

**Развитие методов и техники
спектроскопии высокого
разрешения атмосферных
молекул и их приложений
в ИОА им. В.Е. Зуева СО РАН
за 40 лет**

Ю.Н. Пономарев

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
yupon@iao.ru

**Основатель направления спектроскопия атмосферы
в Институте оптики атмосферы СО РАН
академик Владимир Евсеевич Зуев**

**на этапе формирования экспериментальных программ
сделал выбор в пользу комплексного развития методов
лазерной спектроскопии, которые обеспечивали:**

- **спектральное разрешение $10^{-2} \div 10^{-4} \text{ см}^{-1}$;**
- **высокую чувствительность по коэффициенту поглощения до 10^{-9} см^{-1} ;**
- **высокую скорость регистрации спектров на интервалах времени $10^{-6} \div 10^{-3} \text{ с}$;**
- **высокую интенсивность квазимонохроматического излучения, для исследования эффектов нелинейного взаимодействия лазерных пучков с молекулярными газами в задачах нелинейной атмосферной оптики.**

Техника спектроскопии ВР в ИОА им. В.Е. Зуева СО РАН

1970 – 2010 гг.

- **Лазерные спектрофотометры
с перестраиваемыми лазерами видимого и
ИК-диапазона**
- **Внутрирезонаторные лазерные спектрометры**
- **Оптико-акустические лазерные спектрометры**

2007 – 2010 гг.

- **Фурье-спектрометры высокого разрешения**

Основные направления исследований с использованием лазерных и Фурье - спектрометров

- **исследования тонкой структуры колебательно-вращательных спектров молекул и атмосферы, включая высоко-возбужденные состояния**
- **исследования неселективного поглощения оптического излучения молекулами, нано- и микрочастицами**
- **исследования спектров молекул в наноразмерных объемах пористых структур**
- **разработка физических основ методов высокочувствительного газоанализа для технологий, исследования окружающей среды и медицины**
- **исследования нелинейного поглощения лазерного излучения молекулами**

Методы абсорбционной спектроскопии

Спектрометрический

Оптико - акустический
и оптотермический

Фурье
спектроскопия

Внутрирезонаторная
спектроскопия

с широко-
полосными
источниками
излучения

с пере-
страиваемыми
по частоте
непрерывными
или
импульсными
лазерами

с широко-
полосными
источниками
излучения

с широко-
полосными
импульсными
лазерами

с
узкополосными
лазерами

затухания
излучения
во временном
резонаторе

Лазерные спектрофотометры

- с твердотельными лазерами со свипированием частоты
- с плано-перестраиваемыми лазерами на красителях и диодными лазерами

1. Зуев В.Е., Лопасов В.П., Макогон М.М. Исследование тонкой структуры спектра поглощения атмосферных газов методом скоростной лазерной спектрометрии // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. № 5. С. 1041-1043.
2. Zuev V.E., Lopasov V.P., Makogon M.M. Use of high-speed laser spectroscopy to study the absorption spectrum of atmospheric gases // Appl. Optics. 1971. V.10. N 10. P.1015-1020.

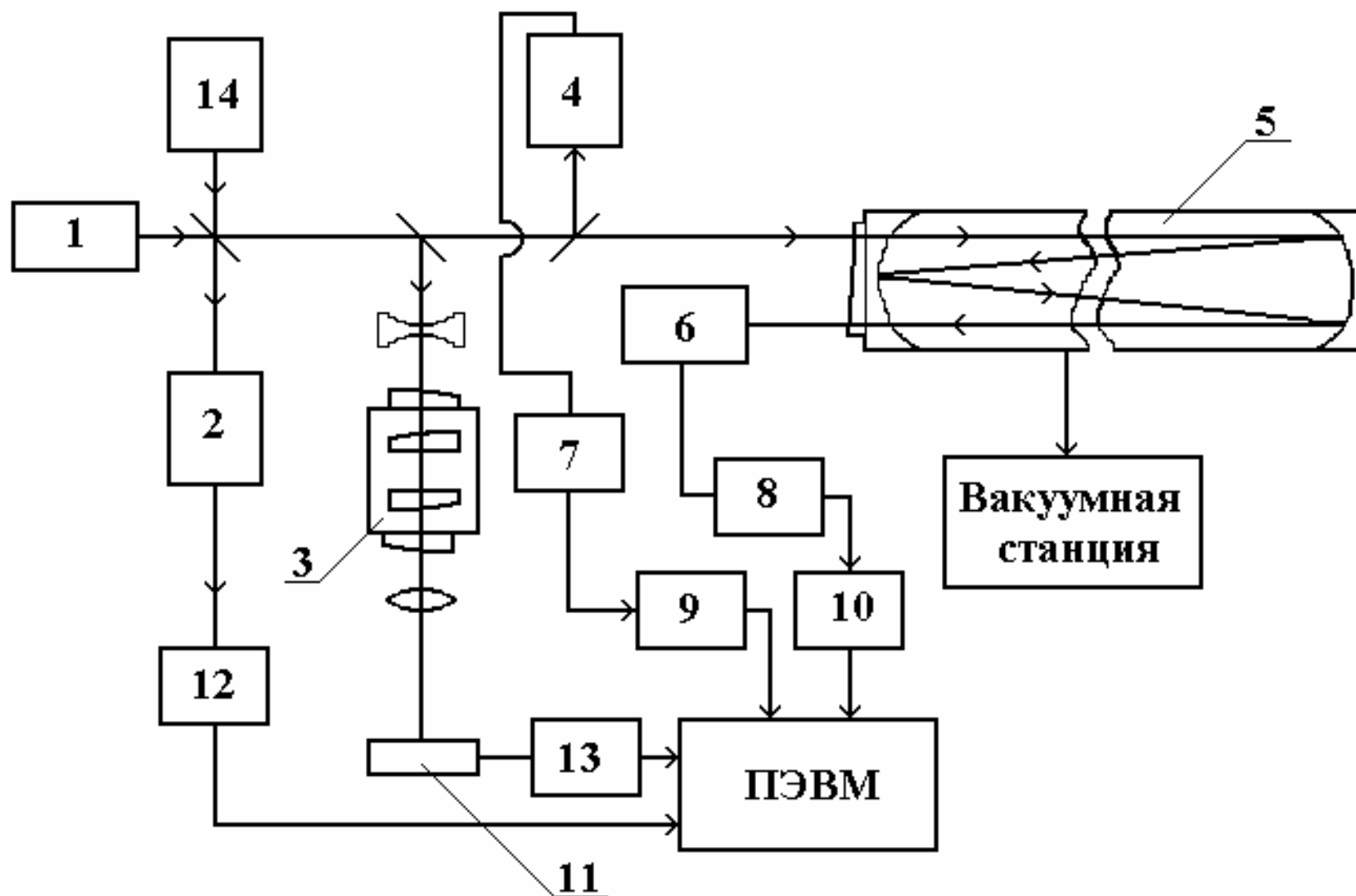


Схема лазерного спектрофотометра с многоходовой кюветой



Основные характеристики спектрофотометра

Параметры МГК

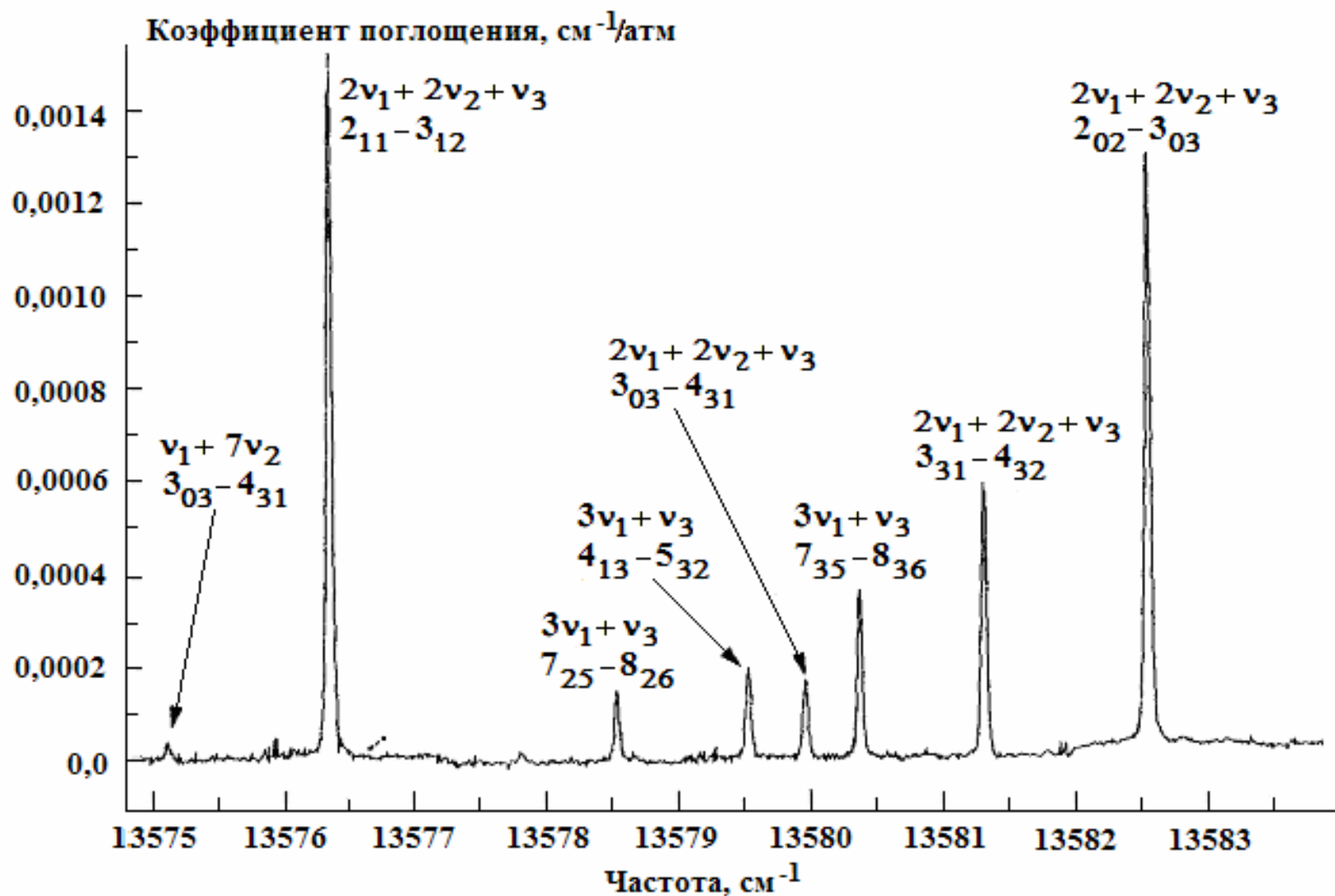
– длина, м	30
– диаметр, м	1,1
– диапазон давлений, мм рт.ст.	$5 \cdot 10^{-5} - 10^3$
– диапазон температур, К	288–350
– длина оптического хода, м	60–1800

Параметры лазера

– диапазон перестройки, нм	720–780
– ширина спектра излучения, см^{-1}	$< 5 \cdot 10^{-3}$
– шаг перестройки, см^{-1}	$\geq 5 \cdot 10^{-3}$
– частота следования импульсов, Гц	≤ 10
– длительность импульса, с	$\geq 180 \cdot 10^{-9}$
– энергия в импульсе, Дж	$\geq 10^{-3}$

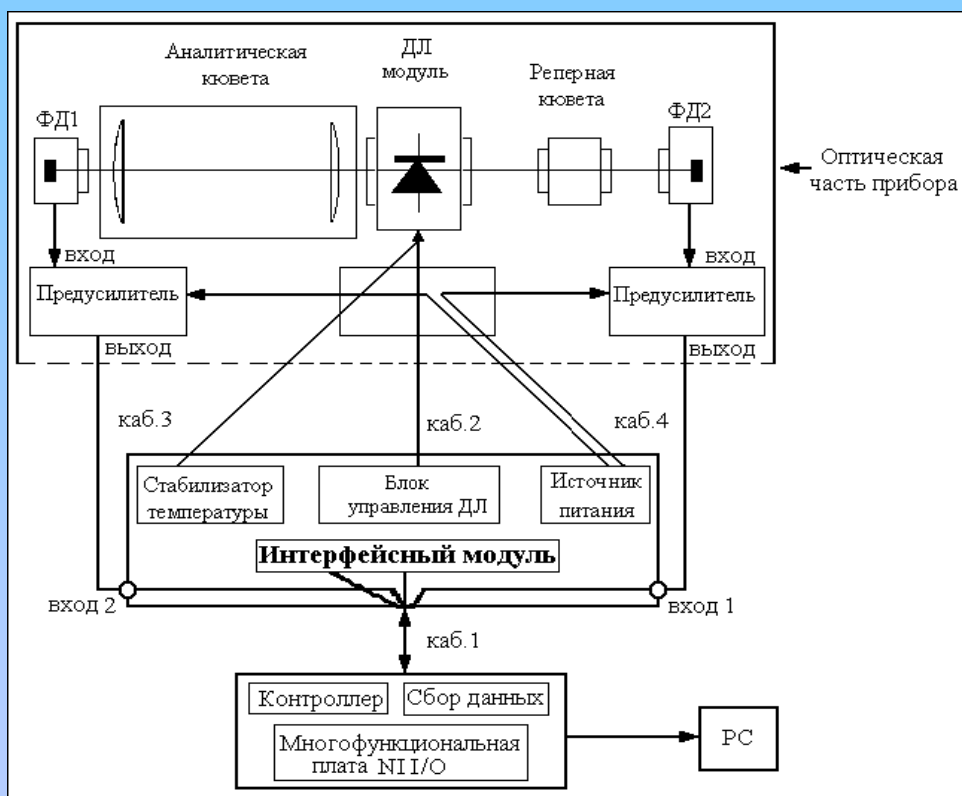
Параметры системы регистрации

– погрешность определения центров линий, см^{-1}	$\leq 5 \cdot 10^{-3}$
– погрешность измерения пропускания кюветы с газом, %	≤ 1
– погрешность измерения давления, мм рт.ст.	$\leq 0,1$
– пороговая чувствительность, см^{-1}	$5 \cdot 10^{-8}$



Фрагмент спектра поглощения H_2O в области перестройки лазера на александрите (спектрофотометр с 30-метровой кюветой)

Детектор метана на основе диодного лазера ближнего ИК-диапазона и многопроходной ячейки



Блок-схема метанометра

Внешний вид детектора

Пороговая чувствительность

~ 0.03 ppm.

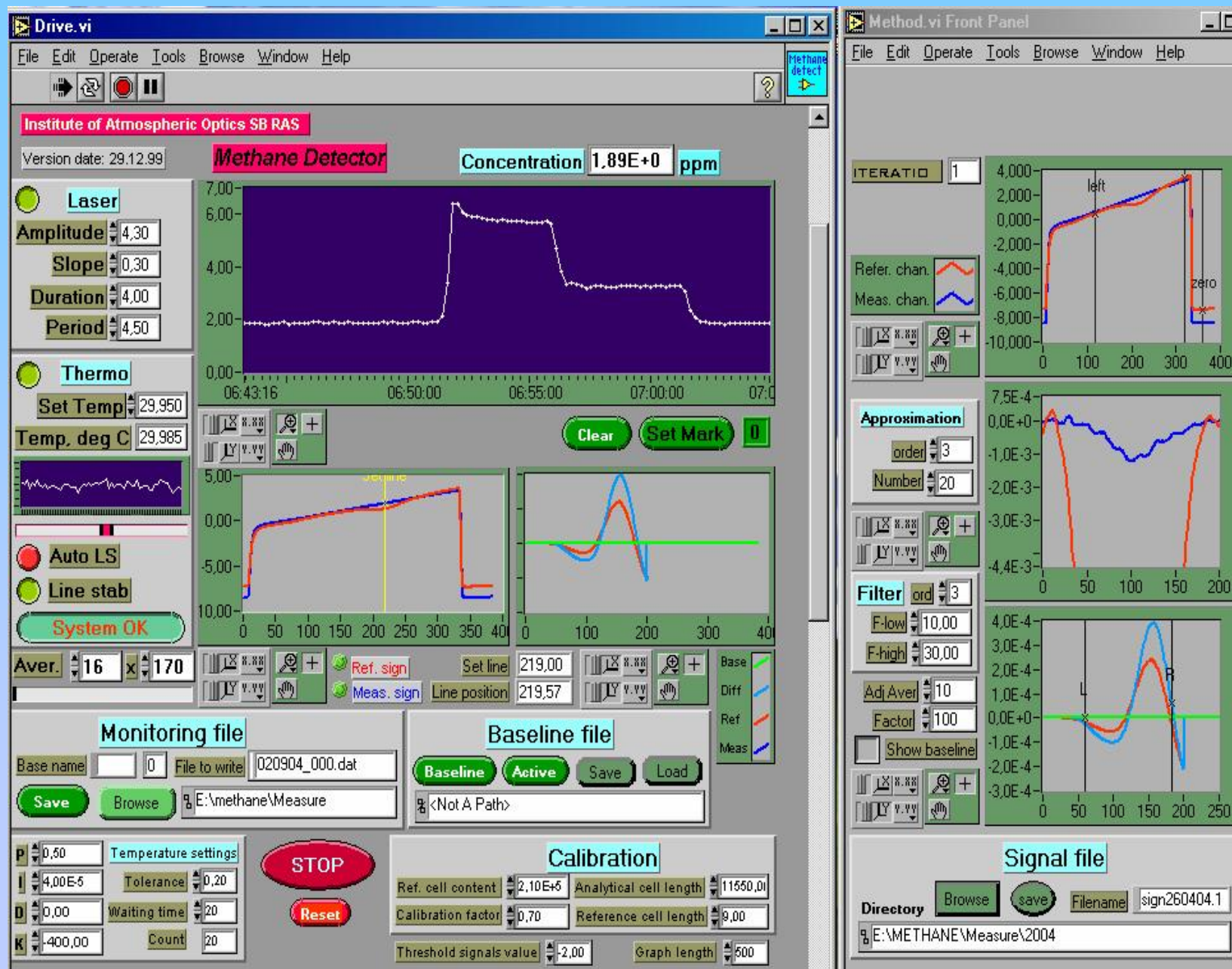
Погрешность измерения фоновой концентрации метана (2 ppm)

~ 3%,

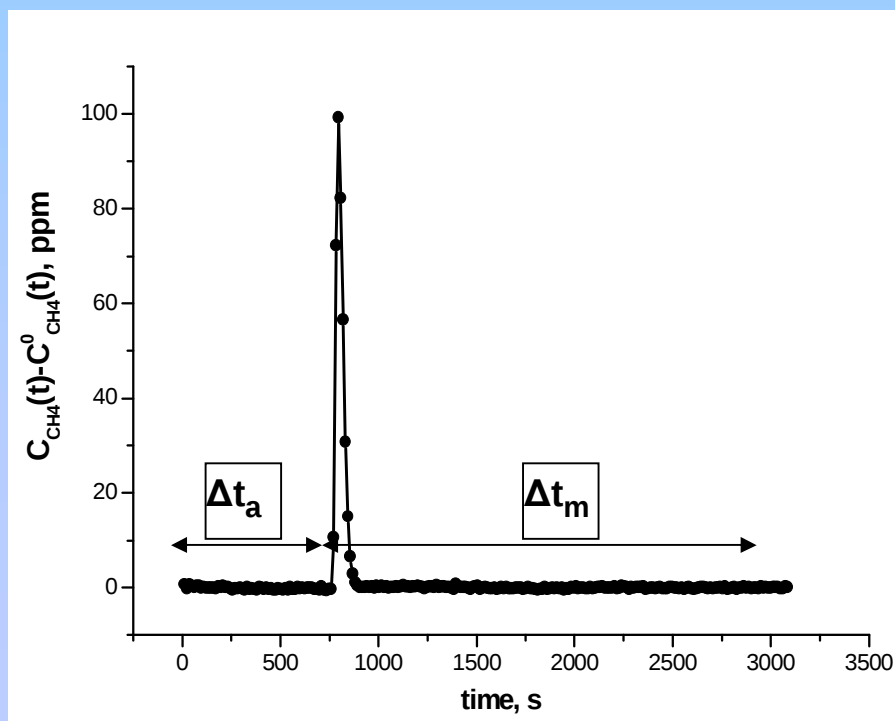
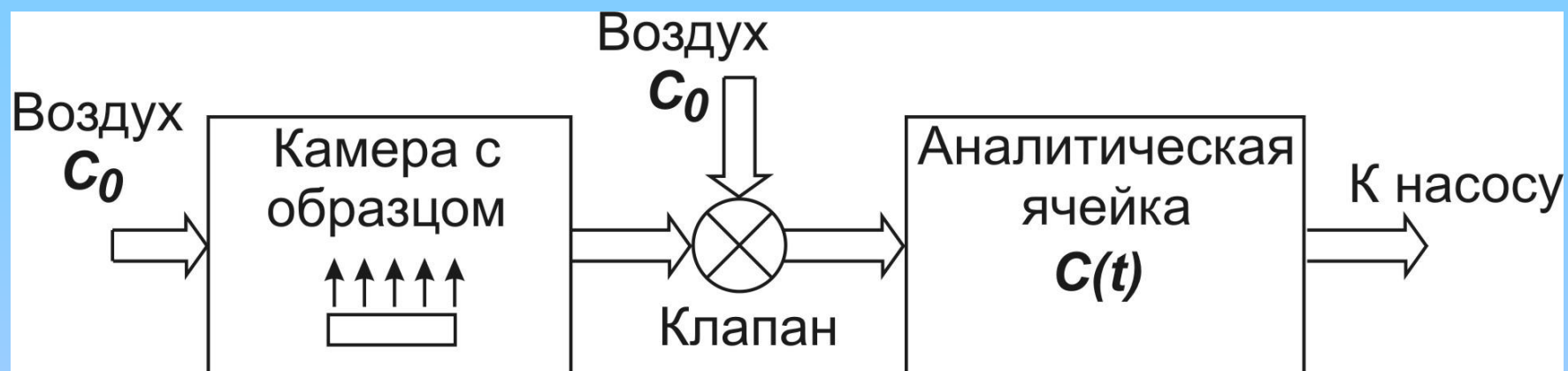
Время отклика ячейки

~ 98 с.

Рабочая панель программы



Процедура измерения потока метана



$$F_{CH_4} = \frac{S_0 \int_{\Delta t_m} (C(t) - C_0(t)) dt}{M_v \cdot (\Delta t_a + \Delta t_m)} \left[\frac{\kappa_{CH_4}}{C \cdot \kappa_e} \right]$$

F_{CH_4} - поток метана

M_v - масса вещества, кг

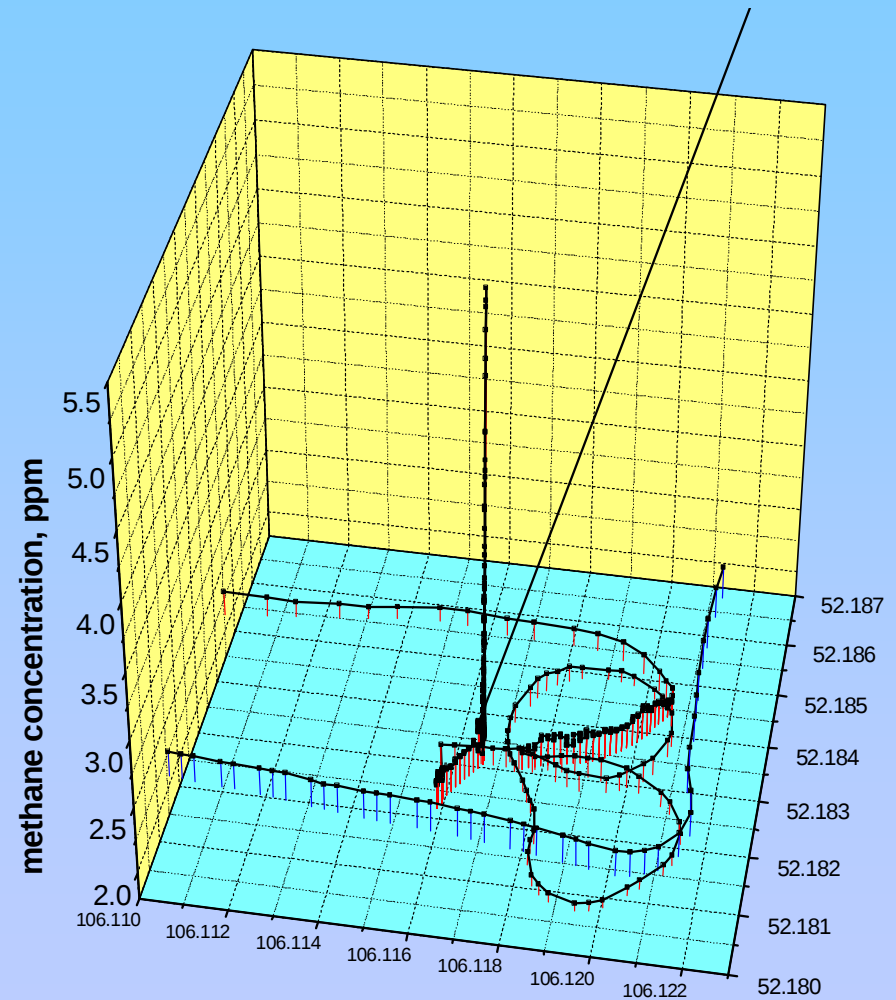
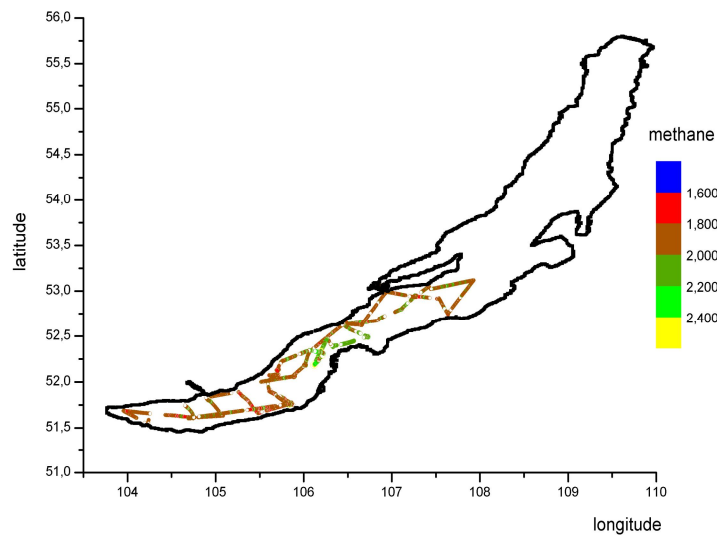
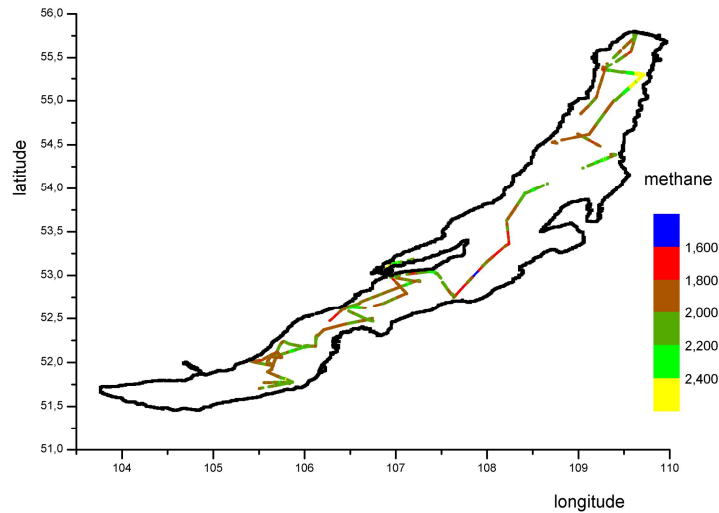
S_0 - скорость прокачки, м³/с

$C(t)$ - концентрация метана, кг/м³

Байкал, август 2003, июнь 2004



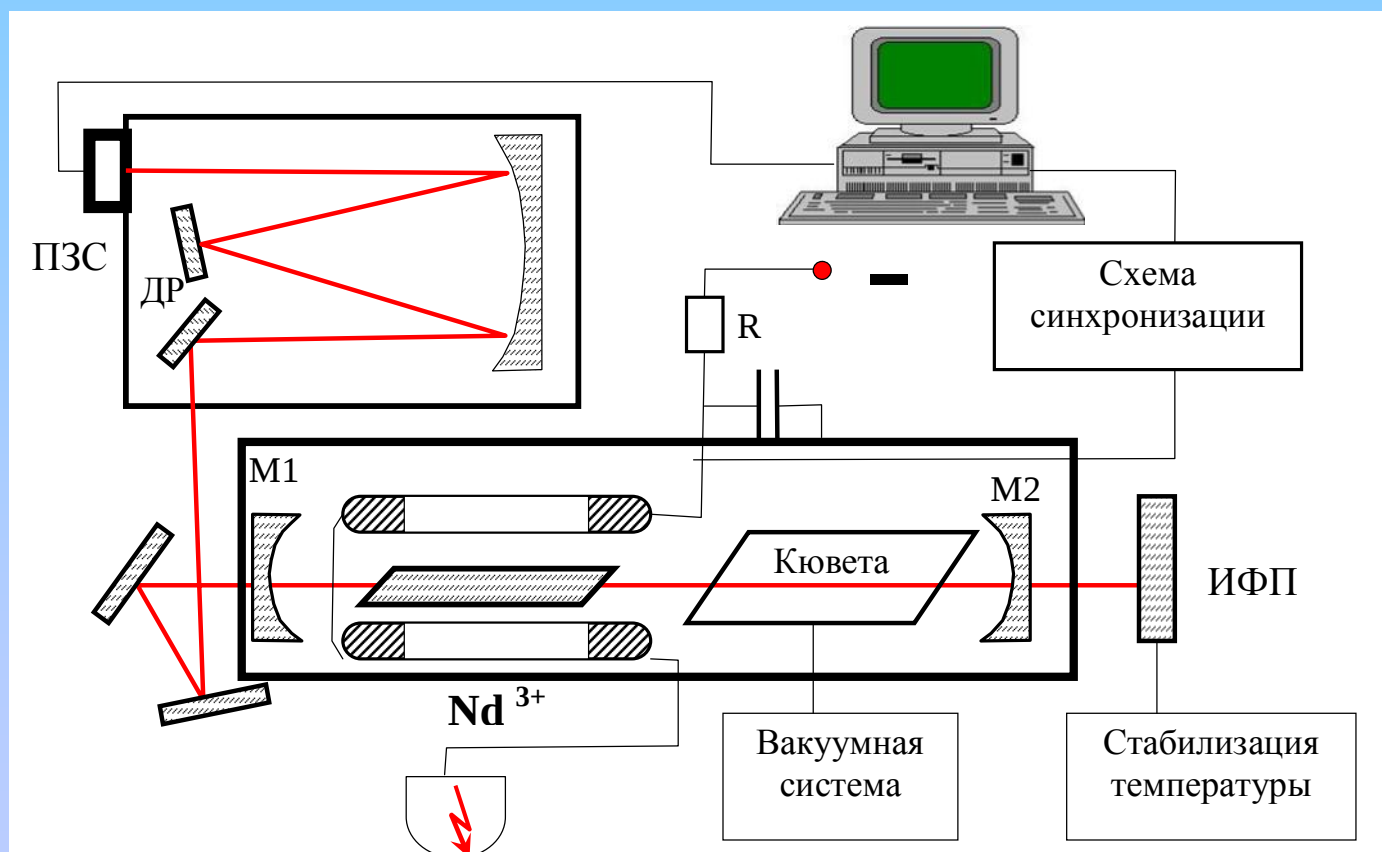
Байкал, август 2003



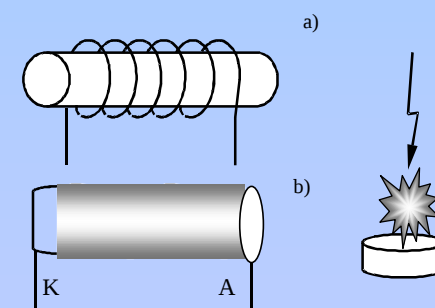
Внутрирезонаторные лазерные спектрометры

1. *Пахомычева Л.А., Свириденков Э.А., Сучков А.Ф., Титова Л.В., Чурилов С.С.* Линейчатая структура спектров генерации ОКГ с неоднородным уширением линии усиления // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 12. N 2. С. 60–63.
2. *Годлевский А.П., Лопасов В.П., Макогон М.М.* ОКГ с оптической задержкой в резонаторе для исследования слабых линий поглощения. Тезисы докл. // Всесоюзный симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Новосибирск, сентябрь, 1972. Томск: ИОА СО АН СССР, 1972. С.37-38.

Внутрирезонаторные (ВР) лазерные спектрометры для анализа высоковозбужденных спектров

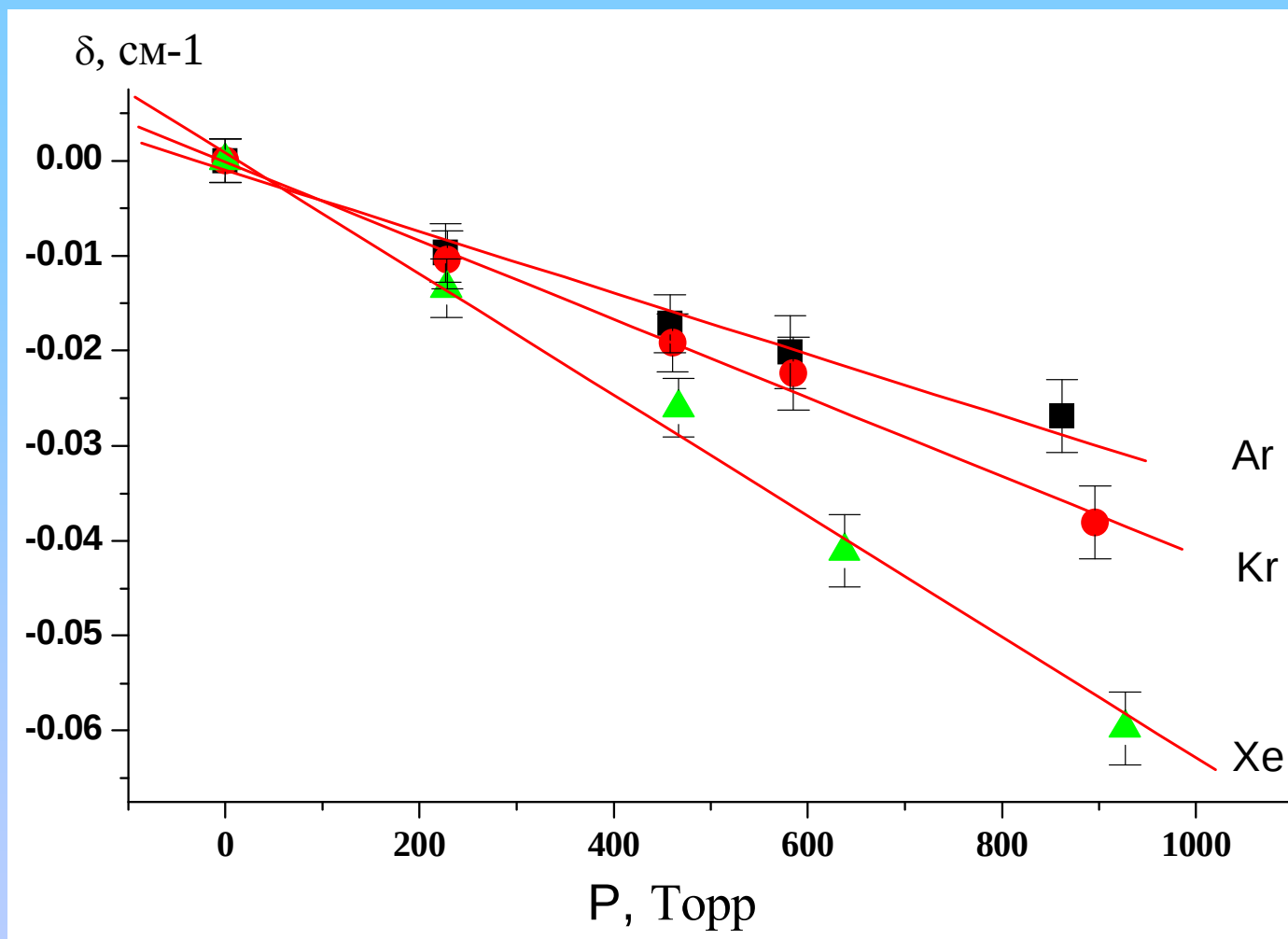


Возбуждение:
Температурная
кювета,
Разряд,
Флеш-фотолиз,
Лазерный факел



Характеристики ВР спектрометров, созданных в ИОА СО РАН

Активная среда	Спектральный диапазон, см ⁻¹	Спектральное разрешение, см ⁻¹	Пороговая чувствительность, см ⁻¹	Накачка
Рубин	14395 - 14405	0.02	10 ⁻⁸	Ламповая
Краситель	16500 - 16900	0.05	10 ⁻⁷	Ламповая
Стекло с неодимом	9100 - 9520	0.014	10 ⁻⁸	Ламповая
Стекло с неодимом	7350 - 7400	0.05	10 ⁻⁷	Ламповая
F ₂ ⁺ :LiF	10400 - 11000	0.05	10 ⁻⁷	Рубиновый лазер
F ₂ ⁻ :LiF	8000 - 9000	0.05	10 ⁻⁸	Лазер на стекле с неодимом
F ₂ ⁺ :LiF	10450 - 10580	0.05	5×10 ⁻⁷	Ламповая
KZnF ₃ :Cr ³⁺	12207 - 12272	0.05	8×10 ⁻⁸	Ламповая



Зависимости сдвига центра линии поглощения $12_{2-10} - 11_{0-11}$ полосы (111) H_2O от давления аргона, криптона и ксенона.

Оптико-акустические лазерные спектрометры

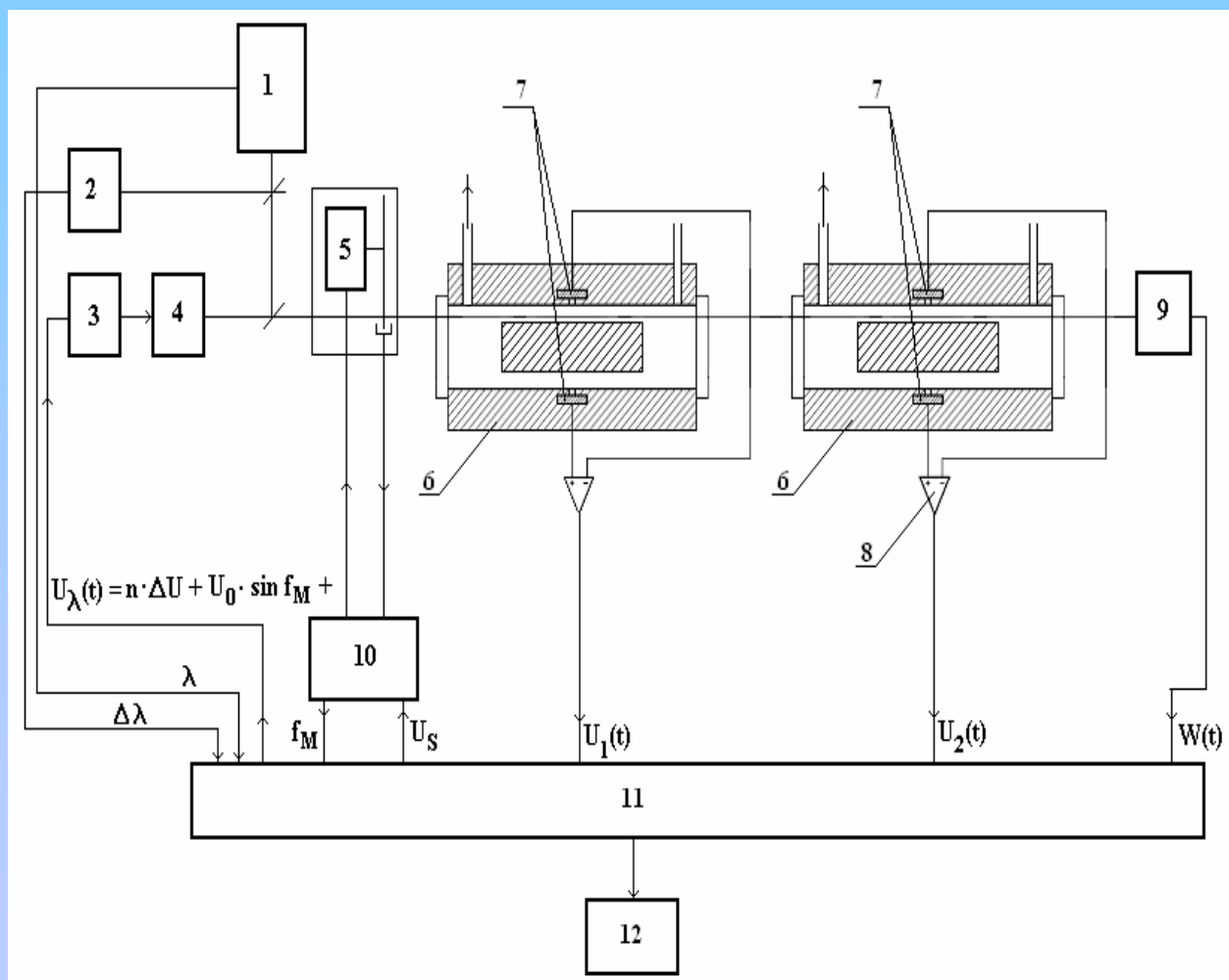
1. *Kerr E.L. and Atwood J.G. The laser illuminated spectrophone: a method for measurement of weak absorptivity in gases at laser wavelengths // Applied Optics. 1968. V. 7, N 5. С. 915–921.*
2. *Антипов А.Б., Пономарев Ю.Н. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии // Изв. ВУЗов. Физика. 1972. Вып. 3. С. 145-147.*

- **дифференциальные ОА-спектрометры с резонансными ячейками и плавно-перестраиваемыми диодными лазерами**
- **ОА-спектрометры с пространственным и временным разрешением с импульсными лазерами**

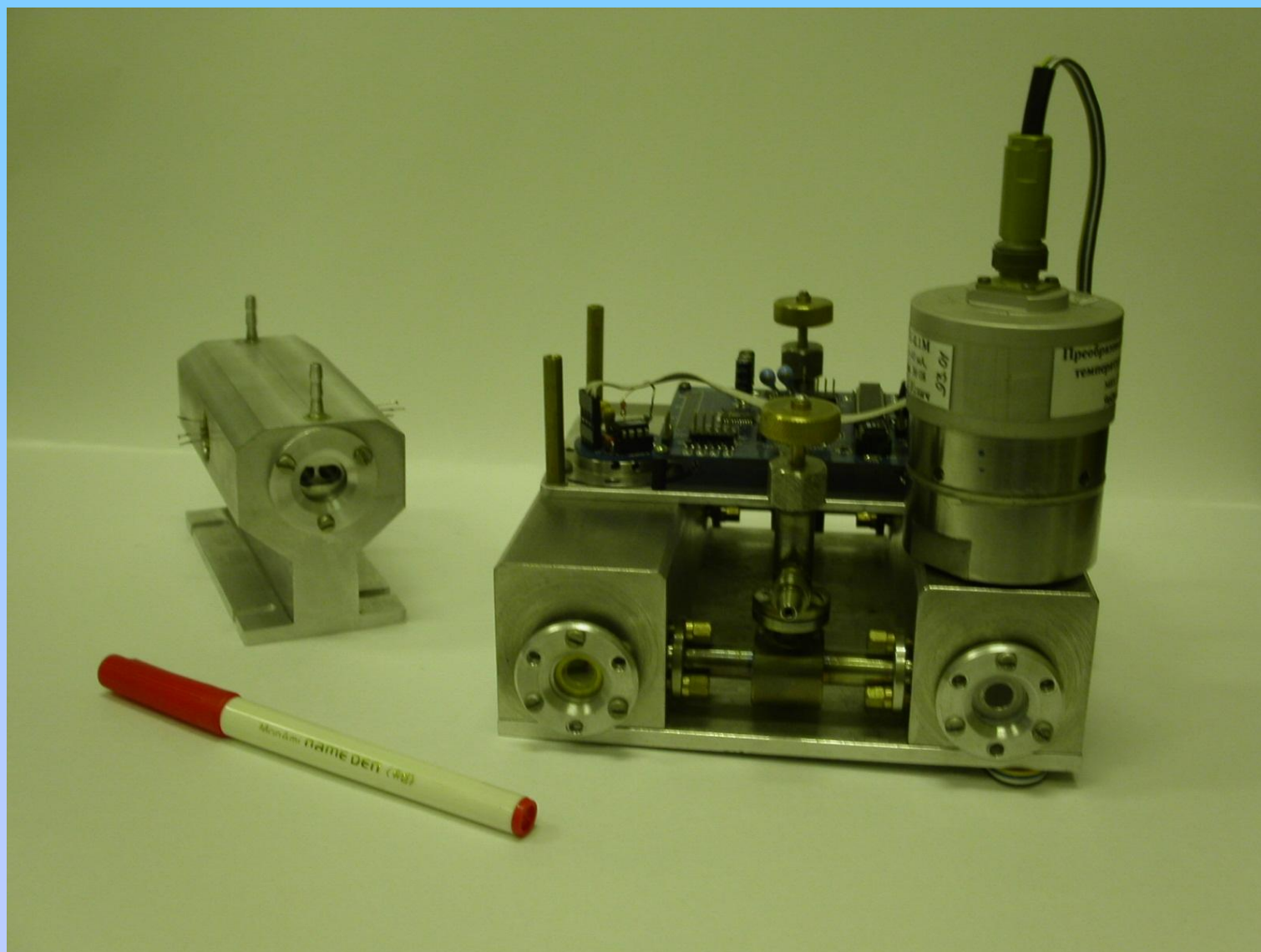
ОА спектрометр

Лазер: $\Delta\nu$ - 6060-6250 см^{-1} ; $d\nu$ - 2,5-3 см^{-1} ; W - 3-7 мВт.

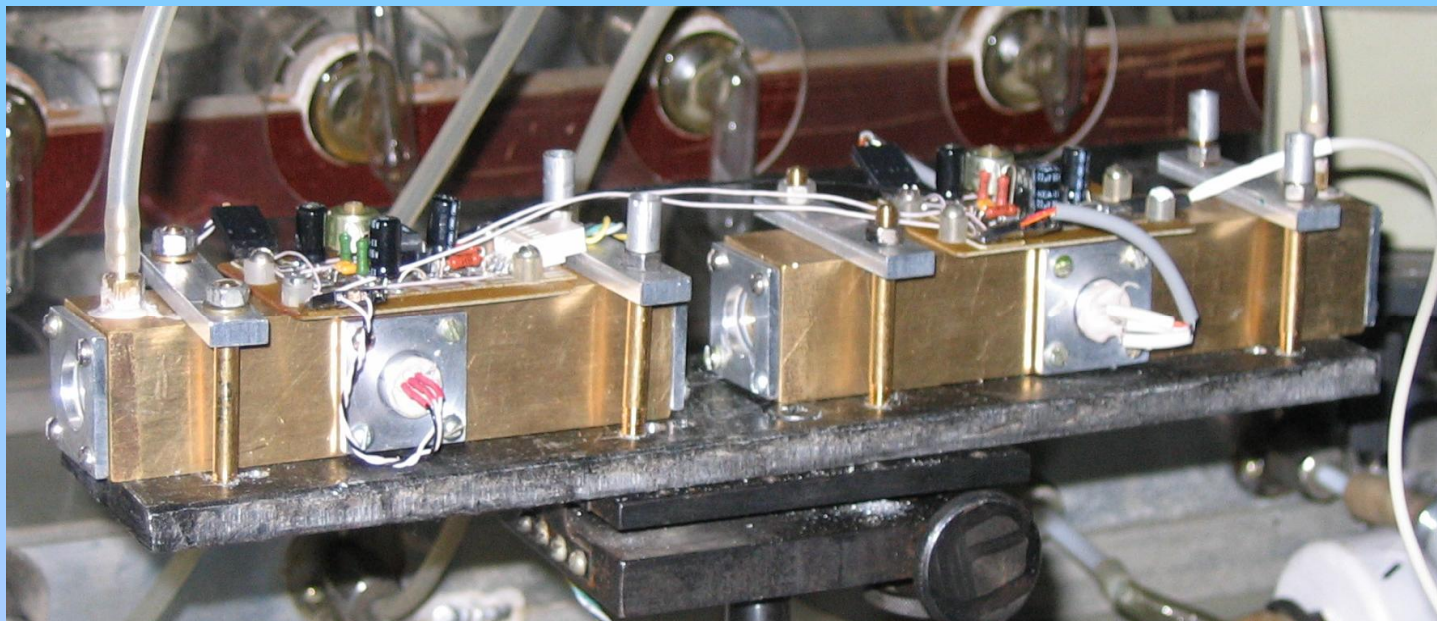
ОАД: $\Delta = (U_{\text{ш}}^2)^{1/2}/R$ $4 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}^{-1}\text{ВТ}$



1 – измеритель длины волны, 2 – интерферометр Фабри-Перо, 3 – контроллер, управляющий характеристиками лазера, 4 – диодный лазер, 5 – модулятор, 6 – ОАД, 7 – микрофоны, 8 – дифференциальный предусилитель, 9 – измеритель мощности, 10 – контроллер модулятора, 11 – контроллер спектрометра, 12 – компьютер



ОА детекторы

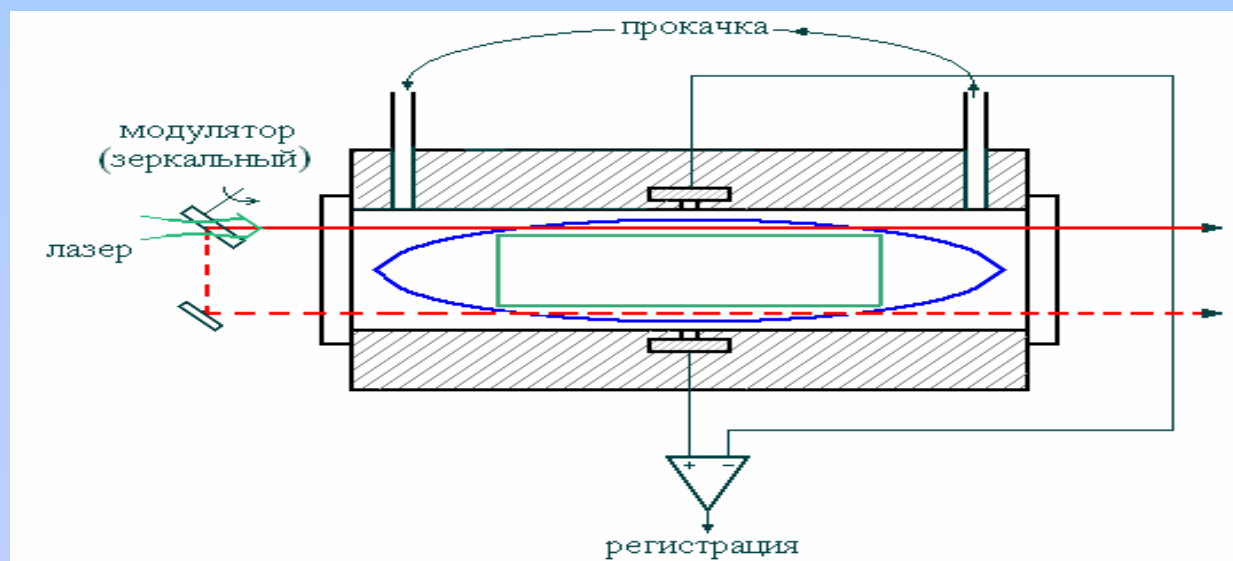


$L_1 = 120 \text{ мм}$

$L_2 = 150 \text{ мм}$

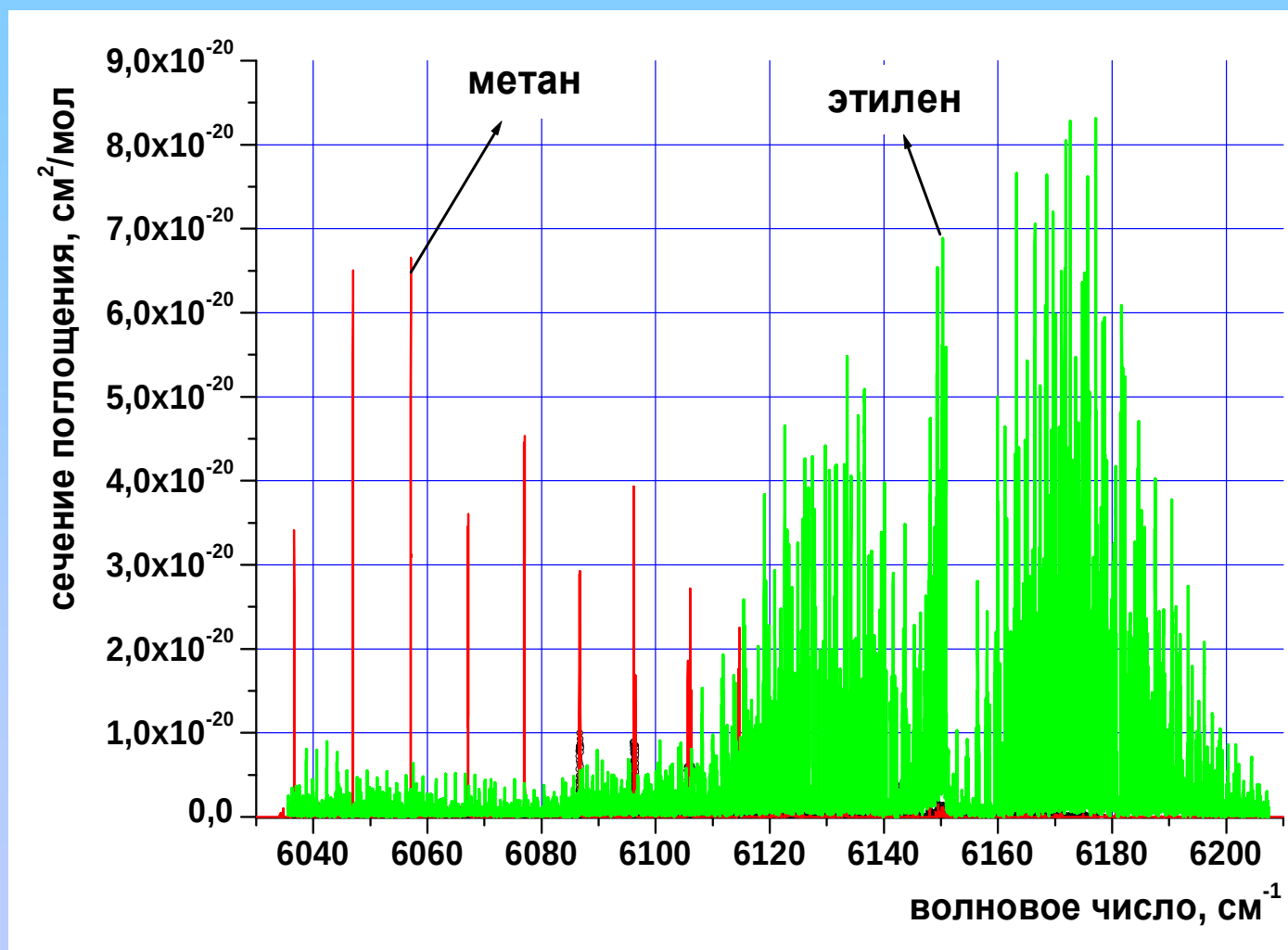
$\varnothing = 5 \text{ мм}$

$R = 7 \text{ мм}$



ОАД –
Патент № 51746
От 04.04.2005
Зеркальный
модулятор ($\times 2$) –
Патенты
№2815122,
№98119984/20

Спектр поглощения метана и этилена в диапазоне 1,61-1,67 мкм, зарегистрированный в ИОА СО РАН на ОА спектрометре

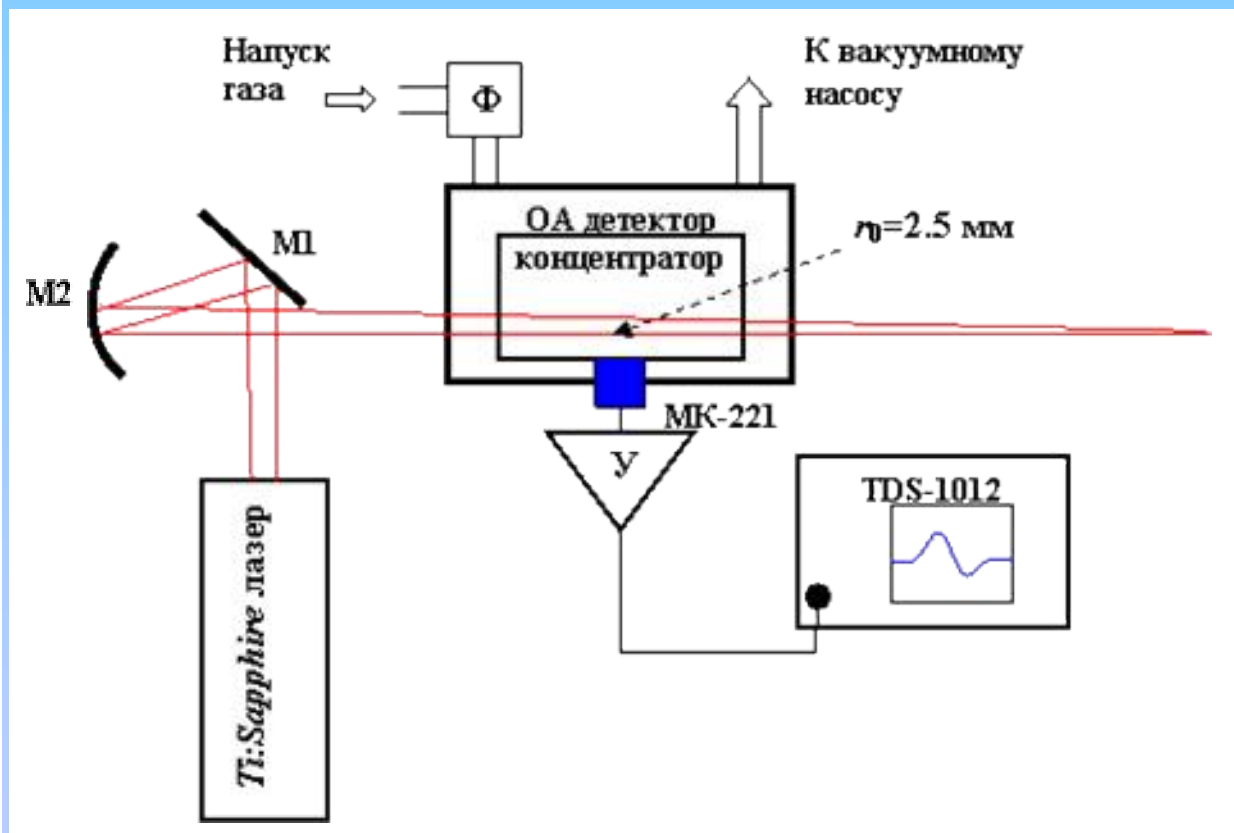


Спектральное разрешение $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$,
Предельная чувствительность – $4 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2/\text{мол}$

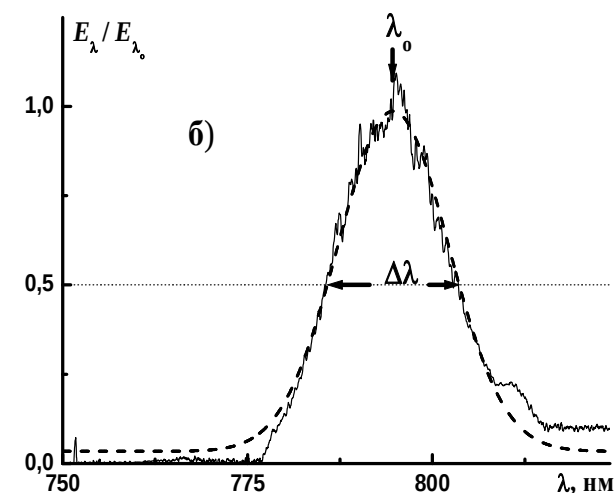
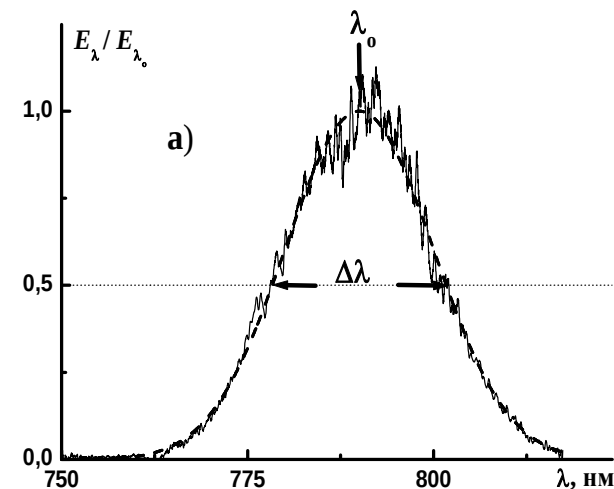
Спектрометр на основе фемтосекундного *Ti:Sapphire* лазера

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, Томск

Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород

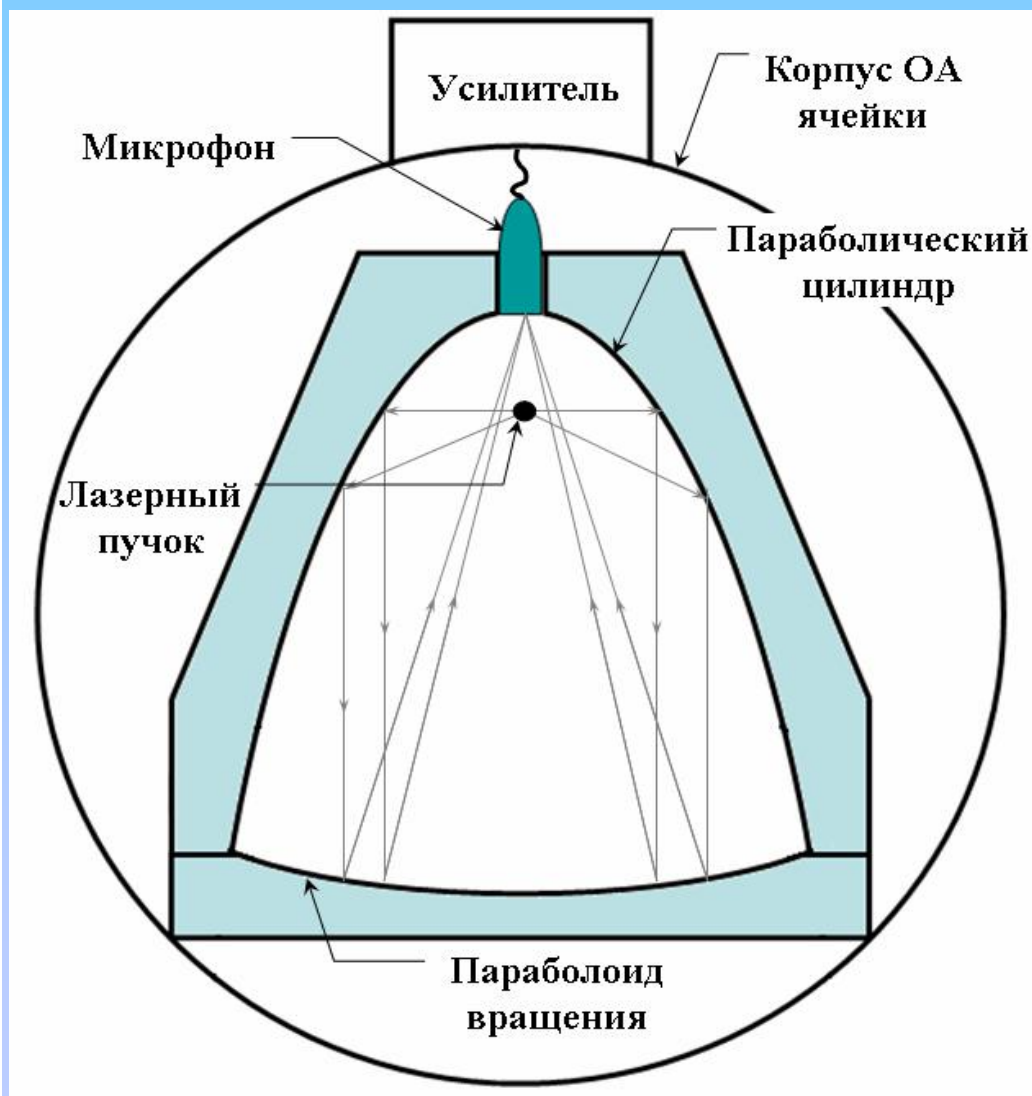


М1 – плоское зеркало, М2 – сферическое зеркало,
Ф – аэрозольный фильтр; У – широкополосный усилитель,
МК-221 – конденсаторный микрофон



Спектр лазерных импульсов
 $\tau = 9$ нс (а), $\tau = 80$ фс (б)

Оптико-акустический детектор с концентратором (усилителем) акустического сигнала

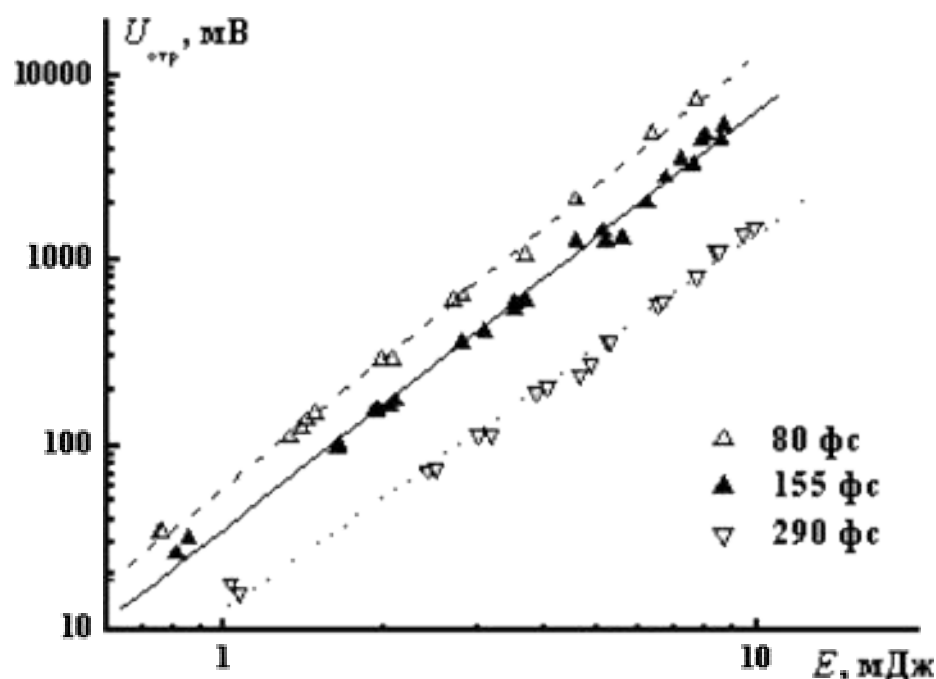


1. **Высокая чувствительность:**
пороговая чувствительность по коэффициенту поглощения при энергии лазерного импульса $W=50$ мДж и атмосферном давлении:

$$k_{\text{мин}} = U_{\text{ш}} \alpha^{-1} W^{-1} = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$$

2. Сигнал от поглощения в газе регистрируется на нулевом фоне

Нелинейное поглощение ФС излучения *Ti:Sapphire* лазера в атмосферном воздухе



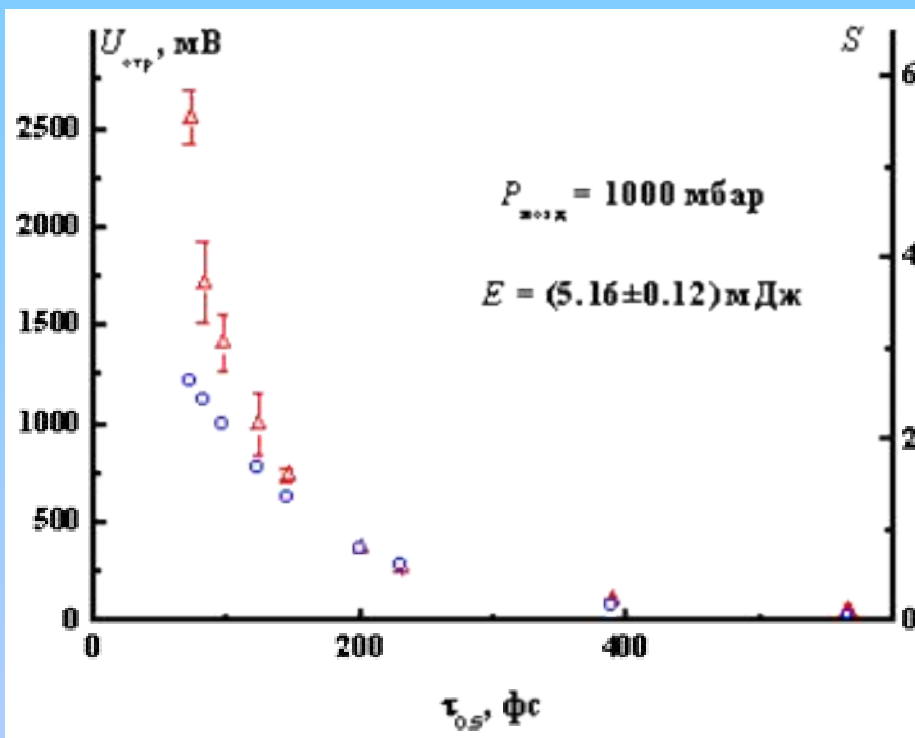
Амплитуда сигнала ОА детектора в зависимости от энергии ФС импульсов длительностью 80, 155 и 290 фс. Давление воздуха $P = 1$ атм.

$$Y = a + b \cdot X$$

$$\triangle - a = (1.77 \pm 0.01), b = (2.33 \pm 0.03)$$

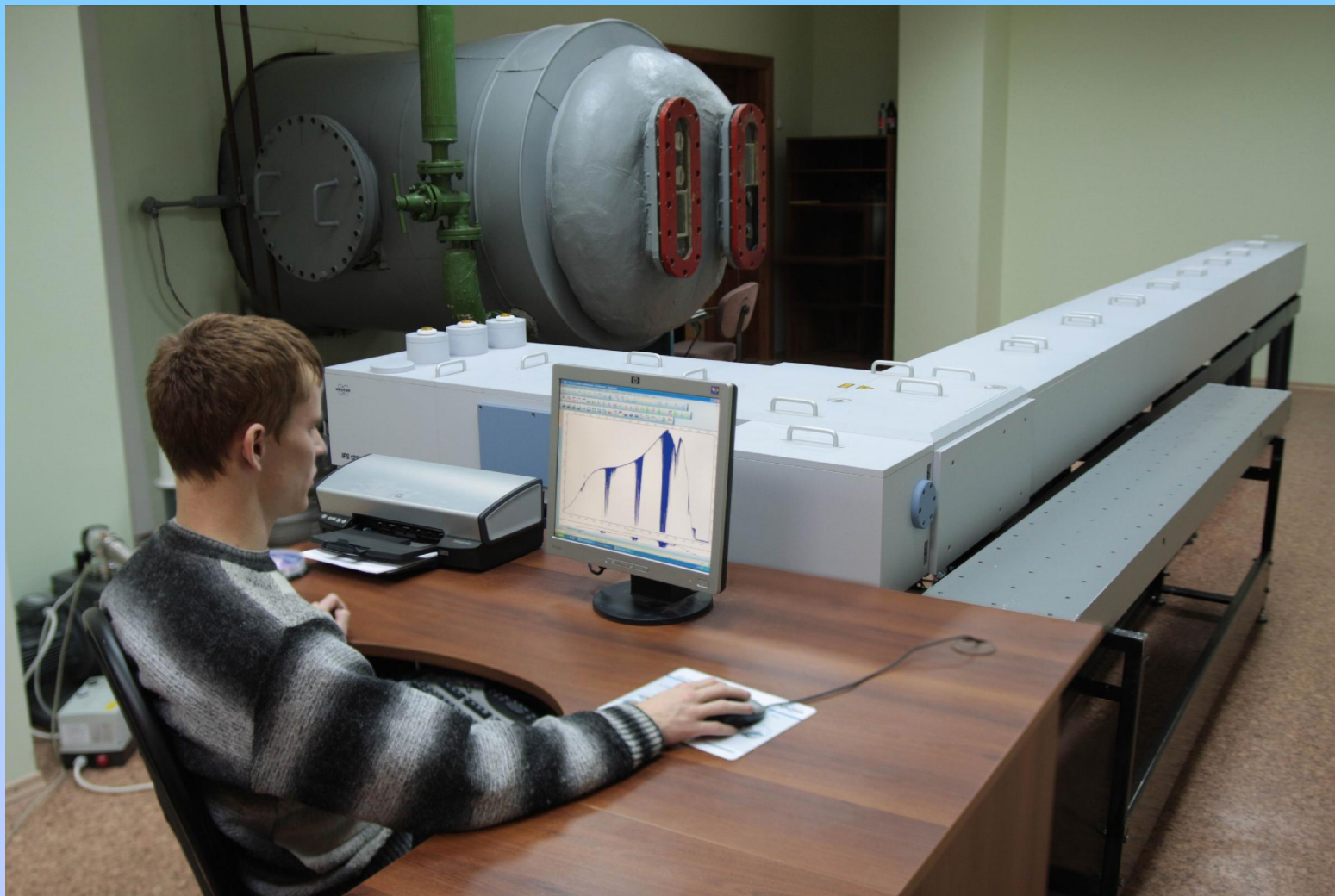
$$\blacktriangle - a = (1.55 \pm 0.02), b = (2.26 \pm 0.04)$$

$$\nabla - a = (1.12 \pm 0.03), b = (2.03 \pm 0.04)$$



Амплитуда сигнала ОА детектора (треугольники) и параметр S (кружки) в зависимости от длительности ФС лазерных импульсов.

Фурье-спектроскопия высокого разрешения



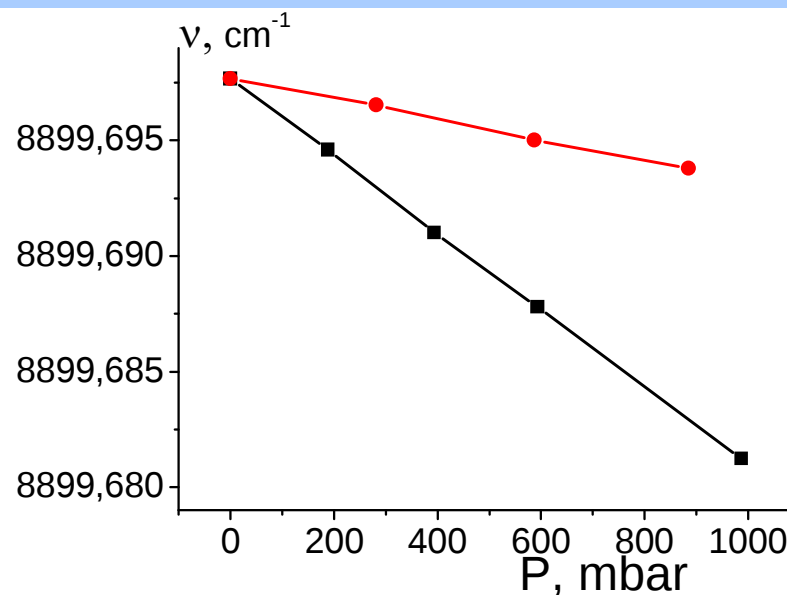
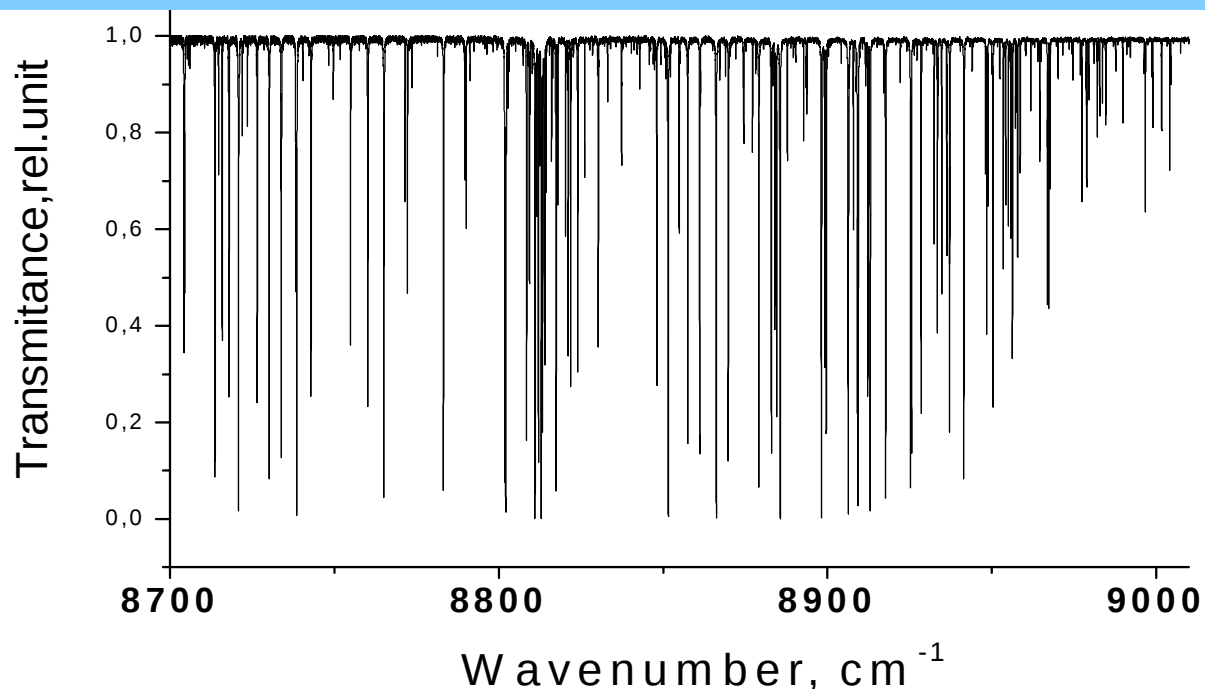
IFS-125 HR

**диапазон $0.3 \div 300$ мкм
разрешение до 0.001 см^{-1}**

Спектр пропускания H_2O в области 8700- 9000 cm^{-1}

С помощью
Фурье-спектрометра
IFS125 HR проведены
измерения коэффициентов
уширения и сдвига центров
более, чем 120 линий H_2O
давлением кислорода, азота.

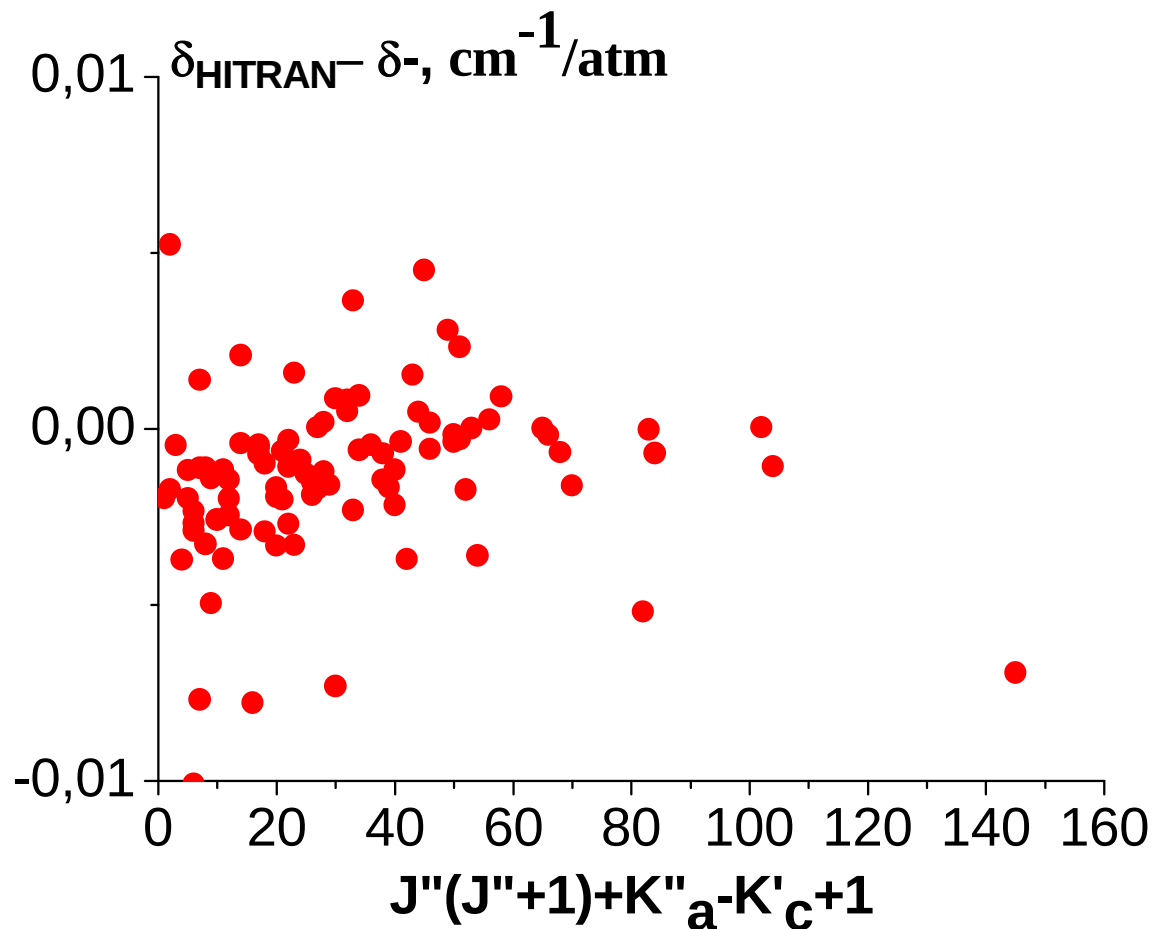
$P=17$ мбар
 $L=10$ м,
спектральное разрешение 0.01 cm^{-1}



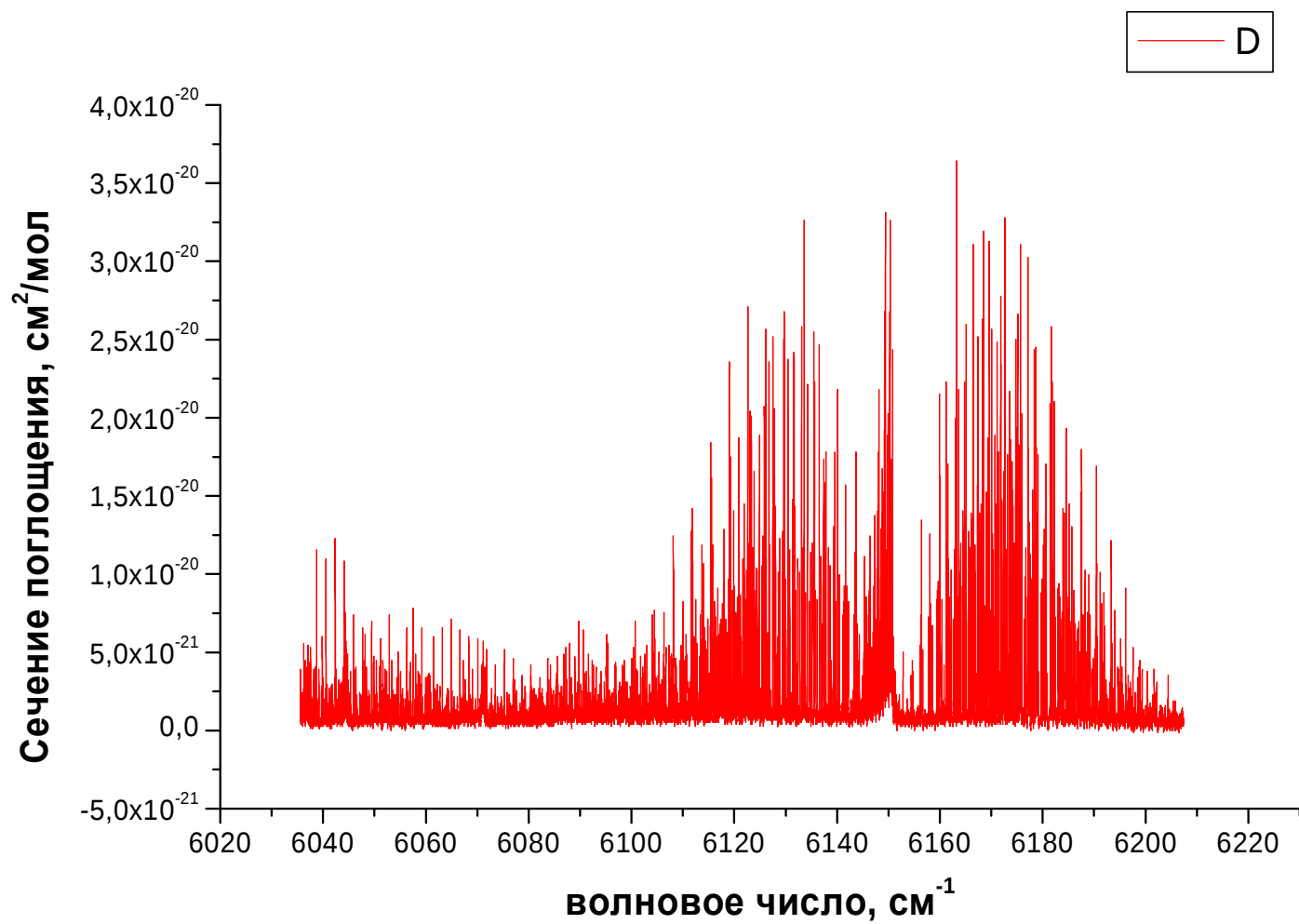
N_2

O_2

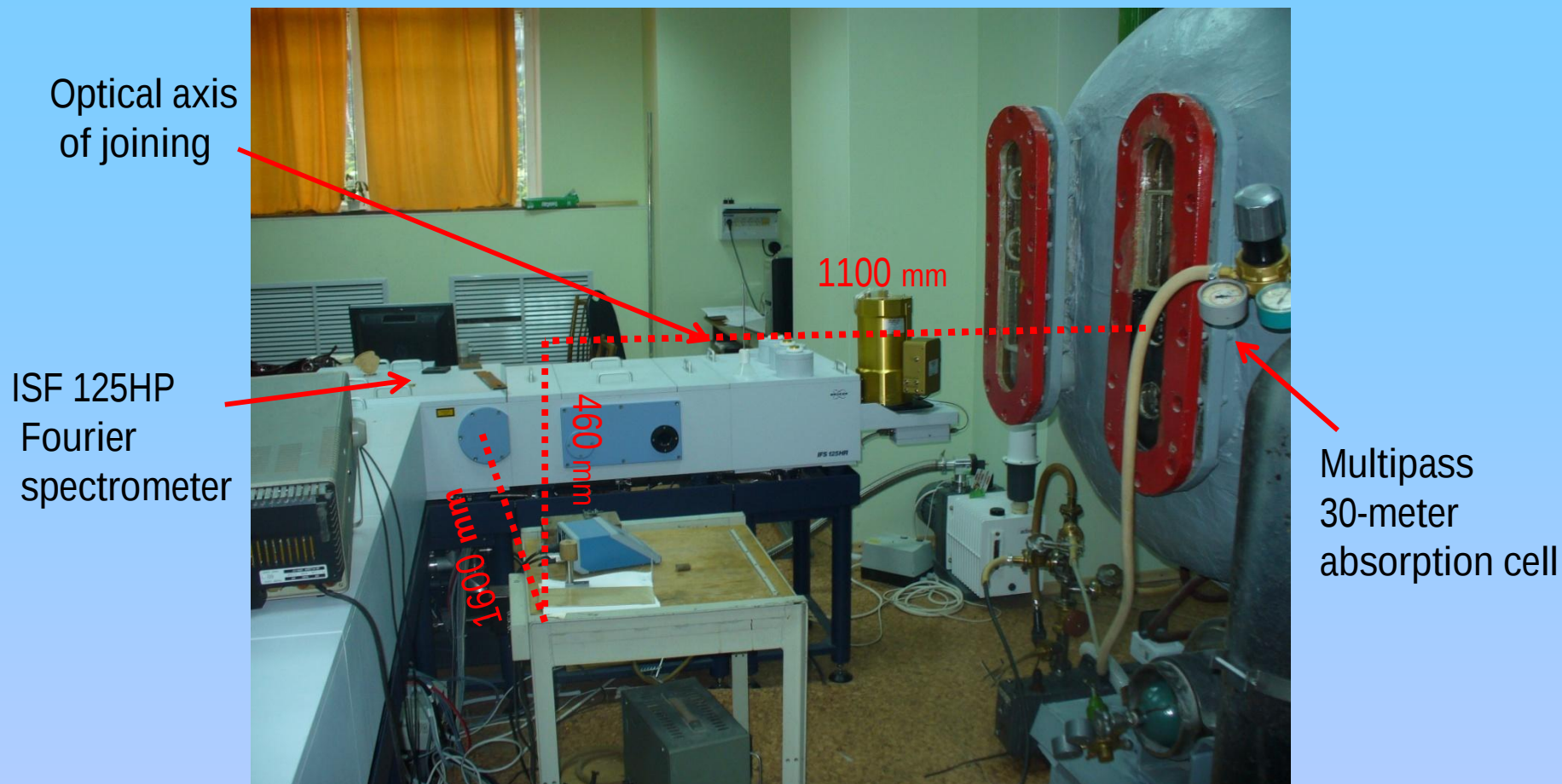
Сравнение измеренных коэффициентов сдвига центров линий поглощения H₂O с данными HITRAN



L.S. Rothman et al
// JQSRT. 2009.
V.110. P. 533-572
Расчет выполнен
авторами работы
Jacquemart D.,
Gamache R.R.,
Rothman L.S.
// JQSRT. 2005. N 2.
V.96, P.205-239

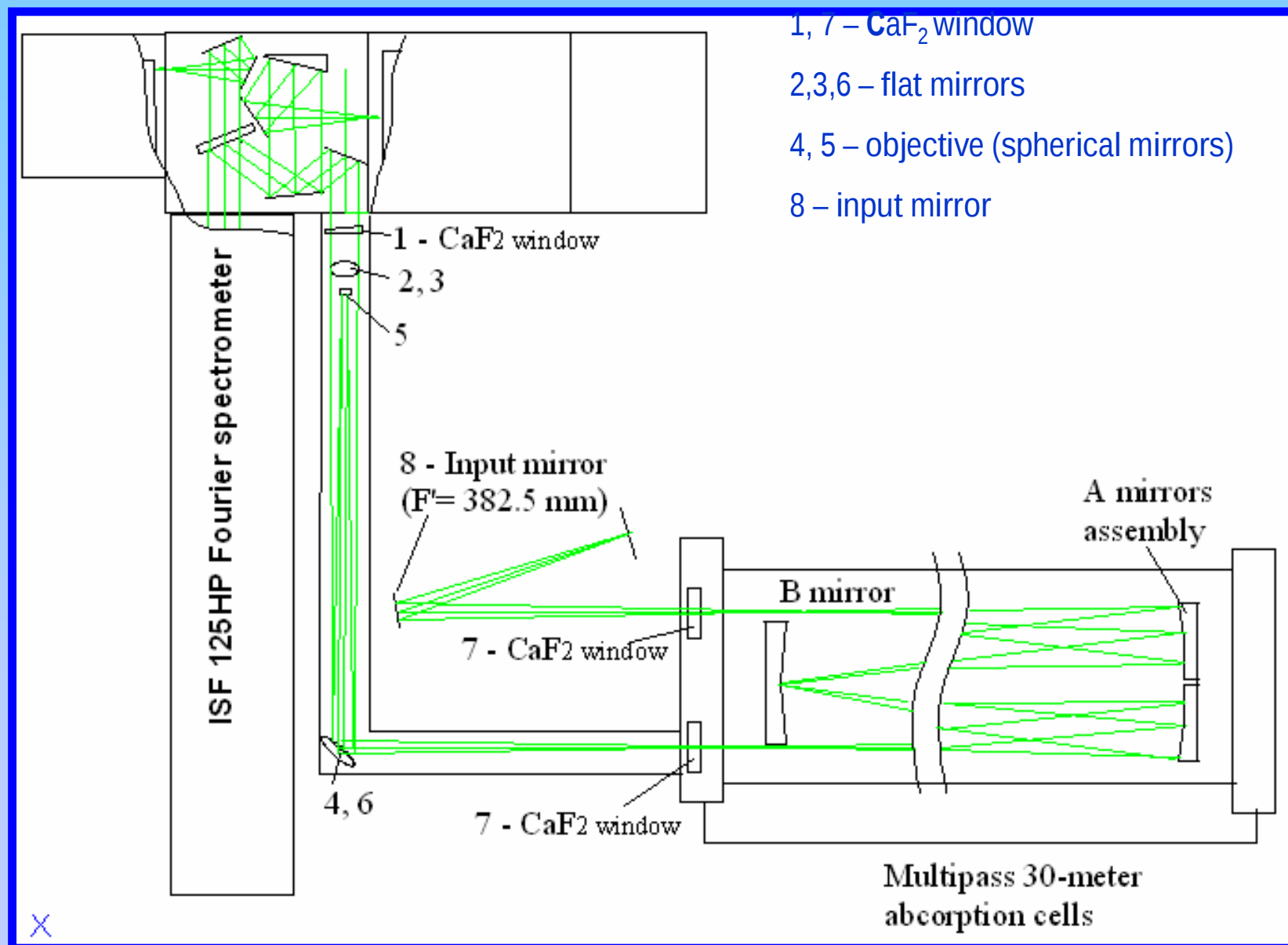


**Общий вид спектра поглощения этилена,
зарегистрированный на Фурье-спектрометре.**



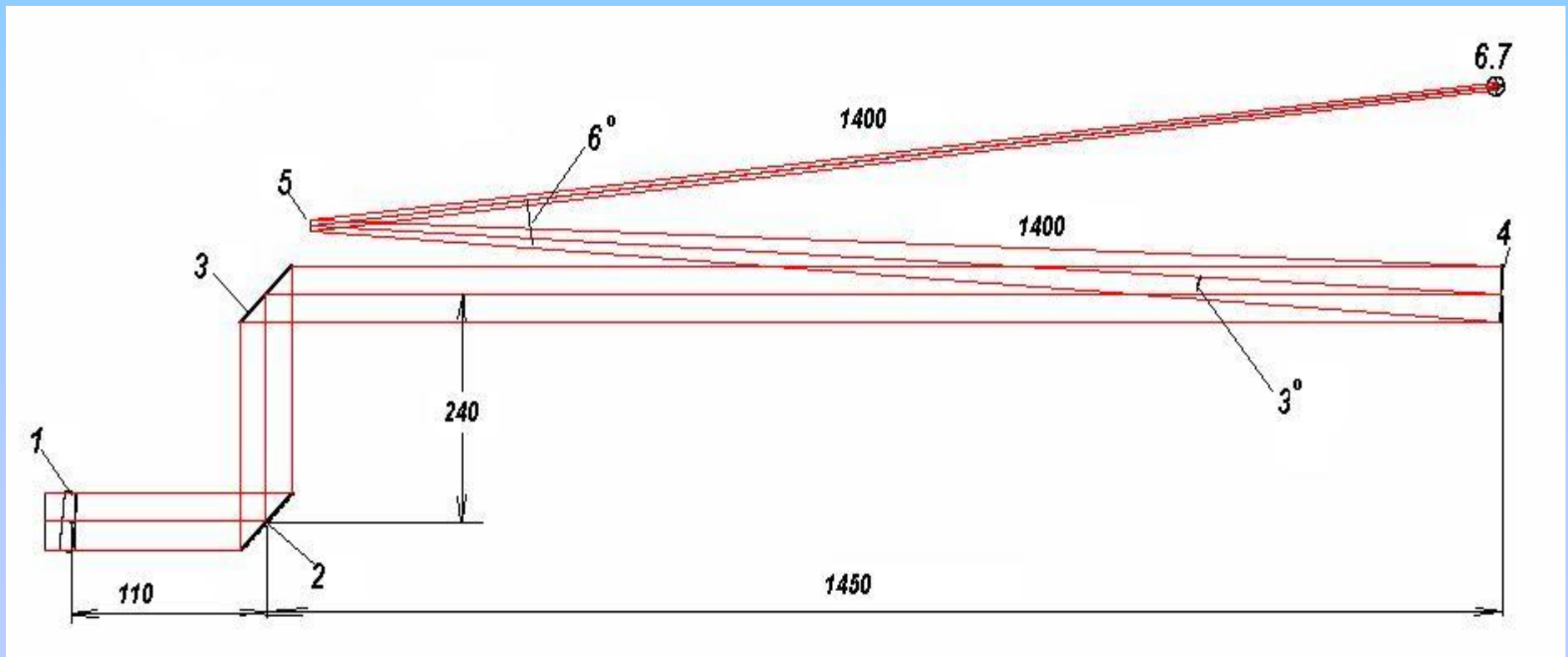
The output aperture of the Fourier spectrometer is equal to 60 mm, the full aperture of cell mirrors – to 125 mm, the curvature radius of the mirrors – 28 m.

Optics constructed to interface the ISF 125HP Fourier spectrometer and multipass 30-meter absorption cell

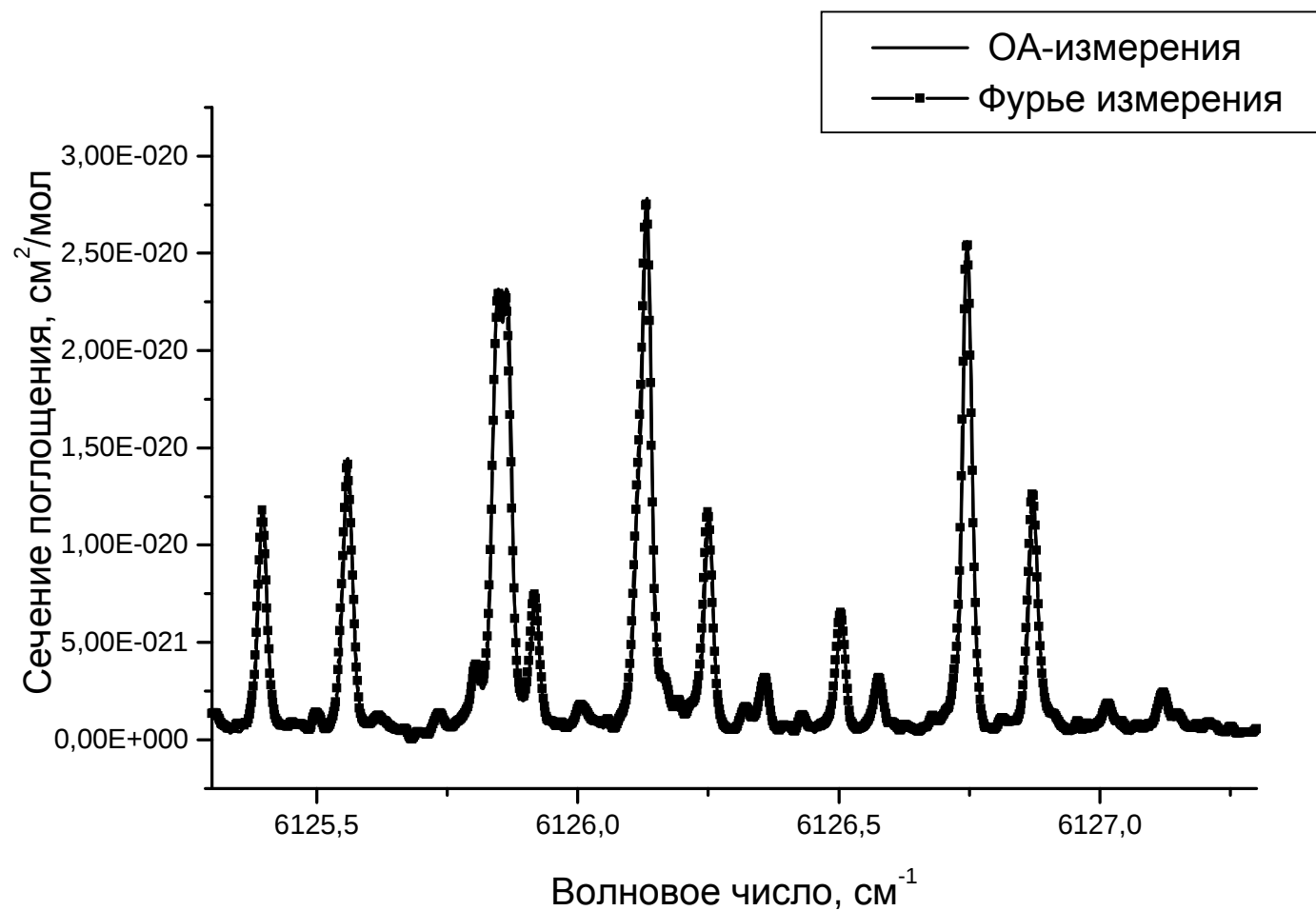


Optical scheme of joining of the ISF 125HP Fourier spectrometer with the multipass 30-meter absorption cell

The system consists of two-component large focus mirror objective with a focal length of 16 m and a system of plane mirrors intended for a light beam input into the cell.



1, 7 – CaF₂ window; 2,3,6 – flat mirrors; 4, 5 – mirror objective (spherical mirrors)



Сравнение спектров поглощения этилена в области 6125.3 – 6127.3 см⁻¹, зарегистрированных с помощью ОА и Фурье-спектрометров.

Образцы лазерных и оптических газоанализаторов разработанные ИОА и в кооперации

Многоволновый оптикоакустический газоанализатор на основе волноводного CO₂-лазера



Газоанализатор включает CO₂-лазер, генерирующий более чем 150 аналитических длин волн, и высокочувствительный резонансный оптико-акустический детектор проточного типа с соответствующим программным обеспечением и компьютерной обработкой данных в масштабе реального времени.

НАЗНАЧЕНИЕ

- Измерение следовых концентраций атмосферных и антропогенных газов (C₂H₄, NH₃, O₃, C₆H₆, SO₂, SF₆, N₂O, CH₃F, CH₃C и т. д.).
- Контроль концентраций опасных химических соединений, включая ВВ, в атмосфере.
- Анализ спектра поглощения выдыхаемого воздуха и определение газовых маркеров различных заболеваний.

Институт лазерной физики СО РАН, Институт оптики атмосферы СО РАН

Лазерный оптико-акустический течеискатель «КАРАТ»



НАЗНАЧЕНИЕ

Контроль герметичности различных систем и объемов, допускающих заполнение их гексафторидом серы или смесью газов с гексафторидом серы, либо фреонами или другими газами, имеющими линии поглощения в спектральной области 10,6 мкм, обнаружения микротрещин в различных конструкциях и определения скорости утечек газа через эти микротрещины на уровне 0.2 мг/год

РАЗРАБОТЧИКИ:

Карапузиков А.И., Шерстов А.И., Васильев В.А. (ИФЛ СО РАН),
Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н. (ИОА СО РАН).

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 51746

**РЕЗОНАНСНЫЙ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИЙ
ДЕТЕКТОР И ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИЙ ЛАЗЕРНЫЙ
ГАЗОАНАЛИЗАТОР**

Патентообладатель(ли): *Институт лазерной физики Сибирского
Отделения РАН (RU), Институт оптики атмосферы
Сибирского Отделения РАН (RU)*

Автор(ы): *с.м. на обороте*

Заявка № 2005109649

Приоритет полезной модели 04 апреля 2005 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных
моделей Российской Федерации 27 февраля 2006 г.

Срок действия патента истекает 04 апреля 2010 г.



Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов

Спектрофотометрический анализатор растворов СА-2



Спектрометр представляет собой сканирующий однолучевой дифракционный монохроматор с автоматической записью отношения сигнала к спектру источника излучения.

Предназначен для качественного и количественного анализа растворов. Поставляется в исследовательские институты Сибирского отделения РАН в рамках программы "Импортозамещающее оборудование"

Модификации спектрофотометра :

- СА - 2/1 для 400 - 800 нм,
- СА - 2/2 для 800 - 1700 нм,
- СА - 2/УФ для 210 - 420 нм
- СА - 2/4 для 1100 - 2200 нм.



Спектрофотометрический гигрометр высокого давления



- 1. Диапазон давлений газа: 2,5 -7,5 МПа
- 2. Тип гигрометра: проточный
- 3. Температура точки росы: - 35...+ 15⁰С
- 4. Абсолютная погрешность определения точки росы: 1⁰С
- 5. ТУ на гигрометр: СШЖИ 2.844.015 ТУ



**Программа развития
спектроскопии
высокого разрешения,
основанная В.Е. Зуевым
успешно продолжается!**

Спасибо за внимание!