

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ЛАЗЕРНОЙ ДИОДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧАХ (обзор)

Введение

Методы лазерной спектроскопии применяются для решения широкого круга задач, к числу которых относится обнаружение и оценка концентраций примесей в газах, жидкостях, твердых прозрачных телах, а также измерение содержания различных газовых компонентов в смесях [1]. Применительно к газовым средам – это задача лазерного газового анализа (ЛГА). Интерес к методам ЛГА обусловлен быстрым прогрессом лазерной техники и широкой областью их применения при определении состава газов, используемых в промышленности; при контроле загрязнения атмосферы в ходе проведения экологических исследований в городах и биологических заповедниках, вблизи промышленных зон и автомагистралей [2, 3]; при проведении научных исследований по анализу технологических газовых смесей, направленных на совершенствование технологий изготовления высококачественных веществ, оптимизацию процессов сгорания в автомобильных двигателях и ТЭЦ, а также катализа отходящих газов с целью создания экологически чистых систем [4, 5]; при анализе продуктов химических реакций в газовых средах; в медицинских исследованиях; при поиске полезных ископаемых. Применение лазеров позволило повысить чувствительность обычных оптических методов газового анализа, таких, как абсорбционный и оптико-акустический. Широкое применение также получил метод фазовой модуляции, улучшен метод лазерно-индуцированной флуоресценции, который используется при диагностике пламени. Кроме того, появились новые методы комбинационного рассеяния, многоступенчатой ионизации и др., использующие лазер в качестве источника зондирующего излучения.

Воздействие когерентного лазерного излучения на вещество может иметь резонансный характер, что позволяет селективно возбуждать энергетические уровни атомов и молекул. Поскольку спектр резонансного поглощения исследуемого вещества зависит от химического состава, пространственного строения молекул, изотопического состава, то с помощью ЛГА можно также выявлять различные химические элементы, молекулярные связи, стереоизомеры и т. п. Применение инжекционных лазеров выводит на качественно новый уровень решение задач лазерного газового анализа.

1. Преимущества и особенности применения инжекционных полупроводниковых лазеров

За последнее десятилетие методы диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) развивались достаточно быстро, что позволяет рассматривать это направление как одно из наиболее перспективных при решении различных задач газоанализа. Необходимо отметить основные преимущества инжекционных лазеров при решении задач газового анализа: малая ширина линии излучения, непрерывная перестройка в заданном диапазоне длин волн, высокая интенсивность излучения, достаточная для возбуждения значительной доли атомов и молекул, возможность коллимации и фокусировки в пучок малого диаметра, малая длительность импульса (менее 1 пикосекунды). Эффективность их применения в лазерной спектроскопии определяется также легко достигаемой перестройкой длины волны излучения за счет изменения внешних воздействий, что позволяет оптимальным образом согласовывать спектры поглощения контролируемых веществ и спектры излучения лазерных источников. Для спектроскопических исследований пригодны как лазеры непрерывного действия с одночастотным излучением, так и импульсные лазеры, где нестабильность температуры активной области ведет к заметному размытию спектральной полосы. Одночастотная генерация достигается в одномодовых лазерах (лазерах со специальной конструкцией резонатора, с селективным резонатором, распределенной обратной связью (РОС), распределенным брэгговским отражателем (РБО)). Одномодовые полупроводниковые лазеры являются идеальными источниками света для систем регистрации трассовых газов применительно к абсорбционной спектроскопии из-за своей компактности, помехоустойчивости, высокой надежности. В непрерывном одночастотном режиме спектральное разрешение достигает 50 кГц, что на много порядков выше, чем в случае применения дифракционных спектрометров. Кроме того, типичный коэффициент полезного действия (КПД) лазерных диодов составляет более 25%. Однако есть сообщения о создании экспериментальных образцов лазерных диодов на $GaAlAs$ с эффективностью ~57% и делается вывод, что для гетеролазеров она может быть увеличена до ~75% [6]. Такое широкое применение ДЛС обусловлено рядом параметров, достижимых с помощью ДЛ при решении аналитических задач [5]. Анализаторы на основе диодных лазеров (ДЛ) обладают высокой чувствительностью к концентрации газообразных веществ и большим динамическим диапазоном детектирования. Для многих газов чувствительность можно довести до значений 10^{-8} - 10^{-9} . Такие значения получают при малой мощности лазерного ИК-излучения (менее 1 мВт) и использовании открытых оптических трасс (порядка 100 м) либо многопроходных кювет [7]. При использо-

вании в качестве источников излучения в абсорбционных спектрометрах одномодовых квантоворазмерных лазеров с длиной волны от 760 до 2000 нм можно получить чувствительность регистрации трассовых газов порядка нескольких ppm (particle per million – частиц на миллион 10^{-6}) и ниже [8].

ДЛС характеризуется высокой селективностью при измерении компонентов газовой смеси и способностью одновременной регистрации с помощью одного лазера разных газов, имеющих спектры поглощения в одном спектральном диапазоне. Эти свойства обусловлены характерной для полупроводниковых инжекционных лазеров возможностью широкодиапазонной кусочно-непрерывной перестройки частоты с одновременным сохранением высокого спектрального разрешения.

Для аналитических применений инжекционных лазеров характерна высокая точность измерений концентрации и высокая скорость детектирования. Это определяется тем, что контур линии поглощения регистрируемого вещества детектируется практически без искажений за время порядка 1 мкс. Погрешность измерения концентраций меньше 10%, а и при необходимости можно получить десятые доли процента. Большую часть задач газоанализа можно решать в реальном масштабе времени (быстродействие до 10 мс).

В то же время характерной особенностью ДЛС является то, что процесс регистрации спектров во многом определяется кусочно-непрерывным видом перестроечной характеристики ДЛ. Такой вид перестроечной кривой обусловлен заметным различием между скоростями, с которыми перемещаются максимум контура усиления и частоты продольных мод резонатора ДЛ при изменении температуры и под воздействием других внешних факторов. Необходимо отметить, что перестроечная кривая полупроводникового инжекционного лазера при определенном режиме работы воспроизводится достаточно хорошо. Исключения составляют небольшие области в окрестности переключения частоты генерации лазера с одной продольной моды на другую. Основная проблема при регистрации спектров заключается в том, что получаемые фрагменты имеют ограниченную протяженность (обычно $0,5 - 2 \text{ см}^{-1}$) [9]. При изменении температуры, амплитуды, длительности и скважности импульсов накачки, перестроечная характеристика лазера изменяется, при этом участки перескока мод могут сместиться по шкале частот. Таким образом, при определенном навыке можно перекрыть весь спектральный диапазон, в котором поглощает исследуемая молекула. Однако процесс получения нужного количества фрагментов спектра оказывается достаточно трудоемким. Кроме того, довольно сложно “снять” отдельные фрагменты для получения полного спектра исследуемого объекта.

Главным критерием применимости полупроводниковых инжекционных лазеров является наличие в ИК-спектре поглощения достаточно контрастной колебательно-вращательной структуры и возможность практически полной автоматизации процесса измерений благодаря электронному способу управления параметрами излучения лазера. Сканирование и подстройка частоты происходит за счет вариации параметров тока накачки или изменения температуры лазера.

Необходимо отметить и недостатки ДЛС. Лазеры среднего ИК-диапазона, изготавливаемые на основе солей свинца и излучающие в диапазоне от 4 до 46 мкм, работают при низких температурах (менее 100 К), и для работы с ними применяют жидкие хладагенты (гелий и азот). Максимальная мощность этих лазеров небольшая (~100 микроватт в моде) и поэтому для чувствительного приема требуются охлаждаемые фотодетекторы. Малая мощность лазеров в среднем ИК-диапазоне делает практически невозможным дистанционную диагностику в лидарном режиме. Лазеры ближнего ИК-диапазона обладают большей мощностью и работают при комнатных или пониженных температурах, которые реализуются с помощью элементов Пельтье. Однако в этом спектральном диапазоне лежат практически только обертоны основных колебательно-вращательных полос поглощения молекул, имеющие интенсивность на несколько порядков меньше, что снижает чувствительность детектирования [7].

На данный момент главным недостатком ДЛС является относительная сложность и высокая стоимость систем на основе инжекционных лазеров. Поэтому при создании газоанализаторов на основе полупроводниковых инжекционных лазеров для решения конкретных задач необходимо соизмерять затраты с полученным результатом.

2. Конструкция и спектральный диапазон работы диодных лазеров

В настоящее время для изготовления ДЛ применяются полупроводниковые твердые растворы на основе соединений A^3B^5 ($A - Al, Ga, In; B - P, As, Sb$) и A^4B^6 ($A - Ge, Sn, Pb; B - S, Se, Te$). Лазерами, изготавливаемыми в настоящее время из полупроводниковых растворов различного состава, покрывается обширный спектральный диапазон от 0.7 до 46 мкм. Большинство работ по ДЛС связано с использованием полупроводников типа A^4B^6 , работающих в спектральном диапазоне от 3 до 30 мкм, в котором находятся фундаментальные полосы поглощения подавляющего большинства молекул. Сравнительно недавно диапазон работы лазеров этого типа был расширен до 46 мкм, что позволяет исследовать различные типы деформационных колебаний, а также высокочастотные части вращательных спектров ряда молекул. Однако широкое применение могут получить лишь ДЛ без криогенного ох-

лаждепия. На данный момент такие лазеры при комнатной температуре излучают в области до 2 мкм, с термоэлектрическим охлаждением в непрерывном режиме могут работать до 2.5 мкм, а в импульсном – до 3.2 мкм. Это позволяет исследовать обертоны и комбинационные полосы молекул, спектры некоторых электронных переходов. Примеры применяемых в ДПС лазеров и перекрываемые ими диапазоны длин волн приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Как видно из таблиц, лазеры на основе $AlGaAs$, излучающие в области длин волн 620 – 900 нм, используются в системах определения влажности воздуха и концентрации кислорода. Лазеры со структурой $InGaAsP$ и $GaInAsSb$ перекрывают область 1200 – 2200 нм и применяются для мониторинга различных газов: HF , H_2O , NH_3 , H_2S , CH_4 , CO_2 и т.д. В этих областях используется поглощение на обертонах основных колебательно-вращательных полос, лежащих в средней области ИК-спектра. ДЛ на основе $CdPbS$ генерируют в диапазоне 2.5 – 4.3 мкм а на основе $PbSSe$ – в диапазоне 4.1 – 8.5 мкм. Инжекционные лазеры на основе $GaInAsSb$ и $CdPbS$ перекрывают интервал 2 – 3.5 мкм, в котором много полос поглощения CH_4 , CO , HCN , HCl , N_2O и т. д. [10].

Таблица 1

Лазеры и контролируемые с их помощью примеси

Лазер	Перекрываемый спектральный диапазон	Изучаемые компоненты
$AlGaAs$	620 – 900 нм	O_2 , H_2O
$InGaAsSb$	1200 – 2200 нм	HF 1321 нм
$GaInAsSb$		H_2O 1393 нм NH_3 1514 нм H_2S 1575 нм CH_4 1650 нм CO_2 1950 нм
$CdPbS$	2.5 – 4.3 мкм	CO_2 , HCN , HCl
$PbSSe$	4.1 – 8.5 мкм	CO , CO_2
$GaAs$	850 – 900 нм	^{133}Cs , Xe
PbS_xSe_{1-x}	4700 нм	CO
	5350 нм	CO , NO , H_2O
$Pb_{1-x}Sn_xTe$	3660 – 8990 нм	SO_2
	10600 нм	SF_2 , NH_3 , C_2H_4
$Pb_{1-x}Ge_xTe$	5320 нм	NO
$PbTe$	6500 нм	CH_4 , NO_2 , NH_3
$Pb_{1-x}Cd_xS$	3580 нм	HCl , H_2CO

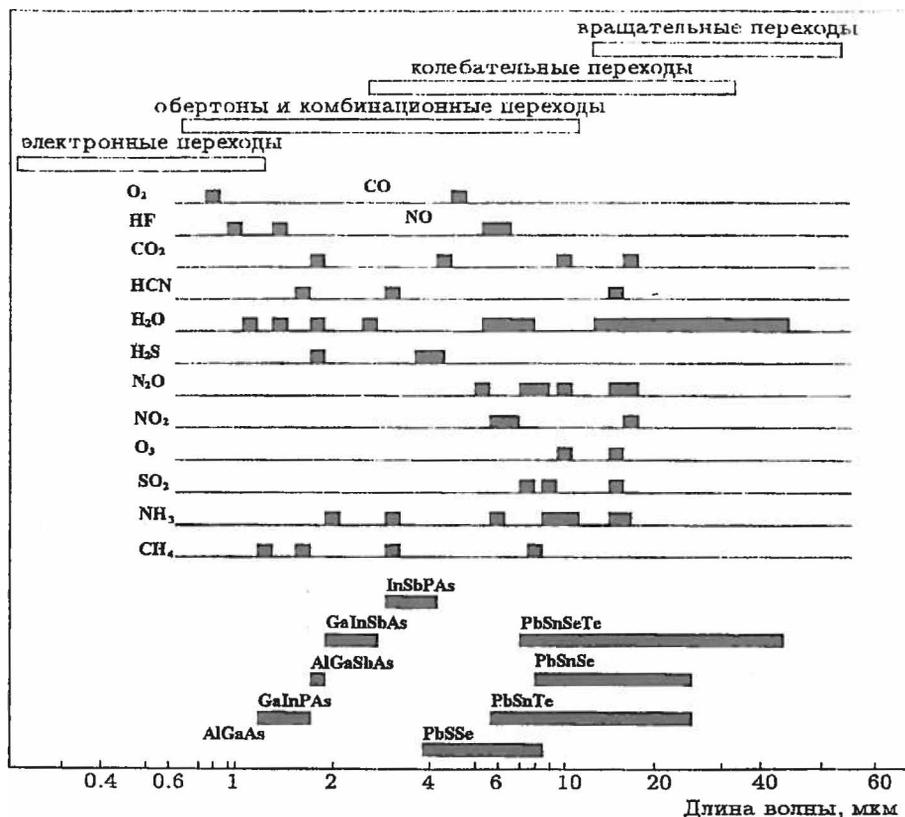


Рис. 1. Исследуемые в ДЛС переходы контролируемых компонент и длины волн генерации диодных лазеров:

- классификация молекулярных спектров в соответствии с типом перехода и их расположения на шкале длин волн;
- ▒ расположение некоторых полос поглощения ряда молекул, представляющих наибольший практический интерес; спектральные области, в которых работают диодные лазеры различного состава.

По мере развития и усовершенствования конструкции излучение диодных лазеров на данный момент может быть промодулировано с частотами выше 100 МГц. Инжекционные лазеры с распределенной обратной связью имеют выходную мощность порядка десятков милливатт. Для эффективной селекции устойчивой лазерной моды применяется решетка Брэгга, в отличие

от многомодовых резонаторов Фабри–Перо, которые используют отражение излучения от граней резонатора

Недавние эксперименты со структурами InAsP и InGaAs предполагают, что длина волны лазера на основе квантоворазмерной структуры InGaAs может достигнуть 2,5 мкм. Продвижение за эту границу с использованием компонент 3–5-й групп требует добавления в структуру сурьмы Sb. Полупроводниковые лазеры, использующие Sb, технологически можно сделать излучающими до 10 мкм. Практически же эти лазеры могут излучать в интервале 2 – 3,5 мкм, который богат полосами поглощения CH₄, CO, CO₂, HCN, HCl и N₂O, что позволяет получать чувствительность порядка долей ppm. Коммерчески доступные лазеры на солях свинца излучают в средней ИК-области, однако в интересующем нас диапазоне от 2 до 3 мкм такие лазеры пока не работают. Большинство диодных лазеров на основе элементов 3 – 5-й группы (AlGaAsSb, InGaAsSb или InAsPSb на подложке либо из InAs, либо GaAs) работают в интервале 2 – 4,5 мкм. Методы выращивания таких структур включают в себя методы молекулярно-лучевой, жидкофазной эпитаксии, либо эпитаксию из металлоорганических соединений.

Активная область лазера на антимониде (Sb) представляет собой квантоворазмерную структуру на основе InGaAsSb, окруженную барьерными слоями из AlGaAsSb толщиной 15 – 20 нм (рис. 2). Состав и толщина (6 – 15 нм) квантоворазмерных ячеек определяет длину волны генерируемого излучения. Дополнительные барьерные слои из n- и p-AlGaAsSb толщиной по 2 мкм обеспечивают оптическое ограничение для лазерного излучения и электрическое для инжектированных в активную область носителей. Сильно легированный p⁺-GaSb служит для обеспечения низкоомного омического контакта со слаболегированным p-AlGaAsSb слоем. Подложка представляет собой структуру на основе p⁺-GaAsSb с размерами: толщина ~150 мкм, ширина ~300 мкм, длина ~500–2000 мкм. Контактные полосы, представляющие собой окисный слой шириной от 5 до 300 мкм и толщиной ~300 нм, наносятся фотолитографическим способом. Кроме того, контакты со стороны p-слоя обычно покрывают слоем меди для обеспечения оптимального теплообмена. В средней ИК-области лазеры такого типа обладают выходной мощностью от нескольких милливольт до нескольких ватт [8].

До сих пор диодные лазеры в средней ИК-области представляли собой структуру с резонатором Фабри–Перо без какой-либо встроенной системы модовой селекции. Исключение составляет диодный лазер на основе соединения AlGaAsSb/InGaAsSb ($\lambda=2$ мкм) с распределенным брэгговским отражателем, имеющий одну устойчивую моду при комнатной температуре, ра

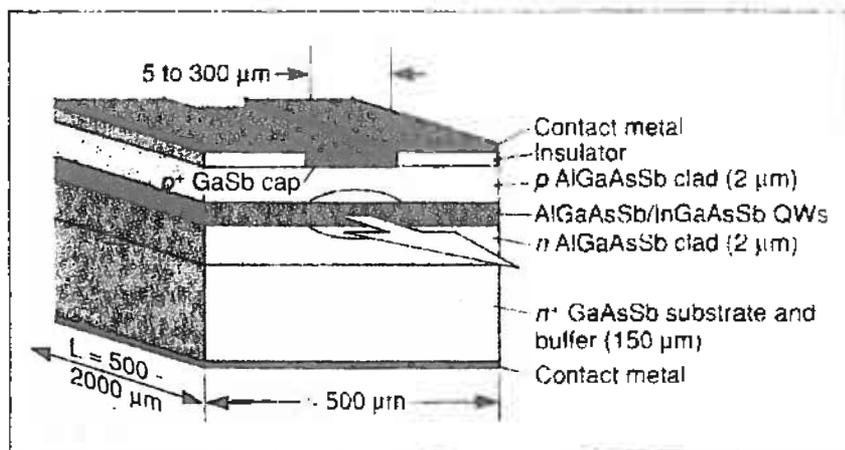


Рис. 2. Лазер на основе квантоворазмерной структуры InGaAsSb

ботающий в импульсном режиме. Большинство лазеров с резонатором Фабри-Перо имеет многомодовый спектр, однако некоторые из них могут обладать доминантной модой и работать, как одномодовые в определенном интервале токов и температур. Такие “одномодовые” лазеры могут служить источниками излучения в газоаналитических системах, однако их главным недостатком является то, что интервал, в котором такой лазер работает, настолько неопределенный, что воспроизводить необходимую длину волны довольно сложно.

Важной характеристикой инжекционных лазеров средней ИК-области, которая влияет на всю систему в целом, и в частности повышает ее стоимость, является максимальная рабочая температура (T_{max}). Хотя импульсный режим работы и повышает верхнюю границу T_{max} благодаря уменьшению рассеяния тепла и тем самым уменьшению температуры р-п-перехода, применение лазеров в газоаналитических системах требует стабильного одномодового излучения на выходе. Это свойственно непрерывному режиму работы, потому что при импульсном режиме наблюдаются колебания частоты на выходе. Поэтому T_{max} для непрерывного режима работы является максимальной рабочей температурой. С ростом длины волны на выходе T_{max} постоянно уменьшается. После того, как длина волны в непрерывном режиме превысит 2.5 мкм, значение T_{max} понижается ниже температуры, полученной термoeлектрическим охлаждением и удобной практически (около -40°C), хотя не-

которые типы термоэлектрических охладителей позволяют получать температуру порядка минус 70 °С. Криогенное охлаждение дает температуру $T \leq 200$ К, что препятствует разработке свободных от обслуживания систем. Перестройка моды непрерывно происходит с изменением тока и температуры. При сканировании спектра поглощения реальной молекулы наблюдаются заметные изменения в детектируемой мощности. Типичные перестроечные скорости для лазера на InGaAsSb (2.7 мкм) составляют 0.185 нм/К и 0.029 нм/мА (1.35 Гц/мА). Обычно температура фиксируется, и изменение тока используется для перестройки длины волны лазера по спектру поглощения.

3. Основные области использования диодных лазеров

На сегодняшний день определяющими методами в лазерной спектроскопии являются два экспериментальных метода: диодная лазерная спектроскопия и Фурье-спектроскопия (ФС). Можно отметить также спектроскопические исследования с помощью лазеров разностной частоты и лазеров боковых полос (side-lasers).

С помощью полупроводниковых инжекционных лазеров исследовано более 230 различных объектов: атомов, стабильных и нестабильных молекул, радикалов, ионов, комплексов и т.д. Диодные лазеры используются для решения традиционных задач фундаментальной спектроскопии – измерения частот переходов, что позволяет определять структуру энергетических уровней различных молекул и их колебательно-вращательный гамильтониан. Кроме того, одна из областей ДЛС связана со сложным направлением спектроскопии – измерением интенсивности спектральных линий. Инжекционные лазеры применяются для изучения процессов межмолекулярного взаимодействия, проявляющихся в столкновительном уширении спектральных линий и их столкновительном сдвиге. Продолжает расширяться применение ДЛ в аналитической спектроскопии: в фундаментальных исследованиях в физике, химии, экологии, медицине, современных технологиях, диагностике нестационарных процессов, плазмы и т. д. [11–13]. В последнее время все большее внимание привлекают задачи прецизионного измерения контура спектральной линии. Именно в этой области спектроскопии в наиболее полной мере реализуются преимущества ДЛС перед альтернативными экспериментальными методами. Обеспечивая возможность регистрации линии поглощения с достаточно высокой точностью, диодные лазеры позволяют проводить точные измерения интегрального коэффициента поглощения линии, ее ширины, а также столкновительного сдвига. Измерение интегрального коэффициента поглощения спектральных линий с погрешностью меньше

10–20% является достаточно сложной экспериментальной задачей. Однако теперь это становится возможным. Типичная для ДЛС погрешность определения интегрального коэффициента поглощения, которая по различным оценкам составляет 2–5%, достаточна для решения широкого круга задач в случае изолированной линии поглощения, что позволяет проверить корректность используемых теоретических моделей [7].

Еще одна область применения ДЛС связана с использованием ДЛ для спектроскопии таких объектов, спектры которых нельзя зарегистрировать с помощью других методов спектроскопии, например Фурье-спектроскопии. Более высокая чувствительность и быстродействие ДЛС позволяют проводить такие исследования, что привело к интенсивному развитию спектроскопии неравновесных объектов: нестабильных молекул, радикалов, ионов. Для получения таких неравновесных объектов используются различные методы: химические реакции, электрический разряд в газовых смесях, фотолиз и т. д. [14–18]. Часто эти процессы носят нестационарный характер, что требует от ДЛС возможности регистрации спектров с хорошим быстродействием. Для повышения чувствительности спектрометров используются различные методы спектральной модуляции. Модулируется частота излучения лазера, применяется модуляция на основе эффектов Зеемана и Штарка, модуляция скорости ионов и г. д. Это приводит к облегчению задачи отнесения наблюдаемых спектров к тому или иному типу частиц. Например, модуляция скорости ионов электрическим полем позволяет сразу определить, чему принадлежит наблюдаемая линия: катиону, аниону, нейтральной частице. Диодные лазеры используются также при изучении спектров слаболетучих веществ, причем для получения достаточной концентрации исследуемых молекул применяется нагрев до температур порядка 1000 К. Применение перестраиваемых инжекционных лазеров значительно увеличило возможности спектроскопии двойного резонанса, что позволяет полностью определить параметры вращательного гамильтониана исследуемой молекулы в основном и колебательно-вращательных состояниях. Еще одна область применения ДЛ связана с их использованием в аналитической спектроскопии при диагностике различных процессов в окружающей среде [19–21]. Высокое спектральное разрешение ДЛ позволяет регистрировать практически без искажений доплеровский контур спектральных линий, что используется в опытах, направленных на получение информации о межмолекулярном потенциале, канале столкновительной релаксации и т. д. Высокая чувствительность ДЛС при регистрации резонансного поглощения, которая составляет 10^{-4} – 10^{-5} , обеспечивает решение методами ДЛС самых разнообразных задач газоанализа и диагностики. Сегодня уже можно говорить о достижении фундаментального пре-

дела чувствительности при регистрации резонансного поглощения, обусловленного дробовыми шумами. Эта чувствительность составляет $2.5 \cdot 10^{-6}$ в полосе частот 1.6 кГц, что соответствует обнаружимой оптической плотности $5.9 \cdot 10^{-8}$ для единичной полосы 1 Гц. Для лазеров ближнего ИК-диапазона сообщалось о реализации чувствительности на уровне $3 \cdot 10^{-7}$ в полосе частот 0.8 Гц [9].

В настоящее время во всех развитых странах есть программы измерения с помощью ДЛС содержания атмосферных примесей для решения глобальных геофизических проблем. В качестве примеров можно привести стратосферные измерения азотосодержащих примесей (NO , NO_2 , HNO_2), а также CH_4 и O_3 по проблеме стратосферного озонового слоя; кроме того, измерение в атмосфере фреона-12, который играет заметную роль в уничтожении стратосферного озона. Обсуждается возможность применения ДЛ для измерения состава атмосферы планет во время полета к ним автоматических станций [22].

При контроле различных технологических процессов ни стоимость, ни сложность установки не являются факторами, ограничивающими применение ДЛС. Особенно это проявляется в технологии высокочистых веществ [23–25]. Например, прецизионные измерения спектров высокого разрешения окислов азота обеспечивают возможность измерения содержания этих веществ в атмосфере, оптимизацию процессов горения и разработку на этой основе экологически чистых технологий и т. д. Исследование спектров нестабильных молекул, радикалов, ионов способствует метрологическому обеспечению оперативного контроля плазмохимических технологий, диагностика различных процессов в низкотемпературной плазме [26]. Необходимо отметить, что ДЛС позволяет проводить и более сложные диагностические эксперименты: измерения населенностей различных колебательно-вращательных уровней молекул, определение температур, характеризующих различные степени свободы совокупности молекул и т. д. Причем высокое быстродействие ДЛС позволяет измерять временную динамику этих параметров, т. е. проводить достаточно тонкую диагностику разнообразных нестационарных процессов.

Сегодня можно говорить, что появилось несколько новых направлений в методике ДЛС, открывающих принципиально новые экспериментальные возможности. К ним можно отнести расширение спектрального диапазона, применение элементов волоконной оптики, использование систем быстрой регистрации, новый уровень автоматизации ДЛС. Высокое спектральное разрешение, быстродействие, чувствительность ДЛС, возможность регистрировать электронные спектры молекулярных объектов делают перспективным

применение ДЛ для диагностики различных процессов. Например, измерение концентрации молекул азота в метастабильном электронном состоянии представляет сложную экспериментальную задачу, которая успешно решается с помощью ДЛ ближнего ИК-диапазона. Измерения представляют интерес для ряда фундаментальных и прикладных задач лазерной физики, физики газового разряда, низкотемпературной плазмы, так как считается, что именно наличие молекул в этом состоянии играет определяющую роль для многих конкретных применений и определяет параметры создаваемых систем. Успешно проходят исследования в области применения технологии световодов среднего ИК-диапазона с малыми оптическими потерями (в интервале длин волн 3–20 мкм для различных типов световодов затухания составляют 0,01–1 дБ/м), что дает возможность применять ДЛ в спектрометрах и газоанализаторах. Использование элементов волоконной оптики приводит к расширению функциональных возможностей ДЛС. Примером является создание гетеродинамного радиометра в области 10 мкм на основе ДЛ и волоконных световодов [9].

Принципиальным достижением является использование в ДЛС быстрой регистрации спектров в сочетании с быстрым сканированием частоты излучения диодного лазера (10^3 – 10^4 см⁻¹/с). При этом улучшаются точностные параметры ДЛС: это связано с тем, что на низкой частоте излучение ДЛ имеет отчетливый фликкер-шум, поэтому перенос полезного сигнала в область высоких частот позволяет улучшить чувствительность при регистрации резонансного поглощения. Кроме того, быстрая регистрация спектров необходима при решении задачи высокочастотного измерения контура спектральной линии. Для этого применяется импульсно-периодический режим работы лазера, регистрация проходит с помощью быстрого АЦП. Это дает возможность регистрации импульсных одиночных и плохо воспроизводимых процессов [23]. Однако требуется и решение методологических проблем ДЛС. Во-первых, это упрощение и удешевление систем на основе ДЛ. Во-вторых, необходима разработка методов, обеспечивающих сочетание высокого спектрального разрешения с хорошим быстродействием. Кроме того, принципиальным является дальнейшее улучшение точностных параметров и повышение чувствительности. Сегодня наиболее важными и перспективными областями использования ДЛС для решения аналитических задач являются глобальные экологические программы, обработка экологически чистых технологических процессов, технологии высококачественных материалов, программы обеспечения безопасности жизни человека и т. д. Наиболее важно определять концентрации таких вредных примесей, как CO₂, HF, NH₃, CH₄, HCl, CO, N₂O, HCN, паров воды в пограничном слое атмосферы,

превышение ПДК которых может привести к тяжелым последствиям для человека. Это особенно актуально для измерения концентраций различных примесей в выбросах ТЭЦ, выхлопах автомобилей, в закрытых производственных помещениях, в атмосфере городов и т. д. [29].

Проведение измерений в реальном масштабе времени дает новые возможности в биологических исследованиях, медицинской диагностике и т. д. (например, при диагностике содержания CO в выдохе курильщика и спортсмена, для диагностики различных заболеваний) [27, 28]. Например, выдыхаемый человеком воздух представляет собой газовую смесь, состав и относительное содержание компонентов которой могут служить индикатором состояния здоровья всего организма или отдельных систем. Основными компонентами выдыхаемого воздуха являются N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O . Кроме того, в микроколичествах могут содержаться NH_3 , CO , H_2S , CH_3COCH_3 (ацетон), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а также другие атмосферные компоненты. Практически все эти газы, за исключением N_2 , могут детектироваться при помощи ДЛС с чувствительностью на уровне фоновых атмосферных концентраций, точностью на уровне 1% и с быстродействием менее одной секунды. По мнению американских специалистов, использование стабильных изотопов позволит диагностировать, к примеру, диабет по содержанию воздуха, выдыхаемого пациентом, который получал меченый изотопом сахар. При этом не нужен анализ крови, что исключает опасность заражения СПИДом, или длительные, сложные процедуры, при которых пациент подвергается облучению [27]. Отечественная система считается простой в эксплуатации и невысокой по стоимости по сравнению с оборудованием, применяемым в клиниках США [28]. Кроме того, в настоящее время разрабатываются устройства, сочетающие диодные лазеры среднего ИК-диапазона с волоконными световодами, что делает возможным анализ газовой среды различных органов [9].

4. Молекулярные спектры, применяемые в диодной лазерной спектроскопии

Спектры молекул (молекулярные спектры) за их характерный вид называют полосатыми спектрами. Они представляют собой совокупность более или менее широких полос, образованных тесно расположенными спектральными линиями. Перечислим спектральные области в порядке возрастания частоты.

1. Радиочастотная область: $3 \cdot 10^6 - 10^9$ Гц, длина волны 10 м – 1 см. Возникновение спектров обусловлено ядерным магнитным (ЯМР) и электронным (парамагнитным) спиновым (ЭПР) резонансами. Изменение энергии проис-

ходят при перевороте спина ядра или электрона и имеет величину $0,001 - 10$ Дж/моль.

2. Микроволновая область: $3 \cdot 10^{10} - 10^{13}$ Гц, длина волны $1 \text{ см} - 100 \text{ мкм}$. Вращательный спектр с расстоянием между вращательными уровнями молекул порядка сотен джоулей на моль.

3. Инфракрасная область. $3 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$ Гц. Колебательный спектр. Одна из самых информативных для химии спектральных областей с расстоянием между уровнями около 10^4 Дж/моль.

4. Видимая и ультрафиолетовая области: $3 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}$ Гц, длина волны $1 \text{ мкм} - 10 \text{ нм}$. Спектр обусловлен электронными переходами с энергией порядка сотни килоджоулей на моль.

5. Рентгеновская область: $3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18}$ Гц, длина волны $10 \text{ нм} - 1 \text{ пм}$. Характерные энергии порядка десяти тысяч килоджоулей на моль.

6. Гамма-лучевая область: $3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{20}$ Гц, длина волны $100 \text{ пм} - 1 \text{ пм}$. Изменения энергии связаны с перестройками ядер и имеют величины $10^9 - 10^{11}$ джоулей на грамм-атом.

Для того чтобы падающее излучение могло вызвать электронные или молекулярные переходы, эти переходы должны сопровождаться изменениями электрических или магнитных свойств молекул. Например, наличие спина у ядер и электронов эквивалентно существованию крошечного магнитного диполя. Перевернуть его можно магнитным полем электромагнитного излучения подходящей частоты, что и проявляется в спектрах поглощения или испускания. Возбуждение валентного электрона сопровождается изменением распределения электрических зарядов в молекуле. При этом происходят соответствующие изменения электрического дипольного момента, что приводит к возникновению электронных спектров. Для возникновения вращательных спектров молекула должна обладать постоянным электрическим дипольным моментом. Например, в молекуле типа НС { один атом (водород) все время заряжен положительно, а другой – отрицательно. При вращении такой молекулы составляющие дипольного момента испытывают регулярные изменения, подобные изменениям электрического поля излучения, что и позволяет ей взаимодействовать с электромагнитным полем, поглощая или излучая при этом энергию. О молекулах такого типа говорят, что они "активны в микроволновой области". В молекулах типа H_2 и C_2 нет разделения зарядов и, следовательно, нет дипольного момента. Отсутствие постоянного дипольного момента для таких молекул приводит к отсутствию их взаимодействия при вращении с электромагнитным полем, т.е. они "неактивны в микроволновой области". В инфракрасном диапазоне спектры поглощения или испускания появляются при изменениях электрического дипольного момента при

колебаниях атомов. Однако можно показать, что не всякие колебания атомов могут вызывать вариации дипольного момента молекулы.

Вращательные спектры. Вращение молекулы может быть весьма сложным, и его удобно разложить на составляющие по трем взаимно перпендикулярным направлениям, проходящим через центр тяжести, — главным осям вращения. Соответственно этому молекула обладает тремя главными моментами инерции, по одному относительно каждой оси, обозначаемыми обычно I_A , I_B , и I_C . Молекулы можно разделить на группы в соответствии с их формой.

1. **Линейные молекулы.** Все атомы в таких молекулах расположены вдоль прямой, как в молекулах хлористого водорода $H - Cl$ или сероксида углерода $O = C = S$. Три направления вращения могут быть выбраны следующим образом: a — вокруг направления связи, b — вращение концов молекулы в плоскости листа, c — вращение концов молекулы перпендикулярно этой плоскости. Очевидно, моменты инерции относительно осей b и c равны между собой (т.е. $I_B = I_C$), а относительно оси a момент очень мал. Таким образом, для линейных молекул

$$I_B = I_C, I_A = 0.$$

2. **Симметричные волчки.** Рассмотрим похожую на волчок молекулу типа метилфторида CH_3F , в которой три атома водорода тетраэдрически связаны с атомом углерода. Как и в случае линейных молекул, вращения концов молекулы в плоскости страницы и перпендикулярно ей идентичны и $I_B = I_C$, а моментом инерции относительно направления связи $C - F$ пренебречь нельзя. Молекулы такого типа называют вытянутым симметричным волчком, для них характерно $I_B = I_C > I_A$. Если же $I_B = I_C < I_A$, то такие молекулы относят к сплюснутым симметричным волчкам, как молекула хлорида бора.

3. **Сферические волчки.** Если все три момента инерции молекулы равны, то она относится к сферическим волчкам. Примером может служить молекула метана.

4. **Асимметричные волчки.** У таких молекул (а их большинство) различны все три момента инерции $I_A \neq I_B \neq I_C$. Простые примеры — вода H_2O и винилхлорид.

Для вращательного спектра характерно, что энергия вращения, как и прочие виды внутренней энергии молекул, квантуется; это означает, что величина вращательной энергии молекулы (или ее момента инерции) не может быть произвольной, а принимает лишь определенные значения, зависящие от формы и размеров рассматриваемой молекулы. Разрешенные значения энергии — так называемые уровни вращательной энергии — могут быть в принци-

не рассчитаны для любой молекулы путем решения соответствующего уравнения Шредингера.

Колебательные спектры молекул. Для того чтобы колебания атомов приводили к взаимодействию молекулы с электромагнитным полем, необходимы изменения дипольного момента. В качестве примера можно рассмотреть молекулу двуокиси углерода, в которой все три атома расположены на одной прямой, причем на атоме углерода имеется небольшой положительный заряд, а на атомах кислорода — отрицательный. При возбуждении колебания, называемого "симметричным валентным", молекула периодически растягивается и сжимается, так что обе С—О связи изменяются синхронно. Ясно, что в течение всего периода колебания дипольный момент остается равным нулю и такой тип колебаний не образует спектра. Однако имеется другое валентное колебание, называемое антисимметричным. В этом случае одна связь растянута, когда другая сжата, и наоборот. При этом происходят периодические изменения электрического дипольного момента, и такой тип колебаний активен в инфракрасной области спектра. Рассматриваемая молекула может совершать колебание еще одного типа, которое носит название "деформационного". Оно также активно в инфракрасной области. Оба типа колебаний определены таким образом, чтобы центр тяжести молекулы оставался на месте. Реальные молекулы (так называемый ангармонический осциллятор) при колебаниях не следуют законам простого гармонического движения. Например, если достаточно сильно растягивать связь между атомами, то молекула в результате разорвется, т.е. диссоциирует на атомы. Правила отбора для переходов ангармонического осциллятора имеют вида:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Таким образом, для ангармонического осциллятора возможны переходы с большими чем 1 изменениями v . Вероятность последних, как показывает теория и эксперимент, быстро уменьшается, и заметной интенсивностью обладают обычно лишь линии с $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$. Кроме того, так как расстояние между колебательными уровнями порядка 10^3 см^{-1} , то, используя распределение Больцмана, можно показать, что при комнатной температуре относительная населенность состояния с $v=1$ близка к 0,01, или 1% от населенности основного состояния. Поэтому с достаточно хорошей точностью можно пренебречь всеми переходами с уровнями $v \geq 1$ и ограничиться тремя (для случая поглощения): $v = 0 \rightarrow v = 1, \Delta v = +1$ — сильный; $v = 0 \rightarrow v = 1, \Delta v = +2$ — слабый; $v = 0 \rightarrow v = 2, \Delta v = +3$ — обычно очень слабый переходы. Спектральные линии, соответствующие этим переходам, располагаются около $\omega, 2\omega, 3\omega$, где ω — частота колебаний, выраженная в см^{-1} . Линия вблизи ω называется основной линией поглощения, линии же, близкие к 2ω и 3ω , называются

соответственно первым и вторым обертонами. Можно также отметить, что при повышенной температуре или для более низкочастотных колебаний населенность состояния с $v=1$ может быть достаточной для наблюдения заметных переходов на этот уровень. Такие слабые линии поглощения называют горячими полосами, поскольку их интенсивность растет с увеличением температуры образца.

Колебательно-вращательные спектры молекул. Для колебательно-вращательных переходов можно показать, что энергия колебательных движений на два три порядка больше вращательных. Поэтому в первом приближении можно считать, что, например, двухатомная молекула совершает вращение и колебание совершенно независимо. Это приближение (Борна-Опсенгеймера) равносильно допущению, что колебательно-вращательная энергия есть просто сумма отдельных энергий.

Колебательно-вращательный спектр состоит из эквидистантно расположенных линий с двух сторон от центра полосы ω , которую обычно называют основной частотой или центром полосы, причем вследствие того, что $m \neq 0$ ($m=J+1$, $\Delta J = +1$, где J - вращательное квантовое число для состояния с $v=0$), в самом центре полосы ω линии не будет. Линии, расположенные с низкочастотной стороны от ω и соответствующие отрицательному значению m (т.е. $\Delta J = -1$), называются Р-ветвью, а линии с высокочастотной стороны - R-ветвью (m положительно, $\Delta J = +1$) колебательно-вращательных переходов. Такое обозначение обусловлено тем, что в спектроскопии наряду с переходами $\Delta J = \pm 1$ приходится сталкиваться и с переходами, для которых $\Delta J = 0, \pm 2$. По традиции все эти переходы обозначаются в порядке возрастания ΔJ буквами латинского алфавита, начиная с O. Линии, отвечающие $\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2$ называются соответственно O-, P-, Q-, R-, S-ветвями. Отдельные линии ветвей принято характеризовать значением J нижнего состояния (J''), располагаемым в качестве цифрового индекса при буквах P и R, обозначающих ветвь.

5. Методы определения концентрации газовых компонент

Для обеспечения большого динамического диапазона измерения концентраций при малой погрешности необходимы приемлемые на практике методы их определения. Можно выделить несколько таких способов: по амплитуде второй гармоники, образующейся при сканировании спектральной линии излучения лазера с гармонической модуляцией его тока накачки; по значению отношения величины интегрального поглощения спектральной линии к величине сигнала, находящегося вне полосы поглощения; дифференциаль-

ный метод, основанный на использовании логарифма отношения амплитуд сигналов в центре полос поглощения и вне полосы, наиболее применимый на практике метод, использующий отношение амплитуды первой производной от контура линии поглощения к амплитуде сигнала вне полосы поглощения. При этом существует требование прецизионного поддержания средней длины волны излучения лазера, точное знание параметров излучения и используемых спектральных линий поглощения, что возможно при применении одномодовых лазеров. Это связано с тем, что близкое расположение колебательно-вращательных переходов, характерное для многих газов, и их заметное уширение при атмосферном давлении приводит к перекрытию линий, что в общем случае не позволяет найти аналитическое выражение для определения концентраций газовых компонент [30].

Прямое измерение ослабления интенсивности зондирующего излучения за счет поглощения его газовой средой является одним из вариантов абсорбционного спектрального анализа. Развитие данного метода позволяет улучшить его аналитические возможности за счет модуляции как длины волны зондирующего излучения или частоты поглощения газовых компонент, так и интенсивности потока излучения на приемник излучения с помощью различных коррелирующих элементов; путем применения специальной обработки регистрируемого сигнала: дифференцирование его и извлечение аналитической информации по производной от спектров поглощения. Количественный абсорбционный анализ основан на измерении концентрации поглощающих атомов или молекул газа с изменением интенсивности прошедшего через анализируемую газовую среду зондирующего излучения. Поглощение излучения происходит на резонансных частотах, определяемых в атомах их энергетическими состояниями, а в молекулах – электронно-колебательно-вращательными состояниями. Спектр поглощения в первом случае представляет собой набор отдельных спектральных линий, а во втором – набор полос из совокупности спектральных линий. Как известно, в общем случае поглощение излучения в газе описывается законом Бугера–Ламберта, причем поглощение в газовой смеси зондирующего излучения строго описывается этим законом лишь для монохроматического излучения и коэффициента поглощения, независимого от частоты и концентрации поглощающих частиц в условиях отсутствия фотохимических реакций в газовой среде. Вычисление концентрации поглощающих частиц происходит путем измерения величины спектрального коэффициента поглощения, который, в свою очередь, характеризует интенсивность линии поглощения и параметры ее контура. Необходимо также, в зависимости от конкретного эксперимента, указывать форму спектральной линии. На практике прямое исследование контура линии по-

поглощения представляет собой сложную задачу. Обычно измеряют интегральную интенсивность линий (полос) поглощения. Анализируемый сигнал представляет собой разность интенсивностей зондирующего излучения до и после взаимодействия с газовой средой. Затем связь между изменением интенсивности излучения и концентрацией поглощающих частиц можно найти опытным путем и применить в виде градуировочных графиков. Чувствительность и селективность метода определяется точностью регистрации и значением изменений интенсивности прошедшего излучающую среду зондирующего излучения, а также возможностью выделения отдельных линий либо полос поглощения определенных компонентов газовой смеси. Для улучшения данных характеристик можно увеличивать толщину поглощающего слоя газовой смеси, повысить разрешающую способность, а также использовать различные приемы формирования и обработки аналитического сигнала. Однако на практике первые два способа не всегда приемлемы из-за применения довольно сложной аппаратуры. Поэтому наиболее перспективно использовать третий способ и основанные на нем методы. Можно выделить два приема формирования аналитического сигнала: дифференциальное поглощение и модуляция амплитуды сигнала. Преимуществом методов является переход от регистрации малых изменений амплитуды относительно большого постоянного сигнала к регистрации либо амплитуды сигнала на нулевом фоне, либо меняющейся по периодическому закону амплитуды сигнала. При этом достигается значительно большая точность измерений. Для обработки сигнала существуют две методики: дифференцирование переменного аналитического сигнала и расчетный метод учета мешающих наложений.

Как уже отмечалось, при использовании дифференциального поглощения лазерного излучения для определения некоторого газа сравниваются сигналы обратного рассеяния в линии и вне линии поглощения измеряемого компонента. Для зондирования атмосферы на двух частотах при условии, что частоты зондирующих импульсов отличаются незначительно, поэтому влияние молекулярного и аэрозольного рассеяния на этих частотах на трансформацию сигналов обратного рассеяния практически одинаково:

$$\alpha_{\nu_1}(z) - \alpha_{\nu_2}(z) = \frac{1}{2} \frac{d}{dz} \ln \frac{E_{\nu_1}(z)}{E_{\nu_2}(z)},$$

где ν_1 — частота излучения лазера, лежащая в линии поглощения; ν_2 — частота излучения лазера вне линии поглощения; α — показатель поглощения; E_ν — энергия излучения, падающая на приемную систему. Локационный принцип измерений на трассе протяженностью z достигается за счет отражения от зеркала, углового отражателя, топографических объектов или от облака аэрозоля. При использовании данного метода для нахождения распределения

влажности при обработке указанного соотношения используется метод интегральных уравнений. В этом случае производная в правой части вычисляется не методом конечных разностей, а решением интегрального уравнения Фредгольма первого рода с использованием алгоритма регуляризации. Параметр регуляризации выбирается в соответствии с уровнем погрешности эксперимента или на основании модельных расчетов. Расчеты показали, что такой подход обеспечивает устойчивое вычисление профиля влажности при уровне экспериментальных погрешностей, достигающих 15–20% [31].

Наряду с приведенными выше методами, широко используется метод комбинационного рассеяния. Преимуществом этого метода является возможность одновременного обнаружения и измерения концентраций различных веществ зондируемого объема атмосферы с помощью одного лазера, работающего на фиксированной частоте. Специфичность комбинационных сдвигов спектральных линий от отдельных компонентов и их малая ширина обеспечивают высокую избирательность этого метода, а малое время процесса рассеяния – достаточную независимость от атмосферных условий и высокое пространственное разрешение.

К аппаратуре, предназначенной для дистанционных исследований концентраций газов, предъявляется ряд жестких требований. Она должна отличаться достаточно высокой чувствительностью, избирательностью, быстродействием, пространственным разрешением и в то же время быть экономичной и надежной в эксплуатации. В зависимости от содержания конкретной задачи решающее значение приобретают те или иные параметры. Лидары, использующие сигналы спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), в общем, удовлетворяют всем требованиям, за исключением высокой чувствительности, что обусловлено самой природой спонтанного комбинационного рассеяния – малоэффективного процесса преобразования излучения. Достоинство схем, использующих СКР, состоит в том, что абсолютная концентрация каждой составляющей может быть определена простым сравнением интенсивности рассеянного назад излучения с рассеянным излучением молекул азота. Источниками излучения являются всевозможные типы лазеров. Приемная оптика, как правило, содержит телескоп типа Кассегрена и диспергирующий элемент (интерференционные светофильтры или различные типы монохроматоров). Система регистрации состоит из одного или более каналов счета фотонов. Конкретная минимально обнаружимая концентрация газов определяется размером поперечника рассеяния молекулы и особенностями используемой аппаратуры: в приземном слое она лежит в диапазоне 1–100 мг/м³. Среди дистанционных способов измерения влажности атмосферы метод имеет преимущества в простоте интерпретации экспериментальных ре-

зультатов (не требуется решения обратных задач, применения сложных алгоритмов обработки результатов измерений), в возможности определения абсолютной влажности воздуха путем сравнения интенсивности сигнала, обусловленного СКР водяным паром с интенсивностью сигнала, обусловленного СКР на основных компонентах атмосферы (азот, кислород), распределение которых достаточно хорошо известно; в отсутствии жестких требований к параметрам возбуждающего излучения, что позволяет использовать достаточно простую аппаратуру; в возможности проведения измерений с высокой статистической обеспеченностью за небольшие интервалы времени [31, 32].

На данный момент наиболее трудно создать практически приемлемые методы расчета концентрации газовых составляющих. Известно, что в ближней ИК области спектра находятся в основном обертоны полос поглощения, а близкое расположение колебательно-вращательных линий и их сильное уширение при атмосферном давлении приводят к перекрытию спектров. Это не позволяет в общем случае найти аналитическое выражение для определения концентрации контролируемого вещества через интегральное поглощение группы линий. Еще больше усложняет задачу модовый характер излучения полупроводниковых инжекционных лазеров. При многокомпонентном анализе возможные различия в концентрации контролируемых веществ и коэффициентах поглощения для используемых спектральных линий приведут для фиксированной длины трассы к широкому диапазону изменения поглощения зондирующего лазерного излучения (от сотых долей до 99%), что серьезно скажется на градуировке аппаратуры.

Из сказанного выше следует, что требуется универсальный метод расчета концентраций газовых составляющих без указанных недостатков, без жестких требований к характеристикам передающего и приемного каналов, позволяющий калибровать аппаратуру по одному значению концентрации для каждого контролируемого вещества. Для этого необходимо применение корреляционных и других специальных процедур обработки массива получаемых зондирующих сигналов, которые должны учитывать характеристики излучателей и форму контура линии поглощения. Поэтому необходимо в процессе калибровки формировать опорный образ сигнала и хранить его в памяти управляющего микропроцессора, а затем использовать его при оценке амплитуды измерительного сигнала. Все это позволит повысить потенциальную пороговую чувствительность за счет улучшения отношения сигнал-шум, а также определять концентрацию в большом динамическом диапазоне с высокой точностью без жестких требований к аппаратуре. Кроме того, надо контролировать давление и температуру среды и при необходимости вводить поправки [10]. Так как без использования ЭВМ сегодня сложно об-

работать тот огромный объем информации, который содержит спектры высокого разрешения, полученные с помощью ДЛС, необходимо разрабатывать системы, которые бы выбирали наиболее удобный режим работы лазера и обеспечивали управление его характеристиками, определяли принадлежность наблюдаемых линий конкретным молекулярным объектам и их спектральные особенности, проводили автоматическое определение концентрации контролируемых веществ на основе спектральной информации, заложеной в память ЭВМ.

6. Принципы построения и характеристики газоаналитических средств на основе полупроводниковых инжекционных лазеров

При построении газоанализаторов на основе полупроводниковых инжекционных лазеров необходимо учитывать следующие факторы: принцип работы, т. е. происходит забор проб или осуществляется трассовый контроль; применяются одномодовые или многомодовые лазеры; используется дифференциальное поглощение или комбинационное рассеяние света продуктами выброса, применяется дифференцирование, интегрирование полученного сигнала, либо модуляция сигнала 2-й гармоники и т. д. Газоанализаторы можно также разделить на однокомпонентные (использующие поглощение в одной линии), двухкомпонентные (применяющие пару близко расположенных линий, например CO и CO_2 , либо излучение двух источников) и многокомпонентные. Как уже отмечалось, анализаторы на основе ДЛ обладают высокой чувствительностью к концентрации газообразных веществ и большим динамическим диапазоном детектирования. Непрерывно перестраиваемые полупроводниковые лазеры более выгодно использовать по сравнению с дискретно перестраиваемыми лазерами, для которых возможны лишь случайные совпадения линий поглощения исследуемого газа и частоты генерации лазера. Несмотря на малую выходную мощность, высокая спектральная яркость позволяет использовать трассы протяженностью до одного километра. За счет большой оптической длины трассовые газоанализаторы на основе диодных лазеров позволяют измерять содержание загрязняющих газов в атмосфере на уровне 10^{-8} – 10^{-9} .

Наиболее перспективным является трассовый контроль за концентрацией вредных примесей в атмосфере. Трассовые газоанализаторы имеют ряд преимуществ перед другими представителями этого класса приборов. Трасса является естественной кюветой, причем в простейшем случае двухпроходной, и поэтому нет необходимости создавать кюветы, что, в свою очередь, связано с определенными техническими сложностями. Кроме того, нет необ-

ходимости в заборе проб. В основном в трассовых измерителях применяются диодные лазеры, работающие в непрерывном режиме. Для надежной работы необходимо их охлаждение до довольно низких температур. Стабильность частоты излучения лазеров обеспечивается прецизионными системами стабилизации температуры кристалла и тока накачки, что ограничивает возможности их широкого применения, в особенности в полевых условиях. Для устранения влияния турбулентности атмосферы можно применять двойную модуляцию лазерного излучения: током накачки и механическим прерывателем. Кроме того, возможно применение более доступных и надежных импульсных диодных лазеров, работающих при температуре жидкого азота.

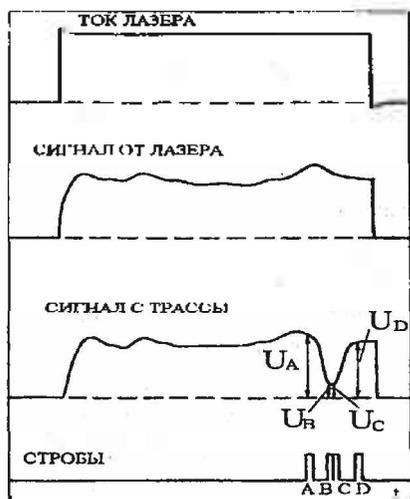


Рис. 3. Принцип работы трассового газоанализатора

Принцип работы трассового измерителя для определения содержания CO можно проиллюстрировать рис.3. В области длин волн 4.7 мкм, где расположена основная колебательно-вращательная полоса поглощения молекулы CO, имеются также линии поглощения водяного пара. При этом селективность анализа обеспечивается за счет того, что частота излучения лазера плавно изменяется в пределах одной или нескольких отдельных линий поглощения CO. Определение концентрации окиси углерода в атмосфере производится сравнением поглощения излучения диодного лазера на трассе и в кювете с известным содержанием CO. Импульс лазерного

излучения, прошедший трассу, содержит информацию о содержании CO (провал в области, соответствующей частоте линии поглощения CO). Электронная система регистрации прибора измеряет амплитуду импульса в четырех временных интервалах (стробах) A, B, C, D, устанавливаемых симметрично в центре линии (B и C), вне ее (A и D), и вырабатывает напряжения:

$$u_1 = \ln \frac{u_A + u_B}{u_B + u_C}; u_2 = \ln \frac{u_D}{u_C}.$$

Напряжение u_A в случае изолированной линии CO пропорционально содержанию CO на трассе. Величина и знак напряжения u_2 характеризуют амплитуду и направление отклонения центра линии относительно стробов и

является управляющим напряжением системы автоподстройки частоты лазера. Напряжение ω является выходным сигналом и в простейшем случае регистрируется на самописце. Обычно масштаб записи в единицах концентрации устанавливается измерением приращения сигнала на ленте самописца после введения в трассу кюветы с известным содержанием CO . Выбранный метод регистрации и обработки сигнала исключает погрешность, не зависящую от частоты, в пределах анализируемой области спектра, а также изменение мощности лазерного излучения при перестройке частоты (в линейном приближении). Использование импульсного режима работы лазера позволяет исключить влияние турбулентных флуктуаций интенсивности принимаемого излучения на результаты измерения концентрации газа в атмосфере. Турбулентные флуктуации показателя преломления в этой области длин волн в приземном слое атмосферы характеризуются значениями времени на два порядка большими, чем временной интервал, в пределах которого производится регистрация спектра (100 нс). Так как сканирование исследуемого газа происходит за малое время (1–10 мкс), также несущественно влияние таких факторов, как механические вибрации оптических элементов и флуктуации показателя аэрозольного ослабления излучения. Для проведения полевых испытаний обычно используются две оптические схемы трассового измерителя, хотя возможны и различные модификации в зависимости от конкретной задачи. Схемы представлены на рис. 4, 5. Для первого варианта характерны большие потери на полупрозрачном зеркале и на трассах протяженностью до 100 м можно измерить концентрации CO от 1 млн^{-1} и выше. Во втором варианте излучение, прошедшее с трассы, фокусируется на фотоприемник, и за счет большой приемной площади внесевые aberrации приемного зеркала не сказываются на величине сигнала.

Это позволяет измерять фоновые концентрации CO на трассах до 800 м с чувствительностью 0.01 млн^{-1} . В качестве фотоприемника в обеих схемах приборов используются охлаждаемые жидким азотом фотосопротивления на основе германия, легированного золотом. Как уже отмечалось, при рассмотрении принципов работы прибора, строб-интегратор производит измерение амплитуды сигнала в четырех временных интервалах (стробах) и вырабатывает напряжение, пропорциональное логарифму отношения суммы амплитуд в крайних стробах к сумме амплитуд в центральных стробах. Система регистрации измерителя обеспечивает пропорциональность отклонения пера самописца, отсчитываемого от некоторого нулевого уровня, общему содержанию CO на трассе. Отсчет нулевого уровня производится на короткой трассе поворотом глухого зеркала так, чтобы излучение лазера попадало на приемное зеркало и фотоприемник измерителя. Например, если значение сигнала с

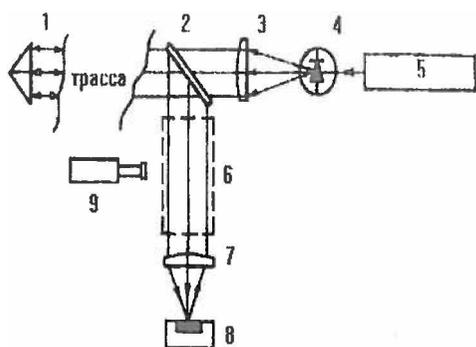


Рис. 4. Оптическая схема газоанализатора для измерения больших концентраций CO: 1 – уголкового отражателя, 2 – полу-прозрачное зеркало, 3 – коллимирующая линза, 4 – диодный лазер, 5 – He-Ne-лазер, 6 – калибровочная кювета, 7 – приемная антенна; 8 – фотоприемник; 9 – визирная трубка

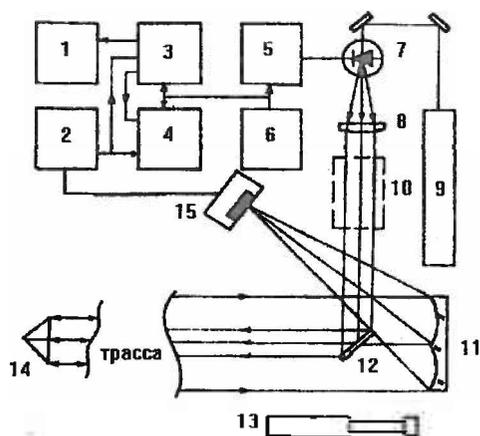


Рис. 5. Оптическая схема газоанализатора для измерения фоновых концентраций CO: 1 – самописец, 2 – предусилитель, 3 – строб генератор, 4 – осциллограф, 5 – блок накачки лазера, 6 – генератор импульсов синхронизации, 7 – диодный лазер, 8 – коллимирующая линза, 9 – He-Ne-лазер, 10 – калибровочная линза; 11 – приемное зеркало, 12 – глухое зеркало, 13 – визирная трубка, 14 – уголко-вый отражатель, 15 – фотоприемник

трассы u_T при введении калибровочной кюветы с содержанием CO, равным M_K , увеличивается до u_{T+K} , то средняя концентрация измеряемого газа ρ_T на трассе длиной L_T составляет:

$$\rho_T = \frac{M_K \cdot U_T}{2L_T(U_{T+K} - U_T)}$$

Калибровочные кюветы длиной 100 мм наполняются окисью углерода с последующим разбавлением азотом до атмосферного давления. Оптимальное содержание CO в кювете примерно соответствует содержанию этого газа на трассе. Однако при измерениях малых концентраций, когда провал в спектре сигнала, обусловленный атмосферным CO, мал, рекомендуется наполнять кювету большим содержанием исследуемого газа, так как при этом легко происходит выбор подходящей линии CO и установка измерительных приборов на выбранную линию. Для кюветы длиной 100 мм характерно давление

СО 266–399 Па. Обычно погрешность заполнения кюветы газом составляет 10%, а минимальная погрешность составляет 0.1%, что позволяет более чем на порядок увеличить точность калибровки газоанализатора. Можно также отметить, что трассовые газоанализаторы более дешевые. В качестве примера можно привести ежедневные дневные измерения содержания СО вблизи автомагистрали с интенсивным движением, которые показывают, что значения измеряемых концентраций СО коррелируют с вариациями скорости и направления ветра в приземном слое атмосферы, а также определяются световым циклом и интенсивностью автомобильного движения, особенно в часы пик [31–34]. Кроме того, проводились теоретические расчеты коэффициентов дифференциального поглощения и минимально обнаружимых концентраций (МОК). Расчеты проводились с учетом таких влияющих на МОК факторов, как величина фона, включающая аэрозольную компоненту поглощения, погрешность измерения сигналов, погрешность, связанная с турбулентными флуктуациями воздуха на трассе. Помимо этого, расчеты проводились при заданной вероятности ошибки в случае регистрации МОК [35–37]. В результате практических измерений установлено, что для CO_2 , C_2H_4 , O_3 имеется удовлетворительное совпадение значений вычисленных концентраций при измерениях на различных парах линий. В то же время для водяного пара и аммиака на различных парах линий наблюдается заметное различие в абсолютных значениях измеренных концентраций. Это можно объяснить влиянием поглощения излучения лазера сторонними газами, линии поглощения которых накладываются на линию поглощения исследуемого газа, либо значительным отклонением концентраций сторонних газов от их фоновых значений [35–37].

На сегодняшний день можно выделить два наиболее перспективных пути построения трассовых систем для быстрого многокомпонентного анализа. Первый использует один модуль, на подложке которого плотно расположены несколько лазеров. Торец модуля расположен в фокальной плоскости передающего объектива, а анализ ведется при поочередном включении лазеров. Излучение с трассы попадает на один фотоприемник. Эта схема пригодна для трасс небольшой протяженности. Необходимость точной установки температуры каждого кристалла с помощью холодильника Пельтье приводит к увеличению времени анализа. Переходные процессы установки температуры обычно составляют несколько секунд. Длину контролируемой трассы ограничивает смещение пятна излучения по уголкового отражателю при переключении лазеров. Использование лазеров на квантоворазмерных гетероструктурах позволяет значительно снизить пороговые плотности тока. Эти лазеры обладают высокой эффективностью и слабой чувствительностью

параметров к изменению температуры. При изменении толщины активного слоя можно в широком интервале перестраивать длину волны генерации, а при переходе к многослойным асимметричным гетероструктурам можно осуществить генерацию на двух или более разнесенных частотах. При использовании оптических волокон каждый кристалл крепится на своем холодильнике Пельтье, а излучение поступает в фокус передающего объектива по волокну через оптический соединитель, образованный свариванием оптических волокон, пристыкованных к лазерам. При этом происходит небольшая потеря мощности, хотя она практически не влияет на чувствительность анализа. Данная схема обладает большими габаритами, чем первая, но при таком формировании зондирующего излучения нет паразитной модуляции, которая возникает при интерференции на фотоприемнике когерентного излучения с трассы при изменении длины волны лазера [10].

Использование многоходовых кювет с малым давлением газа в высокочувствительных газоанализаторах на основе полупроводниковых лазеров позволяет повысить чувствительность и селективность анализа из-за исключения уширения линий поглощения давлением.

Если сравнивать трассовые измерители и измерители с использованием многоходовых кювет, то в первом случае проводится усреднение измеряемой концентрации по большой пространственной области, во втором – уменьшается необходимый для анализа объем пробы газа (достаточно 2–3 л). При использовании фиксированной длины оптического пути динамический диапазон достигает трех порядков и может быть увеличен за счет изменения длины трассы. Многие газоанализаторы, использующие кюветы, требуют охлаждения до гелиевых температур [7, 34]. Одним из примеров использования ДЛ в таких газоанализаторах является диагностика выдыхаемого человеком воздуха. Основными компонентами выдыхаемого воздуха являются, как уже отмечалось, N_2 , O_2 , CO_2 , CO , H_2O . В случае диагностики выдыхаемого воздуха курящих и спортсменов наиболее важно измерять концентрацию CO и CO_2 . Для этого можно предложить экспериментальную установку, которая представляет собой сверхвысокочувствительный диодный лазерный спектрометр и базируется на основе автоматизированного анализатора окиси углерода, который был разработан и применялся для исследований загрязнений атмосферы (рис. 6). Установка содержит диодный лазер на основе соединения $PbSSe$ с излучением, попадающим по частоте в основную колебательно-вращательную полосу поглощения CO , помещенный в наливной азотный криостат, где он охлаждается до температуры 77 К. На хладопроводе этого криостата размещаются два фотодетектора на основе $InSb$, предназначенные для регистрации излучения в измерительном канале и канале стабилизации циклов сканирования

ДЛ. В измерительном канале излучение, вышедшее из криостата, дважды пропускается через кювету с исследуемой газовой смесью длиной 2 м, апертурой 35 мм и объемом порядка двух литров. Эта кювета после предварительного вакуумирования наполняется пробой выдыхаемого воздуха до атмосферного давления. Пропедшее через кювету излучение направляется в криостат на один из фотодетекторов. В канале стабилизации излучение пропускается через короткую кювету, содержащую ренерную газовую смесь, а затем возвращается в криостат на второй приемник. В измерительный канал

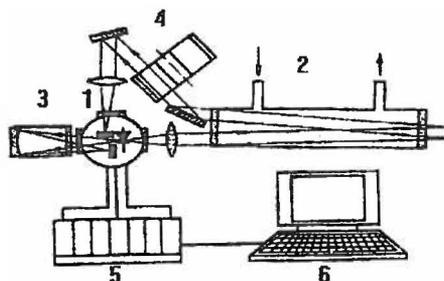


Рис. 6. Схема газоанализатора на основе диодных лазеров для регистрации угарного газа в выдохе: 1 – азотный криостат с диодным лазером и фотоприемниками; 2 – измерительная кювета; 3 – кюветы стабилизации параметров излучения ДЛ; 4 – кюветы калибровки; 5 – электронная система управления газоанализатором; 6 – компьютер

при необходимости вводится кювета калибровки абсолютной величины измеряемой концентрации CO. На лазер подаются периодические прямоугольные импульсы тока, обуславливающие излучение с кусочно-непрерывной по времени перестройкой частоты за счет разогрева лазерного кристалла в течение действия импульса тока накачки. Частота повторения импульсов составляет ~ 100 Гц, длительность импульса 100 мкс. За счет сканирования частоты лазера во время импульса проводится регистрация линий поглощения исследуемого газа. Концентрация CO измеряется по величине резонансного поглощения, которая определяется при сравнении энергии излучения,

прошедшей через кювету в центре максимума поглощения и на концах аналитической линии поглощения. Для повышения чувствительности прибора к поглощению используется фильтрация электрического сигнала, поступающего с фотоприемника (дифференцирование с помощью RC-цепочки, обрезка нижней частоты). На рис. 7 показан характерный вид линии поглощения после дифференцирования. При использовании длины оптического пути 4 м чувствительность без дополнительного накопления сигнала составляет ~ 0.2 млн⁻¹. Основным ограничивающим фактором является модуляция электрического сигнала из-за интерференции излучения на оптических элементах спектрометра, характерный вид которой показан на вставке рис. 7. Газоанализатор автоматизирован на основе ПЭВМ. Система управления и регистрации со-

стоит из модуля источника накачки лазера и синхронизации, модуля стабилизации температуры

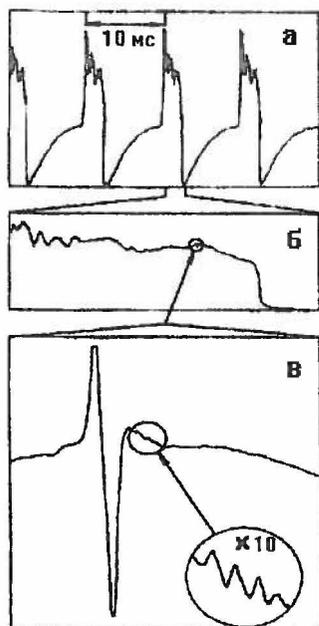


Рис. 7. Детектируемый фотоприемником сигнал: а – последовательность лазерных импульсов; б – аналитическая линия поглощения CO и модуляции интенсивности за счет интерференции на оптических элементах; в – увеличенная в 10 раз вставка на рис. 7б

криостата (с точностью до 0,001 К), программируемого широкополосного усилителя, коммутатора и быстродействующего АЦП с буферной памятью. Алгоритмическое и программное обеспечение кроме визуализации информации обеспечивает автоматическую калибровку прибора по калибровочным кюветам и автоматическую настройку на длину поглощения в канале стабилизации. Исследования содержания угарного газа проводились в выдохе спортсмена и курильщика. Измерены параметры, характеризующие выдох угарного газа из организма. Получено, что для человека, курившего с частотой около 1 сигареты в час, концентрация CO в выдохе составила ~ 20 млн⁻¹, что в 2 раза превышает предельно допустимую среднесуточную концентрацию (ПДК) в воздухе и в ~ 20 раз концентрацию CO в воздухе лабораторного помещения. Представленные выше результаты показывают, что методы ДЛС можно успешно применять для исследования процессов газообмена и особенностей дыхания, процессов обмена веществ в организме. Это означает, что ДЛС может стать альтернативным методом в медицине для диагностики разных заболеваний [4].

Еще одним примером могут служить измерения и контроль паров аммиака NH₃ в воздухе. Аммиак как объект исследования выбирают по двум причинам. Во-первых, в колебательном спектре молекул аммиака в ближней ИК-области наблюдаются достаточно интенсивные полосы поглощения. Во-вторых, пары аммиака относят к группе загрязнителей, для которых необходим постоянный автоматический контроль. Для исследований можно использовать установку, показанную на рис. 8, хотя функционально она предназначена для исследования температурных зависимостей спектров генерации ДЛ [41]. С использованием данной установки можно измерять спектры поглощения ам-

миака и обрабатывать некоторые методические вопросы контроля микрочистот контролируемых компонент в газовых смесях.

В зависимости от поставленной задачи, изменяя электронную часть установки, можно работать как в режиме прямого детектирования, так и с использованием регистрации гармоник модулированного излучения лазера. Излучение ДЛ, закрепленного на холодильнике Пельтье, анализируется в ИК-дифракционном монохроматоре и вводится в многоходовую кювету с контролируемой смесью газов. В качестве источника используются инжекционные лазеры на основе четверных соединений InGaAsP/InP с длиной волны излучения ~ 1.52 мкм. При токах накачки 60 – 100 мА лазеры излучают в многомодовом режиме с выходной мощностью в несколько милливатт. Обычно подбором величин тока накачки и температуры можно найти режим одномодовой генерации. Блок управления холодильником позволяет стаби-

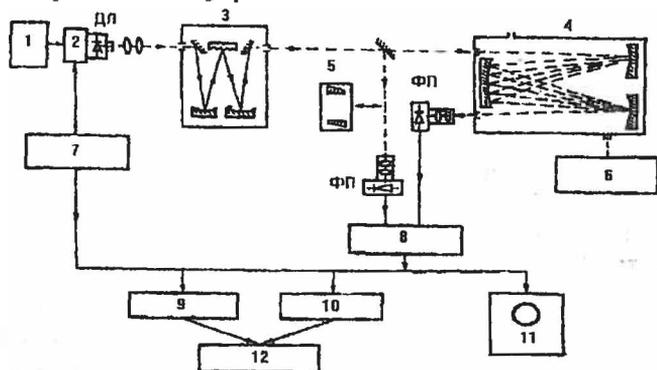


Рис. 8. Схема установки контроля молекул аммиака. 1 - источник питания холодильника; 2 - лазерный модуль с холодильником Пельтье; 3 - ИК - монохроматор; 4 - кювета Уайта; 5 - эталон Фабри-Перо; 6 - блок пробоподготовки; 7 - генератор импульсов специальной формы; 8 - дифференциальный усилитель; 9 - стробоскопический преобразователь; 10 - синхронный усилитель; 11 - осциллограф, 12 - самописец

лизировать температуру ДЛ с точностью до нескольких сотых градуса либо изменять его по линейному закону. Анализ газовых смесей проводится в многоходовой кювете Уайта с базой 0.5 м. Конструкция этой кюветы предусматривает изменение числа проходов от 4 до 60, чтобы обеспечить изменение оптического пути от 2 до 30 м. Спектры излучения измеряются при изменении температуры лазера в интервале 5-30⁰ С. Обычно в спектре наблюдается около трех интенсивных продольных мод и порядка десяти более слабых линий с межмодовым расстоянием ~ 1.5 нм. При уменьшении темпе-

ратуры все моды смешаются в коротковолновую область с одинаковой скоростью ~ 0.08 нм/К и происходит перераспределение интенсивности в пользу одной из мод. В режиме одномодовой генерации доминирующая мода может непрерывно перестраиваться по спектру в пределах 2–3 нм. Обычно при работе любого оптического абсорбционного газоанализатора всегда исследуют спектры поглощения контролируемого газа с целью получить аналитическую полосу, на которой будут проводиться измерения. Выбирается такой участок спектра, где располагаются относительно интенсивные линии поглощения данного газа, которые не перекрываются с линиями поглощения других газов, присутствующих в атмосферном воздухе. Ближняя ИК-область мало используется для спектральных аналитических измерений, поскольку интенсивность полос поглощения в 30–100 раз меньше, чем в средней ИК-области, и наблюдается сильное перекрытие полос. Для регистрации спектров используется импульсный режим, в котором накачка производится импульсами прямоугольной или пилообразной формы с длительностью 100–1000 мкс. В режиме быстрого сканирования перестройка частоты лазера в диапазоне долей ангстрема происходит за время одного импульса. Если при этом в интервал частотной перестройки попадает линия поглощения исследуемого газа, то наблюдается деформация импульса, которая отражает все особенности всей линии или ее фрагментов. При одновременном медленном сканировании частоты лазера за счет изменения его температуры холодильником Пельтье можно зарегистрировать с разрешением в сотые доли ангстрема участок спектра поглощения данного газа. Доплеровская ширина и интенсивность линий поглощения молекул аммиака в ближней ИК-области оценивается на уровне ~ 0.03 А и 10^4 – 10^5 см⁻¹Торр⁻¹. По этой причине регистрация спектров высокого разрешения требует применения многоходовой кюветы и давления газовой смеси, на 1–2 порядка меньше атмосферного. В однолучевой схеме полезный сигнал, принимаемый фотоприемником на выходе из кюветы, представляется в виде небольшой деформации вершины импульса. При откачке кюветы до давления в несколько десятков мм рт. ст. и ниже сигнал уменьшается до уровня шумов. В этом случае для регистрации и записи спектров поглощения аммиака при низких концентрациях можно применять двухлучевую схему, в которой часть лазерного излучения до кюветы с помощью полупрозрачного зеркала отводится на второй фотоприемник. Сигналы с обоих фотоприемников поступают на два входа дифференциального усилителя, инвертируются по фазе и складываются. Усиленный результирующий сигнал представляет собой кривую, соответствующую спектру поглощения, которая с помощью стробоскопического преобразователя фиксируется на самописце. В верхней части рис. 9 показан спектр высокого раз-

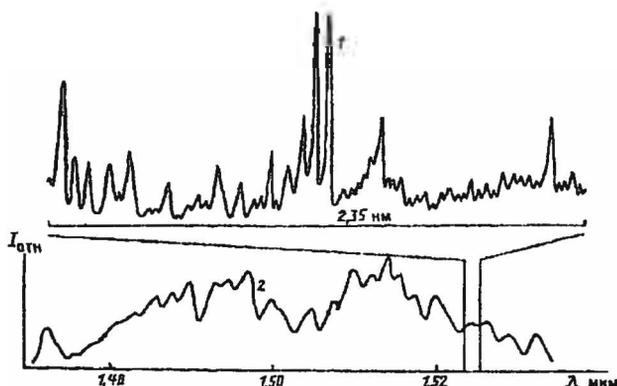


Рис. 9. Спектры пропускания молекул аммиака в области 1.5 мкм: 1 – высокого разрешения с применением ДЛ; 2 – измеренный на призмическом ИК-спектрометре

решения паров аммиака около 1.52 мкм, полученный при импульсной и медленной температурной перестройке частоты ДЛ. Для демонстрации преимуществ ДЛ этот спектр можно на качественном уровне сравнить с известным, измеренным на двухпризмическом ИК-спектрометре с базой 3 м (рис.9, кривая 2). Видно, что в интервале частотной перестройки лазера около 2.35 нм хорошо видны несколько десятков узких линий. Спектр поглощения паров аммиака в области 1.48–1.56 мкм состоит из двух перекрывающихся составных полос, каждая из которых включает по 24 узкие линии с интервалом между ними 4.0–4.2 нм. Спектр, полученный с помощью ДЛ, показывает, что картина намного сложнее, чем получаемая с помощью двухпризмического ИК-спектрометра и необходимо говорить о сотнях или даже тысячах узких линий в данном интервале волн [41,42].

Примером, использующим модуляцию сигнала 2-й гармоники, может служить одновременный контроль CO , CO_2 в смеси газов с помощью перестраиваемого лазерного диода. Известно, что при горении углеводородные вещества разлагаются с выделением большого количества окислов CO и CO_2 [43]. Их абсолютное и относительное содержание в продуктах горения определяется свойствами и составом топлива, а также характеризует сам процесс горения. Контроль изменения состава смеси газов дает возможность управлять этим процессом, повышая его интенсивность, а самое главное, экономичность [44]. Обычно для оптического контроля используются два газоанализатора, настроенные на наиболее интенсивные линии поглощения молекул

CO и CO₂, расположенные в средней ИК-области. Но можно использовать и один, перестраивая спектрометр с линии поглощения CO на CO₂. Для автоматизации управления процессом сгорания топлива необходим одновременный контроль продуктов горения в реальном масштабе времени. Это возможно при одновременной регистрации двух близкорасположенных линий поглощения CO и CO₂. Такой спектральный участок можно найти в ближней ИК-области, где есть наложение обертоновых, составных и "горячих" полос в спектрах поглощения этих газов. Известно, что в ближней ИК-области наблюдается сложная линия поглощения молекулы CO с центром около 1.575 мкм (6350 см⁻¹), которая включает около 50 узких линий. Интенсивность наиболее сильных в этой полосе линий, измеренных при атмосферном давлении, составляет ~6·10⁻⁴ см⁻²·атм⁻¹, а полуширина – 0.02 нм. В этом спектральном интервале находится составная полоса поглощения молекулы CO₂ с центром при 6348 см⁻¹. Аналитический участок выбирается из ранее измеренных спектров поглощения данных газов. Спектр поглощения газовой смеси CO и CO₂ зарегистрирован при медленной температурной перестройке длины волны лазерного диода на основе четверного соединения InGaAs/InP в области 1.57 мкм. Общее давление смеси газов в многоходовой кювете составляет ~12000 Па, парциальные давления CO и CO₂ – 7200 и 4800 Па. В спектре наблюдаются четыре узкие линии. Три из них расположены эквидистантно и имеют примерно одинаковую интенсивность, что соответствует спектру поглощения молекул CO₂. Идентификация зарегистрированных линий в отсутствие для данной области реперных линий эталонных газов происходит по измеренной зависимости частоты моды излучения лазера от температуры. Экспериментальные значения длин волн для наблюдаемых линий получены при сопоставлении их спектрального положения с точками пересечения перестроечной прямой лазерного диода $\lambda=f(T)$ и положениями линий поглощения CO и CO₂. Эти данные позволяют идентифицировать три наиболее интенсивные линии, известные как R₂₈–, R₃₀– и R₃₂– линии поглощения CO₂, а слабую – как R₄– линию поглощения CO. Для дальнейшего анализа можно использовать дублет, состоящий из коротковолновой линии R₃₀– (CO₂) с $\lambda=1.57027$ мкм (6368.33 см⁻¹) и длинноволновой R₄ (CO) с $\lambda=1.57032$ мкм (6368.12 см⁻¹). Ширина линий при указанном выше давлении составляет ~0.02 нм, а расстояние между ними – 0.05 нм. Путем подбора лазерного диода (спектральной области одномодовой генерации), величины тока накачки и диапазона температурной перестройки его излучения можно получить и другие аналитические дублеты в спектрах поглощения CO и CO₂ с различным расстоянием между ними. Отметим, что полезный сигнал анализируется методом прямого детектирования. Что касается калибровочных зависимостей

величины сигнала от концентрации молекул CO и CO₂, в пределах двух порядков изменения концентрации газов наблюдается линейная зависимость интенсивности аналитических линий [45]. Линейность калибровочных кривых нарушается при концентрации газов более 15 мг/л, когда на процесс измерения начинает влиять уширение линий поглощения, вызванное увеличением давления в измерительной кювете. Время измерения равно времени перестройки частоты излучения лазера в пределах сканирования двух аналитических линий и составляет несколько минут. Для контроля быстропотекающих процессов горения необходимо сократить время измерения. Для этого можно провести токовую развертку частоты лазерного излучения, что происходит при одновременной модуляции гармоническим и пилообразным токами вакачки. Амплитуда пилообразного тока подбирается так, чтобы за один период сканирования частота излучения изменялась в пределах, в которые попадает только анализируемый дублет линий CO и CO₂. Процесс измерения амплитуды гармонического сигнала соответствует времени развертки пилообразного тока и изменяется в пределах 0,25–16 секунд. Как и в случае прямого детектирования, наблюдается линейная зависимость сигналов 2-й гармоники от концентрации для обеих линий дублета. Чувствительность данного метода составляет ~0,1 мг/л на оптическом пути в 20 м, что для CO равно 2/3 ПДК. Верхний предел линейной зависимости измеряемых концентраций достигает 15–20 мг/л и определяется уширением линий поглощения давлением [43].

Еще одним примером, использующим модуляцию сигнала 2-й гармоники, может служить применение ДЛ в схемах оптического извещателя очагов возгорания. Как известно, в основу большинства фотоэлектрических линейно-объемных извещателей положен принцип ослабления оптического излучения дымом с последующим сигналом тревоги. Но такие извещатели нельзя использовать, если в атмосфере контролируемых помещений присутствуют в больших количествах влага и пыль, что характерно для многих пожароопасных производств легкой и деревообрабатывающей промышленности. Эти компоненты являются эффективными ослабителями оптического излучения и приводят к ложным срабатываниям противопожарной системы. Поэтому возникает необходимость в датчиках, способных с высокой степенью надежности обнаруживать очаги возгорания в присутствии сильных оптических помех [46]. Известно, что при нагревании углеводородные горючие вещества начинают разлагаться с выделением большого количества газообразных продуктов. Максимальное газовыделение наблюдается при 280–300 °С. Это говорит о том, что образование большого количества продуктов горения происходит на начальных этапах возгорания. Состав продуктов не по-

стоянен и меняется с ростом температуры. При низких температурах (до 200^oC) в основном выделяются CO и CO₂ (порядка 95%). С повышением температуры до 700^oC их относительная концентрация падает до 65% и выделяются дополнительно метан, этилен и водород [44]. Все это позволяет применить новую схему пожарных извещателей, использующих диодные лазеры. Принцип действия такого датчика основан на регистрации изменения мощности оптического излучения за счет интегрального ослабления дымом и избирательного поглощения сопутствующими горению газами. Принципиальным отличием от существующих дымовых извещателей является контроль возгорания по палочку в дыму CO₂. Контроль можно проводить с помощью излучения полупроводникового лазера по его резонансному поглощению молекулами CO₂, за счет чего обеспечивается высокая надежность обнаружения. Спектр поглощения CO₂ в ближней ИК-области включает достаточно большое количество полос, наиболее интенсивные из которых находятся при 1.575 и 1.434 мкм. Эта спектральная область соответствует интервалу длин волн, где излучают инжекционные лазеры на основе четверного соединения InGaAsP/InP. Обе полосы поглощения содержат большое количество (примерно 70) узких линий. Для выбора аналитических линий можно измерить спектры поглощения молекул CO₂ в области полосы 1.575 мкм. В качестве источника излучения можно использовать инжекционные лазеры с генерацией на длине волны 1.57 мкм. Спектр пропускания паров CO₂ при атмосферном давлении при длине волны 1575.5 нм, измеренный в режиме прямого детектирования, представляет собой серию уширенных давлением линий с расстоянием между ними 0.2–0.4 нм и полушириной порядка 0.06 нм. На оптическом пути в 6 м поглощение в максимумах наиболее интенсивных линий составляет порядка 40%. При медленном температурном сканировании длины волны лазера максимальная частота спектра сигнала находится в области, где достаточно велики шумы вида 1/f и флуктуации интенсивности регистрируемого излучения. Причиной таких флуктуаций могут быть механическая вибрация излучателя, колебания оптической плотности атмосферы, нестабильность мощности лазера, паразитная интерференция, статистическая обратная связь и т. д. Для уменьшения низкочастотных шумов в реальных условиях используется модуляция частоты лазера и синхронное детектирование 1-й или 2-й гармоник полезного сигнала. Величина детектируемого сигнала при гармонической модуляции в общем случае немного меньше, чем при прямом детектировании. Но модуляция в области частот, где шумы статистически независимы, приводит к увеличению отношения сигнал/шум. При регистрации гармоник автоматически устраняется составляющая, соответствующая почти 100%-му пропусканию излучения, а также подавляется вклад

краев соседних линий поглощения. Максимальный сигнал можно получить, когда область перестройки частоты перекрывает примерно две полуширины линии поглощения. Для данного случая при $\Delta\lambda=0.4$ нм оптимальная величина отклонения частоты лазера находится около 0.1 нм. Для обеспечения такой перестройки частоты ДЛ за один период синусоиды необходима амплитуда тока накачки $\sim 10\text{--}15$ мА. Токовая перестройка частоты при этом составляет ~ 0.01 нм/мА. Оптимизацию параметров схемы регистрации можно проводить с помощью кюветы длиной 2 м, которую нужно заполнить контролируемой воздушной смесью CO_2 . Излучение лазера регистрируется на фотодиоде, включенном в фотодиодном режиме. Сигнал, снимаемый с нагрузочного сопротивления фотодиода, подается через разделительную емкость на вход синхронного усилителя, с помощью которого происходит детектирование гармоник полезного сигнала [47]. При рассмотрении зависимостей сигналов 1-й и 2-й гармоник от величины амплитуды модуляции тока накачки лазеров видно, что для получения максимального сигнала 2-й гармоники амплитуда тока накачки и соответственно отклонение частоты ДЛ превышают в два раза соответствующие параметры, обеспечивающие достижение максимального сигнала 1-й гармоники. Кроме того, можно отметить, что оптимизированные сигналы

1-й и 2-й гармоник имеют примерно равную величину. Но для 2-й гармоники наблюдается лучшая стабильность нулевого уровня и существенное снижение шумов. По этой причине можно ограничиться регистрацией 2-й гармоники при оптимальной амплитуде модулированного тока накачки, равной 16 мА. Известно также, что частота модуляции излучения лазера влияет на форму и величину сигнала 2-й гармоники. При изменении концентрации CO_2 в воздушной смеси, находящейся при атмосферном давлении от 1 до 10 объемных процентов, сигнал 2-й гармоники линейно меняется с 5 до 50 мВ. Поскольку измерения концентрации CO_2 могут проводиться на фоне достаточно сильных колебаний оптической плотности контролируемого участка из-за его задымленности или других внешних факторов, необходимо делать оценку влияния интегрального ослабления излучения лазера на величину полезного сигнала. Была проведена серия опытов, в которых калибровочные зависимости строились при различных уровнях ослабления излучения ДЛ, задаваемого нейтральными фильтрами. При интегральном ослаблении излучения лазера (например, в дыму) на 50% величина полезного сигнала по 2-й гармонике также уменьшается на 50%. Этот факт сказывается на стабильности срабатывания прибора и на увеличении вероятности ложных сигналов. Известно, что традиционное решение этой проблемы связано с измерением отношения полезного сигнала (2-я гармоника) к сигналу, пропорциональному

средней мощности излучения ДЛ. В этом случае любые изменения интегральной мощности, вызванные уходом характеристик излучателя или фотоприемника от рабочих значений или флуктуациями интенсивности излучения на трассе, будут учитываться в результирующем регистрируемом сигнале. Экспериментально измеряемая величина отношения детектируемого переменного сигнала 2-й гармоники к общей интенсивности принимаемого фотоприемником излучения остается практически постоянной до очень большого ослабления ~ 80–90% [48,49]

Главными преимуществами рассматриваемого метода являются высокая чувствительность настройки на линию поглощения CO_2 и сохранение работоспособности в присутствии сильных оптических помех.

Заключение

Из рассмотренного выше видно, что сегодня ДЛС является самым перспективным методом для обнаружения различных примесей в атмосфере, определения их концентраций, что весьма актуально с точки зрения экологии. Кроме того, все большее значение принимает использование ДЛС в медицине, где есть большие возможности для развития. При этом необходимо решать задачу уменьшения стоимости и сложности установок, так как именно этот фактор играет значительную роль в развитии ДЛС, и ускорить разработку трассовых газоанализаторов с использованием инжекционных лазеров в ближнем ИК-диапазоне, где не требуется огромных затрат на охлаждение лазеров. В то же время необходимо разрабатывать системы, которые бы выбирали наиболее удобный режим работы лазера и обеспечивали управление им, определяли, каким молекулярным объектам принадлежат наблюдаемые линии и определяли их спектральные особенности, проводили автоматическое определение концентрации контролируемых газов на основе спектральной информации, заложенной в память ЭВМ.

Литература

1. Лейбенгард Г. И., Лобашев А. А. Прецизионный анализ состава газов методами лазерной спектроскопии // Оптика атмосферы и океана. - 1990. -Т.8, № 4 -С 60–70.
2. Астахов В. И. Мониторинг окружающей среды // Квантовая электроника. -1982. -Т.9. -С.531–534
3. Ангелова М. Контроль загрязнений атмосферы // Кр.сообщ. по физике. -1986. № 10. -С.34–36.
4. Freiburg D. Monitoring of gaseous pollutants by tunable diode laser // Proc.Intern Symp - 1986. -P.150–174.

5. Девягых Г. Г. Решение аналитических задач с помощью лазерных диодов // Письма в ЖТФ - 1987. -Т.11. -С.14-17.
6. Манах И. С. Системы полупроводниковой квантовой электроники. Учебное пособие -Мн. : Белгосуниверситет, 1992 -С.46-49
7. Кузнецов А. И., Лобачев А. П. Анализ выдыхаемого человеком воздуха методами лазерной диодной спектроскопии // Изв.АН СССР. Сер. физ. -1990. -Т. 54. -С.1909-1914.
8. Ramon U. Martinelli Mid-infrared wavelengths enhance trace-gas sensing // Laser Focus World, March 1996, P. 77-81.
9. Надеждинский А. И. Диодная лазерная спектроскопия // Диодная лазерная спектроскопия -М., 1990 -С 6-38.
10. Фираго В. А., Манах И. С. Пути развития высокоселективных трассовых газоаналитических средств для экологического мониторинга и управления технологическими процессами // Квантовая электроника. Тез. докл. Межгосуд. НТК. - Мн: Белгосуниверситет. -1996. -С.107-110.
11. Иванов С.В., Панченко В.Я., Разумихина Т.Б. Лазерный газоанализ многокомпонентных смесей // Оптика атмосферы и океана. -1993. -Т.6, № 8 -С.1023-1029.
12. Бондаренко С. Л., Долгий С. И., Зуев В. В. Лазерный многокомпонентный газоанализ приземного слоя атмосферы // Оптика атмосферы и океана. -1992. -Т.5, № 6. -С.611-633.
13. Солдатын Н. П. Дистанционное зондирование атмосферы и подстилающей поверхности // Оптика атмосферы и океана. -1994. -Т.7, № 1. -С.63-65.
14. Gridin P. V., Gilmore D. A. Determine concentration with unline cristal Appl.Spectr. -1988. -Vol.42, № 5. -P 770-774
15. Davis C. C. Panichowski S. J. Temperature dependence of refractive index // Appl.Opt. - 1981. -Vol.20. -P.2539-2554.
16. Axner O. Temperature dependence of laser // Appl.Spectr. -1990. -Vol.44, № 7. -P.1117-1123.
17. Robin M. B. Method detective of ionization molecules and atoms // Appl.Opt. -1980. - Vol.19, № 23. -P.3941-3974.
18. Ramos G. R. Method determine of fluorescentive concentration molecules of U^{238} // Appl.Spectr. -1988. -Vol.42, № 2. -P.341-346.
19. Балин Ю. С., Разенков И. А. Лазерный контроль аэрозольных загрязнений воздушного бассейна промышленных центров // Оптика атмосферы и океана. -1993. -Т.6. № 2, - С.169-187.
20. Гудков В. А. Спектрометр для измерения уровней загрязнения в окружающей среде // Оптика и спектроскопия. -1993. -Т.75, вып.6. -С.1324-328.
21. Бычкова Л. П., Даварашвили О. И., Дядькин А. П. Применение перестраиваемых лазеров для детектирования SO_2 // Сообщ. АН Груз. ССР. -1989. № 3. -С.576-580.
22. Hideo Taj Remote detection of methane // Appl.Opt. -1992. -Vol.31. -P.809-813

23. Косичкин Ю. В. Спектрометр, работающий в импульсно-периодическом режиме // Изв. АН СССР. Сер. физ. –1983. –Т.47. –С.2035–2037.
24. Аршинов Ю. Ф., Бобровников С. М. Дистанционное определение состава, скорости истечения выбросов из труб предприятий КР лидаром // Оптика атмосферы и океана –1992. –Т.5, № 7. –С.726–732.
25. Кольтин Ю. Д., Коханов В. И. Дистанционная корреляционная спектроскопия // Оптика атмосферы и океана. –1994. –Т.7, № 5. –С.664–668.
26. Fried A., Drummond J. Versatile integrated tunable diode laser system for high precision // Appl. Opt. –1991. –Vol.30, № 15. –P.1916–1930.
27. Svanberg S. Laser spectroscopy applied to energy, environmental and medical research // Appl. Phys. –1988. –Vol. B46. –P.271–282.
28. Блох М. А. Спектроскопия в медицине // В мире науки. –1988. № 5. –С.20–24.
29. Kroll M. Ollinger O. Measurement of gaseous oxygen using diode laser spectroscopy // Appl. Phys. Lett. –1987. –Vol. 18, № 2. –P.1465–1467.
30. Фираго В. А. Методы расчета концентрации контролируемых веществ в лазерных абсорбционных газоанализаторах // Квантовая электроника. Тез. докл. Межгосуд. НТК. – Мн.: Белгосуниверситет. –1996. –С.111–112.
31. Применение лазеров для определения состава атмосферы /О. К. Костко, В. С. Портасов, В. У. Хаттатов, Э. А. Чайнова. –Л.: Гидрометеоздат, 1983. –С.83–97.
32. Гейнц Ю. Э., Землянов А. А. Об обнаружении зольных частиц в дымовых шлейфах промышленных источников // Оптика атмосферы и океана. –1992. –Т.5, № 5. –С.517–524.
33. Ангелова М., Дончев А., Засавицкий И. Автоматизированный трассовый газоанализатор на основе перестраиваемых диодных лазеров и его применение в исследованиях динамики атмосферных загрязнений // Кр. сообщ. по физике. –1986–№ 10. –С.36–38.
34. Блох М. А. Сверхвысокочувствительный диодный лазерный спектрометр // Матер. 8-го Симп. по молекул. спектр. высокого разрешения. –Томск, 1987. –С.17.
35. Зуев В. В., Комаров В. С. Статистические модели температуры и газовых компонент атмосферы. –Л.: Гидрометеоздат, 1986. –264 с.
36. Мицель А. А., Пономарев Ю. Н. Оптические модели атмосферного аэрозоля. Новосибирск: Наука, 1988. –102 с.
37. Лазерный контроль атмосферы /Под ред. Е. Д. Хинкли. –М.: Мир, 1976. –416 с.
38. Grat W. Laser remote sensing techniques in laser monitoring of the atmosphere. Berlin. –1987. –645 p.
39. Кароль И. Л., Розанов В. В., Тимофеев Ю. М. Газовые примеси в атмосфере. –Л.: Гидрометеоздат, 1983. –192 с.
40. Гиргджис А. С. Мониторинг фонового загрязнения природной среды. Вып.3. –Л.: Гидрометеоздат, 1986. –С.116–120.

41. Применение инжекционных лазеров ближнего ИК-диапазона для контроля содержания аммиака в воздухе / Л. И. Гуринович, В. П. Дураев, В. А. Иванов, Н. К. Никееенко // ЖПС. -1993. -Т.58, № 3-4. -С.318-322.
42. Надеждинский А. Н. Колебательно-вращательные спектры молекул -М.: Наука, 1988. -С.6-80.
43. Одновременный контроль СО и СО₂ в смеси газов с помощью перестраиваемого лазерного диода / Л. И. Гуринович, В. П. Дураев, В. А. Иванов, Н. К. Никееенко // ЖПС - 1995. -Т.62, № 6. -С.67-70.
44. Демидов П. Г. Горение и свойства горючих веществ -М.: Наука и техника, 1962. - 264 с.
45. Контроль СО в ближней ИК-области с помощью лазерных диодов / Л. И. Гуринович, В. П. Дураев, В. А. Иванов, Н. К. Никееенко // ЖПС. -1994. -Т.60, № 3-4. - С.369-372.
46. Пожарная безопасность. Взрывоопасность. Справочник / Под ред. А. Н. Баратова. - М.: Наука и техника, 1987. -С.67-70.
47. Применение лазерных диодов в схеме оптического извещателя очагов возгорания/ Л. И. Гуринович, В. П. Дураев, В. А. Иванов, Н. К. Никееенко // ЖПС. -1993. -Т.59, № 3-4. -С.276-280
48. Лазерная аналитическая спектроскопия / Под ред. В. С. Летохова. -М.: Мир, 1988. - С.120-173.