

## Wstęp

Spektroskopia laserowa należy do bardzo szybko rozwijających się dziedzin nauki ostatniego okresu. Dostarcza ona wiedzy o naturze zjawisk zachodzących na poziomie atomów i cząsteczek oraz o oddziaływaniu promieniowania z materią. Jej dynamiczny rozwój nie był by możliwy bez najnowszych zdobyczy technologii laserowych, wysokoczułych systemów detekcyjnych oraz komputerowych technik przetwarzania danych.

Rozwój nowych źródeł promieniowania optycznego, a w szczególności kwantowych laserów kaskadowych (ang. *Quantum Cascade Lasers* - QCLs), uzyskanie nowych zakresów widmowych, stworzyło podstawy do budowy zaawansowanych systemów i urządzeń mających zastosowania w diagnostyce medycznej, ochronie środowiska, badaniach naukowych, czy też aplikacjach militarnych.

Osiągnięcia w spektroskopii laserowej były wielokrotnie wyróżniane Nagrodą Nobla – np. w 2005 roku otrzymali ją fizycy John L. Hall oraz Theodor W. Hansch za „wkład w rozwój precyzyjnej spektroskopii laserowej”.

Niezwykle ważnym problemem we współczesnym świecie są zagrożenia wynikające z zanieczyszczeń atmosfery. Mogą być one spowodowane zdarzeniem losowym, działalnością przemysłową lub rolniczą człowieka, a nawet jego celowym działaniem. Aby ograniczyć skalę takich zagrożeń należy jak najszybciej wykryć w powietrzu niepożądane związki chemiczne. Wczesne wykrycie jeszcze śladowych ilości tych niebezpiecznych związków może umożliwić uniknięcie poważnych w skutkach zagrożeń bezpieczeństwa, poprzez lokalizację oraz zabezpieczenie źródła zagrożenia, a także podjęcie stosownych działań ostrzegawczych i prewencyjnych.

Wykrycie śladowych ilości niebezpiecznych związków chemicznych umożliwia jedna z najnowocześniejszych technik spektroskopii absorpcyjnej - technika CRDS (ang. *Cavity Ring Down Spectroscopy*) [1]. W literaturze polskiej przyjęła się nazwa spektroskopia strat we wnęcie optycznej (SSWO).

Choć spektroskopia strat we wnęcie optycznej rozwija się od lat 80-tych XX wieku, to niebieskie laserowe źródła światła (generatory parametryczne) zaczęto wykorzystywać w eksperymentach z jej użyciem do sensorów NO<sub>2</sub> dopiero od roku 2002 [2]. Jednak skuteczne użycie SSWO do detekcji ditlenku

azotu stało się możliwe, gdy nastąpił rozwój niebieskiej optoelektroniki, a szczególnie niebieskich i fioletowych diod laserowych. Wynika to z dobrego dopasowania widm emisji tych laserów do pasma absorpcji molekuly  $\text{NO}_2$ , odpowiadającej przejściom między jej elektronowymi stanami  $^2\text{A}_1 - ^2\text{B}_1$  i  $^2\text{A}_1 - ^2\text{B}_2$ . Przejścia te charakteryzują się wystarczająco dużym współczynnikiem absorpcji ( $\sim 6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ ) [3], by w powiązaniu z czułością metod SSWO (sięgającą  $10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ ) pozwalać szacować, że teoretyczna, graniczna czułość takich sensorów może być lepsza niż 10 ppt [4]. Jednak w praktyce, tak wielka czułość nie została jeszcze osiągnięta.

Rozwój wydajnych niebieskich i fioletowych diod laserowych datuje się od roku 1992 roku [5]. W Polsce prace nad tego rodzaju laserami podjęto w pierwszej połowie lat 90-tych ubiegłego stulecia. Źródła te zaczęto wykorzystywać w eksperymentach nad sensorami ditlenku azotu dopiero od roku 1997 [6, 7], a w Polsce od 2005 roku [8]. Po 2003 roku prace te podjęto w wielu laboratoriach na świecie. Ponieważ czułość pierwszych sensorów  $\text{NO}_2$  odbiegała znacząco - nawet o trzy rzędy wielkości - od czułości teoretycznej, doskonaląc metodę SSWO opracowano wiele nowych wariantów tej techniki [1, 9, 10]. Większość z tych podejść jest w tej chwili na etapie eksperymentów laboratoryjnych.

W SSWO wykorzystuje się zjawisko magazynowania światła we wnęcie optycznej, a do detekcji gazów efekt zmniejszenia dobroci rezonatora optycznego, zachodzący, gdy pojawia się w nim absorber.

Główną przesłanką skłaniającą autorów do podjęcia tego tematu był brak kompaktowego, przenośnego czujnika przeznaczonego do detekcji i określenia stężenia niebezpiecznych gazów zawartych w powietrzu, a w szczególności ditlenku azotu.

Książka przedstawia w sposób zwięzły szeroką gamę zagadnień począwszy od analiz doboru długości fali promieniowania laserowego do przekroju czynnego na absorpcję tlenków azotu, technologię wytwarzania polskich niebieskich laserów półprzewodnikowych oraz zagadnienia dotyczące projektowania optoelektronicznych czujników pracujących w oparciu o metodę CEAS (ang. *Cavity Enhanced absorption Spectroscopy*) [11]. Metodę tę należy zaliczyć jako odmianę metody CRDS. Podano także procedurę kalibracji czujnika oraz wyniki badań laboratoryjnych i terenowych.

Książka ta powstała na podstawie wyników zrealizowanych projektów badawczych finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, a także Departament Nauki i Szkolnictwa Wojskowego MON.

Publikacja *Optoelektroniczny sensor ditlenku azotu - analiza i wymagania konstrukcyjne* jest adresowana do Czytelników znających podstawy fizyki i elektroniki. Oczekujemy, że książka ta zainteresuje studentów i specjalistów z optoelektroniki elektroniki, mechatroniki, fizyki, techniki wojskowej oraz wielu innych dziedzin nauki i techniki zajmujących się wysokoczułymi sensorami optoelektronicznymi.

Na zakończenie chcieliśmy podziękować wszystkim tym, którzy pomogli nam w realizacji projektów badawczych dotyczących wysokoczułych sensorów optoelektronicznych, a przede wszystkim MNiSW oraz DNiSW MON za poparcie udzielone tej tematyce.

Warszawa, kwiecień 2011

Zbigniew Bielecki  
Tadeusz Stacewicz

#### Literatura do rozdz.1.

- [1]. K.W. Busch, M.A. Busch. *Cavity-Ringdown Spectroscopy*. ACS Symposium series, American Chemical Society, Washington DC, (1999).
- [2]. A. Czyżewski, K. Ernst, G. Karasiński, W. Skubiszak, T. Stacewicz, P. Rairoux, H. Lange, *Cavity Ring-Down Spectroscopy for trace gas analysis*, Acta Physica Polonica B 33, p. 2255-2267, (2002).
- [3]. M.F. Merienne, A. Jenouvrier, B. Coquart, *The NO<sub>2</sub> absorption spectrum. I: absorption cross-sections at ambient temperature in the 300-500 nm region*, J. Atmos. Chem., Vol. 20, No. 3, pp. 281-297, (1995).
- [4]. J. Ye, L.S. Ma, J.L. Hall, *Ultrasensitive detections in atomic and molecular physics: demonstration in molecular overtone spectroscopy*, J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 15, No. 1, (1998).
- [5]. S. Nakamura, G. Fasol, S. J. Pearton, *The Blue Laser Diode: The Complete Story*, Springer; 2nd edition, October 2, 2000.
- [6]. D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi, F. Stoeckel, *Diode laser cavity ring down spectroscopy*, Chemical Physics Letters, No 270, pp. 538-545, 1997.
- [7]. M. I. Mazurenka, B. I. Fawcett, J. M. F. Elks, D. E. Shallcross, A. J. Orr-Ewing, *410-nm diode laser cavity ring-down spectroscopy for trace detection of NO<sub>2</sub>*, Chem. Phys. Lett 367, pp. 1-9 (2003).
- [8]. J. Wojtas, A. Czyżewski, T. Stacewicz, Z. Bielecki, J. Mikołajczyk *Cavity enhanced spectroscopy for NO<sub>2</sub> detection*, Proc. SPIE, vol. 5954, pp. 174-178, (2005)
- [9]. Giel Berden, Rudy Peeters And Gerard Meijer, *Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications*, Int. Reviews in Physical Chemistry, Vol. 19, No. 4, pp. 565-607, (2000).
- [10]. Matthew R McCurdy, Yury Bakhirkin, Gerard Wysocki, Rafal Lewicki1 and Frank K Tittel, *Recent advances of laser-spectroscopybased techniques for applications in breath analysis*, J. Breath Res. 1 014001, pp. 1- 12 (2007).
- [11]. R. Engeln, G. Berden, R. Peeters, G. Meijer, *Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy*, Review Of Scientific Instruments, Vol. 69, No. 11, pp. 3763 – 3769, November, (1998).