

УДК 681.785.554

Эффективный спектральный прибор для спектроскопии комбинационного рассеяния света

Д.В. Петров^{1,2}, И.И. Матросов¹, Д.О. Сединкин¹, А.А. Тихомиров^{1*}

¹ *Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН
634021, г. Томск, пр. Академический, 10/3*

² *Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36*

Поступила в редакцию 7.05.2015 г.

Представлены описание и результаты апробации разработанного малогабаритного спектрального прибора, предназначенного для регистрации слабоинтенсивных спектров комбинационного рассеяния света. Приведена методика калибровки прибора, основанная на сопоставлении пикселей ПЗС-матрицы длинам волн спектра неоновой лампы. Исследован диапазон линейности выходного сигнала используемой ПЗС-матрицы Hamamatsu S10141 в зависимости от величины падающего светового потока.

Ключевые слова: спектроскопия спонтанного комбинационного рассеяния света, спектральное оборудование; Raman spectroscopy, spectral equipment.

Введение

При спонтанном комбинационном рассеянии (СКР) света молекулы среды рассеивают падающее на них монохроматическое излучение на частотах, соответствующих их внутреннему строению. В силу того что набор энергетических уровней для каждого сорта молекул является строго индивидуальным, это позволяет идентифицировать элементный состав компонентов, находящихся в рассеивающей среде. При этом соотношение между интенсивностью спектральных полос СКР молекул и их концентрацией имеет линейную зависимость, что позволяет проводить и количественный анализ молекул, находящихся в анализируемой среде.

Обладая такими преимуществами, метод СКР-спектроскопии зарекомендовал себя как универсальный и надежный аналитический метод в области диагностики жидкостей и твердых тел [1, 2]. Однако СКР-газоанализ, ввиду низкой плотности молекул в газовой фазе и, как следствие, малой интенсивности сигналов СКР, такого широкого распространения не имеет и до недавнего времени ограничивался лишь отдельными лабораторными исследованиями [2].

Развитие данного направления осложняло тот факт, что еще 20 лет назад для обеспечения требуемой интенсивности полезных рассеянных сигналов приходилось использовать мощные крупногабаритные лазеры с водяным охлаждением, двойные и тройные сканирующие монохроматоры, а также многочасовые

экспозиции с помощью ФЭУ. К настоящему времени ситуация изменилась в связи с развитием голографической оптики, созданием высокочувствительных многоканальных фотоприемников (ПЗС-матриц) и мощных малогабаритных лазеров. Наличие такой компонентной базы позволило развивать СКР-спектроскопию газовых сред на новом техническом уровне в научных группах ряда стран [3–9]. Следует отметить, что в этих разработках, как правило, используются стандартные серийно выпускаемые универсальные спектральные приборы. Однако для повышения эффективности работы создаваемых СКР-спектрометров, а также для применения метода СКР при решении прикладных задач в области газоанализа необходима разработка и создание новых, ориентированных непосредственно на спектроскопию СКР, малогабаритных и эффективных спектральных приборов на современной элементной базе.

Настоящая статья посвящена описанию спектрального прибора, разработанного специально для СКР-газоанализа, его экспериментальной апробации и калибровке.

Специализированный малогабаритный спектральный прибор «МКР-1»

Для эффективной регистрации слабоинтенсивных сигналов СКР от газовой среды специализированный спектральный прибор (СП), во-первых, должен быть достаточно светосильным, при этом потери света внутри его должны быть сведены к минимуму. Во-вторых, целесообразно сразу включить в его состав многоканальный фотоприемник (ПЗС-матрицу)

* Дмитрий Витальевич Петров (dpetrov@imces.ru); Иван Иванович Матросов; Данила Олегович Сединкин; Александр Алексеевич Тихомиров (tikhomirov@imces.ru).

для обеспечения одновременной регистрации требуемого диапазона спектров СКР. Необходимо также отметить, что для проведения качественного и количественного анализа состава газовых сред по спектрам СКР не требуется обеспечения высокого спектрального разрешения, поэтому им можно пожертвовать в пользу снижения стоимости прибора, его габаритов и величины интегральной интенсивности сигналов на выходе.

С учетом вышеприведенных требований в ИМКЭС СО РАН был разработан многоканальный эффективный спектральный прибор «МКР-1», рассчитанный на регистрацию спектров СКР при их возбуждении лазером с длиной волны 532 нм. Данный СП имеет входное относительное отверстие $f/5$ и оптимален в случае, когда возбуждающий лазерный луч и входная щель находятся в одной плоскости, а свет из рассеивающего объема (лазерной перетяжки) собирается под углом 90° к направлению распространения луча [5]. На рис. 1 представлена оптическая схема разработанного СП.

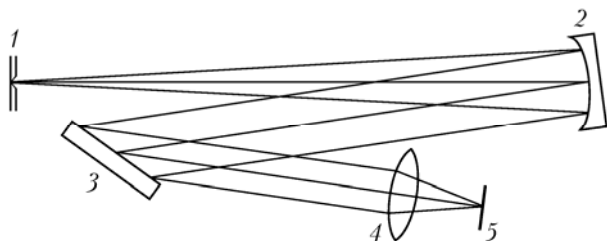


Рис. 1. Оптическая схема спектрального прибора «МКР-1»: 1 – входная щель; 2 – сферическое зеркало; 3 – плоская отражательная дифракционная решетка; 4 – фотообъектив; 5 – ПЗС-матрица

Ее основной отличительной особенностью является уменьшение изображения входной щели на ПЗС-матрице за счет различных фокусных расстояний камерного и коллиматорного объективов [10]. Благодаря этому достигается оптимальное по высоте освещение ПЗС-матрицы. Это обстоятельство позволяет для достижения требуемого разрешения использовать более широкую входную щель, что, в свою очередь, отражается на величине регистрируемых сигналов. В качестве коллиматорного объектива применено сферическое зеркало с фокусным расстоянием 250 мм и относительным отверстием $f/5$, в качестве камерного – фотообъектив «Samyang» с фокусным расстоянием 85 мм и относительным отверстием $f/1,4$. Выбор данных компонентов в первую очередь обусловлен их малой стоимостью и коммерческой доступностью.

Таким образом, в разработанном СП при данных фокусных расстояниях обеспечивается практически трехкратное уменьшение размеров изображения входной щели. Это обстоятельство позволяет при использовании плоской голографической дифракционной решетки (1200 штр./мм) и возбуждающем лазерном излучении с длиной волны 532 нм одновременно регистрировать диапазон частотных сдвигов $0-4200\text{ см}^{-1}$, куда попадают полосы СКР основных колебаний известных молекул. Помимо этого,

в данном случае при входной щели шириной 100 мкм обеспечивается разрешение $\sim 5\text{ см}^{-1}$.

Регистрирующим устройством в «МКР-1» служит предназначенная для регистрации слабых световых сигналов ПЗС-матрица Hamamatsu S10141 с охлаждением Пельтье до -10°C . Данная матрица имеет 2048×512 активных пикселей размером $12 \times 12\text{ мкм}$ и используется в режиме ПЗС-линейки, поскольку производится суммирование зарядов по столбцам (вертикальный биннинг).

Для уменьшения рассеянного света внутри прибора перед входной щелью СП устанавливается голографический Notch-фильтр, обеспечивающий подавление рэлеевского излучения на 6 порядков. Габаритные размеры созданного «МКР-1» составляют всего $300 \times 200 \times 100\text{ мм}$ при массе около 5 кг.

Экспериментальная апробация «МКР-1» и его калибровка

Для апробации разработанный СП был помещен в экспериментальную установку по наблюдению СКР газовых сред [5] и зарегистрирован спектр СКР молекулярного водорода при давлении 1 атм, мощности лазера 1 Вт и длительности экспозиции 100 с. В полученном спектре (рис. 2) можно наблюдать 6 практически равноотстоящих линий S-ветви чисто вращательного спектра СКР в области $350-1450\text{ см}^{-1}$, а также неразрешенную Q-ветвь ($\sim 4156\text{ см}^{-1}$) и две линии O-ветви (3568 и 3807 см^{-1}) колебательно-вращательного спектра СКР. Анализ наблюдаемых линий показал, что их качество вполне удовлетворительное, а уровень фона достаточно низкий (подавление рассеянного света $\sim 1 : 10000$).

Для оценки эффективности регистрации сигналов СКР данный спектр был сопоставлен с аналогичным, но зарегистрированным на серийном выпускаемом монохроматоре МДР-23 (выходная щель была снята). При этом условия эксперимента и конфигурация экспериментальной установки были неизменными. Поскольку дисперсии приборов разные, то были сравнены интегральные интенсивности зарегистрированных Q-ветвей H_2 . Данное сопоставление выявило, что интегральная интенсивность зарегистрированных сигналов СКР при использовании разработанного СП увеличилась примерно на 50%.

Поскольку разработанный спектральный прибор является неперестраиваемым и адаптирован на регистрацию спектров СКР в диапазоне частотных сдвигов $0-4200\text{ см}^{-1}$ от длины волны возбуждения 532 нм, то для удобства работы целесообразно осуществить привязку частотных сдвигов к пикселям ПЗС-матрицы. Необходимо отметить, что данная зависимость не является линейной и поэтому для ее установления были использованы линии излучения неона. Стандарты данных линий достаточно стабильны, а их длины волн хорошо известны и табулированы в различных источниках [1, 11]. На рис. 3 приведен зарегистрированный спектр излучения неоновой лампы, установленной перед входной щелью «МКР-1».

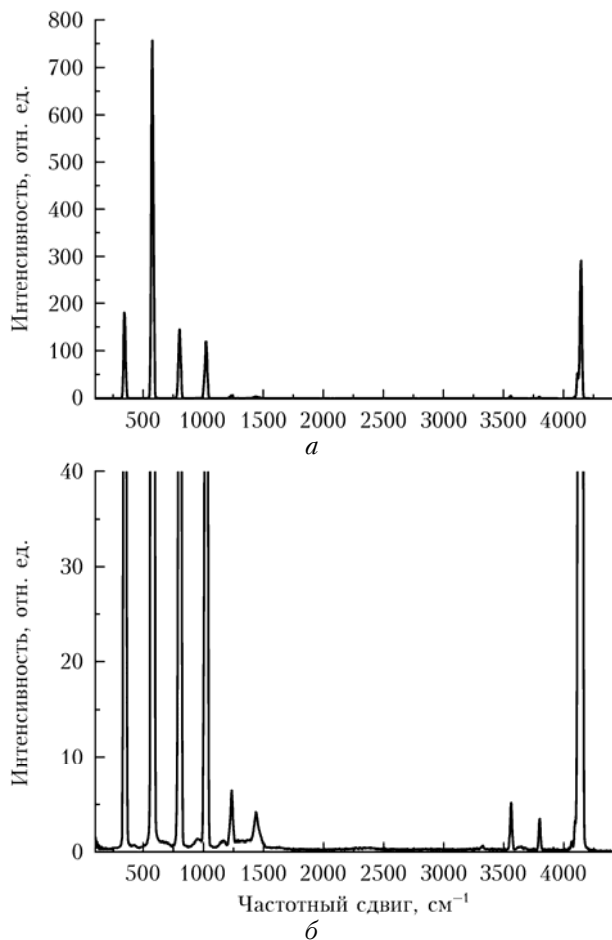


Рис. 2. Зарегистрированный спектр СКР водорода, представленный в разных масштабах ($a : b = 1 : 20$)

Отождествление наблюдаемых линий позволило определить требуемую зависимость, аппроксимиро-

ванную полиномом третьей степени с помощью метода наименьших квадратов (см. рис. 3). Таким образом, зависимость перевода номеров пикселей в частотный сдвиг имеет вид

$$\nu = 9,118 \cdot 10^{-8} p^3 - 8,259 \cdot 10^{-4} p^2 + 3,946 p - 660,05,$$

где ν – частотный сдвиг, см^{-1} ; p – номер пикселя.

Не менее важной зависимостью для такого спектрального прибора является диапазон линейности выходного сигнала используемого фотоприемника (и, соответственно, всего СП) в зависимости от величины падающего светового потока. Данная зависимость актуальна при проведении количественного анализа компонентов газовой смеси по зарегистрированным спектрам СКР. Для проверки линейности перед СП в качестве источника излучения была установлена лампа накаливания, питание на которую подавалось от стабилизированного источника постоянного тока. Величина светового потока, и, соответственно, накопленных фотоэлектронов в каждом столбце ПЗС-матрицы регулировалась за счет изменения времени t экспозиции одного кадра. Диапазон изменения t со стороны минимальных значений определялся техническими возможностями аппаратуры, а со стороны максимальных – емкостью ячеек ПЗС-матрицы. В нашем случае максимальная емкость, с учетом разрядности используемого АЦП, составила ~ 32000 отн. ед., что эквивалентно ~ 128000 фотоэлектронов. С учетом этого диапазон изменения времени экспозиции представлял собой интервал 1...12 с.

Таким образом, было зарегистрировано 4 серии спектров излучения лампы накаливания с шагом экспозиции 1 с, число просуммированных кадров в каждом из которых $N = 30$. Зарегистрированные спектры представлены на рис. 4, а.

Путем интегрирования максимальных областей значений интенсивности полученных спектров

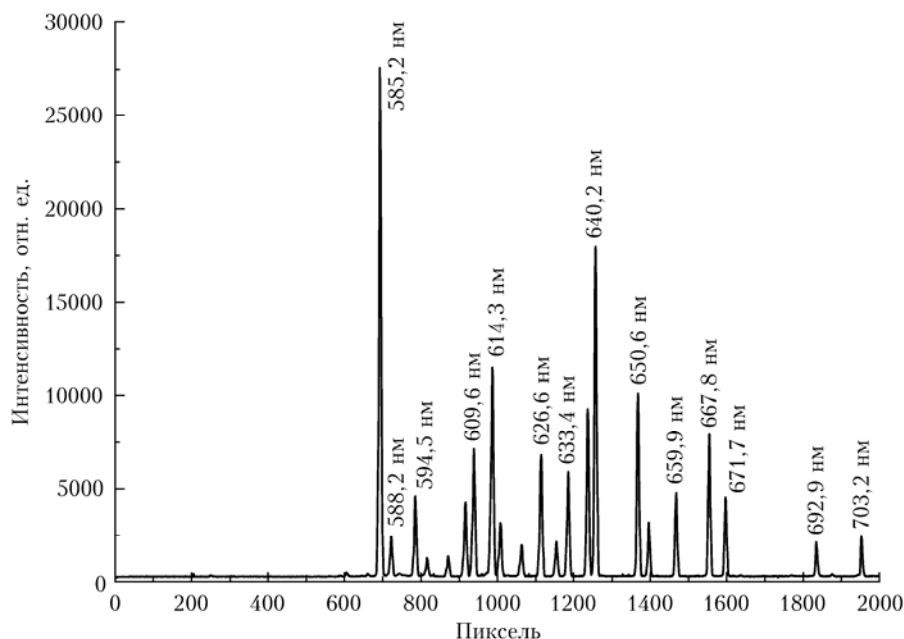


Рис. 3. Зарегистрированный спектр излучения неоновой лампы

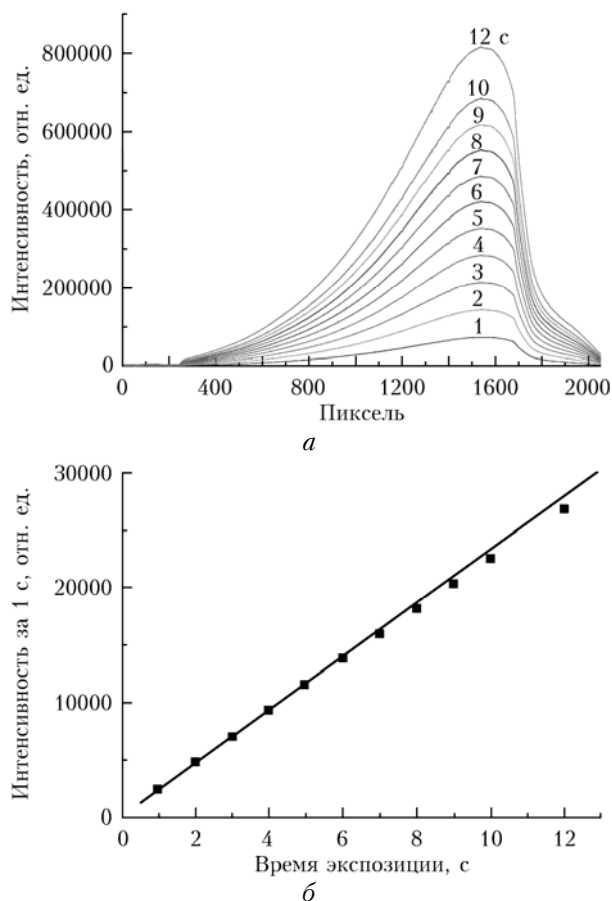


Рис. 4. Оценка диапазона линейности выходного сигнала от величины падающего светового потока: *а* – серия спектров излучения лампы накаливания, полученных с разным временем экспозиции; *б* – зависимость зарегистрированной интенсивности, отнормированной на единицу падающего светового потока

(1500–1600 пикселей), их дальнейшего усреднения и нормировки были получены величины средних значений накопленных зарядов в одном столбце ПЗС-матрицы за 1 кадр в зависимости от времени экспозиции (рис. 4, б). Для оценки на этом рисунке также изображена прямая, показывающая линейное изменение интенсивности, построенная методом наименьших квадратов по первым трем минимальным значениям. Необходимо отметить, что доверительные интервалы на графике не превышают размера точек при данном масштабе. Из полученной зависимости видно, что значение зарегистрированной интенсивности линейно меняется от величины падающего светового потока до тех пор, пока количество накопленных фотоэлектронов в ячейках не превышает ~50% полной емкости. Стоит отметить, что полученная зависимость имеет явный тренд и отклонения от линейности в области максимальных значений достигают 5%. Таким образом, для повышения точности при проведении количественного спектрального анализа при использовании более половины динамического диапазона фотоприемника необходимо программно учитывать величину данной нелинейности.

Заключение

Разработан и изготовлен оригинальный малогабаритный спектральный прибор «МКР-1», предназначенный для эффективной регистрации слабых спектров СКР. Прибор имеет входное относительное отверстие $f/5$ и при входной щели 100 мкм обеспечивает спектральное разрешение $\sim 5 \text{ см}^{-1}$ при одновременной регистрации частотного диапазона 0–4200 см^{-1} .

Анализ зарегистрированного спектра СКР водорода показал, что разработанный прибор обеспечивает относительно высокое качество спектральных линий при достаточно низком уровне фона. При этом установлено, что «МКР-1» при своих малых габаритах обеспечивает увеличение эффективности регистрации спектров СКР на 50% по сравнению с МДР-23. Также представлена методика определения диапазона линейности выходного сигнала разработанного прибора в зависимости от величины падающего светового потока. Установлено, что при проведении количественных измерений по спектрам СКР для уменьшения их погрешности необходим учет отклонения от линейной зависимости между величиной падающего светового потока и выходным сигналом.

Работа проведена в рамках госзадания на выполнение фундаментальных научных исследований по теме № 80.1.2 «Научные основы создания новых газоаналитических приборов и методик их использования для мониторинга окружающей среды и специального контроля».

1. Ferraro J.R., Nakamoto K., Brown C.W. Introductory Raman spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 2003. 434 p.
2. Вебер А. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях. М.: Мир, 1982. 375 с.
3. Kiefer J., Seeger T., Steuer S., Schorsch S., Weigl M.C., Leipertz A. Design and characterization of a Raman-scattering-based sensor system for temporally resolved gas analysis and its application in a gas turbine power plant // Meas. Sci. Technol. 2008. V. 19, N 8. 085408. (9 p.).
4. Buric M.P., Chen K.P., Falk J., Woodruff S.D. Improved sensitivity gas detection by spontaneous Raman scattering // Appl. Opt. 2009. V. 48, N 22. P. 4224–4229.
5. Булдаков М.А., Матросов И.И., Петров Д.В., Тухомиров А.А. СКР-газоанализатор для анализа природных и техногенных газовых сред // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 2. С. 152–157.
6. Kojima J., Nguyen Q.V. Measurement and simulation of spontaneous Raman scattering in high-pressure fuel-rich H_2 -air flames // Meas. Sci. Technol. 2004. V. 15, N 3. P. 565–580.
7. Kelly J.F., Blake T.A., Bernacki B.E., Johnson T.J. Design considerations for a portable Raman probe spectrometer for field forensics // Int. J. Spectrosc. 2012. V. 2012. 938407. (15 p.).
8. Numata Y., Shinohara Y., Kitayama T., Tanaka H. Rapid and accurate quantitative analysis of fermentation gases by Raman spectroscopy // Proc. Biochem. 2013. V. 48, N 4. P. 569–574.
9. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И. Экспериментальная оценка чувствительности СКР-лидара при использовании среднего УФ-диапазона длин волн // Оптика атмосф. и океана. 2013. Т. 26, № 1. С. 70–74.
10. Многоканальный высокоэффективный КР-спектрометр: Пат. 2492434. Россия, МКИ7, G 01 J 3/18.

М.А. Булдаков, И.И. Матросов, Д.В. Петров; ФГБУН
ИМКЭС СО РАН. № 2012102441/28; Заявл. 24.01.2012;
Опубл. 10.09.2013. Бюл. № 25.

11. *Brunsgaard Hansen S., Berg R.W., Stenby E.H.* Upgrade
of a Raman spectrometer // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2004.
V. 39, N 3. P. 385–397.

D.V. Petrov, I.I. Matrosov, D.O. Sedinkin, A.A. Tikhomirov. **Effective spectral device for Raman spectroscopy.**

The prototype of a developed compact spectral device for recording weak Raman spectra is described. Calibration method based on matching CCD pixels to neon lamp wavenumber is given. Linearity range of used Hamamatsu S10141 CCD output signal depending on the magnitude of incident light flux has been investigated.