

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Спектрометр на основе диодных лазеров для высокоточных измерений

А.И.Надеждинский, Я.Я.Понуровский

Рассмотрены вопросы создания, калибровки и ввода в эксплуатацию спектрометра для высокоточных измерений на основе диодных лазеров. Для проведения тестов выбрана изолированная линия P20 полосы 00031-00001 молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Проведен анализ бюджета погрешностей спектрометра. Создана программа аппроксимации контура спектральной линии и проведен анализ этой процедуры. Показано, что для базовой линии, относительный уровень которой составляет 2.3×10^{-5} , при аппроксимации контура линии оптимально использовать не более шести подгоночных параметров. Измерена интегральная интенсивность аналитической линии, составившая $5.3865(85) \times 10^{-23}$ см/мол.

Ключевые слова: диодный лазер, спектроскопия, интенсивность спектральной линии.

1. Введение

В настоящей работе речь пойдет об оптической спектроскопии с использованием диодных лазеров (ДЛ). Все компоненты ДЛ (активная среда, источник накачки, резонатор) находятся в одном чипе. Впервые использовать полупроводники в качестве активной среды лазера, а p–n-переход в них для накачки было предложено в [1–3]. От предложения до создания первого ДЛ прошло всего 4 года [4, 5].

В 1964 г. был создан новый тип диодных лазеров на основе полупроводников $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ (типа PbTe), которые генерируют излучение в среднем ИК диапазоне [6]. С помощью этого типа ДЛ 50 лет назад Хинкли впервые зарегистрировал спектр высокого разрешения молекулы SF_6 [7]. Эта работа положила начало направлению, которое сегодня называется диодной лазерной спектроскопией (ДЛС).

Представление об исследованиях, охватываемых ДЛС, можно найти в материалах десяти международных конференций Tunable Diode Laser Spectroscopy – TDLS [8]. Избранные доклады этих конференций опубликованы в специальных выпусках журналов [9–17]. Данной тематике посвящены ряд книг и обзоров [18–30], а также материалы тематических конференций [31–36]. Доминирующей областью применения ДЛС являются аналитические приложения. Для них принципиальное значение имеет чувствительность метода измерения. Для того чтобы ее характеризовать, используют эквивалентное шуму поглощение – NEA (Noise Equivalent Absorbance). Для анализа временных эволюций исследуемых величин применяются графики Аллана [37], которые показывают величину отклонения исследуемой величины как функцию времени усреднения. На рис.1 приведен сводный график Аллана

А.И.Надеждинский, Я.Я.Понуровский. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: Ponur1960@yandex.ru

Поступила в редакцию 28 июня 2018 г., после доработки – 22 октября 2018 г.

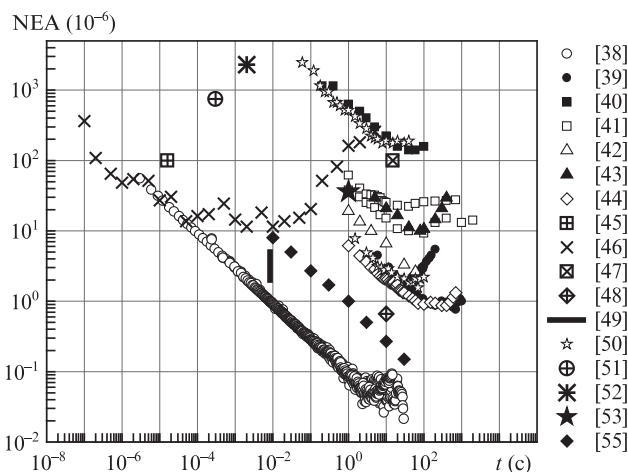


Рис.1. Сводный график Аллана NEA по литературным данным.

NEA в ДЛС по литературным данным [38–54]. Нужно отметить работы [54, 55], в которых подробно описаны различного рода шумы в ДЛС.

Более подробно зависимость NEA от времени усреднения приведена на рис.2. Обычно чувствительность лимитируется дрейфом базовой линии и фликкерным шумом (см. рис.2). Фликкерный шум не накапливается при усреднении, а дрейф базовой линии увеличивает уровень шума с ростом времени усреднения.

После идентификации физических механизмов, ответственных за формирование фликкерного шума [56] и дрейфа базовой линии [57] были разработаны способы их подавления. Это позволило достичь предела чувствительности (см. рис.2), который более чем на порядок превышает лучшие результаты в мире (сопоставление см. в [38] и на рис.1). Этот предел является фундаментальным, поскольку обусловлен квантовыми шумами диодного лазера. Пуассоновские шумы фотонов и электронов фотоприемника, а также квантовые шумы поля ДЛ [38] также были идентифицированы. Обзор результатов различных аналитических применений ДЛС, полученных в нашем институте, приведен в [58].

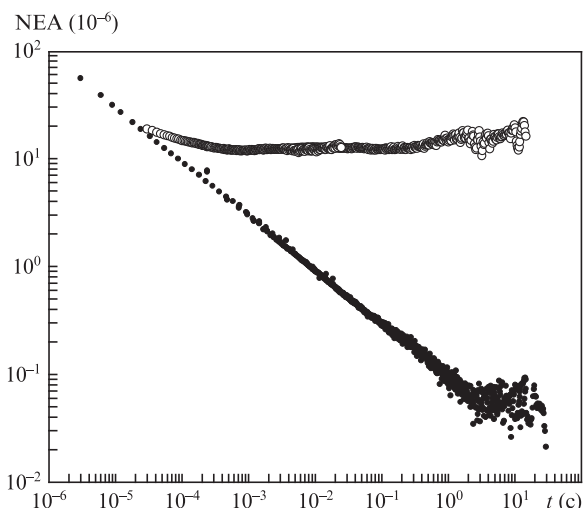


Рис.2. Зависимость NEA от времени усреднения [38]: в присутствии фликкерного шума (○) и дрейфа базовой линии после подавления шумов (●).

Настоящая работа посвящена другому направлению ДЛС – высокоточной ДЛС, где на первый план выходит точность измерений.

2. Оптическая схема спектрометра для высокоточной ДЛС

В спектрометре используется ДЛ с волоконным выводом излучения. С помощью четырех Y-образных волоконных разветвителей сформирована оптическая схема спектрометра с пятью каналами, сигналы в которых регистрируются пятью фотодиодами (ФД) (рис.3).

В пяти каналах находятся три кюветы (Кювета 1, Кювета 2, Кювета 3), эталон Фабри–Перо (ФП) и кольцевой волоконный интерферометр (КВИ). Сплошные линии на рис.3 – волоконные световоды, штриховые – оси пучков, распространяющихся в атмосфере. Оси объективов, фокусирующих излучение на ФД, смещены на значительные углы от осей распространения излучения. Это сделано для того, чтобы исключить интерференцию излучений, отраженных от внутренних поверхностей объективов. Режимы работы спектрометра позволяют регистрировать сигналы любых трех фотодиодов. Изменение конфигурации и режима работы спектрометра происходит за счет изменений в программном обеспечении. При этом никаких изменений в оптической системе не происходит. Поэтому работа спектрометра очень стабильна.

Кюветы 1 и 2 изготовлены из нержавеющей стали – трубы диаметром 40.15 мм с приваренными фланцами. Во фланцах сделаны проточки, в которые вклеены стеклянные окна.

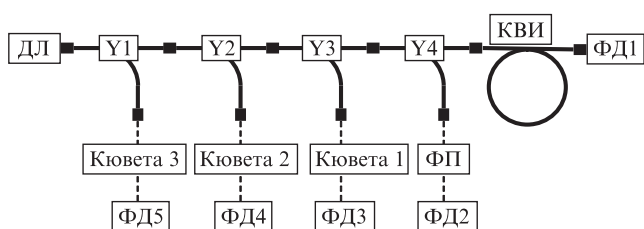


Рис.3. Оптическая схема спектрометра: КВИ – кольцевой волоконный интерферометр; ФП – эталон Фабри–Перо.

Для измерения длин кювет использовались металлические линейки завода ОАО «Калибр» (г. Москва) и штангенциркуль ЧИЗ (Челябинский инструментальный завод, г. Челябинск). Погрешность линеек согласно ГОСТ 427-75 составляет 0.2 мм [59], а погрешность штангенциркуля согласно ГОСТ 166-89 – 0.05 мм [60].

Вначале была проведена поверка измерителей. В рамках своих погрешностей показания линеек и штангенциркуля совпали. Затем были измерены длины кювет 1 и 2, которые составили $L_1 = 183.36(9)$ см, $L_2 = 183.50(4)$ см.

Кювета 1 используется в реперном канале, в котором требования к точности измерения слабее, чем в аналитическом, где используется кювета 2.

При измерениях возникает также систематическая погрешность, связанная с распространением лазерного пучка под углом к оси кюветы, что необходимо для исключения интерференции лучей, отраженных от окон кюветы. Излучение ДЛ с помощью коллиматора формируется в параллельный пучок и направляется в многоходовую кювету 3 (система Herriot) с расстоянием между центрами зеркал 257.75 мм и с числом проходов 59. Оптическая длина здесь определяется расчетным путем и составляет $L_3 = 1517.15(51)$ см. Длина кюветы 3 была определена также при измерении спектров поглощения.

3. Диодный лазер

В состав спектрометра входят несколько десятков ДЛ разных производителей (например, [61–65]), обеспечивающих перекрытие спектрального диапазона $5300–7800$ см⁻¹, где располагаются обертона и составные колебания многих молекул. Все ДЛ имеют волоконный вывод излучения.

3.1. Калибровка частотной шкалы спектрометра

Калибровка частотной шкалы высокоточного ДЛ-спектрометра начиналась с калибровки эталона Фабри–Перо, который представлял собой цилиндр из плавленного кварца марки КУ диаметром 30 мм и длиной 69 мм с просветлением на торцах для излучения ближнего ИК диапазона. Основой ДЛС является зависимость частоты излучения ДЛ от температуры. С помощью специальной программы происходит медленное изменение температуры ДЛ от 2 °С до 56 °С. Это сканирование занимает около 25 мин. Изменение температуры приводит к изменению частоты излучения конкретного ДЛ (в данном случае NEL SN922076) от 6963 до 6937 см⁻¹. При этом происходит одновременная запись спектров пропускания молекул CO₂ и ФП (около 500 осцилляций).

На рис.4 приведены спектры пропускания молекул CO₂ при давлении 12.16 мбар в кювете 3 и ФП. С использованием базы спектральных данных HITRAN 2016 [66] линии на рис.4,а были идентифицированы, и определена частотная шкала. После этого по спектру пропускания ФП была определена область свободной дисперсии последнего.

С помощью описанной выше процедуры и с использованием имеющихся наборов ДЛ и молекул, была определена область свободной дисперсии (FSR) ФП на разных частотах (рис.5).

В соответствии с точностью данных HITRAN, погрешность определения области свободной дисперсии ФП должна быть меньше 10⁻⁴%, однако на рис.5 виден значительно больший разброс (~0.012%). Этот разброс связан

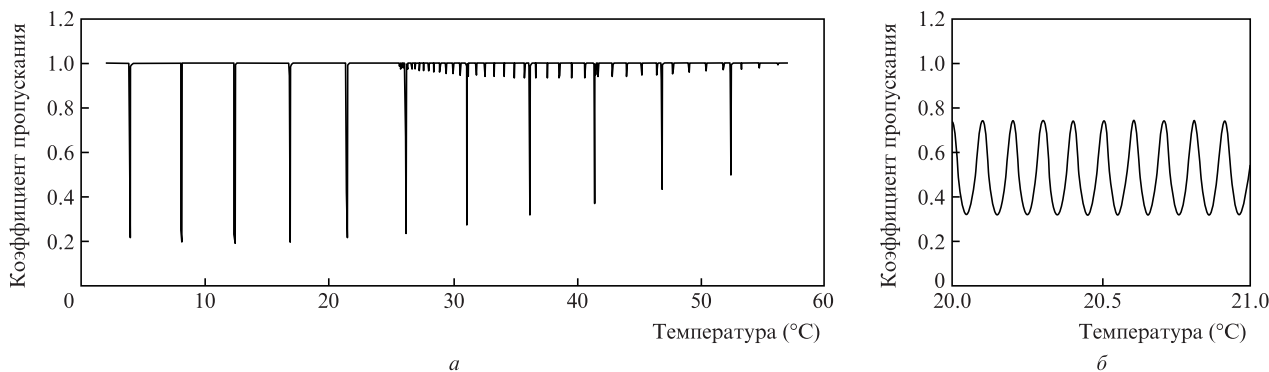


Рис.4. Спектры пропускания молекул CO₂ (а) и ФП (б).

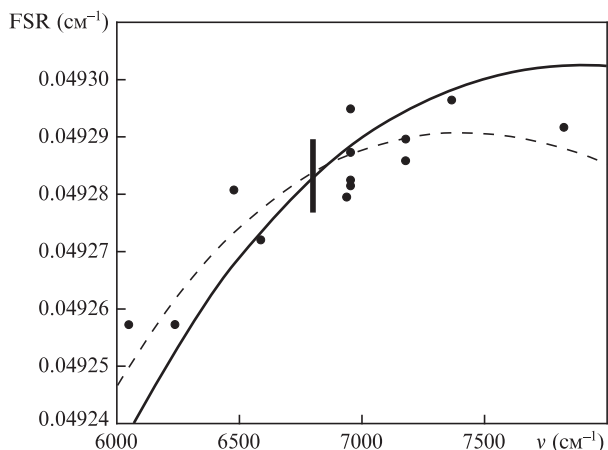


Рис.5. Частотная зависимость области свободной дисперсии ФП: точки – экспериментальные данные, сплошная кривая – результат расчета с использованием (1), штриховая кривая – аппроксимация экспериментальных данных по формуле (2). Вертикальной линией показана погрешность измерений.

с тем, что в течение 25 мин – времени сканирования частоты (рис.4) – происходит смещение максимумов ФП из-за случайного изменения его температуры.

Для работы нашего спектрометра требуется определять с максимальной точностью область свободной дисперсии ФП для любой частоты излучения в рабочем диапазоне, т.е. необходимо получить аналитическую зависимость FSR от частоты. Поэтому нами был выполнен расчет спектральной зависимости области свободной дисперсии ФП длиной $L_{FP} = 6.9380(13)$ см (это измеренная длина используемого нами ФП) из плавленого кварца с помощью спектральной зависимости показателя преломления плавленого кварца [67]:

$$n = \left[1 + \left(\frac{0.6961663}{\lambda^2 - 0.0684043^2} + \frac{0.4079426}{\lambda^2 - 0.1162414^2} + \frac{0.8974794}{\lambda^2 - 9.896161^2} \right) \lambda^2 \right]^{1/2}. \quad (1)$$

Эта зависимость представлена на рис.5 (сплошная кривая). Видно неплохое согласие данных эксперимента и расчета. Однако для адекватной аппроксимации данных эксперимента расчетной кривой необходима ее коррекция. В результате детального анализа нами была получена следующая формула для расчета частотной зависимости области свободной дисперсии:

$$FSR = \left[\frac{1}{n} \left(1 - \frac{v}{n} \frac{\partial n}{\partial v} \right) \right]_{FS} \frac{1}{2L_{FP}} \times \{ 0.999957(34) - 3.0(7) \times 10^{-7} \text{ см} \times (v - 7000 \text{ см}^{-1}) \}, \quad (2)$$

в которой помимо обычной зависимости FSR от частоты для ФП, определяемой дисперсией плавленого кварца, присутствует корректирующий множитель (в фигурных скобках). Соответствующая зависимость, рассчитанная по формуле (2), представлена на рис.5 (штриховая кривая). Таким образом, область свободной дисперсии ФП для любой частоты в диапазоне 5500–8000 см⁻¹ может быть рассчитана по формуле (2) с точностью 0.012%. Эта точность есть систематическая погрешность измерения частоты с помощью спектрометра.

3.2. Режим работы ДЛ

ДЛ возбуждается трапециевидными периодически импульсами тока накачки. Это приводит к периодическому сканированию частоты излучения за счет разогрева активной области ДЛ током накачки (рис.6) (см. [68]).

На рис.7 приведены сигналы, которые регистрируются при работе спектрометра. Одновременно могут реги-

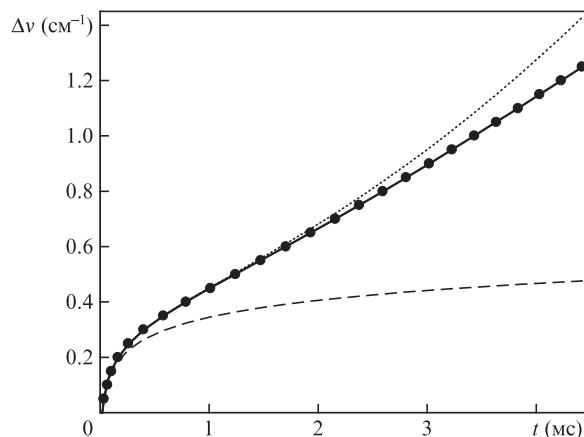


Рис.6. Перестройка частоты излучения ДЛ за счет разогрева активной области: точки – положения максимумов пропускания ФП, штриховая кривая – результат двумерной диффузии температуры в активной области ДЛ, пунктирная кривая – результат разогрева током накачки, сплошная кривая – перестройка частоты в результате установления теплового равновесия в активной среде ДЛ.

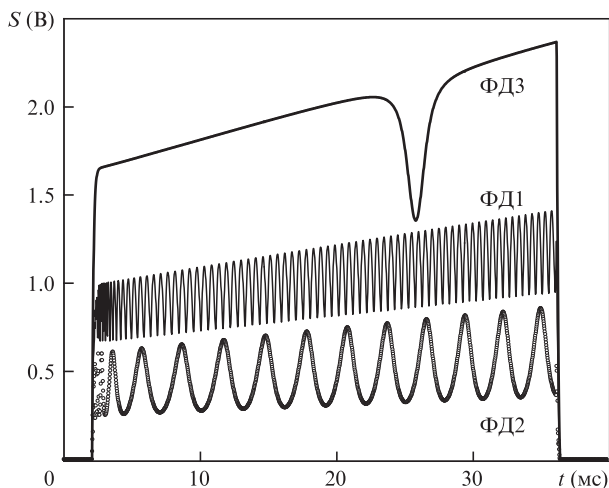


Рис.7. Пример сигналов, регистрируемых при работе спектрометра.

стрироваться сигналы трех ФД (см. рис.3). На рис.7 это сигналы ФД1, ФД2 и ФД3.

Сигнал на выходе кюветы 1 используется для стабилизации циклов сканирования ДЛ (см. ниже). Сигналы на выходах ФП и КВИ используются для калибровки области свободной дисперсии КВИ по известной области свободной дисперсии ФП (см. рис.5). Для оптимального использования ФП на него должен падать плоскопараллельный пучок излучения. Этот пучок, отражаясь от плоских поверхностей эталона, фокусируется объективом в оптическое волокно, что приводит к возникновению сильной оптической обратной связи в ДЛ. По этой причине во время работы спектрометра канал ФП отключается.

Для градуировки частотной шкалы спектрометра использовался КВИ с малой областью свободной дисперсии ($\sim 10^{-2} \text{ см}^{-1}$). Он был создан на основе X-образного волоконного элемента. Два конца этого элемента были соединены, в результате чего образовывался КВИ высокой добротности, который и использовался для исследования спектра генерации ДЛ (см. ниже). Для градуировки частоты требуется КВИ меньшей добротности, поэтому между соединяемыми концами X-образного волоконного элемента был помещен калиброванный (10 дБ) ослабитель. Из регистрируемых спектров определялись положения максимумов пропускания КВИ (рис.7). Перестроенная кривая получалась с помощью сплайн-интерполяции.

Для определения случайной ошибки калибровки частоты были проведены 10 реализаций перестройки частоты ДЛ. Стандартное отклонение результатов этих реализаций от среднего составило $4.8 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Таким образом, случайная погрешность калибровки частоты равнялась $4.8 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$.

3.3. Спектр генерации ДЛ

Излучение ДЛ состоит из узкополосной когерентной компоненты и широкополосного спонтанного излучения. Поэтому сигнал, регистрируемый после прохождения излучения через поглощающую среду, можно представить в виде

$$S = S_0(\nu) \exp[-K(\nu)L] + \kappa_{\text{сп}} S_0(\nu). \quad (3)$$

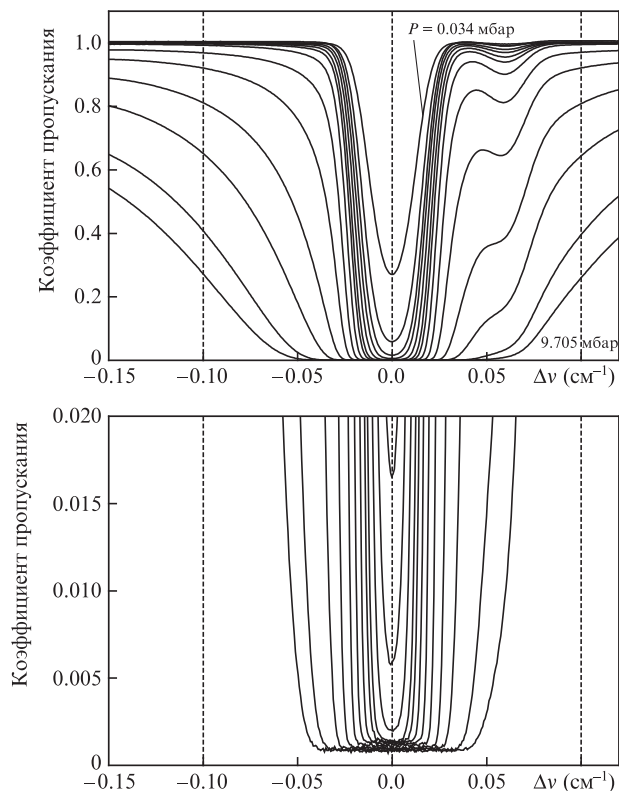


Рис.8. Спектры пропускания водяного пара в окрестности линии 7181.156 см^{-1} при давлениях 0.034–9.705 мбар и разных масштабах оси ординат.

Здесь L – длина кюветы; ν – частота излучения ДЛ; $K(\nu)$ – показатель поглощения исследуемого газа; $S_0(\nu)$ – сигнал в отсутствие поглощения (базовая линия); $\kappa_{\text{сп}}$ определяет постоянное смещение сигнала, обусловленное спонтанным излучением.

Для измерения $\kappa_{\text{сп}}$ мы используем насыщенные линии поглощения. На рис.8 приведен пример спектров пропускания водяного пара в окрестности линии 7181.156 см^{-1} (кювета 3, $P = 0.034$ – 9.705 мбар). Отчетливо видно, что даже в случае сильно насыщенной линии часть излучения достигает ФД. Это позволяет определить величину $\kappa_{\text{сп}}$, которая обычно составляет ~ 0.001 и изменяется от лазера к лазеру. Погрешность ее определения мы оцениваем как 0.00016. По известной величине $\kappa_{\text{сп}}$ проводится коррекция вычисления показателя поглощения с использованием (3).

Для измерения ширины спектра генерации ДЛ использовался КВИ высокой добротности (см. выше). На рис.9 приведен вид сигнала на выходе КВИ высокой добротности в режиме малого превышения порога генерации ДЛ. Порог генерации данного ДЛ (I_{thr}) составляет 6.235 мА. При превышении порога сигнал растет линейно с увеличением тока накачки. В сигнал дают вклад особенности, обусловленные КВИ, которые были использованы для калибровки частоты излучения ДЛ.

На рис.10 приведен спектр пропускания КВИ (здесь $\Delta\nu = 0$ для $I = I_{\text{thr}}$). Этот спектр состоит из отдельных пиков, амплитуда которых увеличивается, а ширина уменьшается слева направо. Спектр на рис.10 был аппроксимирован суперпозицией контуров Лоренца (сплошная кривая). Полуширина отдельного пика принималась равной полуширине на полувывоте (HWHM) спектра генерации

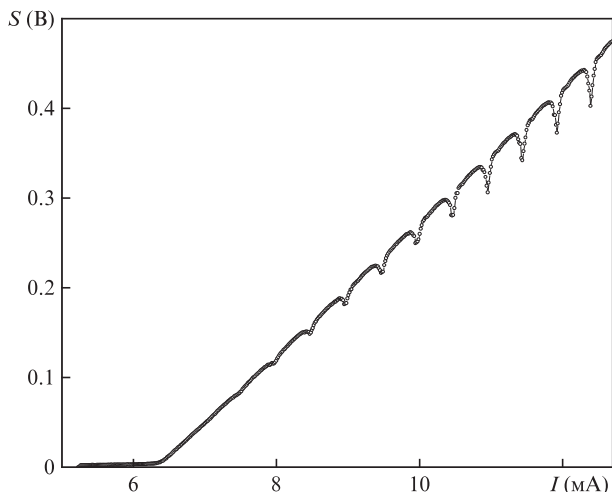


Рис.9. Сигнал на выходе КВИ в режиме малого превышения порога генерации ДЛ.

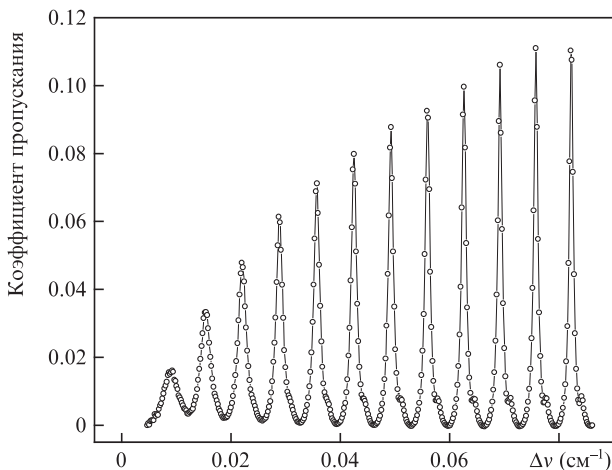


Рис.10. Спектр пропускания КВИ, полученный за цикл сканирования частоты ДЛ, работающего в режиме малого превышения порога генерации ($\lambda_0 = 1.39$ мкм, $\nu_0 = 7181.35$ см⁻¹, $T_0 = 23$ °С).

ДЛ в месте расположения пика спектра пропускания КВИ. На рис.11 приведены зависимости полуширины спектра генерации ДЛ от превышения ее порога, полученные по спектрам пропускания КВИ и ФП. При рабочем токе 80 мА полуширина равна 736 кГц.

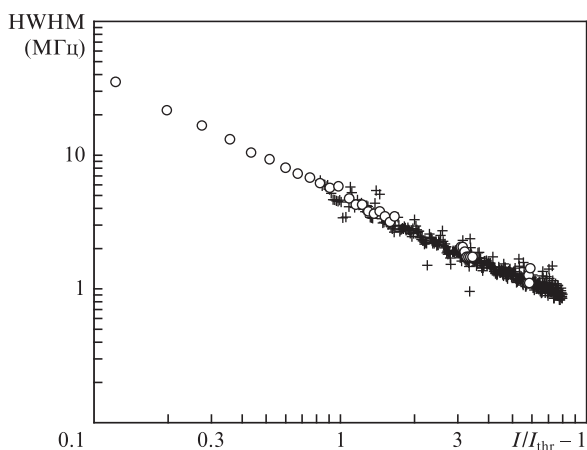


Рис.11. Зависимости полуширины спектра генерации ДЛ от превышения ее порога: данные получены по спектрам пропускания КВИ (○) и по спектрам пропускания ФП (+).

4. Вакуумно-газовый модуль спектрометра

В состав высокоточного ДЛ спектрометра входит вакуумно-газовый модуль, блок-схема которого приведена на рис.12. Модуль включает в себя три кюветы, о которых речь шла выше, и набор вентилей. Соединения выполнены с помощью высоковакуумных элементов и гибких металлических рукавов с проходными сечениями 1/2, 3/4, 1 и 1.5 дюйма. Предварительная откачка модуля осуществляется форвакуумным насосом 2. Для получения высокого вакуума (до 10^{-7} мбар) используется турбомолекулярный насос 1 фирмы PFEIFFER [69].

В состав модуля входят четыре баллона из нержавеющей стали. Они попеременно охлаждаются в жидком азоте и отогреваются для очистки исследуемых газов, для высокоточного приготовления газовых смесей, их хранения, а также для заполнения системы исследуемыми чистыми газами и смесями и для их откачки. Отношение полного объема модуля к объему баллона 10.4.

4.1. Измерение давления

Контроль давления в системе осуществляется тремя измерителями И1–И3 (рис.12).

Измеритель И1 (EDWARDS WRG (Wide Range Gauge) [70]) – это вакуумметр, в котором в качестве датчиков используются датчик Pirani и обратный магнетрон, с диапазоном измерений 10^{-9} –1000 мбар и невысокой точностью. Этот измеритель используется как индикатор достижения разрежения в системе на уровне 10^{-5} мбар.

Измеритель И2 (Setra model 764) – это емкостной вакуумметр с диапазоном измерений 0–1000 Тор с погрешностью 0.05 Тор [71]. Регистрация показаний измерителя И2 осуществляется с помощью контроллера измерительных приборов TIC для вакуумметров и емкостных манометров [72].

Измеритель И3 (EDWARDS ASG (Active Strain Gauge), мод. D357-26-000) – это вакуумметр, в котором в качестве датчика используется измеритель деформации со следующими характеристиками: диапазон измерений 0–1000 мбар; точность и стабильность 2 мбар; температурная зависимость дрейфа нуля 0.5 мбар/К.

Указанных паспортных точностей измерителей И1–И3 недостаточно для высокоточной ДЛС. Поэтому была проведена их дополнительная калибровка. Измеритель И2 прошел поверку и калибровку в Лаборатории поверки и испытаний систем измерения давления и вакуума РОСТЕСТ [73]. Затем прокалиброванный измеритель И2 был использован для калибровки измерителя И3. Систематическая погрешность измерений определяется точностью калибровки и составляет 0.014%, случайная по-

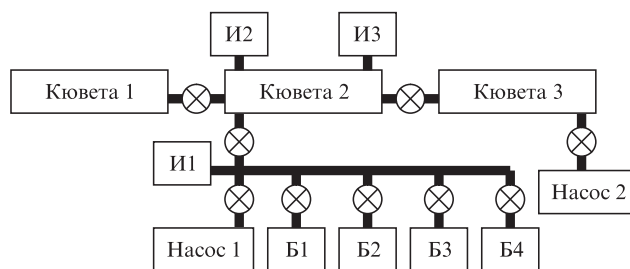


Рис.12. Блок-схема вакуумно-газового модуля высокоточного ДЛ-спектрометра: И1–И3 – измерители давления; Б1–Б4 – баллоны.

грешность, обусловленная дрейфом нуля измерителя, составляет 0.01 мбар.

4.2. Измерение температуры

Температура исследуемого газа в кюветах спектрометра измеряется терморезисторами [74], а для их калибровки используется термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ-4 № 879, который прошел поверку и калибровку в Лаборатории поверки и испытаний температурных и теплофизических средств измерений РОСТЕСТ [73]. С помощью этого термометра были прокалиброваны шесть терморезисторов, устанавливаемых в блок калибровки. Температуры, измеренные одновременно с помощью этих датчиков, различались не более чем на 0.001 °С. По три прокалиброванных терморезистора было установлено на краях и в центрах кювет 2 и 3. Для обеспечения однородности температур вдоль кювет они были обмотаны толстой медной проволокой и помещены внутрь кожуха из дюрала. Наконец, весь спектрометр был накрыт толстой черной материей для того, чтобы устранить влияние неоднородности температуры лабораторного помещения.

Систематическая погрешность измерения температуры газа определяется точностью калибровки терморезисторов и составляет 0.0089 °С. Случайная погрешность связана с различиями показаний разных терморезисторов, установленных на одной и той же кювете. Эти различия, равные ~0.05 °С, обусловлены неоднородностью температуры в лабораторном помещении, вызванной различными случайными факторами (открытием-закрытием двери, включением-выключением света и т. д).

5. Стабилизация температуры и частоты

Опубликовано много работ по стабилизации частоты излучения когерентных лазерных источников (см., напр., [75, 76]), где стабильность частоты инжекционных лазеров определялась по флуктуациям разностной частоты двух независимо стабилизированных лазеров. Достигнутая относительная стабильность составила $(1.4-4) \times 10^{-11}$ для времен усреднения 0.1–10 с. В нашей работе реализована стабильность частоты излучения ДЛ не хуже 5×10^{-9} на этих же временах, что вполне удовлетворяет требованиям высокоточной спектроскопии линий поглощения.

5.1. Стабилизация температуры и частоты излучения ДЛ

Частота излучения ДЛ зависит от температуры. Поэтому в ДЛ-спектрометре для высокоточных измерений требуется хорошая стабилизация температуры ДЛ. Блок-схема стабилизации температуры ДЛ приведена на рис.13.

Температура ДЛ измеряется с помощью терморезистора, установленного в модуле ДЛ. Напряжение, вели-

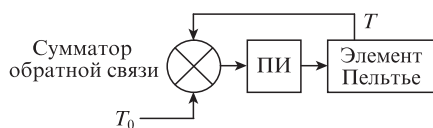


Рис.13. Блок-схема стабилизации температуры ДЛ: T_0 и T – установочная и текущая температуры; ПИ – блок управления, использующий пропорционально-интегральный закон управления.

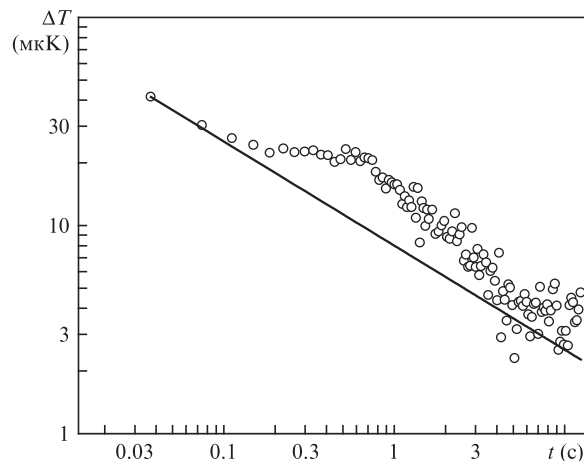


Рис.14. Экспериментальная зависимость нестабильности температуры ДЛ от времени усреднения (кружки) и белый шум регистрирующей системы (сплошная прямая).

чина которого пропорциональна разности измеренной температуры T и установленного значения температуры T_0 , подается на элемент Пельтье. Используется пропорционально-интегральный закон управления. На рис.14 приведен график Аллана для температуры ДЛ – зависимость нестабильности температуры от времени усреднения. Наклонная прямая описывает белый шум регистрирующей системы.

Видно, что максимальная нестабильность температуры составляет 25 мкК в диапазоне времен усреднений 0.1–1 с. Точность стабилизации зависит от постоянной времени системы стабилизации температуры.

5.2. Стабилизация циклов сканирования

Используя данные рис.14 и коэффициент $dv/dT = -0.475 \text{ см}^{-1}/\text{К}$, определяющий зависимость частоты излучения данного ДЛ от температуры, была рассчитана зависимость нестабильности частоты излучения ДЛ от времени усреднения (рис.15, зависимость 1), которая показывает, что параметры стабилизации температуры (рис.14) позволяют обеспечить нестабильность частоты излучения ДЛ, не превышающую $3 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ при временах усредне-

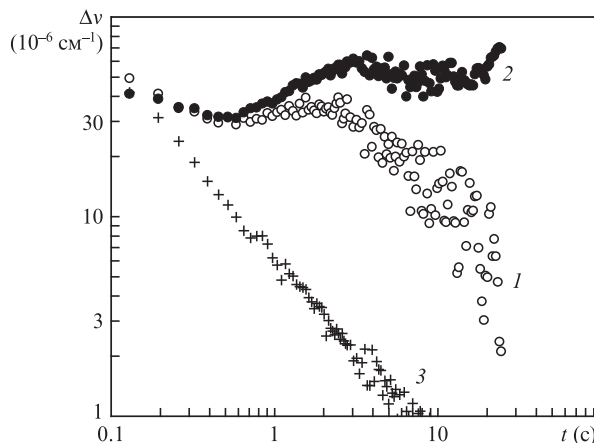


Рис.15. Зависимости нестабильности частоты излучения ДЛ от времени усреднения, полученные на основе зависимости на рис.14 (1), по результатам измерения центральной частоты линии поглощения CO_2 (2), при использовании стабилизации циклов сканирования частоты излучения ДЛ (3).

ния 0.1–3 с, что вполне удовлетворяет требованиям высокоточной ДЛС.

Другой способ измерения нестабильности частоты связан с использованием линии поглощения на рис.7 (ФДЗ). Для каждого цикла сканирования измерялась частота центра линии поглощения молекул CO_2 в кювете 1, и эти данные использовались для вычисления величины $\Delta\nu$ (рис.15, зависимость 2). Зависимость 2 существенно отличается от зависимости 1, на ней видны вклады фликкерных шумов, не зависящих от времени усреднения, и дрейфа, увеличивающегося с ростом времени усреднения. Различие зависимостей 1 и 2 можно понять, поскольку частота излучения зависит от температуры активной области ДЛ, а реально стабилизируется температура, регистрируемая терморезистором.

Для решения этой проблемы нами был предложен режим стабилизации циклов сканирования частоты ДЛ [77], при котором измерялась частота линии поглощения. Разность частоты линии и реперного значения частоты управляла током накачки ДЛ через интегральный закон управления.

Современная блок-схема стабилизации циклов сканирования частоты ДЛ приведена на рис.16, где присутствует также блок-схема стабилизации температуры. ДЛ возбуждается периодическими импульсами тока накачки. Это приводит к периодическому сканированию частоты. Находится смещение линии генерации и определяющее его изменение температуры ДЛ. Это изменение через интегральный закон управления суммируется с T_0 . Последняя версия реализации данного режима стабилизации циклов сканирования описана в [78]. Преимуществом данного режима является сочетание возможности высокоточной спектроскопии со стабилизацией циклов сканирования частоты ДЛ. Результат использования этого режима для стабилизации частоты ДЛ приведен на рис.15 (зависимость 3). Видно заметное улучшение стабильности частоты.

6. Регистрация контура линии поглощения

Для исследований и тестов была выбрана изолированная линия поглощения. Это линия Р20 молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (полоса 00031-00001 по идентификации [79] или $3\nu_3$ при традиционной идентификации), частота которой 6953.467 см^{-1} [66].

Используется следующая процедура измерений. В начале и в конце каждого эксперимента регистрируется базовая линия при отсутствии исследуемого газа в кювете. Затем регистрируется серия сигналов (спектров пропускания для линии Р20) (рис.17). Для проверки воспроизводимости результатов регистрируются по два сигнала при каждом давлении. Из этих сигналов с использованием (3) определяется экспериментальный контур линии.

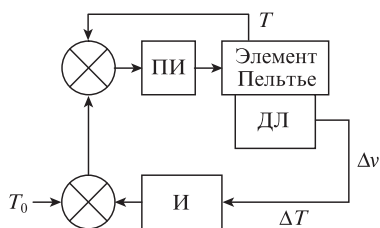
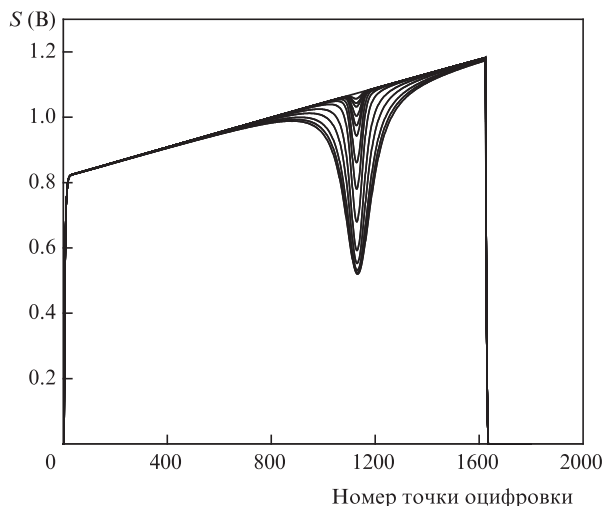
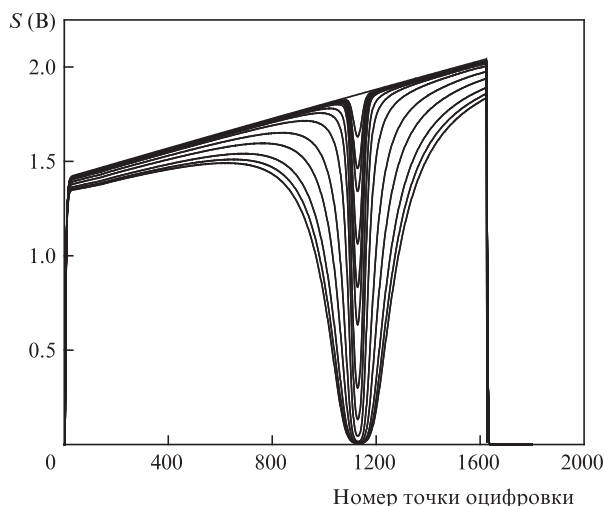


Рис.16. Современная блок-схема стабилизации циклов сканирования частоты излучения ДЛ:
И – блок, использующий интегральный закон управления.



a



b

Рис.17. Спектры пропускания CO_2 для линии Р20 в кювете 2 (a) и в кювете 3 (b) при давлениях 3.448–236.653 мбар, $T = 23^\circ\text{C}$.

На рис.18 приведены экспериментально измеренные контуры аналитической линии поглощения при разных давлениях CO_2 . В данном случае использовались сигна-

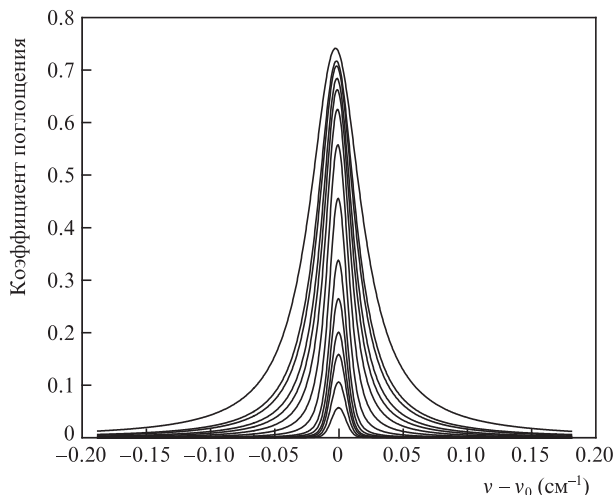


Рис.18. Экспериментальные контуры аналитической линии поглощения при давлениях 3.448–236.653 мбар.

лы на выходе аналитической кюветы 2. Серия измерений начинается с регистрации сигнала после прохождения аналитической кюветы, вакуумированной до давления 10^{-6} мбар. Этот сигнал (базовая линия) запоминается и используется затем для нормировки, его регистрация повторяется 5 раз.

Затем аналитическая кювета 2 заполняется исследуемым газом и регистрируются сигналы после прохождения излучения ДЛ через нее. Одновременно с этими сигналами регистрируются показания датчиков температуры кюветы и давления в ней. С использованием (3) находится контур поглощения. На рис.18 видны ударные сдвиг и уширение линии поглощения, которые возрастают с ростом давления.

В конце серии измерений вновь регистрируются пять сигналов для вакуумированной кюветы, которые вместе с аналогичными сигналами, зарегистрированными в начале измерений, используются для определения базовой линии.

7. Аппроксимация контура линии

Для нахождения параметров линии поглощения: частоты центра линии, ее интенсивности, ширины и т. д. – традиционно используют аппроксимацию формы линии известными модельными функциями [80]. При некоторых приближениях, рассмотренных в [80], контур спектральной линии есть свертка ударного и доплеровского контуров. Ударный контур описывается функцией Лоренца:

$$I_\nu = I(0) \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\nu - \Delta)^2 + \Gamma^2}, \quad (4)$$

где Γ – ударная ширина, а Δ – ударный сдвиг.

Параметры доплеровского контура определяются решением кинетического уравнения, учитывающего столкновения излучающих (поглощающих) и буферных частиц. Найдены два предельных решения этого уравнения, соответствующие моделям мягких (Soft) и жестких (Hard) столкновений.

Модель мягких столкновений предполагает, что для релаксации скорости молекулы требуется бесконечное число столкновений. Примером реализации такой модели является рассеяние очень тяжелых молекул на очень легких. Модель мягких столкновений соответствует диффузионному приближению кинетического уравнения. Она приводит к форме линии, называемой контуром Галатри [81]. Модель жестких столкновений предполагает, что для релаксации скорости молекулы требуется только одно столкновение. В иностранную литературу этот контур вошел под названием Rautian.

Для обработки высокоточных контуров спектральных линий нами была разработана программа аппроксимации. Эта программа использует Soft- и Hard-модели. В результате аппроксимации определяются 6 параметров: ν_0 – уровень базовой линии; A – площадь, занимаемая линией; ν_0 – частота центра линии; L , D , B – лоренцевская и доплеровская ширины и коэффициент сужения линии соответственно. На рис.19 приведен пример невязки аппроксимации экспериментального контура Soft-моделью. Видно, что на уровне базовой линии (2.3×10^{-5}) контур линии хорошо описывается сверткой доплеровского (Soft) и ударного контуров с небольшой асимметрией.

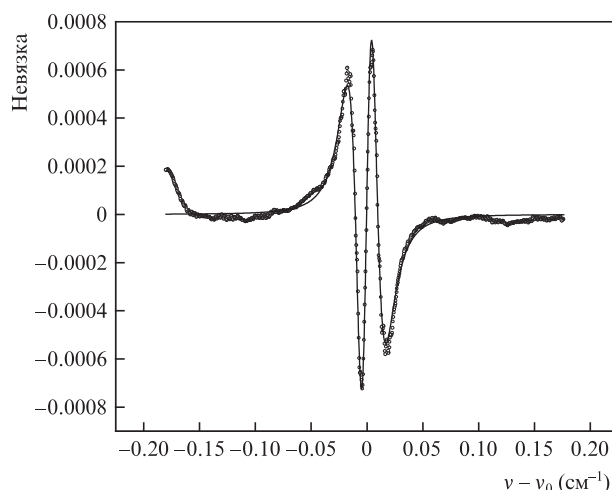


Рис.19. Пример невязок аппроксимации экспериментального контура линии поглощения: точки – невязка аппроксимации Soft-моделью, кривая – невязка с учетом асимметрии (5).

Простейшая модель невязки с учетом асимметрии представлена ниже:

$$A_{as} = \frac{\partial^2 F}{\partial \nu^2} (\nu - \nu_0) + 0.5 \frac{\partial F}{\partial \nu}, \quad (5)$$

где F – нормированный контур линии. На рис.19 видно, что модель (линия) хорошо описывает экспериментальный контур.

8. Интегральная интенсивность линии

Интенсивность колебательно-вращательной линии поглощения, обусловленного переходом из состояния α в состояние β многоатомной молекулы, описывается формулой [82]:

$$S_{\alpha\beta} = \frac{8\pi^3}{4\pi\epsilon_0 3hc} \nu_{\alpha\beta} \frac{g_\alpha}{Z(T)} \exp\left[-\frac{hcE_\alpha}{kT}\right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_{\alpha\beta}}{kT}\right)\right] R_{\alpha}^\beta, \quad (6)$$

где $\nu_{\alpha\beta}$ – частота перехода; $\alpha > \beta$; k – постоянная Больцмана; g_α – статистический вес уровня α ; E_α – энергия нижнего состояния; h – постоянная Планка; c – скорость света; $Z(T)$ – статистическая сумма; R_{α}^β – квадрат модуля матричного элемента оператора дипольного момента перехода; ϵ_0 – электрическая постоянная; T – абсолютная температура.

На рис.20 приведены зависимости интегральных интенсивностей аналитической линии P20 полосы 00031–00001 молекулы CO_2 от давления при аппроксимации контуров линии Hard- и Soft-моделями. Для изолированной линии интегральная интенсивность должна быть постоянной, т. е. не зависеть от давления. Вертикальный отрезок соответствует случайной погрешности (табл.1), которая составляет 0.047% и определяется разбросом данных для разных серий экспериментов. Видно, что интегральная интенсивность постоянна с точностью 0.3%. На рис.20 проявляются два более тонких эффекта, наблюдаемые при имеющейся точности эксперимента: уменьшение

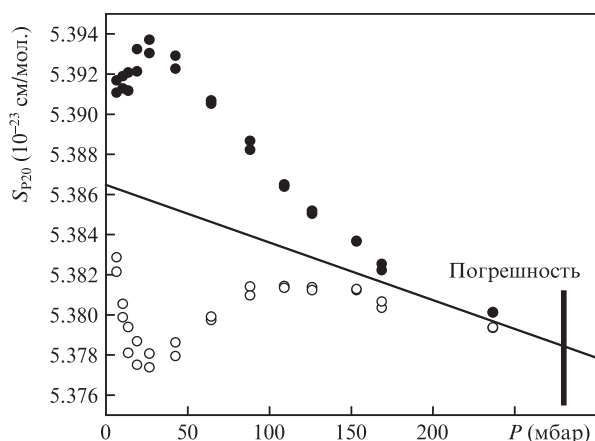


Рис.20. Зависимости интегральной интенсивности линии P20 от давления CO_2 при аппроксимации контура линии моделями Hard (●) и Soft (○), а также зависимость, полученная с использованием средних значений интенсивностей, соответствующих двум моделям аппроксимации (сплошная линия).

S_{P20} с ростом давления и различие результатов, полученных с использованием Soft- и Hard-моделей.

Поведение зависимости, описываемой наклонной прямой, обусловлено отступлением газа от идеальности. Причиной различия результатов для Soft- и Hard-моделей является «статистическая зависимость уширения линии из-за молекулярного взаимодействия и эффекта Доплера» [80, с. 232].

В табл.1 представлены значения интенсивности линии P20 полосы 00031–00001 молекулы CO_2 , полученные в настоящей работе, и данные HITRAN и работ других авторов. Точность измеренной нами интенсивности линии существенно выше точности данных других работ.

Табл.1. Интегральная интенсивность линии P20 полосы 00031–00001 молекулы CO_2 .

Год	Интенсивность (10^{-23} см/мол.)	Литература
1993	5.32(3)	[83]
2005	5.31(26)	[84]
2006	5.257(54)	[85]
2008	5.267(105)	[86]
2013	5.267(105)	[87]
2017	5.336(53)	[66]
2018	5.3865(85)	Настоящая работа

В табл.2 приведены точностные характеристики ДЛ-спектрометра при измерении линии поглощения P20 молекулы CO_2 .

Случайная погрешность (Precision) составляет 0.047%, что на порядок лучше результата, достигнутого в мире к настоящему моменту. Суммарная систематическая погрешность (Assigasy) вычислялась как корень квадратный из суммы квадратов систематических погрешностей, возникающих при учете отдельных параметров. Она составляет 0.17%.

9. Заключение

Создан, прокалиброван и введен в эксплуатацию спектрометр для высокоточных измерений на основе диодных лазеров. Для проведения тестов и измерений выбрана изолированная линия P20 полосы 00031–00001 молекулы

Табл.2. Характеристики ДЛ-спектрометра при измерении линии поглощения P20 молекулы CO_2 .

Параметр	Значение	Случайная погрешность (%)	Систематическая погрешность (%)
Длина кюветы (см)	183.50	0.024	0.022
Диапазон температуры (°C)	20–30	0.017	0.003
Давление (мбар)	100	0.010	0.014
Чистота пробы CO_2	0.99998	0.012	0.002
Относительное содержание изотопа-мера $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	0.98430		0.083
Промежуточная суммарная погрешность		0.033	0.087
Параметр нелинейности фотоприемника		0.023	0.023
Стабильность частоты излучения ДЛ, $\Delta\nu$ (10^{-3} см $^{-1}$)	800	0.001	0.001
Относительный уровень базовой линии (%)	0.003	0.003	0.003
Уровень оптического нуля (%)	0.016	0.023	0.026
Ширина линии генерации (кГц)	736		0.141
Промежуточная суммарная погрешность		0.033	0.145
Суммарная погрешность		0.047	0.169

кулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Проведен анализ бюджета погрешностей спектрометра. Случайная ошибка составила 0.047%, а систематическая 0.17% и определяется неопределенностью изотопического состава образца и шириной спектра генерации диодного лазера. Создана программа для аппроксимации аналитических спектральных линий с использованием моделей мягких и жестких столкновений [80]. Проведен анализ процедуры аппроксимации. Показано, что для уровня базовой линии 2.3×10^{-5} при аппроксимации контура линии поглощения достаточно использовать шесть подгоночных параметров. Измерено значение интегральной интенсивности аналитической линии, составившее $5.3865(85) \times 10^{-23}$ см/мол. Проведено сопоставление полученного результата с литературными данными. Интегральная интенсивность не зависит от давления CO_2 с точностью 0.3%. В пределах экспериментальной точности обнаружены два тонких эффекта: отступление газа от идеальности и корреляция изменения фазы молекулярного колебания и скорости молекулы при столкновении [80, с. 232].

1. Басов Н.Г., Вул Б.М., Попов Ю.М. *ЖЭТФ*, **37**, 587 (1960) [*Sov. JETP*, **10**, 416 (1960)].
2. Басов Н.Г., Крохин О.Н., Попов Ю.М. *ЖЭТФ*, **40**, 1879 (1961) [*Sov. JETP*, **13**, 1320 (1961)].
3. Басов Н.Г. *УФН*, **85**, 585 (1965).
4. Наследов Д.Н., Рогачев А.А., Рывкин С.М., Царенков Б.В. *ФТТ*, **4**, 1062 (1962) [*Sov. Phys. Solid State*, **4**, 2449 (1962)].
5. Hall R.H., Fenner G.E., Kingsley J.D., Soltys T.J., Carlson R.O. *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 366 (1962).
6. Butler J.F., Calawa A.R., Phelan R.J., Strauss A.J., Harmann T.C., Redicker R.H. *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 75 (1964).
7. Hinkley E.D. *Appl. Phys. Lett.*, **16**, 351 (1970).
8. <http://tdls.gpi.ru/history.html>.
9. Mantz A.W., Nadezhdinskii A.I. (Guest Eds) *Spectrochim. Acta, Part A*, **52** (7) (1996).

10. Mantz A.W., Nadezhdinskii A.I. (Guest Eds) *Spectrochim. Acta, Part A*, **55** (10) (1999).
11. Mantz A.W., Nadezhdinskii A.I. (Guest Eds) *Spectrochim. Acta, Part A*, **58** (9) (2002).
12. Mantz A.W. (Guest Ed.) *Spectrochim. Acta, Part A*, **60** (14) (2004).
13. Mantz A.W. (Guest Ed.) *Spectrochim. Acta, Part A*, **63** (5) (2006).
14. Richter D., Fried A., Tittel F. (Guest Eds) *Appl. Phys. B*, **90** (2) (2008).
15. Sigrist M.W., Tittel F.K. (Guest Eds) *Appl. Phys. B*, **100** (2) (2010).
16. Wysocki G., Orr-Ewing A. (Guest Eds) *Appl. Phys. B*, **109** (3) (2012).
17. Tittel F.K. et al., in *Topics in Applied Physics* (Springer, 2003, Vol. 89, pp 445–510).
18. Засавицкий И.И. *Зарубежная электроника*, №10, 74 (1974).
19. Hinkley E., Ku R., Kelley E., in *Laser Monitoring of Atmosphere*. Ed. by E.Hinkley (Berlin: Springer-Verlag, 1976, p.237).
20. Nill K.W. *Laser Focus*, **13**, 32 (1977).
21. Хинкли Е.Д., Нилл К.В., Блум В.А. В кн. *Лазерная спектроскопия атомов и молекул*. Под ред. Г.Вальтера (М.: Мир, 1979, с. 155–235).
22. Butler J.E., Nill K.W., Mantz A.W. *Proc. SPIE*, **158** (1978).
23. Eng R.S., Butler J.E., Linden K.J. *Opt. Eng.*, **19**, 945 (1980).
24. McDowell R.S., in *Vibrational Spectra and Structure* (New York: Elsevier, 1981).
25. Eng R., Ku R.T. *Spectr. Lett.*, **15**, 803 (1982).
26. Косичкин Ю.В., Надеждинский А.И. *Структурная химия*, **24**, 114 (1983).
27. Курицин Ю.А. В сб. *Лазерная аналитическая спектроскопия*. Под ред. В.В.Летохова (М.: Наука, 1986, с. 120).
28. Nadezhdinskii A., Prokhorov A. *Proc. SPIE*, **1724** (1992), <https://doi.org/10.1117/12.140314>.
29. Niemax K. *Spectrochim. Acta Rev.*, **15**, 289 (1993).
30. Werle P. *Spectrochim. Acta, Part A*, **54**, 197 (1998).
31. *Proc. SPIE*, **438** (1983).
32. Grisar R., Preier H., Schmidtke G., Restelli G. (Eds) *Proc. Int. Symposium, Freiburg, FRG 1986* (Dordrecht: D.Reidel Publ. Com., 1987).
33. Grisar R., Schmidtke G., Tacke M., Restelli G. (Eds) *Proc. Int. Symposium, Freiburg, FRG 1988* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1989).
34. Grisar R., Böttner H., Tacke M., Restelli G. (Eds) *Proc. Int. Symposium, Freiburg, Germany, 1991* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1992).
35. *Infrared Phys. Technol.*, **37** (1) (1996).
36. Fried A. (Ed.) *Proc. SPIE*, **2834** (1996).
37. Allan D.W. *Proc. IEEE*, **54**, 221 (1966).
38. [http://www.dls.gpi.ru/rus/conf/TDLS2009/Posters/B1_Fundamental noises in TDLS.pdf](http://www.dls.gpi.ru/rus/conf/TDLS2009/Posters/B1_Fundamental%20noises%20in%20TDLS.pdf).
39. Werle P., Lechner S. *Spectrochim. Acta, Part A*, **55**, 1941 (1999).
40. McManus J., Zahniser M., Nelson D., Williams L., Kolb C. *Spectrochim. Acta, Part A*, **60**, 3325 (2002).
41. Wirtz D., Sonnabend G., Schieder R. *Spectrochim. Acta, Part A*, **58**, 2457 (2002).
42. Richter D., Fried A., Wert B.P., Walega J.G., Tittel F.K. *Appl. Phys. B*, **75**, 281 (2002).
43. Kormann R., Fischer H., Klupfel Th., Kowalski K., Koningstedt R., Parchatka U., Vagner V. *Spectrochim. Acta*, **58**, 2489 (2002).
44. Wert B., Fried A., Rauenbuehler S., Walega J., Henry B. *J. Geophys. Res.*, **108** (D12), 4530 (2003).
45. Durry G., Pouchet I., Amarouche N., Danguy T., Megie G. *Appl. Opt.*, **39**, 5609 (2000).
46. Ikegami T., Sudo S., Sakai Y. *Frequency Stabilization of Semiconductor Laser Diodes* (Norwood, MA: Artech House, Inc., 1995, p. 64).
47. Bakhirkin Yu., Kosterev A., Roller C., Curl R., Tittel F. *Appl. Opt.*, **43**, 2257 (2004).
48. Sonnenfroh D., Allen M. *Appl. Opt.*, **35**, 4053 (1996).
49. Gustafsson U., Sornesfalean G., Alnis J., Svanberg S. *Appl. Opt.*, **39**, 3774 (2000).
50. Werle P., Popov A. *Appl. Opt.*, **38**, 1494 (1999).
51. Kim J., Yoo Y., Lee J.Y., Lee J.B., Hahn J. *Appl. Opt.*, **40**, 5509 (2001).
52. Kosterev A., Malinovsky A., Tittel F., Gmachl C., Capasso F., Sivco D., Baillargeon J., Hutchinson A., Cho A. *Appl. Opt.*, **40**, 5522 (2001).
53. Wysocki G., Bakhirkin Yu., So S., Tittel F., Hill C., Yang R., Fraser M. *Appl. Opt.*, **46**, 8202 (2007).
54. Лигер В.В., Курицын Ю.А., Кривцун В.М., Снегирев Е.П., Кононов А.Н. *Квантовая электроника*, **24**, 371 (1997) [*Quantum Electron.*, **27**, 360 (1997)].
55. Liger V., Zybin A., Kuritsyn Yu., Niemax K. *Spectrochim. Acta, Part B*, **52**, 1125 (1997).
56. http://www.dls.gpi.ru/rus/conf/TDLS2009/Posters/C1_Flicker.pdf.
57. http://www.dls.gpi.ru/rus/conf/TDLS2009/Posters/D1_Baseline.pdf.
58. Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я. *ЖАХ*, **73**, 153 (2018).
59. <http://www.gosthelp.ru/gost/gost5270.html>.
60. <http://vsegost.com/Catalog/28/28590.shtml>.
61. <http://www.ntt-electronics.com/>.
62. <http://www.anritsu.co.jp/>.
63. http://www.fitel.com/index_nf.htm.
64. <http://www.eblanaphotonics.com/>.
65. <http://www.lasercomponents.com/>.
66. Gordon I.E., Rothman L.S., et al. *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer*, **203**, 3 (2017).
67. Malitson I.H. *J. Opt. Soc. Am.*, **55** (10), 1205 (1965).
68. Nadezhdinskii A. *Spectrochim. Acta, Part A*, **52**, 959 (1996).
69. http://amnl.usv.ro/DOC/Pfeiffer_HiCube80_Eco.pdf.
70. <http://www.shop.edwardsvacuum.com/products/r60/list.aspx>.
71. <http://www.setra.com/products/obsolete/model-764/>.
72. http://images.iop.org/cws/cms/phw/microsites/A100006265/images/9_TIC_Instrument_Controller.pdf.
73. <http://www.rostest.ru/>.
74. <http://www.teamwavelength.com>.
75. Акульшин А.М., Величанский В.Л., Зибров А.С., Никитин В.В., Саутенков В.А., Харисов Г.Г. *Квантовая электроника*, **15**, 1945 (1988) [*Sov. J. Quantum Electron.*, **18**, 1214 (1988)].
76. Величанский В.Л., Губин М.А. *УФН*, **179**, 1219 (2009) [*Phys. Usp.*, **52**, 1153 (2009)].
77. Косичкин Ю.В., Кузнецов А.И., Надеждинский А.И., Перов А.Н., Степанов Е.В. *Квантовая электроника*, **9**, 822 (1982) [*Sov. J. Quantum Electron.*, **12**, 518 (1982)].
78. <http://www.dls.gpi.ru/rus/conf/TDLS2005/Posters/B10.pdf>.
79. Rothman L., Young L. *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer*, **25**, 505 (1981).
80. Раутиан С.Г., Собельман И.И. *УФН*, **90**, 209 (1966) [*Sov. Phys. Usp.*, **9**, 701 (1967)].
81. Galatry L. *Phys. Rev.*, **122**, 1218 (1961).
82. Flaud J.M., Cay-Peyret C. *J. Mol. Spectrosc.*, **55**, 278 (1975).
83. Johns J.W.C., Lu Z., Thibault F., Le Doucen R., Arcas P., Boulet C. *J. Mol. Spectrosc.*, **159**, 259 (1993).
84. Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., et al. *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer*, **96**, 139 (2005).
85. Toth R.A., Brown L.R., Miller C.E., Devi V., Chris Benner D. *J. Mol. Spectrosc.*, **239**, 221 (2006).
86. Toth R.A., Brown L.R., Miller C.E., Malathy Devi V., Benner D. *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer*, **109**, 906 (2008).
87. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov I., Barbe A., et al. *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer*, **130**, 4 (2013).