса 20 мс

# Результаты



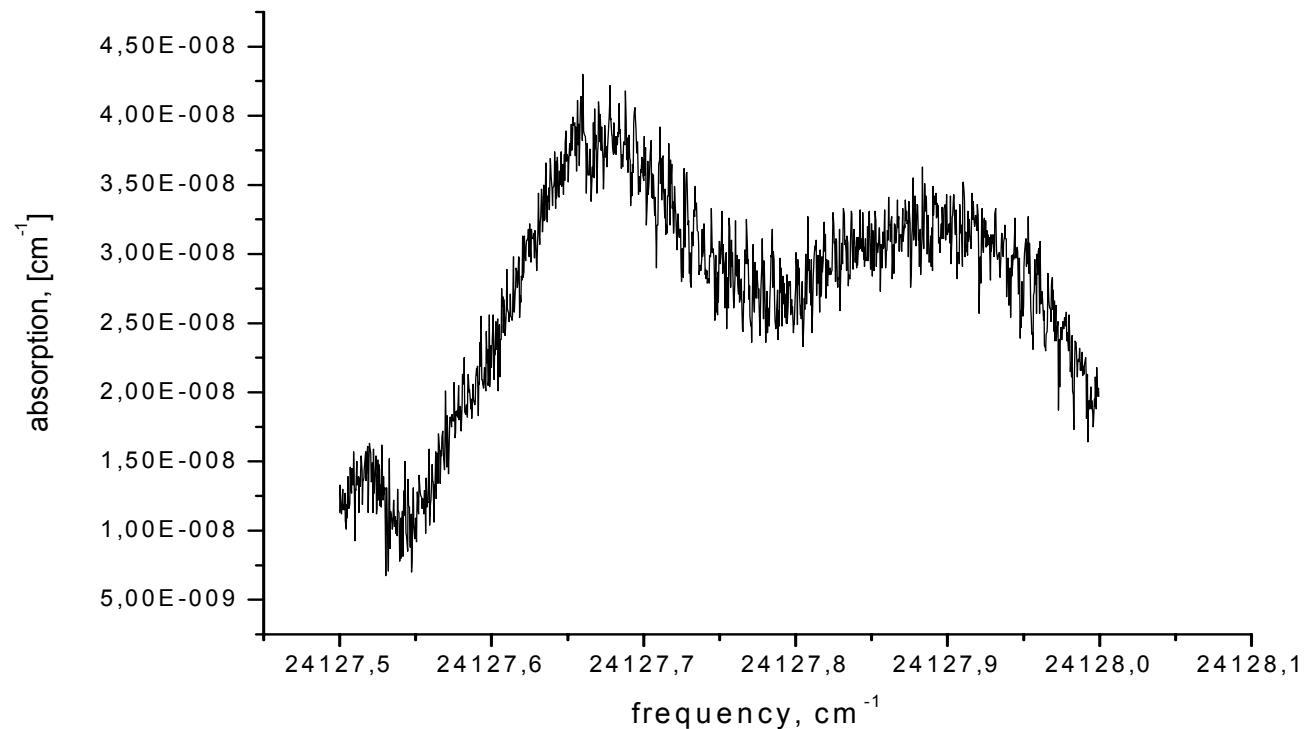
- Импульсы излучения, записанные на трех приемниках с различной временной задержкой

# Результаты



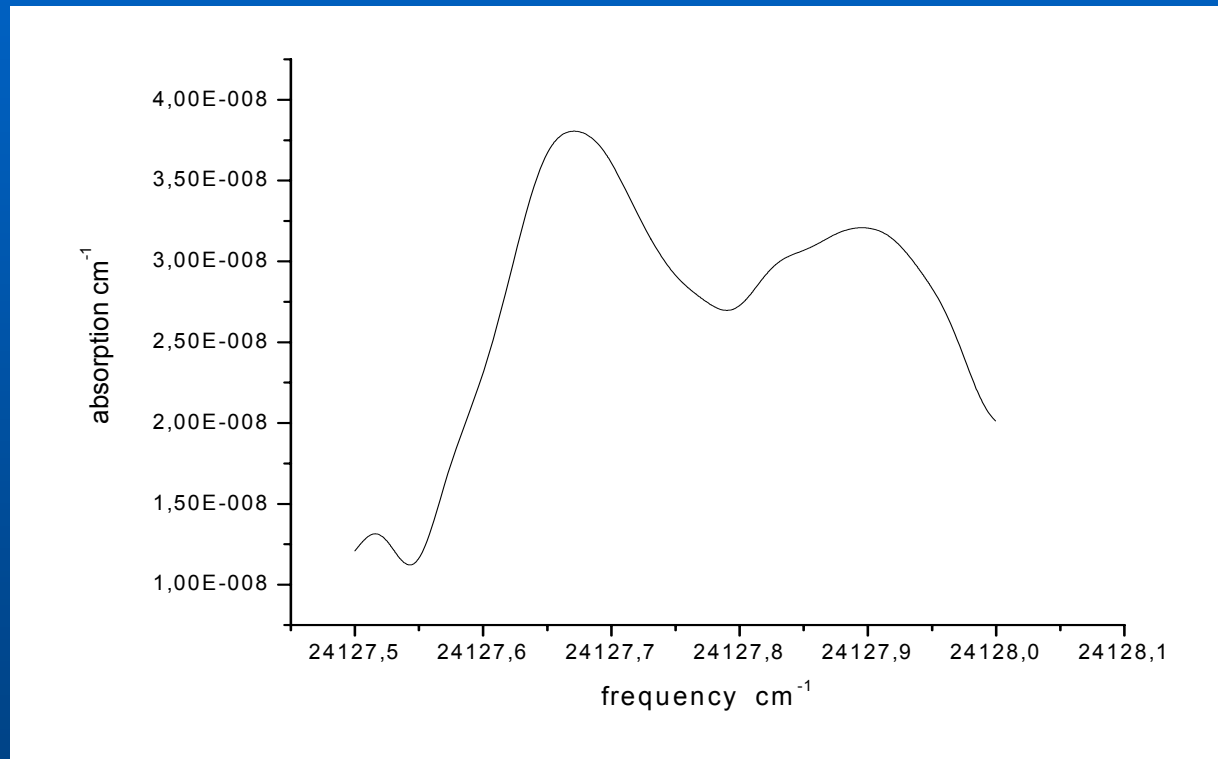
- Спектр поглощения NO<sub>2</sub> при концентрации 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> в области 640 нм. а) без усреднения, б) усреднение по 10 точкам, в) усреднение по 100 точкам

# Результаты



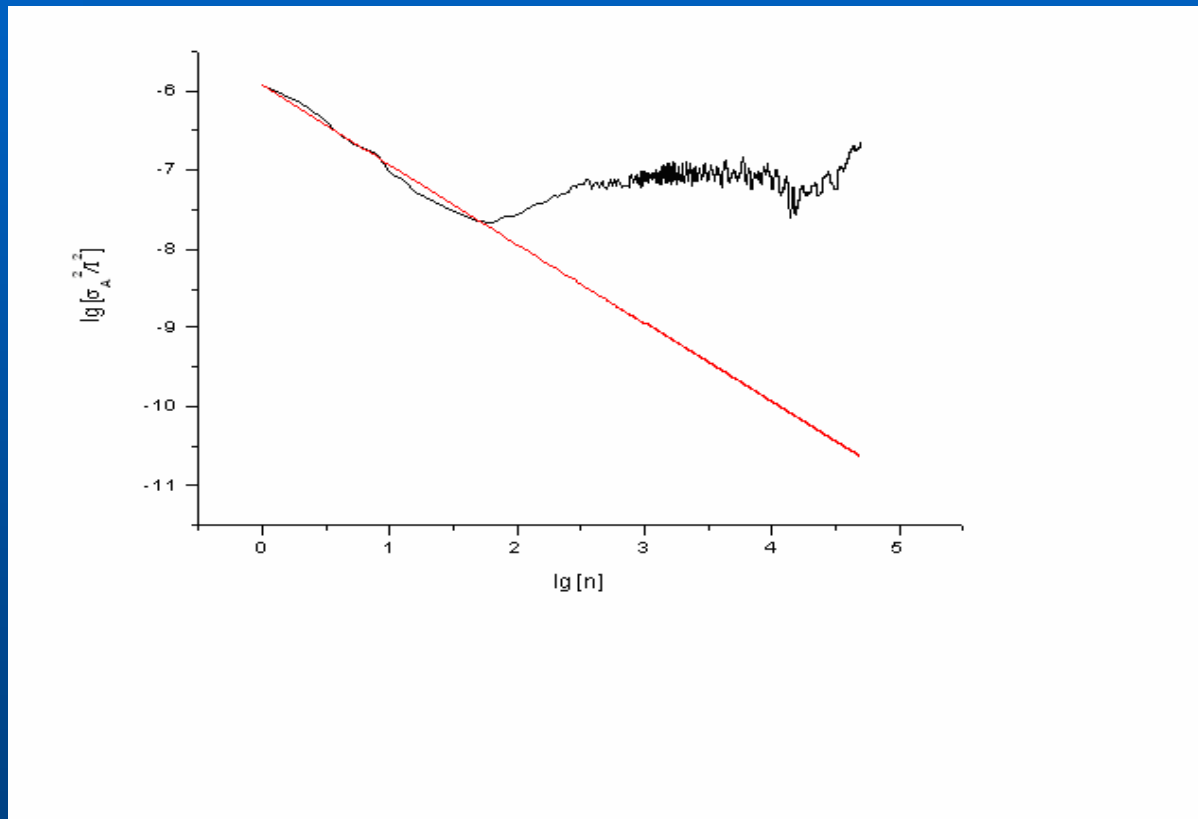
- Спектр поглощения NO<sub>2</sub> на длине волны 414 нм, снятый за один лазерный импульс, длительностью 20 мс при концентрации NO<sub>2</sub> ~ 1.5 ppbv с точностью ~0.1 ppbv

# Результаты



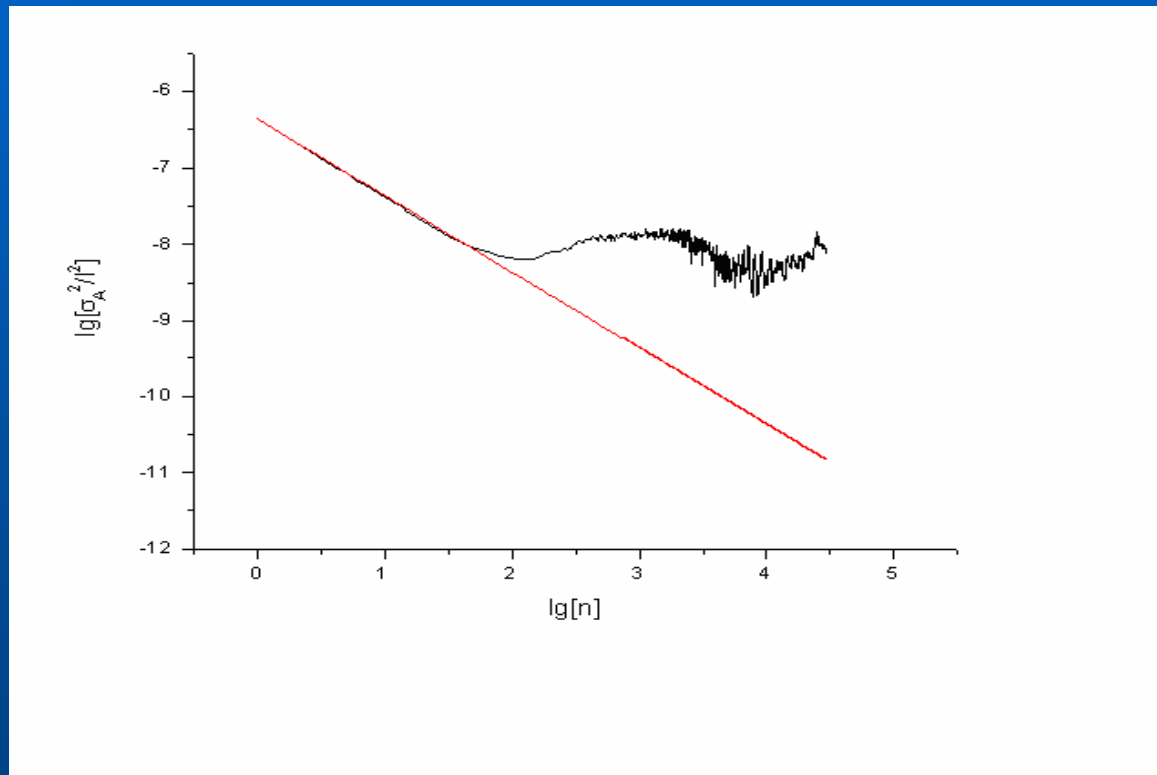
- Обработанный спектр поглощения NO<sub>2</sub> на длине волны 414 нм снятый за один лазерный импульс, длительностью 20 мс при концентрации ~1.5 ppbv с точностью ~0.1 ppbv

# Шумовые характеристики метода



- Дисперсия Алана для сигнала на отдельном приёмнике. Время измерений определяется как  $n \cdot 6$  мс

# Шумовые характеристики метода



- Дисперсия Алана для соотношения сигналов на двух приёмниках. Время измерений определяется как  $n \cdot 6$  мс



# Преимущества схемы

- Скорость получения спектра
- Спектральное разрешение
- Возможность обработки длительных импульсов
- Высокое отношение сигнала к шуму приёмников за счёт ввода излучения через отверстие.
- Пониженные требования к быстродействию регистрирующей аппаратуры