

# ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ В АТМОСФЕРЕ МЕТОДОМ ДИОДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

**О.И. ДАВАРАШВИЛИ, М.Ю. ЕНУКАШВИЛИ, Н.П. КЕКЕЛИДЗЕ**

*Тбилисский Государственный Университет  
380028, г. Тбилиси, ул. Чавчавадзе, 1*

**Э.В. СТЕПАНОВ, А.П. ШОТОВ**

*Физический Институт РАН им. Лебедева  
г. Москва, Ленинский пр., 53*

**В.А. АЛИЕВ**

*Институт Физики АН Азербайджана,  
Баку, 370143, пр.Г.Джавида, 33*

В работе приводятся данные по созданию лазерных газоанализаторов на основе многокомпонентных систем. Показано, что высокая чувствительность и разрешение лазерных газоанализаторов позволяют осуществлять газоанализ вредных примесей в атмосфере в широком динамическом диапазоне.

Достижения в спектроскопии высокого разрешения с использованием перестраиваемых ИК полупроводниковых лазеров на основе PbSSe, PbSnSeTe уже широко известны. Практически впервые зарегистрированы с разрешением  $\sim 10^{-4}$  см $^{-1}$  и расшифрованы колебательно-вращательные спектры более чем 40 молекулярных газов, в том числе CO, SO $_2$ , NO $_x$ , CH $_4$ , NH $_3$ , H $_2$ S, HCN, C $_2$ H $_4$ , H $_2$ CO, C $_2$ H $_6$  и др [1]. Намечались пути решения многих задач газоанализа. Технологический контроль на различных производствах, мониторинг атмосферы, диагностика выдыхаемого человеком газа на уровне  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  и с быстродействием  $\sim 1$  мкс - это неполный перечень всех предложений [2].

В настоящей работе приводятся данные по созданию многокомпонентных систем мониторинга атмосферы. Создание такой системы обусловлено уникальными свойствами лазеров ИК диапазона на основе гетероструктур в системах PbSSe, PbSnSeTe, создаваемых методами жидко-фазовой и молекулярно-лучевой эпитаксии [3]. В частности, высокое разрешение определяется спектральной шириной линии лазера  $\Delta\nu$  ( $\Delta k, k=1/\lambda$ ) и скоростью перестройки частоты излучения ( $d\nu/dt$ ), ( $dk/dt$ ). Первая зависит от усиления в лазере и согласно определению

$$\Delta\nu = \frac{r_{cn}}{r_{cn} + r_{cm}} \frac{1}{\tau},$$

где  $r_{cn}$  и  $r_{cm}$  - скорости спонтанного и вынужденного излучения,  $\tau$  - время жизни фотонов в резонаторе. Обозначив через  $N=r_{cm}/r_{cn} \gg 1$ , получим  $\Delta\nu=1/N\tau$ .

Как показано в квантовой теории поля,  $N$  равно числу квантов в лазерной моде [4], т.е.  $N=(P/h\nu)\tau$ , где  $P$  - мощность в моде,  $\nu$  - частота излучения лазерной моды. Тогда  $\Delta\nu=1/N\tau=h\nu/P\tau^2$ . Подставляя  $\tau=1/\alpha\nu=2N/\alpha c$ , получим  $\Delta\nu=[h\nu/P(2N^2_x)](\alpha c)^2$ . Здесь  $\alpha$  - потери в резонаторе.  $N_x$  - эффективный показатель преломления в активной области.

Например, для лазера с активной областью PbSnSeTe ( $x=0,944$ ,  $y=0,021$ ,  $\lambda=10$  мкм,  $T=77$  K),  $\alpha=25$  см $^{-1}$ ,  $P=500$  мкВт,  $h\nu=0,12$  эВ,  $\tau=1,3 \cdot 10^{-4}$  с, соответственно,  $\Delta\nu=2 \cdot 10^5$  с $^{-1}$ , а  $\Delta k=7 \cdot 10^{-6}$  см $^{-1}$ . Однако, из-за механических вибраций, нестабильности токовой накачки, модуляции излучения при конкуренции мод ширина линии лазера возрастает до уровня  $10^{-4}$  см $^{-1}$ . Этого вполне достаточно, чтобы зарегистрировать даже гауссовские контуры линий ( $\Delta k=10^{-3}$  см $^{-1}$ ) при низких давлениях газов. Для того, чтобы поддерживать  $\Delta k \sim 10^{-4}$  см $^{-1}$  из  $\Delta k=(dk/dt)\tau$  при  $\tau=10^{-7}$  с (постоянная времени регистрации)  $dk/dt$  не должно быть больше чем  $10^3$  см $^{-1}$ /мкс. Такая скорость перестройки частоты излучения достигается в гетероструктурах при хорошем теплоотводе в результате уменьшения толщины контактных и эмиттерных слоев до единиц микрон [5].

Благодаря высокому разрешению при невысоких мощностях лазеров  $\sim 100$  мкВт, достигается фоновая чувствительность на уровне  $<10^{-7}$ , и, так как ширина измеряемых линий составляет  $10^2$ - $10^3$  см $^{-1}$ , при указанных скоростях перестройки быстродействие будет  $\sim 1$ - $10$  мкс. Отметим, что под фоновыми концентрациями примеси понимается их содержание в чистой атмосфере. Для каждой примеси она различна: для CO  $C=P_i/P < 10^{-7}$ , для CO $_2$   $C < 10^{-3}$ , для NO  $C < 10^{-6}$  и т.д.

При мониторинге атмосферы применяется базовая схема, являющаяся видоизменением высокочувствительного спектрометра на перестраиваемых ИК лазерах. Диодные лазеры и приемники излучения из InSb и CdHgTe стабилизируются по температуре в азотном криостате. Перестройка частоты излучения лазера во времени достигается за счет накачки лазера прямоугольными импульсами тока, в течении которых происходит разогрев лазерного кристалла и таким образом изменение длины волны генерации. Частота повторения импульсов составляет 100 Гц, а длительность варьируется от 10 мкс до 10 мс. При этом происходит их лазерное детектирование. Полупроводниковый лазер, коллимирующий объектив, перископ, оптическая трасса (на которой измеряется

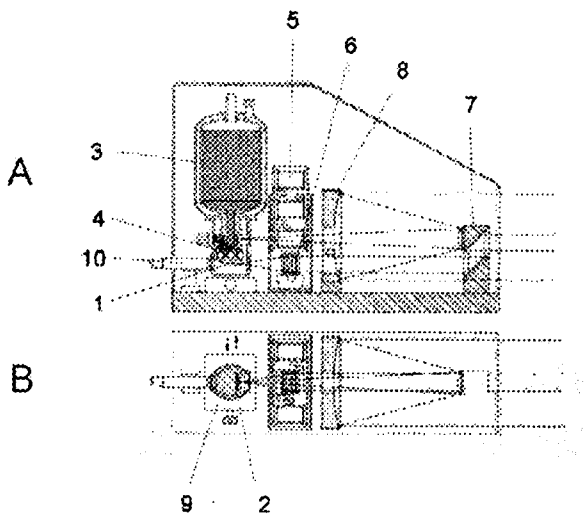
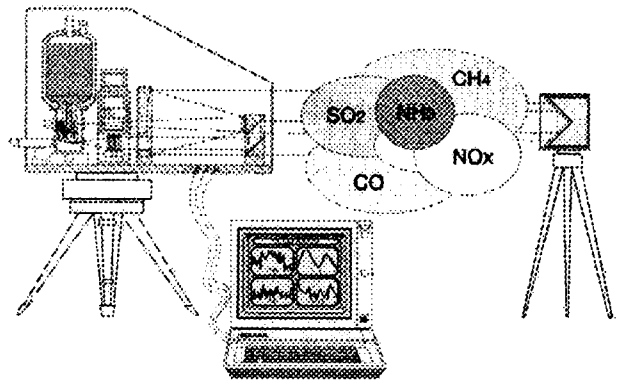


Рис.1. Оптическая схема многокомпонентного газоанализатора на основе перестраиваемых диодных лазеров. А - вид сбоку, В - вид сверху. 1 - диодные лазеры; 2 - фотоприемники; 3 - криостат с жидким азотом; 4 - система термостабилизации; 5 - турель с реперными кюветами; 6 - коллимирующий объектив; 7 - перископ; 8 - главное зеркало телескопа Кассегрена; 9 - узел переключения между каналами; 10 - визир.

концентрация примеси), ретрорефлектор, фокусирующие зеркала и фотодиоды образуют измерительный оптический канал (рис.1). Электронный блок осуществляет аналого-цифровое преобразование сигнала фотодиода, передает результат в компьютер, программой которого производится управление анализатором и вычисление средней по трассе концентрации примеси. Первый трассовый вариант многокомпонентного газоанализатора создан на три посадочных места [6] и впервые испытан в Тюменской области для изучения содержания угарного газа CO, аммиака NH<sub>3</sub>, этилена C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в атмосфере. Решению задач мониторинга с помощью ИК лазеров предшествует тщательный анализ спектральных свойств детектируемых газов. На примере NH<sub>3</sub> показано (рис.2), что выбрана линия с большой интенсивностью поглощения  $S=0.1 \text{ см}^2 \text{ атм}^{-1}$  вблизи  $1158 \text{ см}^{-1}$  {мультиплет SR(10)} и в этой области нет перекрытия с молекулами H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и другими. Таким образом, подобраны оптимальные линии для всех компонентов CO -  $k=2131,632 \text{ см}^{-1}$ , NH<sub>3</sub> -  $k=1158, 146 \text{ см}^{-1}$ , C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> -  $k=1056,186 \text{ см}^{-1}$ .

Концентрация газов определяется из соотношения Бугера:  $I = I_0 \exp(-\alpha P_i L)$ , где  $I$  и  $I_0$  - конечная и начальная интенсивности излучения,  $\alpha = S/2\gamma$  - поглощение в центре линии,  $S$  - интенсивность поглощения,  $\gamma$  - столкновительная полуширина,  $L$  - длина трассы,  $P_i$  - парциальное давление газа. При  $P = 1 \text{ атм}$  чувствительность детектирования изменения оптической плотности  $I/I_0$  достигается на уровне  $10^{-4}$ . Тогда из  $I/I_0 = \alpha P_i L$  (из-за малости показателя  $\exp$ ) при  $S=0,1 \text{ см}^2 \text{ атм}^{-1}$ ,  $\gamma = 0,1 \text{ см}^{-1}$ ,  $L=200 \text{ м}$ ,  $P_i=10^{-8}$  и  $C_{\min}=10^{-8}$ .

При нижней границе шкалы измерений для CO -  $15 \text{ мкг/м}^3$  ( $C=2 \cdot 10^{-8}$ ), NH<sub>3</sub> -  $15 \text{ мкг/м}^3$  ( $C=10^{-8}$ ), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> -  $30 \text{ мкг/м}^3$  ( $C=2 \cdot 10^{-8}$ ) измеренные концентрации составляли соответственно:  $3 \cdot 10^{-7}$ ,  $1,5 \cdot 10^{-8}$ ,  $3 \cdot 10^{-8}$ . В погрешность измерений дает вклад колебание температуры и меньше - давление воздуха. Изменение температуры вызывает соответствующее изменение населенности нижнего квантового уровня молекул, а давление приводит к атмос-

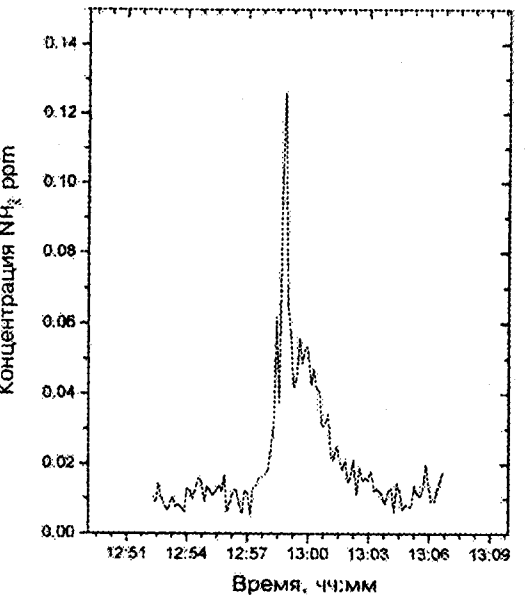
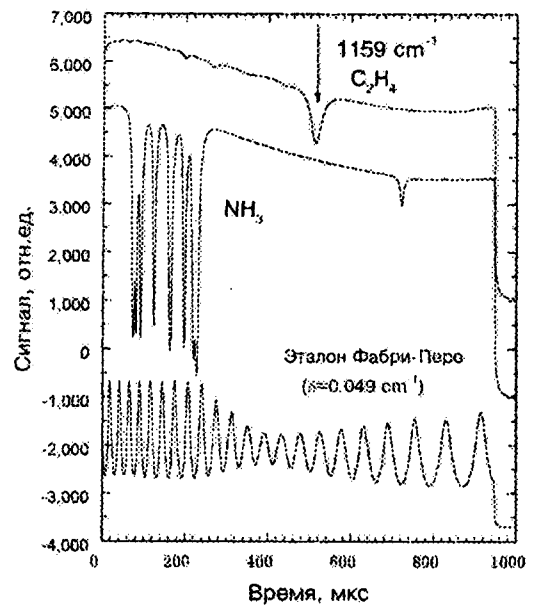


Рис.2. Спектроскопия высокого разрешения молекул аммиака и этилена (слева) в районе 9 мкм и газоанализ аммиака в атмосфере (справа) с помощью диодных лазеров.

ферно уширенным линиям поглощения. Согласно оценкам суммарные ошибки составляют ~5%. Вклад других лазерных мод и связанное с этим смещение нуля не превышает 1% в общей погрешности.

Таким образом, высокая чувствительность и разрешение (селективность) лазерных газоанализаторов позволя-

ют осуществлять газоанализ вредных примесей в атмосфере в широком динамическом диапазоне, начиная от фонового, т.е. по существу проводить картографическое описание регионов по загрязненности атмосферы. Такие исследования способствуют выявлению источников загрязнений природного и антропогенного характера.

- [1] *О.И. Даварашвили*. Докторская диссертация. М., 1993.
- [2] *L.P. Bychkova, O.I. Davarashvili, M.I. Erukashvili, N.P. Kekelidze and etc.* Investigation of characteristics of injection lasers on the  $A^{III}B^{VI}$  semiconductor basis. TSU, 1992.

- [3] *Л.П. Алиева, О.И. Даварашвили, М.И. Енукашвили, Н.П. Кекелидзе и др.* Инжекционные лазеры на основе твердых растворов  $A^{III}B^{VI}$ , ТГУ, 1994.
- [4] *Н. Лоудон*. Квантовая теория поля, М., 1978.
- [5] *Л.П. Бычкова, О.И. Даварашвили*. Квантовая электроника. 1996, т. 26, с. 310.
- [6] *О.И. Даварашвили, Э.В. Степанов, Я.Я. Понуровский и др.* Оптика атмосферы, 1998.

**O.İ. Davarashvili, M.Yu. Yenukashvili, N.P. Kekelidze, E.V. Stepanov, A.P. Shotov, V.Ə. Əliyev**

## **ATMOSFERDƏ OLAN MOLEKULAR QAZLARIN DİOD LAZER SPEKTROSKOPİYASI ÜSULU İLƏ ÖYRƏNİLMƏSİ**

Məqələdə çoxkomponentli sistemlər əsasında lazer qaz analizatorlarının yaradılması haqqında mə'lumat verilir. Göstərilmişdir ki, bu analizatorların yüksək həssaslığı və ayırdetmə qabiliyyəti atmosferdə geniş dinamik diapazonda analiz etməyə imkan verir.

**O.I. Davarashvili, M.Yu. Erukashvili, N.P. Kekelidze, E.V. Stepanov, A.P. Shotov, V.A. Aliyev**

## **THE DETERMINATION OF THE CONCENTRATION OF MOLECULAR GASES BY THE METHOD OF LASER SPECTROSCOPY**

The paper deals with the determination of the concentration of the gases in atmosphere by the method of diod-laser spectroscopy. It was created gas-analysators with high sensitivity on the basic of multicomponent IR semiconductive materials PbSSe and PbSnSeTe.