

# Регистрация абсорбционных спектров интегральным трехлучевым методом с использованием перестраиваемого лазера и внешнего резонатора

П.В.Короленко, И.В.Николаев, В.Н.Очкин, С.Н.Цхай

*Рассмотрен интегральный метод регистрации поглощения, использующий схему с тремя лазерными пучками, прошедшими через внешний резонатор с поглощающей средой (R-ICOS) и отраженными от него. Метод является развитием известного однолучевого метода ICOS и позволяет подавить влияние фазовых флуктуаций излучения в резонаторе на регистрацию спектров слабого поглощения. Это, в первую очередь, уменьшает высокочастотные нестабильности и дает возможность регистрировать спектры за короткие промежутки времени. Метод позволяет использовать резонатор с умеренными коэффициентами отражения зеркал. Возможности метода продемонстрированы на примерах спектров слабого поглощения метана и природного газа в атмосфере в спектральной области вблизи 1650 нм. При использовании зеркал с коэффициентами отражения 0.8–0.99 спектр может быть зарегистрирован за 320 мкс с точностью, достаточной для измерения фоновых концентраций метана в атмосфере. При времени усреднения 20 с возможны измерения коэффициентов поглощения с чувствительностью  $\sim 2 \times 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ , что соответствует концентрации молекул, в 40 раз меньшей фоновой.*

**Ключевые слова:** перестраиваемые лазеры, спектроскопия, следовые концентрации газов, резонансные ячейки, быстрая регистрация спектров.

## 1. Введение

Оптические методы детектирования малых примесей частиц в различных средах, в том числе в атмосфере, по поглощению ими лазерного излучения активно развиваются уже достаточно длительное время. За этот период прослеживаются следующие тенденции. Во-первых, в настоящее время чаще всего используются лазеры не с фиксированной, а с перестраиваемой частотой излучения. Это дает возможность более гибкого анализа слабых атомных и молекулярных переходов, измерения состава различных примесей и многокомпонентных сред при условии записи и идентификации фрагментов спектров поглощения. Среди перестраиваемых лазеров наиболее удобными во многих случаях оказываются диодные инжекционные лазеры с их малыми энергопотреблением и размерами. Во-вторых, трассовые методы лазерного зондирования там, где это возможно, заменяются методами, обеспечивающими большую длину оптического пути в локальной области при использовании многопроходных оптических ячеек.

**П.В.Короленко.** Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы;  
e-mail: pvkorolenko@rambler.ru

**И.В.Николаев, С.Н.Цхай.** Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53;  
primobaler@mail.ru

**В.Н.Очкин.** Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9;  
e-mail: ochkin@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 25 октября 2013 г., после доработки – 16 декабря 2013 г.

Первоначально использовались (и продолжают использоваться) классические ячейки типа ячеек Уайта, Эрио, Чернина и др. (см., напр., [1]). В таких ячейках траектории многократно отражаемых зеркалами лучей разводятся, и наличие собственных резонансных частот ячеек в первом приближении не проявляется.

Однако в настоящее время большее внимание уделяется ячейкам в виде оптических резонаторов, которые впервые были использованы в [2] для измерения параметров зеркал с высокими коэффициентами отражения по скорости затухания коротких импульсов излучения, распространяющихся между зеркалами. Впоследствии эта идея была обобщена на случай измерения потерь света в резонаторе из-за его поглощения внутрирезонаторной средой, а также стала широко использоваться в спектроскопии поглощения и получила название cavity ring down spectroscopy (CRDS) (см., напр., [3]). На основе этой идеи в последние годы были реализованы оптические схемы измерений поглощения по наблюдению за амплитудой [3] или фазой (phase shift CRDS, PS-CRDS) [4] излучения в резонаторе. Наибольшее распространение получила версия метода, в которой используются не импульсные, а непрерывные лазеры и наблюдение ведется за изменениями интенсивности излучения на выходе из резонатора в процессе перестройки частоты. Не отличаясь по существу, в литературе этот метод называется cavity enhanced absorption spectroscopy (CEAS) [5], или integrated cavity output spectroscopy (ICOS) [6]. Мы будем пользоваться последним названием.

В указанных версиях метода общей проблемой оказывается согласование пространственных профилей пучков и частот падающего на ячейку излучения с собственными модами резонансных ячеек. Особую остроту она приобретает в случае аксиальных схем, когда резонансы ячейки соответствуют максимально добротным модам  $TEM_{mm}$

с малыми значениями  $n$  поперечных индексов, при этом случайные рассогласования могут вызывать флуктуации интенсивности прошедшего через ячейку регистрируемого сигнала вплоть до значений, близких к 100%.

Предлагались разные способы уменьшения влияния этих флуктуаций. Наиболее очевидный из них – длительное накопление регистрируемого сигнала. Однако в этом случае, помимо снижения быстродействия системы регистрации поглощения, результат ограничен погрешностью, связанной с долговременной нестабильностью интенсивности зондирующего излучения либо с дрейфом регистрирующей системы в целом. Для уменьшения времени усреднения флуктуаций, связанных с согласованием излучения с собственными модами резонатора, используют модуляцию длины резонатора пьезокерамикой [7]. Еще один способ основан на отказе от аксиального ввода излучения в ячейку. В этом случае используются моды ячеек с большими поперечными индексами  $n$ , имеющие плотную сетку собственных частот [8]. При этом эффекты рассогласования заметно подавляются, но ослабляются резонансные свойства ячейки, по которым она становится близкой к классическим ячейкам. Одновременно с этим интенсивность регистрируемого излучения оказывается существенно меньше, чем в схеме с осевым вводом излучения [9, 10]. Таким образом, можно констатировать, что проблема подавления флуктуаций известна давно, но не имеет пока удовлетворительного решения.

В работе [11] нами была предложена идея подавления флуктуаций за счет использования комбинаций сигнала, полученного методом ICOS, с сигналом отраженного от резонатора света. Это позволило повысить устойчивость оптической системы к внешним возмущениям, однако зарегистрировать спектры слабого поглощения в [11] не удалось. Причина такого результата была установлена в нашей недавней работе [12] и заключалась в резком несоответствии ширины лазерной линии ширинам мод резонатора. После устранения этого несоответствия в [12] были успешно зарегистрированы спектры слабого поглощения с большим отношением сигнал/шум.

Настоящая работа является развитием предыдущих чисто экспериментальных работ [11, 12] и посвящена более детальному анализу метода reflection ICOS (R-ICOS) с точки зрения как организации измерений этим методом, так и его возможностей.

## 2. Общие предпосылки увеличения числа оптических каналов в схеме R-ICOS по сравнению со схемой ICOS

### 2.1. Трехлучевая схема

На рис.1 приведена принципиальная оптическая схема измерений методом R-ICOS, обсуждаемая в настоящей работе. Излучение перестраиваемого лазера ПЛ с помощью пластины П разделяется на три пучка. Регистрация интенсивности пучка, прошедшего через резонатор Р типа

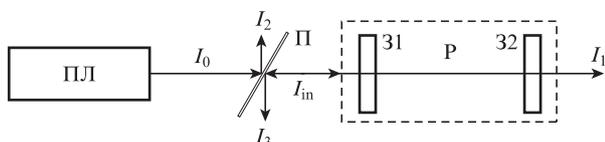


Рис.1. Оптическая схема измерений методом R-ICOS (обозначения см. в тексте).

резонатора Фабри–Перо, образованный зеркалами 31 и 32, соответствует традиционной схеме измерений методом ICOS. В нашем случае его интенсивность  $I_1$  зависит от интенсивности исходного пучка  $I_0$ , а также пропусканий пластины и ячейки с поглощающей средой. Интенсивность  $I_2$  отраженного пластиной пучка пропорциональна интенсивности только исходного лазерного излучения  $I_0$  (базовая линия) и позволяет контролировать ее в процессе перестройки частоты генерации. Интенсивность третьего пучка  $I_3$  определяется коэффициентами отражения резонатора и пластины.

Пусть  $T_c$  и  $R_c$  – коэффициенты пропускания и отражения резонатора, имеющего, вообще говоря, потери. Условие энергетического баланса в системе выражается равенством

$$I_0 = I_1 + I_2 + a_3 I_3 + \Delta I. \quad (1)$$

Здесь  $\Delta I$  определяется потерями света в резонаторе, а коэффициент  $a_3$  учитывает, что часть отраженного от резонатора Р излучения проходит обратно через пластину П в сторону лазера. Введем коэффициенты  $k_1, k_2, k_3$  так, что  $I_0 = k_2 I_2, I_1 = k_1 T_c I_0, I_3 = k_3 R_c I_0$ . Коэффициенты  $k_1, k_2$  и  $k_3$  определяются пропусканием и отражением делительной пластины П. Тогда соотношение (1) принимает вид

$$I_2 = \left( \frac{k_1 k_2}{k_2 - 1} \right) T_c I_2 + \left( \frac{a_3 k_1 k_2}{k_2 - 1} \right) T_c I_2 + \frac{\Delta I}{k_2 - 1}. \quad (2)$$

В частном случае отсутствия потерь ( $\Delta I = 0$ ) внутри резонатора  $T_c + R_c = 1$  и, следовательно, каждая из комбинаций коэффициентов в круглых скобках в соотношении (2) равна единице. Относительные потери  $\Delta$  (отношение потерь в резонаторе  $\Delta I$  к интенсивности  $I_{in} = I_0 - I_2$  падающего на него излучения) описываются выражением

$$\Delta = \frac{\Delta I}{I_2(k_2 - 1)} = 1 - \frac{I_1}{I_2(k_2 - 1)} - \frac{a_3 I_3}{I_2(k_2 - 1)}. \quad (3)$$

Тогда с учетом равенства единице соотношений в круглых скобках в (2) выражение (3) принимает простой вид:

$$\Delta = 1 - T_c - R_c. \quad (4)$$

Коэффициенты пропускания и отражения резонатора определяются по известным формулам теории интерферометра Фабри–Перо [13]:

$$T_c = \frac{T_m T^2}{(1 - T_m r)^2 + 4 T_m r \sin^2 \delta}, \quad (5)$$

$$R_c = \frac{r[1 - (r + T) T_m]^2 + 4 T_m r (r + T) \sin^2 \delta}{(1 - T_m r)^2 + 4 T_m r \sin^2 \delta}, \quad (6)$$

где  $T_m$  – прозрачность вещества, заполняющего резонатор, для одного прохода излучения между зеркалами;  $r$  – коэффициенты отражения зеркал по интенсивности;  $T = 1 - r - a$  – коэффициенты пропускания зеркал резонатора по интенсивности;  $a$  – потери в зеркале;  $\delta$  – сдвиг фазы, получаемый монохроматической волной при однократном прохождении через резонатор\*.

\* Формулы (5) и (6) для плоскопараллельного интерферометра Фабри–Перо могут быть обобщены также на случай возбуждения сферического устойчивого резонатора аксиальной ТЕМ<sub>00</sub>-волной, согласованной по параметрам с основной модой резонатора [9]. При этом нужно учитывать тот факт, что сдвиг фазы  $\delta$ , равный для

Прозрачность вещества определяется законом Бугера–Ламберта–Бэра. Если  $\alpha$  – показатель поглощения вещества, находящегося между зеркалами, которые отстоят друг от друга на расстояние  $L$ , то при  $\alpha L \ll 1$  прозрачность

$$T_m = \exp(-\alpha L) \approx 1 - \alpha L. \quad (7)$$

Тогда выражение (3) для относительных потерь в резонаторе примет вид

$$\Delta = 1 - R_c - T_c \approx \frac{(1+r)\alpha L T - r(\alpha L)^2 T}{(1 - T_m r)^2 + 4T_m r \sin^2 \delta} \quad (8)$$

или, в пренебрежении членами второго порядка малости, вид

$$\Delta \approx \frac{(1+r)\alpha L T}{(1 - T_m r)^2 + 4T_m r \sin^2 \delta} = \frac{(1+r)\alpha L}{T} \frac{T_c}{T_m} \approx \alpha L(1+r) \frac{T_c^*}{T}, \quad (9)$$

где  $T_c^*$  – коэффициент пропускания резонатора (5) при  $T_m = 1$ .

### 2.2. Общие черты методов ICOS и R-ICOS

В традиционной схеме ICOS (рис.1) измеряется интенсивность света в пучке  $I$  при наличии в резонаторе ячейки с поглощающими частицами и в их отсутствие. В первом случае это интенсивность  $I_1$ , во втором –  $\tilde{I}_1$ , а их разность

$$\tilde{I}_1 - I_1 = \tilde{\delta}I = I_{in}(T_c^* - T_c) \quad (10)$$

определяет значение  $\alpha L$ . Как в схеме ICOS, так и в схеме R-ICOS показатель поглощения определяется измерениями интенсивности в пиках пропускания ячейки ( $\sin^2 \delta = 0$ ), т.е. из следующего выражения:

$$\tilde{\delta}I = I_{in} \left[ \frac{T^2}{(1-r)^2} - \frac{T^2 T_m}{(1-r+\alpha L r)^2} \right]. \quad (11)$$

Опуская члены, малые по сравнению с  $\alpha L r / (1-r) \ll 1$ , при  $r \approx 1$  (что справедливо для всех схем ICOS), получаем

$$\tilde{\delta}I \approx I_{in} \frac{T^2}{(1-r)^2} \frac{2\alpha L r}{1-r} = \tilde{I}_1 \frac{2\alpha L r}{1-r},$$

или

$$\alpha L = \frac{\tilde{\delta}I}{\tilde{I}_1} \frac{1-r}{2r}, \quad (12)$$

что совпадает с результатом, приведенным в работе [3].

На рис.2 показаны спектральные зависимости величин, измеряемых методами R-ICOS и ICOS при одном и том же контуре  $\alpha(\nu)$  линии поглощения вещества в ячейке. В обоих случаях контур поглощения восстанавливается

плоскопараллельного резонатора  $2\pi L/\lambda$  ( $L$  – длина резонатора,  $\lambda$  – длина волны), для симметричного сферического резонатора будет определяться выражением [14]  $\delta = 2\pi L/\lambda - 2\arctan[\lambda L/(2\pi w_0^2)]$  ( $w_0$  – радиус пучка основной моды в перетяжке).

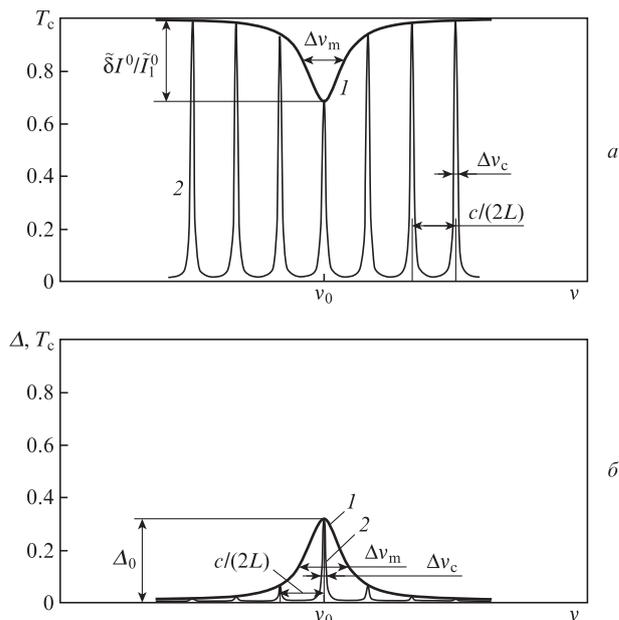


Рис.2. Спектральные зависимости величин, измеряемых методами ICOS (а) и R-ICOS (б): огибающие пиков пропускания (1; а) и потерь  $\Delta$  (9) (1; б), а также коэффициент пропускания ячейки  $T_c$  (2);  $\tilde{\delta}I^0/I_1^0$  – относительное изменение интенсивностей (12) в центре линии поглощения ( $\nu = \nu_0$ ),  $\Delta\nu_c$  – ширина пика пропускания резонатора,  $\Delta\nu_m$  – ширина линии поглощения,  $c$  – скорость света.

в виде огибающей, построенной по результатам измерений пропускания ячейки для частот спектра, соответствующих условиям резонанса ( $\sin^2 \delta = 0$ ) в формулах (5) и (6). Интенсивность прошедшей волны пропорциональна произведению  $T_c^* \alpha(\nu)$ . В случае схемы ICOS следует проводить два последовательных измерения при наличии и в отсутствие вещества в ячейке. Если поглощение мало, то определить его можно в соответствии с формулой (12) из малой разности  $\tilde{\delta}I$  между значительно большими значениями интенсивностей  $\tilde{I}_1$  и  $I_1$  прошедшего через ячейку света. В схеме R-ICOS величина  $\Delta$ , непосредственно связанная с показателем поглощения, рассчитывается по формуле (3) с использованием одновременно измеренных трех интенсивностей в проходящем и отраженном свете.

Если, как в типичных экспериментах, коэффициенты отражения зеркал достаточно велики ( $1+r \approx 2$ ), то пиковые значения коэффициента пропускания  $T_c^*$  близки к единице и величины измеряемых сигналов в центре контура поглощения в обеих схемах практически одинаковы.

Спектральное разрешение метода R-ICOS, как и осевого метода ICOS, в случае квазимонохроматической линии просвечивающего излучения определяется свободным спектральным интервалом ячейки  $\Delta\nu \approx 1/(2L)$ .

### 2.3. Различие методов и их взаимное дополнение

Несмотря на отмеченные выше общие черты методов ICOS и R-ICOS, они имеют различия и дополняют друг друга. Это важно отметить, поскольку метод R-ICOS не требует существенных изменений в схеме ICOS как в принципиальном (рис.1), так и в экспериментальном (см. ниже) отношении.

Укажем сначала особенности, связанные с конечностью спектральной ширины линии просвечивающего излучения. Пусть спектральная плотность мощности излучения монохроматического источника с центральной

частотой  $\nu_*$  определяется функцией  $\varphi(\nu - \nu_*)$ . Тогда интенсивность квазимонохроматической волны в интервале  $[\nu, \nu + d\nu]$  есть  $dI = \varphi(\nu) d\nu$ , и в соответствии с формулами (1), (5) и (6) имеем

$$dI_1(\nu) = dI_{in}(\nu) T_c(\nu), \quad (13)$$

$$a_3 dI_3(\nu) = dI_{in}(\nu) R_c(\nu). \quad (14)$$

Чтобы найти полные интенсивности прошедшего и отраженного излучений для линии с центральной частотой  $\nu_*$ , необходимо проинтегрировать выражения (13) и (14):

$$I_1(\nu_*) = \int dI_{in}(\nu) T_c(\nu) = \int_0^\infty \varphi(\nu - \nu_*) T_c(\nu) d\nu, \quad (15)$$

$$a_3 I_3(\nu_*) = \int dI_{in}(\nu) R_c(\nu) = \int_0^\infty \varphi(\nu - \nu_*) R_c(\nu) d\nu, \quad (16)$$

$$I_{in}(\nu_*) = \int dI_{in}(\nu) = \int_0^\infty \varphi(\nu - \nu_*) d\nu. \quad (17)$$

Для получения выражения для величины  $\alpha L$ , измеряемой методом ICOS, следует повторить те же действия, что и в п.2.2, но с заменой в (12) величин  $\tilde{I}_1$  и  $I_1$  на соответствующие им значения, следуя формуле (15). После несложных преобразований можно убедиться в том, что выражения для относительных изменений интенсивностей немонахроматического излучения сохраняют тот же вид, что и выражение (12) для монохроматического излучения.

Физический смысл такого результата состоит в следующем. В силу несовпадения спектральных профилей линий просвечивающего излучения и пропускания ячейки доля вводимого в ячейку излучения может меняться для разных соотношений ширин этих профилей, что называется на абсолютных значениях интенсивностей  $\tilde{I}_1$  и  $I_1$ . Однако эта доля остается неизменной для случая, когда ячейка заполнена или пуста, т. к. в схеме ICOS измеряется относительное изменение интенсивности излучения, проходящего через ячейку, которое, в свою очередь, равно относительному изменению ее пропускания.

Иная ситуация возникает для схемы R-ICOS. Указанное выше изменение доли вводимого излучения приводит также к изменению доли отраженного излучения с противоположным знаком, которое в данном случае необходимо учитывать. Повторяя рассуждения п.2.1 и пользуясь вместо интенсивностей монохроматического излучения их аналогами для немонахроматического излучения, определяемыми формулами (15), (16) и (17), получаем выражение для аналога величины  $\Delta$ , определяемой формулами (4), (8) и (9), в следующем виде:

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}(\nu_*) &= \frac{I_{in} - I_1 - a_3 I_3}{I_{in}} \\ &\approx \frac{\int \alpha(\nu) L(1+r) \varphi(\nu - \nu_*) T_c^*(\nu) d\nu}{T \int \varphi(\nu - \nu_*) d\nu}. \end{aligned} \quad (18)$$

Поскольку обычно ширина полосы поглощения  $\alpha(\nu)$  много больше ширины линии источника излучения, то множитель  $\alpha(\nu) L(1+r)$  можно считать постоянным в пределах интервала, где интенсивность излучения отлична от нуля, и вынести из-под знака интеграла. Таким образом, выражение для  $\tilde{\Delta}(\nu_*)$  примет вид

$$\tilde{\Delta}(\nu_*) \approx \frac{\alpha(\nu_*) L(1+r) \int \varphi(\nu - \nu_*) T_c^*(\nu) d\nu}{T \int \varphi(\nu - \nu_*) d\nu}. \quad (19)$$

Если рассматривать, как и в случае ICOS, сигнал, полученный методом R-ICOS, в центре резонаторной моды с частотой  $\nu_* = \nu_c$ , то выражение (19) можно представить в виде

$$\tilde{\Delta}(\nu_c) = \Delta(\nu_c) \tilde{C} \approx \tilde{C} \alpha(\nu_c) L(1+r) \frac{T_c^*(\nu_c)}{T}, \quad (20)$$

где множитель  $\tilde{C} \leq 1$  определяет долю вводимого в ячейку излучения:

$$\tilde{C} = \frac{\int \varphi(\nu - \nu_c) T_c^*(\nu) d\nu}{T_c^*(\nu_c) \int \varphi(\nu - \nu_c) d\nu}.$$

Для квазимонохроматического излучения  $\tilde{C} = 1$ , и формулы (9) и (20) совпадают. Для немонахроматического излучения этот множитель может быть рассчитан, однако он может быть определен и экспериментально, если сравнивать результаты измерений методами ICOS и R-ICOS, воспользовавшись отмеченной выше независимостью результатов, полученных методом ICOS, от соотношения ширин спектральных профилей пропускания ячейки и просвечивающего излучения. Если методом ICOS определить показатель поглощения  $\alpha(\nu_c) = \alpha_{ICOS}(\nu_c)$  для пикового значения пропускания ( $T_c^* = 1$ ), то из формулы (20) следует, что

$$\tilde{C} = \frac{T \tilde{\Delta}(\nu_c)}{L \alpha_{ICOS}(\nu_c) (1+r)}. \quad (21)$$

Тем самым обеспечивается калибровка оптической системы R-ICOS в случае, когда просвечивающее излучение немонахроматично. Целесообразно проводить данные калибровочные измерения при повышенной концентрации поглотителя, чтобы минимизировать влияние шумов системы на точность определения  $\tilde{C}$ . Последнее важно отметить, поскольку отношения сигнал/шум для сравниваемых методов могут существенно различаться.

Рассмотрим влияние нестабильности регистрируемых сигналов, связанное со случайными флуктуациями отстройки частоты излучения от центральной частоты, соответствующей пику пропускания резонатора, на чувствительность измерений методами ICOS и R-ICOS. Такой анализ можно провести, допустив, что шумы при измерениях коэффициентов пропускания и отражения ячейки определяются случайными флуктуациями фазы  $\delta$ , учитываемой в формулах (5) и (6). Последние возможны как в силу флуктуаций частоты просвечивающего излучения, так и из-за механических нестабильностей ячейки, приводящих к девиациям положения пиков пропускания на частотной шкале (флуктуациям пропускания резонатора). Обозначим дисперсию пропускания резонатора в отсутствие поглощающего вещества как  $\sigma_{T_c^*}^2$ , а при его наличии как  $\sigma_{T_c}^2$  и определим дисперсии показателей поглощения для обеих схем. Будем считать, что фазовые флуктуации происходят в окрестности максимума пика пропускания резонатора, поскольку именно там и проводятся измерения. Оценим погрешности измерений показателя поглощения  $\alpha$  методами ICOS и R-ICOS.

Для схемы ICOS в соответствии с формулами (10) и (12) дисперсия

$$\sigma_{\text{ICOS}}^2 = \left(\frac{1-r}{2rL}\right)^2 \sigma^2 \frac{\delta I}{I} = \left(\frac{1-r}{2rL}\right)^2 \sigma^2 \left(1 - \frac{T_c}{T_c^*}\right), \quad (22)$$

а для схемы R-ICOS в соответствии с формулой (9) имеем

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{R-ICOS}}^2 &= \left[\frac{1-r}{(1+r)L}\right] \sigma^2 (\Delta) \\ &= \left[\frac{1-r}{(1+r)L}\right] \sigma^2 \left[\alpha L(1+r) \frac{T_c^*}{T}\right]. \end{aligned} \quad (23)$$

Выразим дисперсии (22) и (23) через дисперсии коэффициентов пропускания резонатора  $T_c$  и  $T_c^*$ :

$$\sigma_{\text{ICOS}}^2 = \left(\frac{1-r}{2rL}\right)^2 \left\{ \left(\frac{1}{T_c^*}\right)^2 \sigma_{T_c}^2 + \left[\frac{\bar{T}_c}{(T_c^*)^2}\right] \sigma_{T_c^*}^2 \right\}, \quad (24)$$

$$\sigma_{\text{R-ICOS}}^2 = \left[\frac{T}{(1+r)L}\right]^2 (1+r)^2 \left(\frac{\alpha L}{T}\right)^2 \sigma_{T_c}^2 = \alpha^2 \sigma_{T_c}^2, \quad (25)$$

где  $\bar{T}_c$  и  $\bar{T}_c^*$  – средние значения коэффициентов пропускания на частоте, соответствующей центру моды.

Учитывая, что  $\alpha L \ll T \ll 1$ , можно записать соотношения

$$\bar{T}_c \approx \bar{T}_c^*, \quad (26)$$

$$\sigma_{T_c}^2 \approx \sigma_{T_c^*}^2. \quad (27)$$

Подставляя их в формулу (24), получаем

$$\sigma_{\text{ICOS}}^2 \approx \left(\frac{1-r}{2rL\bar{T}_c}\right)^2 2\sigma_{T_c^*}^2. \quad (28)$$

С использованием выражений (24) и (25) можно оценить минимальное отношение дисперсий сигналов, полученных методами ICOS и R-ICOS, предполагая, что зеркала имеют достаточные коэффициенты отражения ( $1+r \approx 2$ ), диссипативные потери в них малы ( $T \approx 1-r$ ) и что вблизи центра моды резонатора  $\bar{T}_c^* \ll 1$  и  $\alpha L \ll (1-r) \ll 1$ :

$$\left(\frac{\sigma_{\text{ICOS}}^2}{\sigma_{\text{R-ICOS}}^2}\right)^{1/2} \approx \frac{\sqrt{2}T}{2(\alpha L)}. \quad (29)$$

Из (29) видно, что при  $\alpha L \ll T \ll 1$  величина  $\sigma_{\text{R-ICOS}}$  существенно меньше, чем  $\sigma_{\text{ICOS}}$ . Также из выражений (9), (10), (25) и (28) следует, что в отсутствие потерь внутри резонатора показатель поглощения, измеренный методом R-ICOS, и его дисперсия всегда будут равны нулю, в отличие от дисперсии показателя поглощения, измеренного методом ICOS, которая всегда отлична от нуля.

Физический смысл такого вывода состоит в том, что в схеме ICOS флуктуация частоты излучения относительно пика пропускания ячейки непосредственно преобразуется во флуктуацию измеряемого сигнала. В случае же схемы R-ICOS изменения пропускания и отражения имеют разные знаки и компенсируют друг друга в измеряемой величине сигнала  $\Delta$  в соответствии с выражением (4).

### 3. Техника эксперимента. Методика измерений

На рис.3 представлена схема экспериментальной установки. Излучение диодного лазера с вертикальным выводом излучения (VCSEL, Vertilas, мощность до 1.5 мВт в области спектра  $\sim 1650$  нм ( $6060 \text{ см}^{-1}$ )) после прохождения через оптический изолятор ОИ, согласующую линзу Л и плоскопараллельную кварцевую делительную пластину П поступало в резонатор Р. Спектральная ширина лазерной линии, согласно данным изготовителя, составляла 10 МГц. Температура корпуса лазера стабилизировалась элементом Пельтье с точностью до  $10^{-3}$  К. Перестройка частоты излучения лазера в диапазоне  $1.15 \text{ см}^{-1}$  осуществлялась трапециевидным импульсом тока накачки (см., напр., [15]). Длительность импульсов тока инжекции варьировалась от 320 мкс до 5 мс со скважностью 1. Максимальное значение тока инжекции равно 4.85 мА, минимальное – 3.93 мА. Резонатор длиной  $L = 50$  см образован двумя зеркалами диаметром 25 мм с радиусом кривизны 1 м. Использовались зеркала с коэффициентами отражения  $r = 0.8$  и  $0.99$  на длине волны 1650 нм. За резонатором располагался детектор первого канала ФД1, который регистрировал сигнал, полученный методом ICOS. Излучение лазера, отраженное от пластины (сигнал базовой линии), попадало в приемник второго канала ФД2. Отраженное от резонатора излучение с помощью той же пластины направлялось на приемник третьего канала ФД3. Сигналы от всех трех каналов поступают на плату ввода/вывода NI PCI-6120 (National Instruments) и обрабатываются на персональном компьютере ПК. Плата также использовалась для управления током инжекции, а значит интенсивностью и частотой излучения лазера, которая изменялась линейно при изменении тока инжекции. В случае импульсно-периодического режима в каждом цикле сканирования частоты проводилась оцифровка сигналов с детекторов со временем дискретизации 1.25 мкс. Как правило, оцифровка выполнялась по 4096 точкам, за исключением случаев быстрого сканирования (менее 1 мс), когда быстрое действие платы ограничивало число точек оцифровки величиной 256.

Оптический изолятор ОИ, состоящий из призмы Глана–Тейлора и четвертьволновой пластины, использовался для подавления оптической обратной связи, вызванной попаданием отраженного от оптических деталей установки и рассеянного ими излучения обратно в лазер.

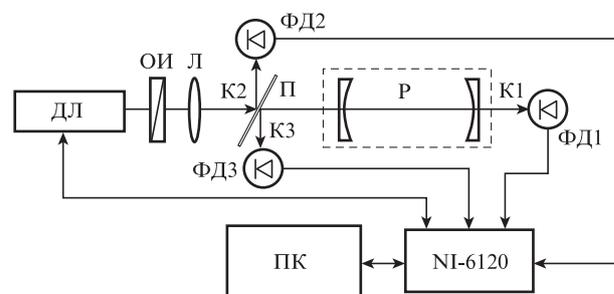


Рис.3. Схема экспериментальной установки: ДЛ – диодный лазер; Л – согласующая линза; ОИ – оптический изолятор; П – плоскопараллельная кварцевая пластина; Р – резонатор; ФД1–ФД3 – фотоприемники; NI-6120 – многоканальная плата ввода/вывода; ПК – персональный компьютер; К1 – аналитический канал; К2 – канал базовой линии; К3 – канал отраженного излучения.

Для детальных измерений частотных характеристик перестраиваемого лазерного излучения в отдельных экспериментах во втором канале К2 устанавливался эталон Фабри–Перо из кварца длиной 10 см. Также для контроля частоты излучения по спектру поглощения в отдельных экспериментах в этом канале размещалась кювета с чистым метаном при пониженном давлении.

Специальными измерениями проверялась линейность всех детекторов. Величины сигналов с детекторов в разных каналах зависят от их чувствительностей и параметров оптической схемы. Учет этих факторов при совместной обработке всех сигналов проводился в условиях заполнения резонатора чистым азотом, когда селективные потери, связанные с поглощением, отсутствуют. Используя выражение (3) для этого случая ( $\Delta = 0$ ), связь величин сигналов получаем в виде

$$I_2 = p_3 I_3 + p_1 I_1, \quad p_1 = 1/(k_2 - 1), \quad p_3 = a_3/(k_2 - 1). \quad (30)$$

В сравнительно малом диапазоне перестройки частоты лазера коэффициенты  $p_i$  постоянны. Для их определения проводится измерение интенсивностей во всех каналах. Соотношения величин световых сигналов в различных каналах зависят, в частности, от отношения ширины лазерной линии к ширине пика пропускания резонатора. Так, для зеркал с коэффициентами отражения  $r = 0.99$  и  $0.8$  в максимуме пропускания резонатора характерные соотношения можно оценить как  $I_1:I_2:I_3 \approx 1:0.5:0.7$  и  $I_1:I_2:I_3 \approx 1:0.6:0.3$  соответственно. Более подробно этот вопрос обсуждался в работе [12]. Соотношения величин сигналов с детекторов могут несколько различаться из-за различия коэффициентов усиления в разных приемных трактах. Реальные значения  $p_i$ , учитывающие эти и ряд других факторов, определялись с помощью процедуры линейной регрессии [15, 16]. Использовалась программа из пакета LabVIEW 2009 [17]. Точность определения соответствовала условию  $|\bar{I}_2/(p_3 I_3 + p_1 I_1) - 1| < 10^{-4}$ , где черта сверху означает усреднение по всей частотной выборке в пределах одного цикла изменения тока инжекции (сканирования спектра при перестройке частоты лазера).

Полученные таким образом коэффициенты регрессии  $p_i$  использовались для расчета спектра поглощения  $\alpha(\nu)$  в газе при перестройке частоты  $\nu$  излучения лазера по формулам (3), (9) и формуле

$$\alpha(\nu)L(1+r)\frac{T_c^*}{T} = \frac{I_2 - p_3 I_3 - p_1 I_1}{I_2} \quad (31)$$

в максимумах пропускания ячейки, что для ячеек с высокоотражающими зеркалами соответствует  $T_c^* \approx 1$ .

Измерения поглощения проводились для метана и природного газа при их смешивании с атмосферным воздухом в контролируемых пропорциях при общем давлении 1 атм, а также для метана при его фоновом содержании в воздухе [18].

#### 4. Результаты и их обсуждение

На рис.4 приведены спектры поглощения в полосе  $2\nu_3$  ветви R(3) молекулы  $\text{CH}_4$  ( $\nu = 6046.9647 \text{ см}^{-1}$ ), полученные методами R-ICOS и ICOS. Концентрация метана в воздухе составляла  $\sim 0.05\%$ . В обоих случаях запись проводилась за один цикл перестройки частоты генерации лазера в течение 5 мс при числе точек оцифровки 4096.

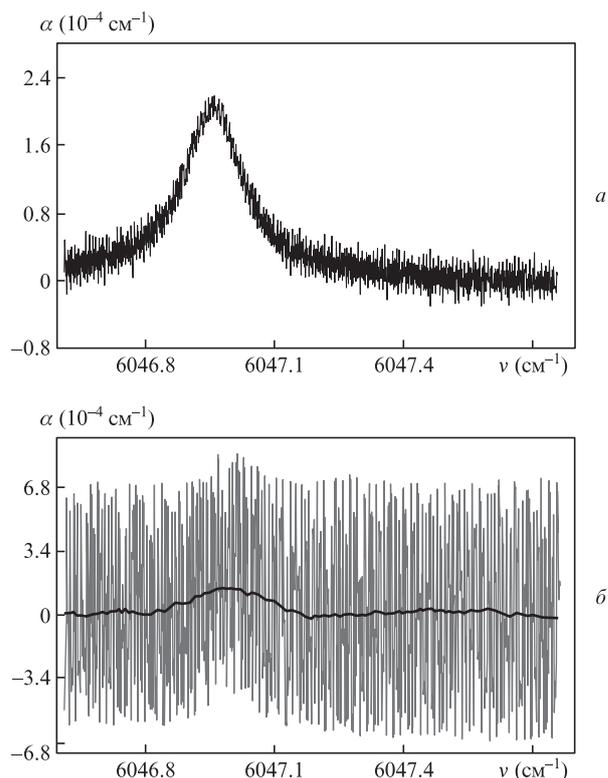


Рис.4. Спектры поглощения метана, записанные за один цикл лазерного сканирования частоты методами R-ICOS (а) и ICOS (б); время сканирования 5 мс.

Использовалась ячейка с коэффициентами отражения зеркал  $0.8$ . Обратим внимание на то, что в приведенных спектрах не проявляется структура аксиальных мод ячейки, хотя это следует из теории методов ICOS и R-ICOS для монохроматического просвечивающего излучения (см. разд.2 и рис.2). Это связано, в первую очередь, с ограниченным быстродействием детекторов, поэтому приведенные на рис.4 и других рисунках кривые соответствуют огибающим пиков пропускания ячейки, т.е. являются непосредственно спектрами поглощения. Структура мод ячейки четко проявляется при временах записи спектра, превышающих 100 мс.

Отношение сигнал/шум для метода R-ICOS превышает аналогичную величину для метода ICOS примерно в 30 раз, а дисперсия сигнала соответственно примерно в 1000 раз меньше, включая случаи быстрой регистрации спектра. Последнее иллюстрирует также рис.5, где приведены фрагменты спектра поглощения природного газа. Зеркала, как и в предыдущем примере, имеют коэффициенты отражения  $0.8$ . Видно, что примерно одинаковое отношение сигнал/шум достигается, если в методе R-ICOS используется только один цикл сканирования частоты длительностью 5 мс, тогда как в методе ICOS для этого требуется 1000 циклов с общим временем накопления сигнала 50 с.

В условиях наших экспериментов скорость и точность записи при использовании метода R-ICOS ограничивались возможностями платы АЦП (NI-6120, 16 разрядов, 800 кГц на канал). На рис.6 показаны спектры, записанные при числе точек оцифровки 256 и 4096 для всего частотного диапазона перестройки лазера. Временной интервал между точками оцифровки сигнала был равен 1.25 мкс. Видно, что структура спектра хорошо проявляется и при

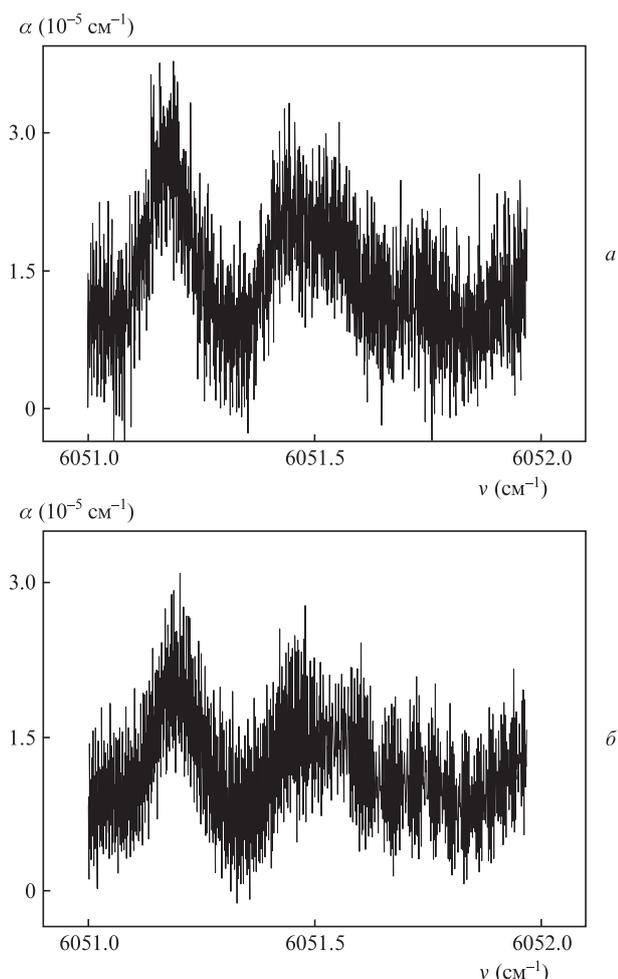


Рис.5. Спектры поглощения природного газа, записанные методом R-ICOS за один цикл лазерного сканирования в течение 5 мс (а) и традиционным методом ICOS при усреднении по 1000 циклам лазерного сканирования с общим временем накопления сигнала 50 с (б).

малом числе точек оцифровки. При этом время записи одного спектра составило 320 мкс для рис.6,а и 5 мс для рис.6,б.

Аналогичные измерения проводились также при использовании зеркал ячейки, имеющих более высокие коэффициенты отражения (0.99). На рис.7 приведены результаты быстрых записей спектра поглощения для той же линии метана, что и на рис.4. При этом ячейка заполнялась воздухом атмосферы лаборатории. Видно, что спектр уверенно регистрируется методом R-ICOS, в то время как метод ICOS практически не выявляет его структуру.

Анализ чувствительности системы проводился с использованием дисперсии Алана  $\sigma_{A\alpha}^2$ , зависимости которой от времени для методов ICOS и R-ICOS и условий рис.7 представлены на рис.8.

Обсудим вопрос о соответствии предсказываемого в п.2.3 и наблюдаемого в эксперименте отношений дисперсий, полученных методами R-ICOS и ICOS. Если воспользоваться формулой (29), то при показателе поглощения в центре линии метана в атмосфере  $\alpha = 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  (рис.7) предсказываемое отношение дисперсий  $\sigma_{\text{ICOS}}^2 / \sigma_{\text{R-ICOS}}^2 = 5040$ . Из рис.8 следует, однако, что наблюдаемое отношение этих дисперсий при малых временах регистрации равно 500, т.е. теоретический выигрыш оказывается больше наблюдаемого. Такое расхождение можно объяснить тем, что помимо фазовых шумов, учитываемых в теоретиче-

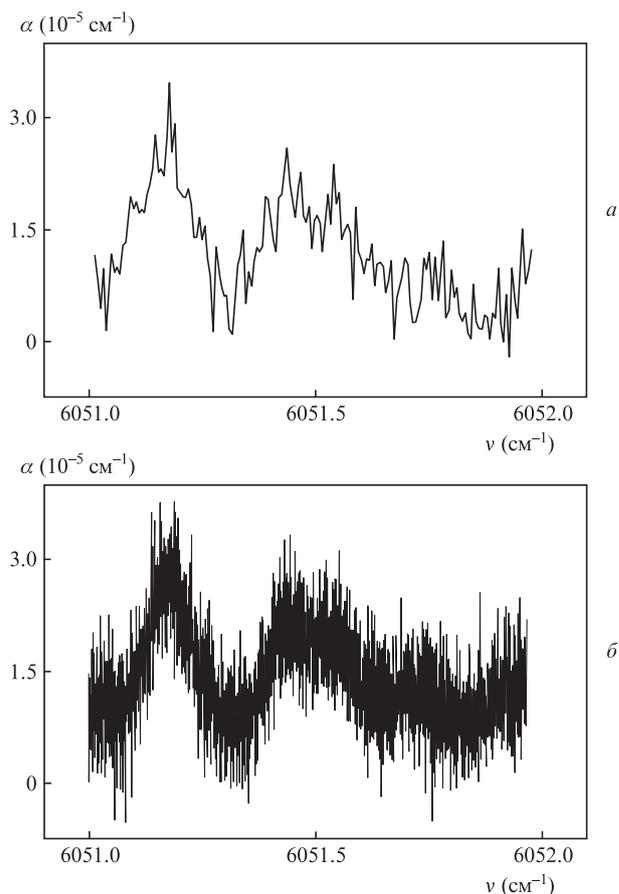


Рис.6. Спектры поглощения природной газовой смеси при различных скоростях сканирования частоты лазера: 256 (а) и 4096 (б) точек на скан при времени дискретизации 1.25 мкс.

ском рассмотрении, в измерительной системе имеются и шумы иной природы.

Ограничимся лишь областью малых времен регистрации, когда фликкерные и дрейфовые низкочастотные шумы не проявляются, а присутствуют лишь белые шумы. Долговременная стабилизация системы представляет самостоятельную задачу, которая в данной работе не решалась. Независимо от конкретного соотношения уровней шумов для разных методов и из теории, и из результатов эксперимента в условиях настоящей работы следует, что шумы в случае применения нового метода R-ICOS подавляются значительно сильнее, чем при использовании метода ICOS. Поскольку новый метод устраняет именно фазовые шумы, можно с уверенностью полагать, что они и дают основные помехи при измерениях методом ICOS, а дополнительные шумы относительно малы. В соответствии с формулами (25) и (29) фазовые шумы в отсутствие поглощения ( $\alpha \approx 0$ ) отсутствуют. Поэтому при использовании метода R-ICOS в спектре удаленного крыла линии поглощения шумовая дорожка сигнала соответствует шумам, которые не являются фазовыми. Это могут быть амплитудные шумы лазерного излучения, шумы детекторов и электроники, высокочастотные вибрации оптики и др., т.е. шумы, проявляющиеся как в схеме ICOS, так и в схеме R-ICOS.

Принимая во внимание эти соображения, можно ввести дисперсию  $\sigma_s^2$  этих дополнительных шумов и добавить их к фазовым шумам. При этом вклад дополнительных шумов в общую дисперсию (24) сигнала, полученного методом ICOS, пренебрежимо мал, а их вклад в диспер-

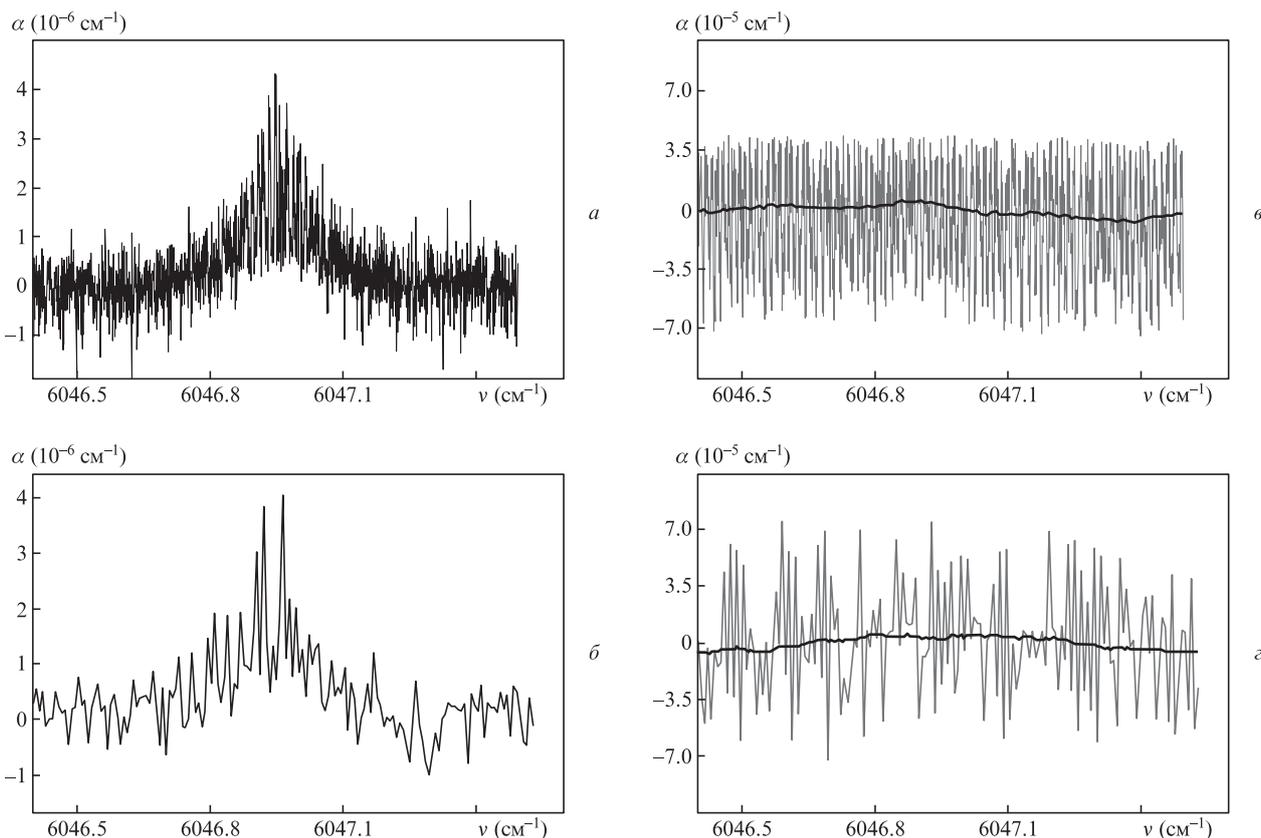


Рис.7. Линия поглощения в спектре метана, записанная методом R-ICOS (а, б) и традиционным методом ICOS (в, з) при времени записи 5 мс и числе точек оцифровки 4096 (а, в), а также при времени записи 320 мкс и числе точек оцифровки 256 (б, з).

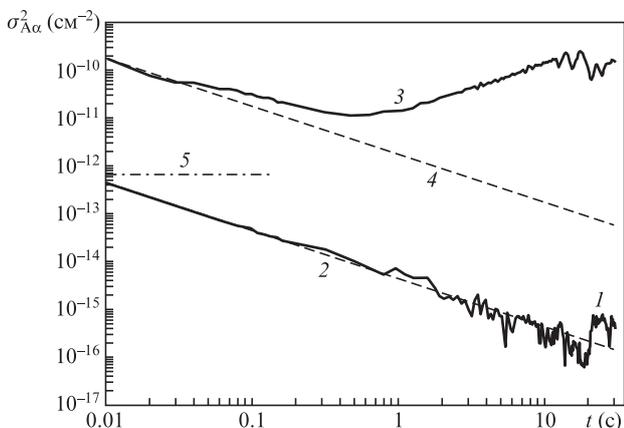


Рис.8. Дисперсии Алана  $\sigma_{A\alpha}^2$  показателя поглощения метана (рис.7), измеренные методами R-ICOS (1) и ICOS (3), дисперсии Алана белого шума с уровнями, эквивалентными уровням шума в сигналах, полученных методами R-ICOS (2) и ICOS (4), а также чувствительность, соответствующая поглощению фоновой концентрации метана в стандартной атмосфере (5).

сию (25) сигнала, полученного методом R-ICOS, при  $\alpha \approx 0$  будет определяющим. Тогда из теоретических соображений, приведенных в п.2.3, следует простой вывод о том, что в таком предельном случае в формуле (29) вместо отношения  $\sigma_{ICOS}^2/\sigma_{RICOS}^2$  можно использовать отношение  $\sigma_{ICOS}^2/\sigma_s^2$ . Из рис.4 по величине шумовой дорожки в крыле линии можно оценить дисперсию шумов, не связанных с фазовыми:  $\sigma_s^2 = 3 \times 10^{-13}$ . Из рис.8 видно, что при минимальных временах регистрации дисперсия  $\sigma_{ICOS}^2 = 1.6 \times 10^{-10}$ . При этом отношение дисперсий шумов  $\sigma_{ICOS}^2/\sigma_s^2 \approx \sigma_{ICOS}^2/\sigma_{RICOS}^2 \approx 530$ , т. е. весьма близко к наблюдаемому значению. От-

Табл.1. Рассчитанные и измеренные отношения стандартных отклонений показателей поглощения метана в атмосфере.

Отношение стандартных отклонений	Расчет по формуле (29)	Измеренное значение	Расчет с учетом дополнительных шумов ( $\sigma_s^2 = 3 \times 10^{-13}$ )
$(\sigma_{ICOS}^2/\sigma_{RICOS}^2)^{1/2}$	70	22	–
$(\sigma_{ICOS}^2/\sigma_s^2)^{1/2}$	–	–	23

ношения стандартных отклонений показателей поглощения метана в атмосфере приведены в табл.1.

Как видно из рис.7 и 8, чувствительность метода R-ICOS оказывается достаточной для определения фоновой концентрации метана в стандартной атмосфере (1.7 ppm) даже при минимальном времени детектирования (320 мкс), ограниченном в данном случае возможностями используемой для управления лазером и детектирования сигналов электроники. При времени накопления сигнала 20 с спектр может регистрироваться с чувствительностью до  $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ . Такая чувствительность существенно больше той, которая обычно требуется при проведении экологических и медицинских исследований [19, 20].

### 5. Заключение

Исследованы возможности нового метода лазерной абсорбционной спектроскопии R-ICOS для измерений малых поглощений излучения перестраиваемого лазера газовой средой, находящейся во внешнем резонаторе, с дополнительной регистрацией светового сигнала в каналах базовой линии и отраженного резонатором излучения.

В рамках настоящей работы изучались преимущественно факторы подавления высокочастотных фазовых шумов, ограничивающих чувствительность традиционного интегрального однолучевого метода ICOS. Показано, что флуктуации сигнала, вызванные рассогласованием частот излучения лазера и собственных мод резонатора, могут быть существенно подавлены. В целях сопоставления возможностей указанных методов развита теория метода R-ICOS и расширена теория известного метода ICOS, в том числе с учетом конечной ширины спектра зондирующего лазерного излучения. Предсказанная более высокая чувствительность метода R-ICOS подтверждена экспериментально.

Чувствительность предлагаемого метода R-ICOS при измерениях показателя поглощения за один цикл быстрого сканирования спектра уже более чем на порядок превышает чувствительность стандартного метода ICOS, реализуемого в тех же экспериментальных условиях. Зарегистрированы спектры поглощения излучения диодного лазера в области  $\sim 1650$  нм фоновой примесью метана в атмосфере. Минимальное время записи такого спектра за один цикл перестройки частоты лазера составило 320 мкс и ограничивалось возможностями электроники в системах управления и детектирования.

Благодаря подавлению фазовых шумов метод R-ICOS позволяет для решения практических задач детектирования малых примесей использовать зеркала с умеренными по современным понятиям коэффициентами отражения. Для зеркал с коэффициентом отражения 0.99 методом R-ICOS можно за время усреднения 20 с проводить измерения концентрации метана, в 40 раз меньшей его фоновой концентрации в атмосфере. При этом чувствительность измерений показателя поглощения составляет  $2 \times 10^{-8}$  см $^{-1}$ . За время цикла сканирования частоты менее 1 мс чувствительность в 30–50 раз меньше, однако также достаточна для измерения фоновой концентрации метана.

Метод имеет ясные перспективы развития. Они таковы:

1. В настоящее время становятся коммерчески доступными перестраиваемые диодные лазеры с мощностями, сопоставимыми с мощностью используемого нами лазера, но с шириной линии генерации 100 кГц, что примерно в 100 раз меньше, чем в нашем случае. Применение таких лазеров в сочетании с ячейками с высокоотражающими зеркалами позволит существенно увеличить чувствительность и спектральное разрешение метода без потери быстродействия спектрометра.

2. Точность и чувствительность метода можно повысить, используя известные в лазерной спектроскопии приемы, в том числе технику модуляции длины волны.

3. Увеличение быстродействия и разрядности электроники приведет к увеличению чувствительности метода.

Эти и иные пути развития метода требуют более подробного исследования. В частности, самостоятельного исследования заслуживает проблема долговременной стабилизации измерительной схемы, что важно для создания приборов на основе данного метода. Определенные указания по улучшению этого параметра можно получить из сопоставления дисперсий Алана (рис.8) и из результатов наших предыдущих работ [11, 12], в которых также исследовались эти дисперсии, правда, без регистрации поглощения.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 13-08-01188а и 14-02-00553-а), а также программы ОФН РАН «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения».

- Ochkin V.N. *Spectroscopy of Low Temperature Plasma* (Weinheim: Wiley-VCH, 2009).
- Herbelin J., McKay J., Kwok M., Ueunten R., Urevig D., Spencer D., Benard D. *Appl. Opt.*, **19**, 144 (1980).
- Berden G., Engeln R. *Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications* (Chichester: Wiley, 2009).
- Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Peters G.S., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. *Laser Phys.*, **23**, 035701 (2013).
- Engeln R., Berden G., Peeters R., Meijer G. *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 3763 (1998).
- O'Keefe A. *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 331 (1999).
- O'Keefe A., Scherer J.J., Paul J.B. *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 343 (1999).
- Paul J.B., Lapson L., Anderson J.G. *Appl. Opt.*, **40**, 4904 (2001).
- Короленко П.В. *Оптика и спектроскопия*, **30**, 271 (1971).
- Engel G.S., Drisdell W.S., Keutsch F.N., Moyer E.J., Anderson J.G. *Appl. Opt.*, **45**, 9221 (2006).
- Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. *Laser Phys.*, **21**, 2088 (2011).
- Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Tskhai S.N. *Laser Phys. Lett.*, **10**, 115701 (2013).
- Борн М., Вольф Э. *Основы оптики* (М.: Наука, 1973).
- Короленко П.В. *Оптика когерентного излучения* (М.: Изд-во Московского ун-та, 1998).
- Андреев С.Н., Николаев И.В., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. *Квантовая электроника*, **37**, 399 (2007).
- Andreev S.N., Mironchuk E.S., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. *Appl. Phys. B*, **104**, 73 (2011).
- [http://zone.ni.com/reference/enXX/help/371361J01/lvanlscconcepts/general\\_ls\\_linear\\_fit\\_theory/](http://zone.ni.com/reference/enXX/help/371361J01/lvanlscconcepts/general_ls_linear_fit_theory/).
- Атмосфера. Справочник* (Л.: Гидрометеиздат, 1991).
- Капитанов В.А., Тырышкин И.С., Криволицкий Н.П., Пономарев Ю.Н. *Оптика атмосферы и океана*, **17**, 617 (2004).
- Бинги В.Н., Степанов Е.В., Чучалин А.Г., Миляев В.А., Москаленко К.Л., Шулагин Ю.А., Янгуразова Л.Р. *Труды ИОФ РАН*, **61**, 189 (2005).