

Частотная модуляция при нестационарном разогреве р – n-перехода в диодной лазерной спектроскопии высокой чувствительности

С.Н.Андреев, И.В.Николаев, В.Н.Очкин, С.Ю.Савинов, М.В.Спиридонов, С.Н.Цхай

Предлагается использовать специальную форму модуляции тока инжекции диодного лазера, при которой частотная модуляция излучения не сопровождается остаточной амплитудной модуляцией. Такой метод позволяет существенно уменьшить влияние нестабильностей излучения диодного лазера на регистрируемые спектры поглощения. В приложении к газоанализу это дает возможность осуществлять длительный мониторинг малых примесей при сохранении высокой чувствительности. Проведены длительные измерения спектров при относительном поглощении 8×10^{-7} . При использовании многопроходной кюветы с базовой длиной 50 см и оптической длиной 90 м был получен регистрируемый коэффициент поглощения $1.2 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$. В качестве примера приведена измеренная дневная эволюция фоновых концентраций молекул NO_2 в атмосфере.

Ключевые слова: диодная лазерная спектроскопия, частотная модуляция, лазерный диод.

1. Введение

Одно из перспективных направлений газоанализа основывается на использовании частотно-перестраиваемых диодных лазеров (ДЛ) [1]. Чувствительность измерений определяется минимально возможным для регистрации поглощением. При измерении слабых поглощений интенсивность собственного спектра излучения лазера в отсутствие поглощения (базовая линия) может превышать интенсивность спектральных линий поглощения на много порядков. При этом базовая линия ДЛ может иметь локальные частотные особенности, нестабильные во времени. Эти особенности по своему проявлению в регистрируемом сигнале трудно отличимы от реальных линий поглощения, и их наличие сказывается на точности и чувствительности измерений. В связи с этим следует свести к минимуму влияние особенностей базовой линии на регистрируемый спектр поглощения, для чего широко применяется модуляция частоты излучения ДЛ.

Различные методы модуляции частоты ДЛ и связанные с ними методы регистрации излучения подробно рассмотрены в обзоре [2]. Обычно модуляция частоты ДЛ осуществляется путем модуляции амплитуды тока инжекции лазера при помощи генератора сигналов синусоидальной или прямоугольной формы. Модулирующий сигнал или его вторая гармоника используется в качестве опорного сигнала для синхронного детектирования сигналов фотодетекторов. На выходе синхронного детектора регистрируется соответственно первая или вторая производная спектра поглощения.

Очевидно, что при модуляции тока инжекции модулируется не только частота, но и интенсивность излучения ДЛ. Остаточная амплитудная модуляция излучения

(после обработки сигнала) далеко не всегда может быть отделена от амплитудной модуляции, связанной со взаимодействием частотно-модулированного излучения с поглощающей средой, что затрудняет регистрацию спектров слабого поглощения и ухудшает чувствительность.

При детектировании первой гармоники остаточная амплитудная модуляция велика, и данный метод применяется достаточно редко. Детектирование второй гармоники теоретически позволяет полностью устранить остаточную амплитудную модуляцию, поэтому данный метод часто называют методом с нулевой базовой линией. Но это верно лишь для линейной ватт-амперной характеристики ДЛ, когда мощность излучения ДЛ линейно зависит от тока инжекции.

В настоящей работе предложен новый метод частотной модуляции излучения ДЛ, практически полностью устраняющий остаточную амплитудную модуляцию и позволяющий непосредственно регистрировать первую производную коэффициента поглощения в исследуемой среде. Он основан на применении многофункциональных контроллеров ввода-вывода сигналов, с помощью которых можно задать произвольную форму тока инжекции лазера, причем реализация формы тока инжекции и регистрация оптического сигнала могут осуществляться синхронно. Это позволяет отказаться от дополнительных генераторов и синхронных детекторов и проводить всю обработку регистрируемого оптического сигнала на программном уровне.

2. Экспериментальная установка и методика

Схема экспериментальной установки приведена на рис.1. Использовался ДЛ фирмы Toshiba с резонатором Фабри–Перо и выходной мощностью 5 мВт, работающий в области 635 нм (15750 см^{-1}). Лазер установлен на термоэлектрическом элементе Пельтье, снабжен терморезистором и смонтирован в герметичном корпусе. Спектрометр имел три оптических канала: аналитический канал (с фотоприемником ФП1), реперный канал (с ФП2) и

С.Н.Андреев, И.В.Николаев, В.Н.Очкин, С.Ю.Савинов, М.В.Спиридонов, С.Н.Цхай. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: tskhai@lebedev.ru

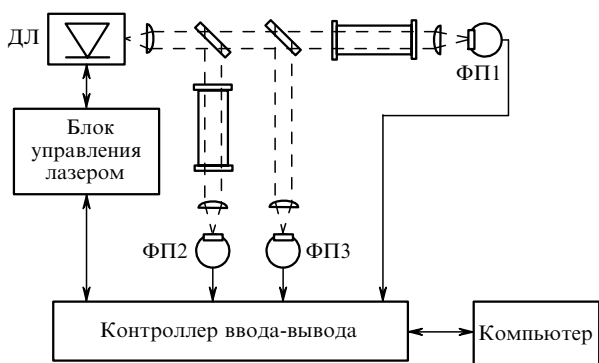


Рис.1. Схема экспериментальной установки.

канал регистрации базовой линии (с ФП3). В качестве фотоприемников использовались кремниевые фотодиоды S1336 (Hamamatsu). В реперный канал помещалась кювета длиной 18 см с поглощающим газом, в нашем случае – с двуокисью азота NO_2 с концентрацией около 1 % (9600 ppm), разбавленной азотом до атмосферного давления. Это обеспечивало относительное поглощение двуокиси азота в реперном канале на уровне 3 % – 5 %. В аналитический канал помещались кюветы с азотом также при атмосферном давлении, содержащие NO_2 с различными малыми концентрациями.

Для управления ДЛ и регистрации спектров поглощения использовался многофункциональный контроллер ввода-вывода NI-PCI6120, программируемый с помощью системы LabView 7.1. Контроллер включал в себя четыре аналого-цифровых и два цифроаналоговых преобразователя с разрядностью 16 бит и частотой выборки до 1 МГц. Один канал АЦП и один канал ЦАП использовались для стабилизации температуры ДЛ, три канала АЦП – для регистрации сигналов фотодиодов в трех оптических каналах и один канал ЦАП – для управления током инжекции ДЛ.

Импульсы тока инжекции ДЛ следовали с частотой 30–200 Гц и имели амплитуду, изменяющуюся от 30 до 60 мА. Форма одного периода тока показана на рис.2. Период тока инжекции состоит из трех областей: области нулевого тока, которая используется для записи «оптического нуля» (а), области выхода ДЛ на стационарный режим генерации (b) и области сканирования и модуляции частоты ДЛ (с).

На вставке рис.2 приведена форма одного периода модуляции тока инжекции ДЛ с длительностью периода 10–40 мкс. Модуляция происходит в результате периодического уменьшения (точка 1) и увеличения (точка 3) тока инжекции на величину di_c . Значения тока в точках 2 и 4 равны, и, следовательно, интенсивности лазерного излучения в этих точках в отсутствие поглощающей среды также практически одинаковы. В то же время частота излучения ДЛ в точках 2 и 4 различна. Это связано с тем, что в точке 1 температура активной области лазера уменьшается из-за понижения тока инжекции, и в точке 2 температура понижена по отношению к точке 0, поскольку не успевает вернуться к своему стационарному значению. Напротив, в точке 3 температура увеличивается, и в точке 4 она повышена относительно температуры в точке 0. Некоторое различие интенсивностей излучения ДЛ в точках 2 и 4 вследствие зависимости порогового тока лазера от температуры при регистрации спектров является эффектом более высокого порядка малости.

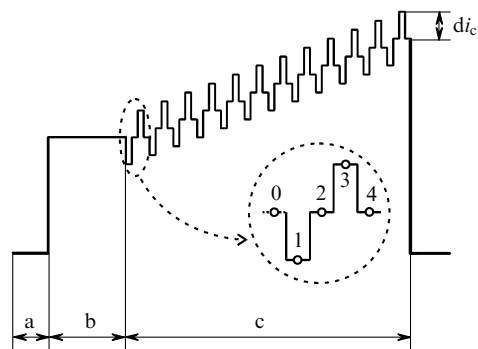


Рис.2. Форма одного периода тока инжекции ДЛ (показано схематически, реальное число периодов модуляции в области с составляет от 200 до 1000). На вставке приведена форма одного периода модуляции тока инжекции.

После регистрации сигналы всех трех оптических каналов разделяются на четыре массива данных $I_n(i)$ ($n = 1-4$, i – номер точки массива). Например, $I_3(i)$ – это массив значений регистрируемой интенсивности ДЛ в одном из каналов в моменты времени, соответствующие точкам 3 на вставке рис.2. На рис.3 показаны эти четыре массива интенсивностей, записанные в третьем оптическом канале регистрации базовой линии. Сколь-нибудь заметное поглощение в атмосфере здесь отсутствует из-за малости длины оптического пути (~20 см). Видно, что интенсивности в массивах, соответствующих точкам 2 и 4 на периоде модуляции, совпадают.

При наличии поглощающей среды одноименные точки четырех массивов различаются по частоте. На рис.4

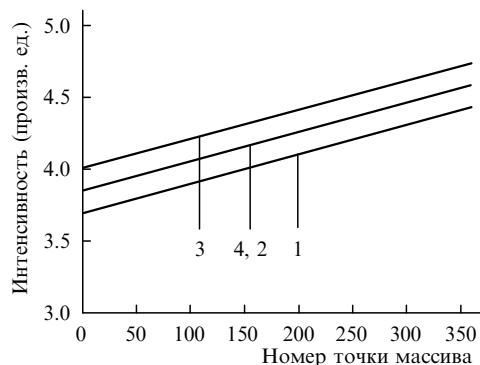


Рис.3. Интенсивность излучения, регистрируемая в канале базовой линии. Цифрами обозначены массивы соответствующих точек периода модуляции (см. рис.2).

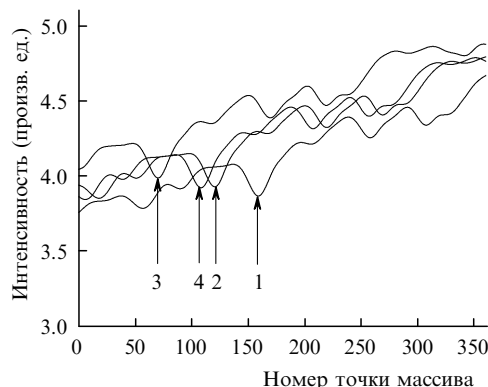


Рис.4. Интенсивность, регистрируемая в реперном канале, в который помещена кювета с NO_2 . Цифрами обозначены массивы соответствующих точек периода модуляции (см. рис.2).

стрелками показаны положения вершины одной из линий поглощения NO_2 в этих массивах в реперном канале. Анализ разности частот массивов 1 и 3 соответствует традиционному методу модуляции, а массивов 2 и 4 – предложенному методу модуляции с нестационарным нагревом и охлаждением активной области лазера. Для того чтобы необходимая глубина модуляции частоты излучения была порядка ширины линии поглощения, глубина модуляции тока инжекции ДЛ в предложенном методе должна быть в несколько раз больше, чем при традиционном методе модуляции.

3. Шумовые характеристики спектра поглощения

Сравним шумовые характеристики и предельные чувствительности предложенного и традиционного методов модуляции частоты. Модуляция тока инжекции, показанная на рис.2, позволяет находить разностные величины в спектре пропускания исследуемой среды тремя различными способами (в зависимости от используемых точек периода модуляции). Эти разностные величины пропорциональны производным спектра поглощения по периоду модуляции. Поскольку в модуляционной спектроскопии их принято называть производными спектра поглощения, мы также будем придерживаться этой терминологии, согласно которой $I_{d1}(i) = I_3(i) - I_1(i)$ – первая производная спектра поглощения, вычисляемая по точкам 1 и 3; $I_{d2}(i) = I_3(i) + I_1(i) - 2I_2(i)$ – вторая производная спектра поглощения, вычисляемая по точкам 1, 2 и 3; $I_{d1T}(i) = I_4(i) - I_2(i)$ – первая производная спектра поглощения, связанная с нестационарным нагревом и охлаждением лазера в точках 2 и 4.

Поскольку в процессе сканирования частоты интенсивность лазера может существенно изменяться, вычисленные производные необходимо нормировать на базовую линию, т. е. на интенсивность падающего излучения. Если измеряемое поглощение слабое, то производные можно нормировать на среднее значение интенсивности в данном оптическом канале за период модуляции тока инжекции, т. е. на величину $I_N(i) = [I_2(i) + I_4(i)]/2$. В результате мы получим массивы нормированных производных, значения которых не зависят от интенсивности падающего излучения:

$$A_{d1}(i) = \frac{I_{d1}(i)}{I_N(i)}, \quad A_{d2}(i) = \frac{I_{d2}(i)}{I_N(i)}, \quad A_{d1T}(i) = \frac{I_{d1T}(i)}{I_N(i)}.$$

Нормированные производные спектра поглощения в реперном канале показаны на рис.5. Глубина модуляции тока инжекции ДЛ составляла 0.3 мА при регистрации A_{d1} и A_{d2} и 1.5 мА при регистрации A_{d1T} .

Оценка шумовых характеристик различных производных спектра поглощения проводилась по графикам дисперсии Аллана [3]. Метод дисперсии Аллана, широко используемый для анализа характера шумов в спектральных измерениях, позволяет определить оптимальное время и число накоплений измеряемой величины для получения максимального отношения сигнал/шум. Графики Аллана строятся в двойном логарифмическом масштабе как функция дисперсии Аллана от количества накоплений измеряемой величины. Если измеряемая величина включает в себя только нормальные случайные шумы, то график Аллана имеет постоянный наклон -1 , по-

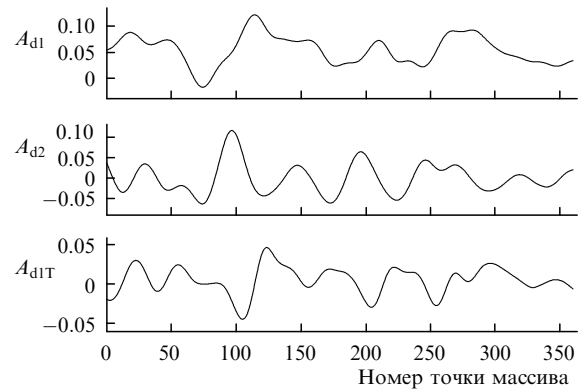


Рис.5. Нормированные производные спектра поглощения.

скольку дисперсия нормальных шумов обратно пропорциональна числу измерений. Если же в системе имеются шумы других типов (дрейфовые, шумы $1/f$ и $1/f^2$), то график Аллана достигает минимума при определенном количестве накоплений, и дальнейшее накопление измеряемой величины уменьшает отношение сигнал/шум. Применение дисперсии Аллана для анализа шумов и предельной чувствительности в диодной лазерной спектроскопии подробно описано в [4].

Для измерения дисперсии Аллана в аналитическом канале спектрометра использовалась кювета длиной 5 см с концентрацией двуокиси азота 28 ppm, разбавленной азотом до атмосферного давления. В этих условиях относительное поглощение NO_2 в аналитическом канале составляло около 4×10^{-5} . Измерения проводились для трех различных типов производных в одной фиксированной точке спектра поглощения. Время между измерениями составляло 30 мс. Графики дисперсии Аллана для A_{d1} , A_{d2} и A_{d1T} приведены на рис.6.

Хорошо видно, что первая производная спектра поглощения A_{d1} , вычисляемая по точкам 1 и 3, имеет сильный дрейф, и при числе усреднений более 60 (что соответствует времени накопления 2 с), отношение сигнал/шум может только уменьшаться. Вторая производная A_{d2} , вычисляемая по точкам 1, 2 и 3, имеет оптимальное число усреднений около 2000 (время накопления 60 с). Наилучшими шумовыми характеристиками обладает производная A_{d1T} с оптимальным числом усреднений 10000 (время накопления 300 с).

Результаты анализа шумов трех различных производных спектра поглощения при помощи графиков дисперсии Аллана приведены в табл.1. Первая производная A_{d1T} , связанная с нестационарным нагревом и охлаждением лазера в точках 2 и 4, допускает длительное накоп-

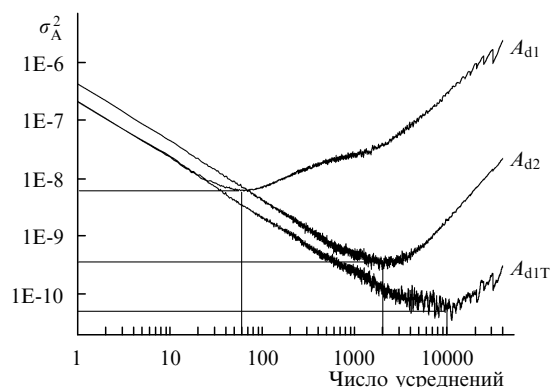


Рис.6. Графики дисперсии Аллана для A_{d1} , A_{d2} и A_{d1T} .

Табл.1. Шумовые характеристики различных производных спектра поглощения.

Производные спектра поглощения	Оптимальное число усреднений	Время накопления (с)	Минимальная дисперсия σ_A^2	Максимальное отношение сигнал/шум $(\sigma_A^2)^{-1/2}$
A_{d1}	60	2	6.4×10^{-9}	1.3×10^4
A_{d2}	2000	60	3.7×10^{-10}	5.3×10^4
A_{d1T}	10000	300	4.2×10^{-11}	1.5×10^5

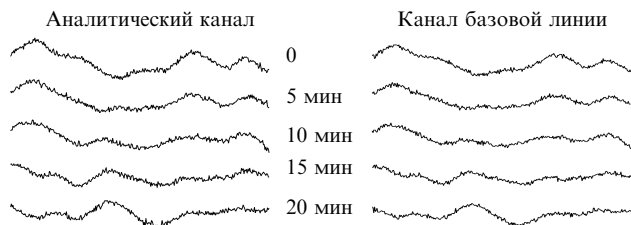


Рис.7. Эволюция остаточных особенностей базовой линии в двух оптических каналах.

ление сигнала с большим числом усреднений и позволяет получить в три раза большее отношение сигнала к шуму в каждой точке спектра, чем при использовании второй производной A_{d2} .

Регистрация первой производной A_{d1T} , связанной с нестационарным нагревом и охлаждением лазера, позволяет наилучшим образом подавить остаточную амплитудную модуляцию излучения ДЛ. Полного подавления достичь все же не удастся, и остаточная амплитудная модуляция проявляется в остаточных особенностях базовой линии ДЛ, а именно в том, что даже в отсутствие поглощающей среды регистрируемый спектр излучения лазера имеет структуру, маскирующую спектр поглощения. Учет и компенсация остаточных особенностей базовой линии может существенно повысить чувствительность спектрометра, но это осложняется тем, что они могут быть нестабильны во времени. Особенности базовой линии в разных оптических каналах могут различаться по форме, например из-за пространственной неоднородности излучения ДЛ и разного характера интерференции излучения в разных оптических путях.

На рис.7 показана эволюция остаточных особенностей базовой линии, записанных в двух оптических каналах спектрометра на протяжении 20 мин. Хорошо видно, что за 15–20 мин формы особенностей базовой линии в обоих каналах существенно изменяются. Это делает невозможной компенсацию остаточных особенностей путем их предварительной записи с дальнейшим вычитанием из регистрируемых спектров. В то же время формы особенностей в разных оптических каналах в каждый момент времени практически полностью совпадают, хотя их амплитуды могут и различаться. Этот факт дает возможность учитывать остаточные особенности в аналитическом канале при помощи линейной регрессии, используя их форму из канала регистрации базовой линии.

4. Методика обработки спектров поглощения для нахождения малых концентраций частиц

Предельная чувствительность диодного лазерного спектрометра определяется не только режимом работы лазера и методикой регистрации спектров поглощения, но и методикой обработки спектров и алгоритмом вычисления концентрации поглощающего вещества. В данной работе мы использовали сигналы трех оптических

каналов (аналитического, реперного и базовой линии) и применяли метод многомерной линейной регрессии.

При использовании модуляции частоты ДЛ и регистрации производных спектра поглощения влияние особенностей базовой линии на регистрируемый спектр в большой степени, хотя и не полностью, устранено, поэтому сигнал нормированной производной после регистрации в каждом из оптических каналов может быть представлен в виде

$$A(i) = kS(i) + ai^3 + bi^2 + ci + d + G(i),$$

где k – коэффициент, пропорциональный концентрации поглощающих молекул и длине оптического пути; $S(i)$ – соответствующая производная спектра сечения поглощения исследуемого вещества; $ai^3 + bi^2 + ci + d$ – полином третьей степени, учитывающий связанное с остаточной амплитудной модуляцией ДЛ остаточное влияние базовой линии; $G(i)$ учитывает прочие особенности формы базовой линии лазера, которые не могут быть учтены полиномом третьей степени.

Заметим, что спектр поглощения искомого вещества в канале базовой линии отсутствует, а в реперном канале он достаточно силен по сравнению с остаточной базовой линией. Учитывая также, исходя из данных нашего эксперимента (рис. 7), что формы остаточных особенностей $G(i)$ в каждый момент времени одинаковы в аналитическом канале и в канале базовой линии, сигналы в трех оптических каналах можно записать в следующем виде:

$$A_{An}(i) = k_{An}S(i) + a_{An}i^3 + b_{An}i^2c_{An}i + d_{An} + m_{An}G(i),$$

$$A_{Ref}(i) = k_{Ref}S(i),$$

$$A_{BL}(i) = a_{BL}i^3 + b_{BL}i^2 + c_{BL}i + d_{BL} + m_{BL}G(i),$$

где индексы An, Ref, и BL относятся к величинам для аналитического и реперного каналов, а также для канала базовой линии.

Концентрация искомого вещества в аналитическом канале N_{An} связана с концентрацией в реперном канале N_{Ref} при оптических длинах этих каналов L_{An} и L_{Ref} и малых поглощениях следующим соотношением:

$$N_{An} = N_{Ref} \frac{L_{Ref} k_{An}}{L_{An} k_{Ref}}.$$

Таким образом, при известной концентрации искомого вещества в реперном канале N_{Ref} необходимо найти отношение коэффициентов k_{An}/k_{Ref} . Для этого следует решить задачу линейной регрессии и найти сигнал $A_{An}(i)$ в аналитическом канале как комбинацию сигнала в реперном канале $A_{Ref}(i)$, полинома третьей степени $P^{(3)}(i) = ai^3 + bi^2 + ci + d$ и сигнала в канале базовой линии $A_{BL}(i)$:

$$A_{An}(i) = \gamma_{\text{regr}} A_{\text{Ref}}(i) P^{(3)}(i) + CA_{\text{BL}}(i),$$

где $\gamma_{\text{regr}} = k_{\text{An}}/k_{\text{Ref}}$ – искомый коэффициент регрессии; C – коэффициент, характеризующий отношение одинаковых по форме остаточных особенностей $G(i)$ в аналитическом канале и в канале базовой линии.

В настоящей работе эта задача решалась в среде LabView с помощью модифицированного виртуального инструмента General LS Linear Fit, входящего в стандартную конфигурацию программы.

5. Определение предельной чувствительности измерения концентрации NO₂

Для определения предельной чувствительности спектрометра были измерены концентрации примесей NO₂ в кювете длиной 5 см с концентрацией 28 ppb в азоте при атмосферном давлении. Регистрировались вторая производная спектра поглощения A_{d2} и первая производная, связанная с нестационарным нагревом и охлаждением лазера, A_{d1T} . Глубина модуляции тока инжекции ДЛ составляла при этом 0.3 и 1.5 мА соответственно. Обработка сигналов проводилась методом линейной регрессии сигнала в аналитическом канале по сигналам в реперном канале и в канале базовой линии, а также по коэффициентам полинома третьей степени. Концентрация NO₂ вычислялась из коэффициента регрессии γ_{regr} . Дисперсия Аллана определялась для произведения концентрации на длину оптического пути NL (в ppb·м). Соответствующие графики дисперсии Аллана приведены на рис.8.

При регистрации первой производной, связанной с нестационарным нагревом и охлаждением лазера (A_{d1T}), минимальная дисперсия составляет 3.9×10^{-4} (ppb·м)², тогда как вторая производная A_{d2} дает почти на порядок большую дисперсию – 3.1×10^{-3} (ppb·м)². Поскольку предельная чувствительность (стандартное отклонение) равна квадратному корню из минимальной дисперсии Аллана, регистрация A_{d1T} обеспечивает предельную чувствительность 20 ppb·м, а A_{d2} – 56 ppb·м, что соответствует относительноному поглощению NO₂, равному 6×10^{-7} и 1.6×10^{-6} .

Предельная чувствительность по относительному поглощению 6×10^{-7} сопоставима с лучшими достигнутыми к настоящему времени результатами [1], однако используемые другими авторами методики позволяют воспроизводить такую чувствительность при временах из-

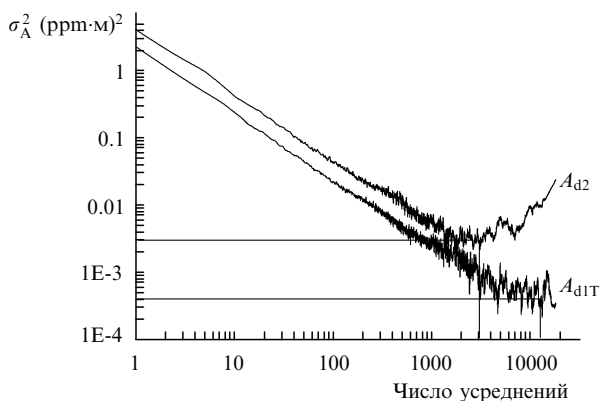


Рис.8. Графики дисперсии Аллана для концентрации NO₂ при регистрации второй производной по точкам 1, 2 и 3 (A_{d2}) и первой производной по точкам 2 и 4 (A_{d1T}).

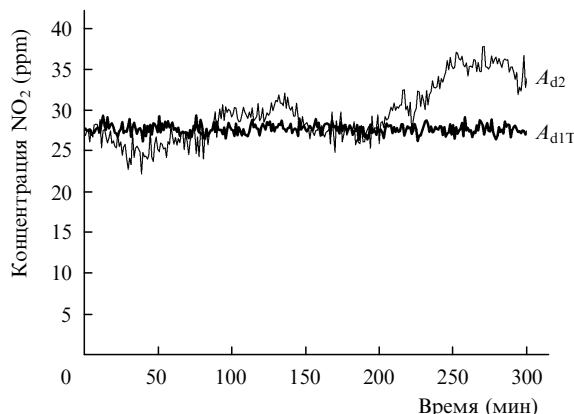


Рис.9. Долговременные измерения концентрации NO₂ в кювете при регистрации первой производной по точкам 2 и 4 (A_{d1T}) и второй производной по точкам 1, 2 и 3 (A_{d2}).

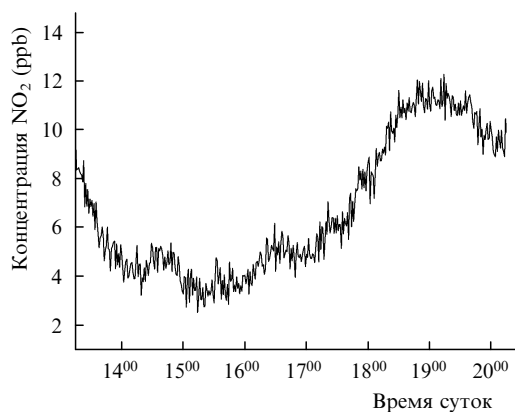
мерения не более нескольких минут. При более длительных измерениях чувствительность падает, что обычно связано с неконтролируемым дрейфом особенностей базовой линии лазера. По этой причине долговременные измерения, требующие высокой чувствительности, выполняются с периодической калибровкой спектрометра через каждые несколько минут [5]. Такая калибровка осуществляется путем откачки аналитической кюветы и заполнения ее газовой средой, которая не поглощает в рабочем спектральном диапазоне (так называемый нулевой газ).

Используемая нами методика регистрации и обработки спектров позволяет учитывать дрейф особенностей базовой линии лазера и проводить долговременные измерения с высокой чувствительностью без периодической калибровки системы. На рис.9 приведены измерения NO₂ с концентрацией 28 ppb в кювете длиной 5 см. Измерения проводились в течение 5 ч с интервалом между отдельными измерениями 1 мин. При регистрации первой производной по точкам 2 и 4 (A_{d1T}) измеренная концентрация составляла 27.7 ± 0.6 ppb, что соответствует стандартному отклонению относительного коэффициента поглощения около 8×10^{-7} . При регистрации второй производной по точкам 1, 2 и 3 (A_{d2}) кратковременная точность измерений была несколько хуже и составляла ± 0.9 ppb, однако при длительных измерениях наблюдался значительный дрейф, вследствие чего погрешность измерений достигала ± 5 ppb.

6. Измерения фоновой концентрации NO₂ в атмосфере

Применение частотной модуляции, вызывающей нестационарный нагрев и охлаждение активной области лазера, позволяет измерять концентрацию NO₂ с чувствительностью до 20 ppb·м при оптическом пути 5 см. Прямая экстраполяция этих значений позволяет утверждать, что при использовании многопроходной оптической системы длиной 100 м можно достичь чувствительности 0.2 ppb. Однако многопроходная система может внести дополнительные шумы и дрейфы в регистрируемый сигнал, поэтому характеристики прибора с такой системой требуют прямой экспериментальной проверки.

В аналитический канал спектрометра была помещена многопроходная кювета системы Эррио [6] с базовой длиной 50 см и оптической длиной около 90 м. Внешний

Рис.10. Фоновая концентрация NO₂ в атмосфере.

кожух кюветы отсутствовал, что позволяло измерять содержание NO₂ в атмосфере. Фоновое содержание NO₂ в атмосфере по разным данным составляло от единиц до десятков ppb, причем отмечается, что эта величина подвержена значительным изменениям в зависимости от места и времени измерения.

На рис.10 приведены результаты измерений фоновой концентрации NO₂ в лабораторных условиях в течение 7 ч. За время проведения эксперимента концентрация NO₂ изменялась от 3 до 12 ppb. Предшествующие измерения NO₂ в кювете длиной 5 см (рис.9) позволяют сделать вывод о том, что измеренные значения отражают реальное изменение содержания NO₂ в атмосфере, а не связаны с какими-либо аппаратными дрейфами. Предельная чувствительность прибора в этом эксперименте оценивалась из стандартного отклонения концентрации NO₂, измеренной за короткое время (порядка 10 мин), и составляла 0.5 ppb, что примерно в 2.5 раза хуже, чем это следует из прямой экстраполяции результатов измерений, выполненных в короткой кювете. Такая чувствительность соответствует погрешности измерения коэффициента поглощения $1.2 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$.

В недавней работе [7] также проводились измерения концентрации NO₂ в атмосфере с применением ДЛ. Измерения велись в той же, что и в нашей работе, области спектра вблизи 635 нм. При стандартной частотной модуляции, длине оптического пути 160 м и усреднении по

256 записям спектров чувствительность составила 8 ppb. Полученная в настоящей работе чувствительность существенно выше. Это дает дополнительные аргументы в пользу предлагаемого метода высокочувствительной спектроскопии.

7. Заключение

Предложенный метод модуляции частоты с нестационарным охлаждением и разогревом активной области диодного лазера позволяет практически полностью подавить остаточную амплитудную модуляцию излучения. При измерении малых концентраций NO₂ данный метод показал предельную чувствительность измерения относительного поглощения около 8×10^{-7} . Существенным преимуществом метода является хорошая долговременная стабильность измерений. Это позволяет, с одной стороны, обеспечить длительное накопление сигнала для улучшения отношения сигнал/шум, а с другой — проводить долговременный мониторинг малых концентраций газов без ухудшения чувствительности и без периодических калибровок прибора. Были выполнены измерения фоновой концентрации NO₂ в атмосфере в течение 7 ч на уровне 3–12 ppb с погрешностью 0.5 ppb.

Авторы выражают благодарность П.В.Короленко и В.Г.Ломоносову за помощь в проведении работы и обсуждение ее результатов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 06-02-08091-офи, 05-08-50022-а) и программы фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты».

1. Werle P., in *Lasers in Environmental and Life Sciences – Modern Analytical Methods* (Berlin – Heidelberg – New-York: Springer Verlag, 2004, p. 223).
2. Silver J.A. *Appl. Opt.*, **31**, 707 (1992).
3. Allan D.W. *Proc. IEEE*, **54** (2), 221 (1966).
4. Werle P., Muecke R., Slemr F. *Appl. Phys. B*, **57**, 131 (1993).
5. Werle P., Mazzinghi P., D'Amato F., De Rosa M., Maurer K., Slemr F. *Spectrochimica Acta A*, **60**, 1685 (2004).
6. Herriott D.R., Kogelnik H., Kompfner R. *Appl. Opt.*, **3**, 523 (1964).
7. Somesfalean G., Alnis J., Gustafsson U., Edner H., Svanberg S. *Appl. Opt.*, **44**, 5148 (2005).