



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

ANTTI AALTO

KIRKKAAT LAAJAKAISTAISET VALONLÄHTEET JA NIIDEN KÄYTTÖ  
KAVITEETTITEHOSTEISESSA ABSORPTIOSPEKTROSKOPIASSA

Diplomityö

Tarkastaja: dosentti Juha Toivonen  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Luonnontieteiden ja ympäristötekniikan  
tiedekuntaneuvoston kokouksessa  
4. toukokuuta 2011

## TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

**AALTO, ANTTI:** Kirkkaat laajakaistaiset valonlähteet ja niiden käyttö kaviteetti-tehosteisessa absorptiospektroskopiassa

Diplomityö, 69 sivua

Lokakuu 2011

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastaja: dosentti Juha Toivonen

Avainsanat: Superjatkumo, SC, superluminesenssidiodi, SLD, epäkoherentti, laajakaistainen, kaviteettitehosteinen, absorptiospektroskopia, IBB-CEAS

Superjatkumovalonlähteissä yhdistyy ainutlaatuisella tavalla äärimmäinen kirkkaus ja leveä aallonpituuskaista, mikä tekee niistä mielenkiintoisia kandidaatteja sekä nykyisiin että potentiaalisiin tulevaisuuden spektroskopiin sovelluksiin. Olemassa olevista sovelluksista erityisesti epäkoherentti laajakaistainen kaviteettitehosteinen absorptiospektroskopia (IBB-CEAS) hyötyy suuresti valonlähteen kirkkaudesta; äärimmäinen kirkkaus mahdollistaa erittäin korkean heijastavuuden peilien käytön, jolloin valon ja näytteen välinen vuorovaikutusmatka voidaan kasvattaa kaviteetissa kymmeneen kilometriin.

Tämän diplomityön tavoitteina oli tutkia kustannustehokkaita tapoja sovelluskohtaisen superjatkumon luomiseen sekä demonstroida kokeellisesti herkkää ja selektiivistä monikomponenttihivenkaasumittausta IBB-CEAS-menetelmällä. Superjatkumovalonlähteitä koskevassa kirjallisuusselvityksessä kuitukytketyt mikrosirulaserit sekä pulssi-toimiset kuitulaserit todettiin kirjoitushetkellä lupaavimmiksi kustannustehokkaiksi pumppuvalonlähteiksi. Pumppupulssin sekä epälineaarisen kuidun parametrit optimoimalla voidaan saavuttaa joko hyvin leveä spektrinen kaista tai vaihtoehtoisesti kapeampi, sovelluskohtaisesti räätälöity kaista.

Kirjallisuusselvityksen pohjalta rakennettiin IBB-CEAS-sovellusta varten räätälöity superjatkumovalonlähde. Pumppuvalonlähteenä käytettiin pienikokoista, 700 pikosekunnin pulsseja  $1,5 \mu\text{m}$ :n aallonpituudella tuottavaa kuitulaseria. Lopputuloksena saatiin tasainen, teholtaan 800 mW:n superjatkumo, jonka spektrinen kirkkaus peilien heijastavuuskaistalla oli ennätysmäisen suuri. Superjatkumovalonlähdettä verrattiin superluminesenssidiodiin, jonka tehon ja kaistanleveyden tulo oli yli 300 kertaa pienempi.

IBB-CEAS-menetelmää demonstroititiin mittaamalla hiilidioksidin heikon  $3\nu_1 + \nu_3$ -yhdistelmäyliäänisiirtymän sekä metaanin  $2\nu_3$ -yliäänisiirtymän absorptiovoita. Laajakaistaisiin spektreihin sovellettiin DOAS-spektrisovitusmenetelmää, joka kompensoi tehokkaasti sekä signaalin kohinaa että taustatason ajautumista ja pystyy tarvittaessa erottamaan päällekkäiset absorptiovyöt toisistaan. Hiilidioksidin havaintorajoiksi saatiin superluminesenssi- ja superjatkumovalonlähteillä järjestyksessä 3,4 ppm ja 1,2 ppm, missä ero johtuu pääosin superluminesenssidiodin pienemmästä kirkkaudesta. Tulokset vastaavat  $6,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ :n ja  $2,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ :n pienintä havaittavaa absorptiokerrointa vastaavalle yhden aallonpituuden mittaukselle. Erittäin herkälle ja laajakaistaiselle laitteistolle löytyy potentiaalisia sovelluksia muun muassa prosesinseurannassa, ympäristö- ja ilmakehäanalyysissä sekä hengitysilma-analyysissä.

## ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

**AALTO, ANTTI:** High Brightness Broadband Light Sources and Their Application in Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy

Master of Science Thesis, 69 pages

October 2011

Major: Technical Physics

Examiner: Docent Juha Toivonen

Keywords: Supercontinuum, SC, Superluminescent Diode, SLD, Broadband, Incoherent, Cavity, Enhanced, Absorption, Spectroscopy, IBB-CEAS

Owing to the unique combination of high brightness and broad spectral bandwidth, supercontinuum sources are excellent candidates for both current and potential future spectroscopic applications. Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy (IBB-CEAS) is an application that utilises these properties especially well; in IBB-CEAS, high brightness of the source allows for the use of mirrors with very high reflectivity, thus increasing effective absorption path length inside the cavity to tens of kilometres.

The goals of this work were to theoretically study cost-effective methods for application-specific supercontinuum generation and to experimentally demonstrate sensitive and selective multi-species trace gas measurement using IBB-CEAS. In the literature review on supercontinuum generation, fibre-coupled microchip lasers and pulsed fibre lasers were found to be the most promising cost-effective pump sources at the time of writing. By optimising the parameters of pump pulses and the nonlinear fibre, one can either achieve a very broad spectral bandwidth, or a narrower, application-specific bandwidth.

Based on the literature review, a tailored supercontinuum source was built for IBB-CEAS-application. Specifically, a compact fibre laser producing 700-ps-pulses at 1.5  $\mu\text{m}$  wavelength was used to generate an extremely bright (800 mW) supercontinuum matching the high reflectivity bandwidth of the mirrors. The supercontinuum source was compared against a superluminescent diode, whose power-bandwidth-product was more than 300 times smaller.

IBB-CEAS was experimentally demonstrated by measuring carbon dioxide's weak  $3\nu_1+\nu_3$  combination overtone and methane's  $2\nu_3$  overtone absorption bands. Modified DOAS-spectral fitting methods were used on the measured broadband spectra. Spectral fitting methods were effective in both, reducing the effects of noise and background drift, as well as being able to resolve multiple overlapping absorption bands when needed. By using superluminescent diode and supercontinuum sources, carbon dioxide detectivities of 3.4 ppm and 1.2 ppm, respectively, were achieved. The difference was attributed to the lower brightness of the superluminescent diode source. The detectivities correspond to effective single-wavelength minimum detectable absorption coefficients of  $6.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$  and  $2.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ , respectively. The combination of high sensitivity and broad bandwidth has potential applications in process monitoring, environment and atmosphere analysis as well as breath analysis.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston (TTY) Optiikan laboratoriossa vuosien 2010 ja 2011 aikana, osana vuonna 2010 käynnistynyttä CLEEN Oy:n MMEA-tutkimusohjelmaa. Työn tavoitteina oli tutkia kustannustehokkaita menetelmiä superjatkumon luomiseen sekä demonstroida kirkkaan ja laajaspektrisen superjatkumovalonlähteen käyttöä herkässä monikomponenttihivenkaasumittauksessa. Hankkeessa olivat ensimmäisellä kaudella mukana TTY:n lisäksi Metso Automation Oy ja Vaisala Oyj.

Haluan kiittää dosentti Juha Toivosta työni ohjaamisesta ja tarkastamisesta sekä koko hankkeen käynnistämisestä ja eteenpäin viemisestä. Kiitän ohjauksesta myös TkT Toni Laurilaa, jonka asiantuntijuudesta oli apua erityisesti mittalaitteiston suunnittelussa. Työssä käytetty superjatkumovalonlähde suunniteltiin ja toteutettiin yhdessä toht. Goëry Gentyyn kanssa, jota kiitän tämän lisäksi asiallisesta konferenssiseurasta. Hellimmät kiitokseni osoitan DI Miro Erkintalolle superjatkumon luomiseen liittyvien numeeristen simulaatioiden ajamisesta sekä työpöytäni piristämisestä. Kiitän kunnioitavasti myös DI Jaakko Saarelaa, jonka optisen spektroskopian asiantuntijuudesta oli korvaamaton apu työn kokeellisessa osuudessa. Edelleen, haluan kiittää DI Tapio Sorvajärveä, TkK Johan Sandia, MSc Piotr Ryczkowskia ja DI Samu Järvistä hyvistä neuvoista ja ajatteluhetkistä. TkK Johan Sandille kuuluu lisäksi erityiskiitos loistavasta seurasta koko tutkimusapulaisuuden aikana.

Viimeisenä haluan kiittää vanhempiani Petri ja Päivi Aaltoa tuesta koko opiskeluni aikana sekä tyttöystäväni Anna-Riinaa päivieni ilahduttamisesta ja aamujeni aikaistamisesta.

Tampereella 25. syyskuuta

Antti Aalto

# SISÄLLYS

1.	Johdanto .....	1
2.	Superjatkumon luominen .....	3
2.1	Fysikaalinen tausta .....	4
2.1.1	Dispersio .....	4
2.1.2	Itseis- ja ristivaihemodulaatio .....	5
2.1.3	Neliaaltosekoitus .....	5
2.1.4	Stimuloitu Raman-sironta .....	6
2.1.5	Optiset solitonit .....	6
2.2	Dynamiikka eri toiminta-alueilla .....	8
2.2.1	Superjatkumon luominen femtosekuntipulsseilla .....	8
2.2.2	Superjatkumon luominen pitkillä pulsseilla .....	10
2.2.3	Pumppaaminen normaalin dispersion alueella .....	12
2.3	Kustannustehokkaat pumppuvalonlähteet .....	14
2.3.1	Mikrosirulaserit .....	14
2.3.2	Kuitulaserit .....	16
2.4	Epälineaariset kuidut .....	18
2.4.1	Piidioksidikuidut .....	18
2.4.2	Pehmeälasikuidut .....	22
2.5	Aallonpituusalueet ja sovellukset .....	23
2.5.1	Ultravioletialue .....	23
2.5.2	Näkyvä ja lähi-infrapuna-alue .....	24
2.5.3	Keski-infrapuna-alue .....	25
3.	Epäkoherentti laajakaistainen kaviteettitehosteinen absorptiospektroskopia .....	26
3.1	Laajakaistainen lähi-IR-absorptiospektroskopia .....	27
3.1.1	Beerin ja Lambertin laki .....	27
3.1.2	Vibraatio-rotaatio-spektroskopia .....	27
3.2	Kaviteettitehostus .....	29
3.2.1	Efekttiivinen absorptiomatka .....	30
3.2.2	Optimaalinen peilien heijastavuus .....	31
3.3	Laskentamenetelmät .....	32
3.3.1	DOAS-periaate .....	33
3.1	Kalibrointi .....	34
3.1.1	Kalibrointi referenssinäytteellä .....	35
3.1.2	Kalibrointi PS-CRDS-menetelmällä .....	35
4.	Mittalaitteisto .....	37
4.1	Mittalaitteiston esittely .....	37
4.2	Superluminesenssidiodi .....	39
4.3	Superjatkumovalonlähde .....	41
4.4	Optinen kaviteetti .....	42
4.5	Optinen spektrianalysointilaite .....	44

5.	Mittaustulokset ja niiden tarkastelu .....	46
5.1	Valonlähteiden karakterisointi .....	47
5.1.1	Superluminesenssidiodin ulostulospektri .....	47
5.1.2	Superjatkumovalonlähteen ulostulospektri.....	48
5.2	Kaviteettikytettä .....	49
5.3	Kaasumittaus: hiilidioksidi .....	51
5.3.1	Laitteiston kalibrointi.....	52
5.3.2	Pitoisuusanalyysi: 200 ppm CO <sub>2</sub> .....	55
5.3.3	Pitoisuusanalyysi: 40 ppm CO <sub>2</sub> .....	57
5.4	Kaasumittaus: metaani .....	59
5.4.1	Pitoisuusanalyysi: 4 ppm CH <sub>4</sub> .....	60
5.5	Havaintorajan määrittäminen hiilidioksidille.....	61
6.	Yhteenveto ja johtopäätökset .....	63
	Lähteet.....	65

## MERKINNÄT JA LYHENTEET

$\alpha$	absorptiokerroin
$A_{eff}$	muodon efektiivinen pinta-ala
$\beta$	etenemisvakio
$\beta_2$	ryhmänopeusdispersio yksiköissä $s^2m^{-1}$
$d$	fotonikidekuidun ilma-aukkojen halkaisija
$d/\Lambda$	fotonikidekuidun ilmatäyttöparametri
$d_0$	kaviteettipeilien etäisyys toisistaan
$D$	ryhmänopeusdispersio yksiköissä $ps \cdot nm^{-1} km^{-1}$ tai optinen paksuus
$D_{CE}$	kaviteettitehostein optinen paksuus
$\epsilon$	kaviteettipeilien vakiohäviöt
$\gamma$	epälineaarinen kerroin
$I$	valon intensiteetti
$J$	rotaatiokvanttiluku
$k$	aaltoluku
$\lambda$	aallonpituus
$\Lambda$	fotonikidekuidun ilma-aukkojen välitys
$L$	absorptiomatka
$L_D$	karakteristinen dispersion pituusskaala
$L_{eff}$	efektiivinen absorptiomatka kaviteetissa
$L_{NL}$	epälineaarinen pituusskaala
$n$	taitekerroin
$n_2$	epälineaarinen taitekerroin
$n_g$	ryhmäkerroin
$N$	solitonin aste tai molekyylien lukumäärätiheys
$P_0$	pulssin huipputeho
$\rho$	peilihäviöt
$R$	heijastuskerroin
$\sigma$	absorptiovaikutusala
$\tau$	yhden läpäisyn kaasubSORPTIOHÄVIÖT
$T$	transmissiokerroin tai lämpötila
$T_0$	pulssin ajallinen kesto
$v_g$	ryhmänopeus
AOTF	säädettävä akusto-optinen suodin (Acousto-Optical Tunable Filter)
ASE	vahvistettu spontaani emissio (Amplified Spontaneous Emission)
CLEEN Oy	Cluster for Energy and Environment Oy
CRDS	aikaerotteinen kaviteettivaimennusspektroskopia (Cavity Ring-Down Spectroscopy)
DFB	hajautettu takaisinkytkentä (Distributed Feedback)

DOAS	differentiaalinen optinen absorptiospektroskopia (Differential Optical Absorption Spectroscopy)
FWHM	puoliarvonleveys (Full Width at Half Maximum)
FWM	neliaaltosekoitus (Four Wave Mixing)
GVD	ryhmänopeusdispersio (Group Velocity Dispersion)
IBB-CEAS	epäkoherentti kaviteettitehosteinen absorptiospektroskopia (Incoherent Broadband Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy)
LIDAR	optinen kaukokartoitus (Light Detection and Ranging)
MI	modulaatioepästabiilius (Modulation Instability)
MMEA	Measuring, Monitoring and Environmental Assessment – CLEEN Oy:n tutkimusohjelma
NICE-OHMS	kohinaimmuuni kaviteettitehosteinen optinen heterodynimolekyylispektroskopia (Noise-Immune Cavity-Enhanced Optical Heterodyne Molecular Spectroscopy)
PCF	fotonikidekuitu (Photonic Crystal Fiber)
ppm	miljoonasosa (Parts Per Million)
PS-CRDS	vaihesiirto-CRDS (Phase Shift Cavity Ring-Down Spectroscopy)
RIN	suhteellinen intensiteettikohina (Relative Intensity Noise)
SC	superjatkumo (Supercontinuum)
SCG	superjatkumon luominen (Supercontinuum Generation)
SESAM	puolijohde-saturoituva-absorboija-peili (Semiconductor Saturable Absorber Mirror)
SHG	toisen harmonisen luominen (Second Harmonic Generation)
SLD	superluminesenssidiodi (Superluminescent Diode)
SLED	superluminesenssiledi (Superluminescent Light Emitting Diode), tarkoittaa samaa kuin SLD
SPM	itseisvaihemodulaatio (Self Phase Modulation)
SRS	stimuloitu Raman-sirona (Stimulated Raman Scattering)
SSFS	solitonin itseistaajuussiirto (Soliton Self Frequency Shift)
TEM	poikittainen sähkömagneettinen muoto (Transverse Electromagnetic Mode)
VSC	haihtuvat rikkiyhdisteet (Volatile Sulfur Compounds)
XPM	ristivaihemodulaatio (Cross Phase Modulation)
ZDW	nolladispersioaallonpituus (Zero Dispersion Wavelength)



# 1. JOHDANTO

Superjatkumon luomisella (eng. Supercontinuum generation, SCG) tarkoitetaan prosessia, jossa kapeakaistainen valo muutetaan epälineaaristen vuorovaikutusten kautta valoksi, jolla on hyvin laaja spektrinen kaista. Superjatkumovalolla on aina yksi tai useampi pumppuvalonlähteestä periytynyt, tyypillisesti lasersäteilylle kuuluva ominaisuus. Tällaisia ominaisuuksia ovat erittäin suuri kirkkaus, tiukasti rajattu yksimuotoinen säde, korkea paikkakoherenssi sekä, joissain tapauksissa, korkea aikakoherenssi ja spektrinen stabiilius. Näistä ominaisuuksista kirkkaus ja laajakaistaisuus on erityisesti spektroskopisten sovellusten kannalta mielenkiintoinen yhdistelmä – se on jotain, mitä perinteiset valonlähteet, kuten leveäkaistaiset, mutta kirkkaudeltaan vaatimattomat lamput, tai kirkkaat, mutta kapeakaistaiset laserit, eivät voi tarjota. Lähin vertailtavissa oleva valonlähde on superluminesenssidiodi, jonka kirkkaus ja kaistanleveys jäävät kuitenkin kauas tyypillisestä superjatkumovalonlähteestä.

Sekä superluminesenssidioideja että superjatkumon luomiseen soveltuvia pulssitoimisia lasereita on viime vuosien aikana tullut saataville entistä kustannustehokkaammin, pienemmässä pakkauksessa ja laajemmalle aallonpituusalueelle. Superjatkumoteknologia on samanaikaisesti kehittynyt pisteeseen, jossa ”valkoisen” valonlähteen ulostuloespektri kattaa parhaassa tapauksessa osan ultraviolettialueesta, koko lähi-infrapuna-alueen ja kaiken siltä väliltä (Ranka, 2000; Dudley, 2009). Tämän hetken kaupalliset superjatkumovalonlähteet ovatkin kaistanleveytensä vuoksi lähes ideaalisia yleisvalonlähteitä joustavaan laboratoriokäyttöön. Ne ovat kuitenkin vähemmän ideaalisia yksittäisiin absorptiospektroskopiin sovelluksiin, joissa hyödynnetään vain osa valonlähteen kaistasta. Valonlähteen hinta ja koko suhteessa hyödynnettävään spektriseen kaistaan nousevat tällöin liian korkeiksi.

Absorptiospektroskopia on tieteenala ja optinen mittaustekniikka, jota on sovellettu aineen ominaisuuksien tutkimiseen yli 200 vuotta. Analyyttisenä tekniikkana tärkeimpänä etuna on absoluuttisuus; sillä saadaan tarkkaa tietoa näytteen sisältämistä ainesosista ja niiden pitoisuuksista. Sen muita, optiselle tekniikalle tyypillisiä etuja ovat ei-intrusiivisuus ja in situ –mittauksiin soveltuvuus. Historiallisesti absorptiospektroskopian heikkoutena on ollut pieni herkkyys muihin tekniikoihin, kuten massa- tai fluoresenssispektroskopiaan, verrattuna. Viimeisten vuosikymmenten aikana kehitetyt kaviteettitehosteiset menetelmät (O’Keefe, 1988; O’Keefe, 1998; Berden, 2000; Ball, 2003) ovat kuitenkin nostaneet herkkyyden täysin uudelle tasolle. Herkkyyden lisäys on seurausta absorptiomatkan kasvattamisesta tuomalla valo kaviteettiin, jossa se heijastelee tuhansia kertoja korkean heijastavuuden peilien välissä. Tämä on mahdollistanut absorptiospektroskopian soveltamisen muun muassa hengitysilma-analyysiin (McCurdy,

2007), jossa sairauksien indikaattoreina toimivat molekyylit ovat läsnä hyvin pieninä, ppb – ppt -suuruusluokan ( $10^{-9}$  –  $10^{-12}$ ), pitoisuuksina sekä ilmakehätutkimukseen (Atkinson, 2003), jossa ilmakehän kannalta tärkeiden kemiallisten reaktioiden komponenttimolekyyliden tarkka mittaaminen on välttämätöntä esimerkiksi ilmastomuutoksen mekanismien ymmärtämiseksi (Crosson, 2008).

Tämä diplomityö on osa CLEEN Oy:n (Cluster for Energy and Environment) MMEA (Measuring, Monitoring and Environmental Assessment) -tutkimusohjelmaa, ja sen tavoitteina on (1) tutkia kustannustehokkaita tapoja sovelluskohtaisen superjatkumovalonlähteen luomiseen ja (2) demonstroida kokeellisesti herkkää ja selektiivistä monikomponenttihivenkaasumittausta laboratoriossa. Ensimmäinen tavoite on otettu huomioon työn kirjallisessa rakenteessa siten, että luku 2 käsittelee superjatkumon luomista yleisellä tasolla, ja kustannustehokkaat pumppuvalonlähteet on yksi sen alaluvuista. Loppuosa työstä liittyy tavoitteeseen (2), joka toteutettiin työssä käyttäen kaviteettitehosteista IBB-CEAS-menetelmää (Fiedler, 2003).

IBB-CEAS, eli epäkoherentti laajakaistainen kaviteettitehosteinen absorptiospektroskopia, on herkkä laajakaistainen menetelmä, joka hyötyy suuresti sekä valonlähteen kirkkaudesta että sen ulostulon yksimuotoisuudesta (Langridge, 2008; Denzer, 2009). IBB-CEAS on lisäksi muita kaviteettitehosteisia tekniikoita yksinkertaisempi, mistä johtuen sen mittalaitteisto on helpompi toteuttaa pienessä koossa ja kustannustehokkaasti. Työn toisessa teorialuvussa (luku 3) käsitellään IBB-CEAS-menetelmän teoriaa sekä esitetään tätä työtä varten räätälöidyt spektrisovitusmenetelmät.

IBB-CEAS-mittalaitteisto toteutettiin työssä käyttäen valonlähteinä superluminesenssidiodia sekä luvussa 2 esitetyn kirjallisuusselvityksen pohjalta rakennettua superjatkumoa. Luku 4 on omistettu kokonaisuudessaan IBB-CEAS-mittalaitteiston esittelylle. Työn kokeellisen osuuden tavoitteena oli laajakaistaisen monikomponenttimittauksen lisäksi valonlähteiden karakterisointi ja vertailu toisiinsa – sellaisinaan ja osana IBB-CEAS-mittalaitteistoa. Mittaustulokset ja niiden tarkastelu on esitetty luvussa 5. Viimeisenä, luvussa 6, luodaan yhteenveto työstä ja esitetään johtopäätökset. Työ on suoritettu Tampereen teknillisen yliopiston Optiikan laboratoriossa, ja se on osittain rahoitettu TEKES:in, Metso Automation Oy:n ja Vaisala Oyj:n toimesta.

## 2. SUPERJATKUMON LUOMINEN

Uusien taajuuskomponenttien synty ja spektrinen leveneminen ovat epälineaarisen optiikan tunnuspiirteitä. Tieteenala sai alkunsa 1960-luvulla, vuosi Q-kytketyn pulssitoimisen laserin keksimisen jälkeen, Frankenin ym. (Franken, 1961) raportoidessa yllättävästä havainnosta, jossa intensiiviset, tiukasti kvartsinäytteeseen fokusoidut laserpulssit synnyttivät uuden säteen, jonka taajuus oli lasersäteeseen nähden kaksinkertainen. Ilmiö tunnetaan nykyisin toisen harmonisen luomisena (Second Harmonic Generation, SHG). Havainto on seurausta aineen epälineaarisesta polarisaatiosta; riittävän voimakkaan kentän tapauksessa polarisaatio ei enää vastaa lineaarisesti kentän muutoksiin, vaan toisen ja korkeamman asteen epälineaariset kertoimet aineen susceptibiliteetissä tulee ottaa huomioon. Ensimmäisenä raporttina superjatkumon luomisesta pidetään Alfanon ja Shapiron vuonna 1970 julkaisemaa artikkelia (Alfano, 1970), jossa ”valkoinen valonlähte” luotiin 400 ja 700 nanometrin väliselle alueelle borosilikaattilasinäytteessä käyttämällä gigawatti-pikosekunttipulseja taajuustuplatusta Nd:lasi-laserista. Termi ”superjatkumo” (eng. supercontinuum) otettiin käyttöön kymmenen vuotta myöhemmin saman ryhmän julkaisussa (Gersten, 1980).

Alun perin optiseen tiedonsiirtoon 1970-luvulla kehitetyn yksimuotokuidun keksiminen käynnisti epälineaarisen kuituoptiikkana tunnetun tieteenalan, mikä toi superjatkumoteknologian askeleen lähemmäs käytännön sovelluksia. Superjatkumoteknologian kehityksen kulminaatiopisteinä voidaan pitää fotonikidekuidun (Photonic Crystal Fiber, PCF) keksimistä (Knight, 1996), ja sitä seurannutta raporttia uudesta ennennäkemättömän kirkkaasta ja laajakaistaisesta valkoisesta lähteestä 400 ja 1600 nanometrin välille, joka oli aikaansaatu pumppaamalla fotonikidekuitua femtosekunttipulseilla titaanisafiiri-laserista (Ranka, 2000).

Superjatkumon luomisen tutkimus on ollut erittäin intensiivistä 2000-luvulla, minkä seurauksena ala on saavuttanut kypsyyden tason, jossa prosessiin liittyvät vuorovaikutukset ja niiden yhteisvaikutus tunnetaan hyvin. Koska prosessin etenemisdynamiikka on erittäin monimutkainen, eikä yleensä ilmeinen pelkästään kokeellisesti mitattuja spektrejä katsomalla, ymmärrys on saavutettu suurilta osin numeeristen simulaatioiden avulla. Tutkimuksen painopiste onkin siirtynyt perusdynamiikan ymmärtämisestä sovellettavuuden lisäämiseen muun muassa kehittämällä menetelmiä kustannustehokkaille pumppulähteille (Genty 2007), laajentamalla spektristä kaistaa syvemmälle ultravioletti- ja infrapuna-alueille (Bartula, 2006; Xia, 2007; Domachuck, 2008) sekä spektrisen stabiiliuden ja koherenssin lisäämiseen (Aalto, 2010; Genty, 2007).

## 2.1 Fysikaalinen tausta

Vaikka superjatkumon luomista ei yleensä voida ymmärtää tarkastelemalla yksittäisiä ilmiöitä erillään, tällainen tarkastelu on havainnollista tehdä ennen siirtymistä monimutkaisempaan dynamiikkaan. Tässä luvussa käydään lähdeä (Dudley, 2010) mukaillen lyhyesti läpi kromaattinen dispersio sekä tärkeimmät prosessin taustalla vaikuttavat epälineaariset optiset vuorovaikutukset. Tarkastelu pidetään suppeana – laajemmasta käsitelystä kiinnostunutta lukijaa kehoitetaan tutustumaan lähteisiin (Agrawal, 2000) ja (Alfano, 2006).

### 2.1.1 Dispersio

**Dispersio**, eli taitekertoimen aallonpituusriippuvuus, on tärkeässä roolissa kaikessa epälinearisessa kuituoptiikassa. Kokonaisdispersio syntyy materiaali- ja aaltojohdedispersiion yhteisvaikutuksesta, joista materiaalidisersion vaikutus on yleensä huomattavasti aaltojohdedispersiota suurempi. Aaltojohteen dimensioiden lähestyessä aallonpituutta ja taitekerroinerojen ytimen ympäristössä muuttuessa jyrkemmiksi, esimerkiksi fotonikidekuidun tapauksessa, aaltojohdedispersiion vaikutus kuitenkin suurenee.

On tärkeää huomata, että dispersio vaikuttaa sekä aallon vaihenopeuteen että ryhmänopeuteen. Vaihenopeusdispersio on kriittisessä roolissa monissa vaihesovittuista vaativissa prosesseissa, kun taas ryhmänopeusdispersio aikaansaa pulssin ajallisen levenemisen eri aallonpituuskomponenttien matkustaessa eri nopeuksilla. Tämä rajoittaa vuorovaikutusmatkaa ja -kaistaa sekä pienentää spektrisesti leveän pulssin huipputehoa. Toisaalta ryhmänopeussovitus voi mahdollistaa kahden spektrisesti kaukana toisistaan olevan pulssin jatkuvan vuorovaikutuksen. (Dudley, 2010)

Ryhmänopeusdispersiolla (Group Velocity Dispersion, GVD) on käytössä kaksi toisistaan poikkeavaa määritelmää:  $\beta_2$  (yksiköissä  $\text{s}^2\text{m}^{-1}$ ) ja  $D = -(2\pi c/\lambda^2) \beta_2$  (yksiköissä  $\text{ps nm}^{-1}\text{km}^{-1}$ ). Ensimmäistä määritelmää käytetään epälineaarisen kuituoptiikan kontekstissa, kun taas jälkimmäinen on erityisesti tietoliikenneinsinöörien suosima, sillä se kertoo suoraan pulssin kokeman viiveen pikosekunneissa nanometriä ja kilometriä kohti. Määritelmät antavat ryhmänopeusdispersiolla eri etumerkit, minkä vuoksi niiden käytössä tulee olla huolellinen. Aallonpituuskaistaa, jonka alueella  $\beta_2 > 0$  ( $D < 0$ , vastaavasti) sanotaan normaalin dispersiion alueeksi, ja kaistaa jolla  $\beta_2 < 0$  ( $D > 0$ , vastaavasti) anomaalisen dispersiion alueeksi. Formaalisti ryhmänopeusdispersio ja korkeamman asteen dispersiotermi saadaan etenemisvakion  $\beta$  (kuituoptiikan vastine aaltoluvulle  $k$ ) Taylorin sarjakehitelmästä pulssin keskustaajuuden ( $D$ :n määritelmässä keskusaallonpituuden) ympärille.

Aallonpituutta, jolla ryhmänopeusdispersio vaihtaa etumerkkiä, kutsutaan nolladispersioaallonpituudeksi (Zero Dispersion Wavelength, ZDW). Optisissa kuiduissa yleisimmin käytetyn piidioksidilasin materiaalidispersiolla tämä aallonpituus on noin  $1,3 \mu\text{m}$ . Kuidun nolladispersioaallonpituutta voidaan kuitenkin siirtää räätälöimällä kuidun aaltojohdedispersioprofiilia ja fotonikidekuidun tapauksessa ZDW voi sijaita jopa

näkyvillä aallonpituuksilla. Kuiduilla voi myös olla useita nolladispersioaallonpituuksia. Pumppuvalonlähteen aallonpituus kuidun nolladispersioaallonpituuteen nähden on tärkeimpiä superjatkumon muodostumisdynamiikan määrääviä tekijöitä.

### 2.1.2 Itseis- ja ristivaihemodulaatio

**Itseisvaihemodulaatio** (Self Phase Modulation, SPM) on seurausta aineen Kerr-epälineaarisuudesta, jota voidaan mallintaa taitekertoimen intensiteettiriippuvuudella:  $\Delta n = n_2 I(t)$ , missä  $n_2$  on aineelle ominainen epälineaarinen taitekerroin. Pulssin ajan suhteen muuttuva intensiteetti moduloi taitekerrointa, mikä aiheuttaa pulssin vaiheeseen modulaatiota vastaavan viiveen. Tämän seurauksena pulssiin muodostuu ajan funktiona muuttuva taajuus, eli linnunlaulua muistuttava ”chirp”, mikä näkyy spektrissä uusien taajuuskomponenttien syntyä keskustajuuden ympärille. (Agrawal, 2000)

Eri aallonpituuksilla olevat pulssit voivat edetessään moduloida toisiaan, jolloin puhutaan **ristivaihemodulaatiosta** (Cross Phase Modulation, XPM). Ristivaihemodulaatio voi tapahtua pitkälläkin matkalla kunhan pulssien ryhmänopeuksien ero ei ole liian suuri. Poikittaistasossa Kerr-epälineaarisuus aiheuttaa säteen itsefokusoitumisen, mitä voidaan hyödyntää esimerkiksi superjatkumon luomisessa ilmaan ultralyhyillä pulsseilla (Kosareva, 1999).

### 2.1.3 Neliaaltosekoitus

**Neliaaltosekoitus** (Four Wave Mixing, FWM) on epälineaarisen optiikan tunnusomaisimpia prosesseja. Sen toiminta voidaan ymmärtää kvalitatiivisesti tarkastelemalla kahta tai useampaa optista kenttää, jotka moduloivat Kerr-ilmion kautta epälineaarista taitekerrointa niiden erotus- eli huojuntataajuudella. Taajuustasossa tämä modulaatio aiheuttaa sivukaistojen (Stokes ja anti-Stokes) synnyn pumpputaajuuden tai taajuuksien ympärille. Jatkuva tehon konversio sivukaistoille vaatii vaihesovituksen, minkä vuoksi prosessin hyödyntäminen superjatkumon luomiseen normaalin dispersioalueella vaatii yleensä taitekertoimen räätälöintiä esimerkiksi kahtaistaitavuuden tai neljännen asteen dispersio avulla. (Dudley, 2010)

Anomaalisen dispersioalueella tilanne on kuitenkin toinen: vaihesovitus voi tiettyissä olosuhteissa toteutua automaattisesti epälineaarisen taitekertoimen kautta. Aikatasossa ilmiö aiheuttaa pulssin verhoikäyrässä olevan modulaation amplitudin eksponentiaalisen kasvun rikkoen lopulta pulssin, tai jatkuvatoimisen valon, pulssijonoksi. Anomaalisella dispersioalueella neliaaltosekoitusta kutsutaankin aikatasossa kuvaavasti **modulaatioepästabiilisuudeksi** (Modulation Instability, MI). Prosessia voidaan tehostaa moduloimalla pumppupulssia valmiiksi aikatasossa; muussa tapauksessa modulaatio kasvaa kohinasta. (Agrawal, 2000)

### 2.1.4 Stimuloitu Raman-sironta

**Raman-sironta** on epäelastista sirontaa, jossa valo siroaa väliaineen molekyyileistä luovuttaen samalla osan energiastaan väliaineen vibraatiotiloille. Spontaani Raman-sironta voi missä tahansa molekylaarisessa väliaineessa siirtää pienen osan (tyypillisesti  $\sim 10^{-6}$ ) yhdeltä optiselta kentältä toiselle, matalammalla taajuudella olevalle kentälle, missä energian muutos vastaa väliaineen vibraatiosiihtymän energiaa. Käytännönläheisestä näkökulmasta tuleva aalto toimii pumppuna, generoiden punasiirtyneen Stokes-aallon, jota voidaan käyttää esimerkiksi spektroskopisena apuvälineenä. (Boyd, 2003)

Intensiivisen pumppuaallon tapauksessa valon ja väliaineen epälineaarinen vuorovaikutus voi käynnistää **stimuloituna Raman-sirontana** (Stimulated Raman Scattering, SRS) tunnetun prosessin, jonka seurauksena Stokes-aalto kasvaa eksponentiaalisesti ja suuri osa pumppuaallon energiasta siirtyy sille. Optiset kuidut voivat näin toimia laajakaistaisina Raman-vahvistimina, joiden vahvistuskaistan muoto määräytyy väliaineen vibraatiotilojen rakenteesta. Amorfisen piidioksidikuidun (silica-kuitu) tapauksessa vibraatiotilat muodostavat jatkumon, minkä vuoksi vahvistuskaista on sileä, poiketen esimerkiksi kaasuille ominaisesta diskreeteillä taajuuksilla tapahtuvasta vahvistuksesta. Piidioksidilasien vahvistuskaistan leveys on noin 40 THz, ja siinä on leveä huippu 13,5 THz:n kohdalla. (Boyd, 2003)

### 2.1.5 Optiset solitonit

Normaalin dispersion alueella itsevaihemodulaation ja dispersion yhteisvaikutus aiheuttaa pulssin levenemisen sekä ajallisesti että spektrisesti. Anomaalisen dispersion alueella yhteisvaikutus on mielenkiintoisempi; tietyissä olosuhteissa dispersio ja Kerr-ilmiö voivat kumota toisensa, mikä johtaa **solitonien** syntyyn. Ensimmäisen asteen solitoni on aalto, jonka sekä spektrinen että ajallinen muoto pysyy vakiona pulssin edetessä. Mielenkiintoisena yhteneväisyytenä solitoneja esiintyy myös muissa väliaineissa, kuten vedessä, josta ensimmäinen dokumentoitu havainto on vuodelta 1844 englannin kanavasta, jossa John Scott-Russell havaitsi ”yksinäisen” (solitary), muuttumattomana etenevän aallon (Scott-Russell, 1844).

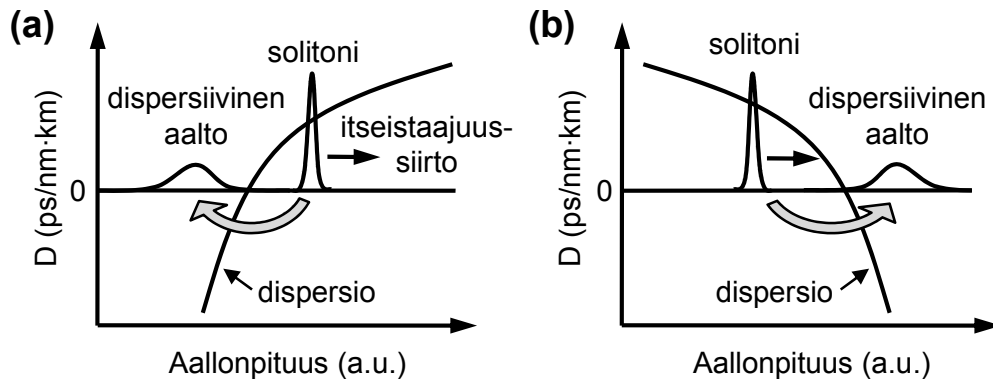
Solitonit ovat pulssin etenemistä epälineaarisisessa väliaineessa kuvaavan epälineaarisen Schrödingerin aaltoyhtälön analyttisiä ratkaisuja, ja niiden dynamiikkaa on tutkittu laajasti (Akhmediev, 1997). Superjatkumon luomisen kontekstissa solitonien synty tapahtuu pumppupulssin pituudesta. Anomaaliselle dispersioalueelle lähetetyt femto- tai pikosekunti-pumppupulssit mallinnetaan yleensä korkeamman asteen solitoneina, eli usean fundamentaalisolitonin epälineaarisenä superpositiona. Solitonin aste riippuu sekä pulssin että kuidun parametreista, ja sitä voidaan approksimoida kaavalla  $N = \sqrt{L_D/L_{NL}}$ , missä  $L_D$  on karakteristinen dispersion pituusskaala:  $L_D = T_0^2/|\beta_2|$ , ja  $L_{NL}$  epälineaarinen pituusskaala:  $L_{NL} = 1/(\gamma P_0)$ . Yhtälöissä  $T_0$  on pulssin ajallinen kesto,  $P_0$  pulssin huipputeho ja epälineaarinen kerroin  $\gamma = 2\pi n_2/(A_{eff}\lambda)$ , missä  $A_{eff}$

on muodon efektiivinen pinta-ala. Yleisesti siis sekä pumppupulssin huipputehon että sen ajallisen keston lisääminen kasvattaa solitonin astetta. (Dudley, 2010)

Analyttiset korkean asteen solitonit ”hengittävät”: ne käyvät jaksollisesti läpi ajallisen supistumisen ja spektrisen levenemisen, sekä vastaavasti spektrisen supistumisen ja ajallisen levenemisen vaiheet (Akhmediev, 1994). Todellisuudessa korkean asteen solitonit ovat kuitenkin erittäin epästabiileita ja hajoavat yleensä alkuvaiheen ajallisen supistumisen jälkeen, spektrin ollessa leveimmillään, ensimmäisen asteen solitoneiksi, muodostaen ultralyhyiden pulssien jonon. Ilmiötä kutsutaan **solitonifissioksi** (Herrmann, 2002), ja sen saa yleisimmin aikaan joko korkeamman asteen dispersio tai stimuloitu Raman sironta, joiden vaikutus on merkittävin pulssin spektrin ollessa leveimmillään. Kuidussa kuljettua matkaa, jonka jälkeen hajoaminen tapahtuu, voidaan approksimoida fissiomatkaksi kutsutulla suurella:  $L_{fiss} \sim L_D/N$  (Chen, 2002). Solitonifission merkitys pienenee, kun kuitua pumpataan nanosekuntipulsseilla tai jatkuvatoimisella laserilla, sillä fissiomatkan arvo kasvaa pulssin keston pidentyessä. Tällöin kuidun alkupään etenemisdynamiikkaa dominoi spontaani modulaatioepästabiilisuus, joka tyypillisissä pumppausolosuhteissa hajottaa pumppupulssin ensimmäisen asteen solitoneiksi muodostaen jälleen ultralyhyiden pulssien jonon.

Solitoni voi edetessään siirtää keskusaallonpituuttaan jatkuvasti punaista kohti **solitonin itseistaajuussiirtona** (Soliton Self Frequency Shift, SSFS) tunnetun ilmiön kautta. Itseistaajuussiirto johtuu stimuloidusta Raman-sironnasta, joka siirtää valotehoa spektrisesti leveän pulssin sisällä lyhyiltä aallonpituuksilta pidemmille, kun pulssin kaistanleveys on suurempi kuin Raman-vahvistuksen kaista. Eri aallonpituuksilla olevat, eri ryhmänopeudella liikkuvat solitonit luonnollisesti myös törmäilevät keskenään, joiden aikana solitonin spektrin kaista levenee hetkellisesti. Stimuloitun Raman-sironnan vuoksi törmäyksessä sinisemmällä aallonpituudella oleva toimii pumppuna punaisemmalle, ja punaisemman solitonin energia kasvaa. Anomaalisen dispersion alueella solitonidynamiikka, eli solitonien muodostuminen, törmäykset ja itseistaajuussiirto, on superjatkumon punaisen siiven spektrisen levenemisen pääasiallinen aiheuttaja.

Jos solitonin kaista ulottuu normaalin dispersion alueelle, se voi emittoida osan energiastaan dispersiivisiksi aalloiksi. Ilmiötä voidaan analysoida tarkastelemalla vaihesovitusta solitonin lineaarisen ja epälineaarisen vaiheen, sekä toisen, normaalin dispersion alueella etenevän tasoallon lineaarisen vaiheen välillä. Dispersiivisten aaltojen tuotto on voimakkainta korkean asteen solitoneilla juuri ennen solitonifissiota, kun solitonin kaista leveimmillään. Vuorovaikutus anomaalisella alueella etenevän solitonin ja normaalilla alueella etenevän dispersiivisen aallon välillä vaatii ryhmänopeussovituksen, ja jos ryhmänopeussovitus toteutuu laajalla aallonpituuskaistalla (symmetrinen ryhmätaitekerroinprofiili), solitoni voi vangita dispersiivisen aallon ristivaihemodulaation kautta ja siirtää sitä edelleen sinisemmille aallonpituuksilla samalla, kun se itse siirtyy punaista kohti. Solitonidynamiikkaa nolladispersioaallonpituuden läheisyydessä on havainnollistettu kuvassa 1. (Dudley, 2010)



Kuva 1. Solitonin itseistaajuussiirto ja dispersiivisten aaltojen emittoituminen, kun solitoni etenee lähellä nolladispersioaallonpituutta sen (a) punaisella ja (b) sinisellä puolella. (Dudley, 2010)

## 2.2 Dynamiikka eri toiminta-alueilla

Taustalla vaikuttavasta rikkaasta fysiikasta huolimatta voidaan määritellä tietyt toiminta-alueita, joiden sisällä superjatkumon luomisen prosessi etenee karkeasti samalla tavalla. Tässä luvussa käsitellään lyhyesti prosessin dynamiikka anomaalisella alueella femtosekuntipulsseilla ja pitkillä pulsseilla pumpatessa, sekä normaalin dispersion alueella pumppaaminen. Tarkastelun pohjalta voidaan antaa hyviä nyrkkisääntöjä valonlähteen suunnitteluun, ja se tukee seuraavissa luvuissa esitettäviä käytännönläheisempiä pumppuvalonlähteen ja epälineaarisen kuidun valintaan liittyviä näkökulmia.

Käsittelyn tukena käytetään numeerisia simulaatioita, joiden avulla prosessin etenemistä voidaan seurata askel askeleelta. Simulaatioiden on tässä tarkoitus havainnollistaa prosessidynamiikkaa kvalitatiivisesti, minkä vuoksi parametrien hienosäätöön ei ole kiinnitetty erityistä huomiota, eivätkä lopputuloksena saatavat spektrit ole aina sovellusten kannalta järkeviä. Myöhemmissä luvuissa esitetyt spektrit edustavatkin paremmin superjatkumoteknologian mahdollisuuksia. Simulointi on suoritettu ratkaisemalla epälineaarista pulssipropagaatiota mallintavaa, yleistettyä epälineaarista Schrödingerin aaltoyhtälöä split-step Fourier -menetelmän avulla. Superjatkumon luomisen mallinnusta on käsitelty kattavasti lähteessä (Dudley, 2006).

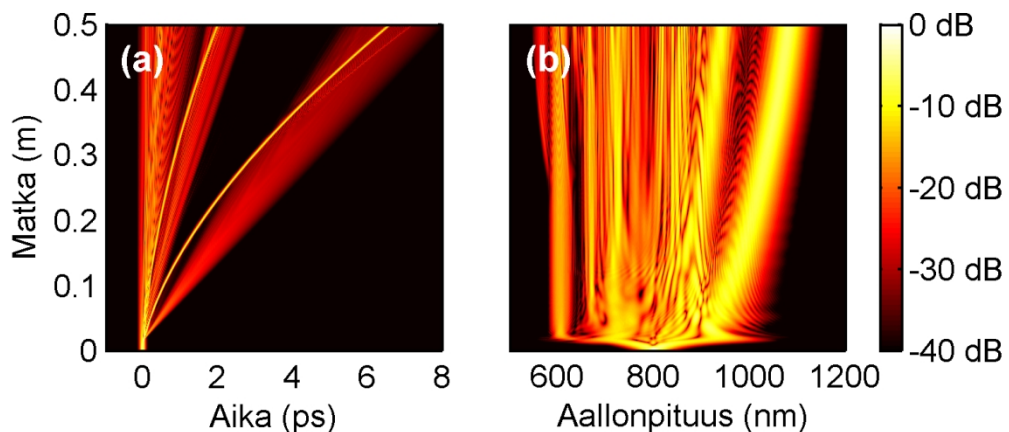
### 2.2.1 Superjatkumon luominen femtosekuntipulsseilla

Tarkastellaan tilannetta, jossa optista kuitua pumpataan femtosekuntipulsseilla anomaalisen dispersion alueella, lähellä kuidun nolladispersioaallonpituutta. Tyypillisissä olosuhteissa pulssin huipputeho on riittävän suuri, jotta pulssia voidaan pitää korkean asteen solitonina. Solitoni käy läpi ajallisen supistumisen sekä sitä vastaavan spektrisen levenemisen vaiheet, ja hajoaa spektrin ollessa laajimmillaan stimuloidun Raman-sironnan ja korkean asteen dispersion vaikutuksesta useaksi ensimmäisen asteen solitoniksi. Solitonifission tapahtumiskohtaa voidaan approksimoida laskemalla fissionarvo kuidun ja pulssin parametreille. Nolladispersioaallonpituuden läheisyydestä



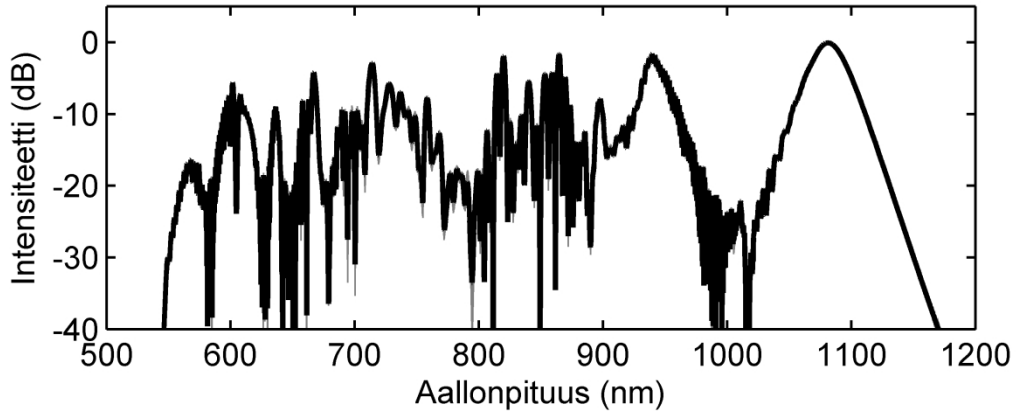
johtuen korkean asteen solitonin kaista ulottuu pitkälle normaalin dispersio alueelle, minkä vuoksi se emittoi suuren osan energiastaan dispersiivisiksi aalloiksi.

Prosessin dynamiikkaa on havainnollistettu kuvassa 2, jossa on esitetty pulssin mallinnettu (a) ajallinen ja (b) spektrinen kehitys matkan funktiona. Simulaatioissa käytetyt pulssiparametrit ovat  $T_0 = 50$  fs,  $P_0 = 310$  W,  $\lambda_0 = 800$  nm ja kuituna toimii fotonikidekuitu, jonka  $\gamma = 0.11$  W<sup>-1</sup>km<sup>-1</sup> ja ZDW = 780 nm. Solitonifissio tapahtuu näissä olosuhteissa hyvin aikaisessa vaiheessa, ja suurin osa spektrisestä levenemisestä on sen tapahtuessa jo saavutettu. Solitonifission jälkeen voimakkaimmat solitonit punasiirtyvät nopeiten, jääden anomaalisesta dispersiosta johtuen ajassa muiden komponenttien taakse. Kuvan 2 (a) oikeassa yläkulmassa nähdään dispersiivisen aallon ja voimakkaimman solitonin osuminen ajallisesti päällekkäin, mikä saa kuvan 2 (b) vasemmassa yläkulmassa aikaan eniten sinisiirtyneen dispersiivisen aallon hienoisin siirtymisen siniseen päin ristivaihemodulaatiovangitsemisen kautta.



Kuva 2. Femtosekuntipulssin mallinnettu (a) ajallinen ja (b) spektrinen kehitys matkan funktiona, kun optista kuitua pumpataan anomaalisen dispersio alueella, lähellä nol-ladispersioaallonpituutta. Suurin osa spektrisestä levenemisestä on solitonifission hetkellä jo tapahtunut.

Koska spektrinen leveneminen tapahtuu ennen kuin modulaatioepästabiilius on ehtinyt vahvistaa kaistalle osuvaa kohinaa, prosessi on koherentti, ja superjatkumo on pulssista pulssiin erittäin stabiili. Superjatkumon stabiiliutta on havainnollistettu kuvassa 3, johon on piirretty päällekkäin 500 identtistä yksittäisen pulssin mallinnettua spektriä sekä keskiarvoinen spektri. Stabiilin superjatkumon luomisen edellytykseksi on kirjallisuudessa annettu solitonin asteelle suuntaa-antava ehto:  $N < 20$  (Genty, 2007).

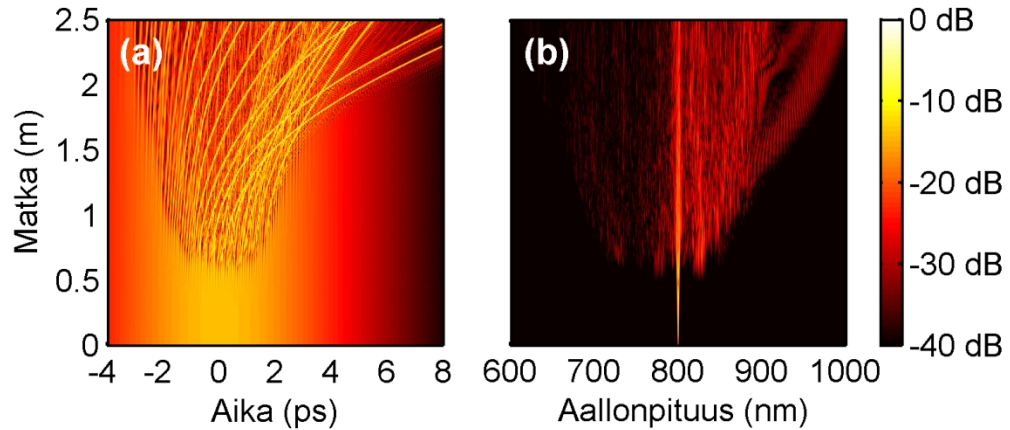


Kuva 3. Viisisataa mallinnettua femtosekuntipulssin synnyttämää spektriä päällekkäin piirrettyinä (harmaat viivat) sekä keskiarvoinen spektri (paksu musta viiva). Prosessin koherentista luonteesta johtuen superjatkumo on hyvin stabiili pulssista pulssiin, ja spektrit osuvat kuvassa lähes täydellisesti päällekkäin. Spektristä saataisiin leveämpi ja tasaisempi kiinnittämällä enemmän huomiota pumppupulssin ja kuidun parametreihin.

### 2.2.2 Superjatkumon luominen pitkillä pulsseilla

Kun pumppulaserina käytetään femtosekuntilaserin sijaan pidempiä, pikosekunti-, nanosekuntipulseja tuottavaa tai jatkuvatoimista laseria, spektrinen leveneminen lähtee käyntiin spontaanista modulaatioepästabiiliudesta. Tämä johtuu siitä, että pitkän pumppupulssin tapauksessa solitonin aste on korkea, jolloin fissiomatkan arvo on vastaavasti suuri, ja spontaani modulaatioepästabiilius ehtii rikkoa pulssin osiin ennen solitonifission tapahtumista.

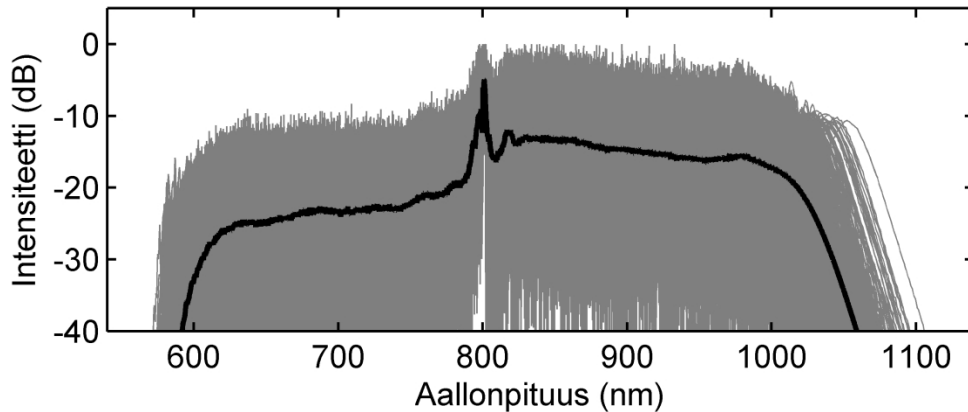
Prosessin etenemistä on havainnollistettu kuvassa 4, jossa on esitetty simulaatiotulokset superjatkumon luomiselle neljän pikosekunnin pulsseilla muiden parametrien pysyessä samana kuin edellä. Kohinasta alkunsa saanut spontaani modulaatioepästabiilius aiheuttaa aikatasossa eksponentiaalisesti kasvavan modulaation pulssin verhoikäyrään, mikä hajottaa lopulta pulssin isoksi määräksi ensimmäisen asteen solitoneja. Solitonien muodostumisen jälkeen prosessia luonnehtii tyypillinen solitonidynamiikka, jossa solitonit punasiirtyvät jatkuvasti pidemmille aallonpituuksille ja törmäilevät toisiinsa. Spektritasossa leveneminen lähtee liikkeelle neliaaltosekoituksesta (modulaatioepästabiiliudesta), joka synnyttää sivukaistat pumppuaallonpituuden molemmille puolille. Solitonien ja dispersiivisten aaltojen synnyn jälkeen spektri levenee edelleen solitonien punasiirtyessä, samalla kun ristivaihemodulaatiovangitut dispersiiviset aallot siirtyvät siniseen päin.



Kuva 4. Pikosekuntipulssin mallinnettu (a) ajallinen ja (b) spektrinen kehitys matkan funktiona, kun optista kuitua pumpataan anomaalisen dispersion alueella, lähellä nol-ladispersioaallonpituutta.

Koska modulaatioepästabiilius käynnistää prosessin vahvistamalla sen kaistalla olevaa kohinaa, prosessi on hyvin epäkoherentti ja spektreissä havaitaan suuria pulssista-pulssiin-vaihteluita. Tätä on havainnollistettu kuvassa 5, johon on piirretty 500 yksittäisen pulssin luomaa spektriä ja keskiarvospektri. Epästabiiliuden kokeellinen todentaminen vaatii nopean detektiomenetelmän, ja vastaavasti epästabiiliudesta on eniten haittaa sovelluksissa, joissa pyritään korkeaan aikaresoluutioon. Tyypillisesti spektri mitataan kuitenkin integroivalla detektorilla, jolloin tulokseksi saadaan melko stabiili keskiarvospektri. Pitkillä pumppupulsseilla luotu keskiarvospektri on lisäksi muodoiltaan huomattavasti tasaisempi kuin femtosekuntipulsseilla solitonifission kautta luotu spektri, mistä on etua monissa sovelluksissa. Spektrin punaisen reunan pulssista pulssiin -intensiteettivaihtelut noudattavat ääriarvostatistiikkaa, ja sitä ilmentäviä harvinaisen pitkälle punasiirtyneitä solitoneja kutsutaan kirjallisuudessa roistoaalloiksi (eng. rogue wave) (Solli, 2007).

Modulaatioepästabiilius toimii käynnistävänä tekijänä myös silloin, kun superjatkumo luodaan jatkuvatoimisella pumppulaserilla. Koska huipputeho on pulssimuotoiseen pumppuvalonlähteeseen verrattuna pieni, valonlähteen suunnittelussa on kiinnitettävä erityistä huomiota kuidun dispersioparametrien lisäksi muun muassa laserin kaistanleveyteen ja koherenssiin, jotta solitonituotto saadaan maksimoitua (Travers, 2010).



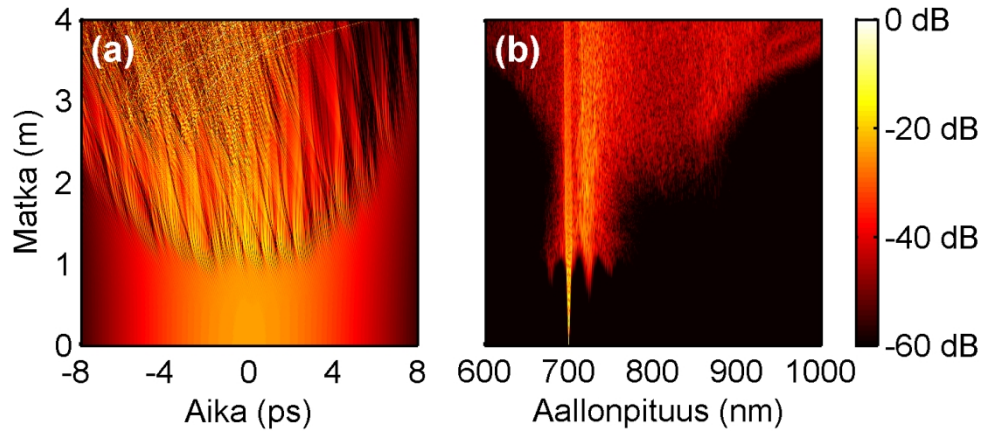
Kuva 5. Viisisataa mallinnettua pikosekuntipulssin synnyttämää spektriä päällekkäin piirrettyinä (harmaat viivat) sekä keskiarvoinen spektri (paksu musta viiva).

### 2.2.3 Pumppaaminen normaalin dispersioalueella

Superjatkumon luominen on mahdollista myös normaalin dispersioalueella. Spektristä levenemistä dominoi tällöin stimuloitu Raman-sironta, kun käytetään pitkiä pumppupulsseja, tai itseisvaihemodulaatio femtosekuntipulsseja käytettäessä. Stimuloitu Raman-sironta leventää spektriä pääasiassa punaiseen suuntaan, kun taas itseisvaihemodulaatio aiheuttaa symmetrisen (ja koherentin) levenemisen pumppuaallonpituuden ympärille. Lähellä nolladispersioaallonpituutta neliäaltosekoitus voi kytkeytyä prosessiin, sillä sen parametriset sivukaistat sijaitsevat tällöin lähellä pumppuaallonpituutta. Lopulta, jos spektri levenee nolladispersioaallonpituuden anomaaliselle puolelle, syntyy jälleen solitoneja, jotka noudattavat edellä kuvailtua dynamiikkaa.

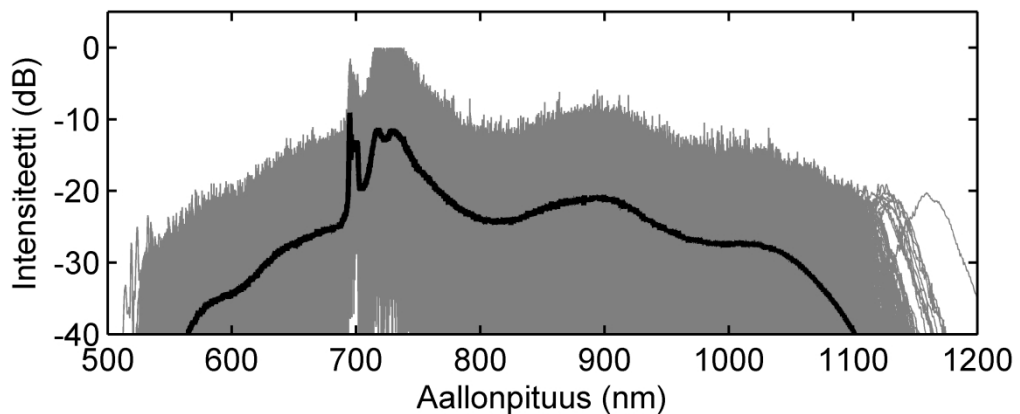
Normaalin dispersioalueella pumppaamista on havainnollistettu kuvassa 6, jossa on esitetty pikosekuntipulssin mallinnettu (a) ajallinen ja (b) spektrinen kehitys, kun edellisten esimerkkien optista kuitua pumpataan 700 nanometrin aallonpituudella. Spektrinen leveneminen alkaa stimuloidusta Raman-sironnasta, joka kasvattaa kohinasta Stokes-aallon pumppuaallonpituuden punaiselle puolelle. Neliäaltosekoituksen vaikutuksesta valotehoa siirtyy osittain myös sinisellä puolella sijaitsevaan anti-Stokes-aaltoon (Coen, 2002). Stokes aallon kasvaessa riittävän voimakkaaksi se alkaa toimia pumppuna uudelle sirontaprosessille, aikaansaaden toisen kertaluvun Stokes-aallon, joka ulottuu osittain anomaalisen dispersioalueelle. Jos pumppaaminen olisi suoritettu syvemmällä normaalin dispersioalueella, stimuloitu Raman-prosessi olisi jatkunut samankaltaisena pidempään, muodostaen lopulta piikikkään Raman-jatkumon.

Tässä tapauksessa sirtontaprosessi syöttää kuitenkin jatkuvasti lisää valotehoa anomaaliselle puolelle, jossa modulaatioepästabiilius aikaansaa solitoneja. Solitonien muodostumisen jälkeen prosessi etenee pääosin vastaavasti kuin kuvassa 4. Kuvan 6 (a) pulssin ajallisessa kehityksessä nähdään ensin Stokes-aaltojen aiheuttama erotustaajuusmodulaatio pulssin verhoikäyrään noin metrin kohdalla, solitonien muodostuminen noin 2,5 metrin kohdalla, ja lopuksi solitonien jääminen ajassa muista komponenteista jälkeen solitonien keskusaallonpituuden siirtyessä punaiseen päin.



Kuva 6. Pikisekuntipulssin mallinnettu (a) ajallinen ja (b) spektrinen kehitys matkan funktiona, kun optista kuitua pumpataan normaalin dispersion alueella, noin sadan nanometrin päässä nolladispersioaallonpituudesta. Kuvaajan (a) intensiteetin dynaaminen alue on intensiteettipalkista poiketen  $-18 \dots -5$  dB.

Koska spektrinen leveneminen käynnistyy tässäkin tapauksessa kohinasta, lopputuloksena saatava spektri on hyvin epästabiili. Pulssista pulssiin -stabiiliutta on havainnollistettu kuvassa 7, johon on piirretty 500 yksittäistä spektriä sekä keskiarvospektri. Keskiarvospektristä voidaan havaita stimuloitulle Raman-sironnalle ominainen hyvä konversiotehokkuus Stokes-piikkeihin, sekä epäkoherentille solitonidynamiikalle ominainen tasaisuus spektrin muissa osissa. Kuvan oikeassa reunassa nähdään myös yksittäinen erittäin pitkälle punasiirtynyt roistoaalto.

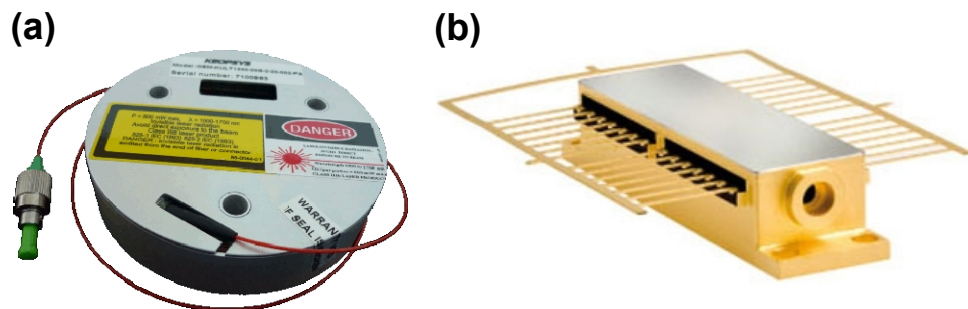


Kuva 7. Viisisataa mallinnettua pikosekuntipulssin normaalin dispersion alueella synnyttämää spektriä päällekkäin piirrettyinä (harmaat viivat) sekä keskiarvoinen spektri (paksu musta viiva). Kuvan oikeassa reunassa nähdään ääriarvostatistiikan ilmentymänä roistoaalto, eli yksittäinen erittäin pitkälle punasiirtynyt solitoni.

## 2.3 Kustannustehokkaat pumppuvalonlähteet

Pumppulaserin valinta on yleensä ensimmäinen vaihe käytännön superjatkumovalonlähteen suunnittelussa. Pumppulaserin valinnan jälkeen epälineariselta kuidulta vaadittavat parametrit lasketaan pumppulaserin tuottamille pulsseille halutunlaisen superjatkumon aikaansaamiseksi. Suurin osa superjatkumovalonlähteen tieteellisestä tutkimuksesta on tehty käyttämällä laboratoriokäyttöön tarkoitettuja lasereita, joista tärkeimpänä esimerkkinä on aallonpituussäädettävä muotolukittu titaani-safiiri-laser, jonka ulostulosäde fokusoidaan optiseen kuituun. Käytännön sovelluksissa on kuitenkin järkevää pyrkiä käyttämään pienikokoisia ja kustannustehokkaita valonlähteitä, joiden ulostulo on valmiiksi kuitumuotoinen. Tällöin epälineaarinen kuitu voidaan liittää suoraan ulostulokuituun joko mekaanisesti tai hitsaamalla kuidut yhteen. Näin vältetään vapaasädeoptiikkaan liittyviltä ongelmilta, kuten laitteiston jatkuvan uudelleenlinjauksen tarpeelta. Kokonaan kuitupohjainen laitteisto on myös edullisempi valmistaa, ja se on lisäksi epäherkkä ympäristön vaikutuksille, kuten lämpötilavaihteluille, pölylle ja värinälle.

Tässä aliluvussa esitellään kaksi rakenteeltaan hyvin erilaista lasertyyppiä, jotka täyttävät edellä esitetyt vaatimukset liittyen pieneen kokoon, kustannustehokkuuteen ja kuitumuotoiseen ulostulostuloon. Nämä ovat pulssitettu kuitulaser ja Q-kytketty mikrosirulaser. Kuvassa 8 on esitetty valokuvat työssä käytetystä kuitulaserista (a) sekä pienikokoisesta mikrosirulaserista (b).



Kuva 8. (a) Keopsys Kult -kuitulaser ([www.keopsys.com](http://www.keopsys.com)) ja (b) Innolight  $\mu$ Flare -mikrosirulaser ([www.innolight.de](http://www.innolight.de)).

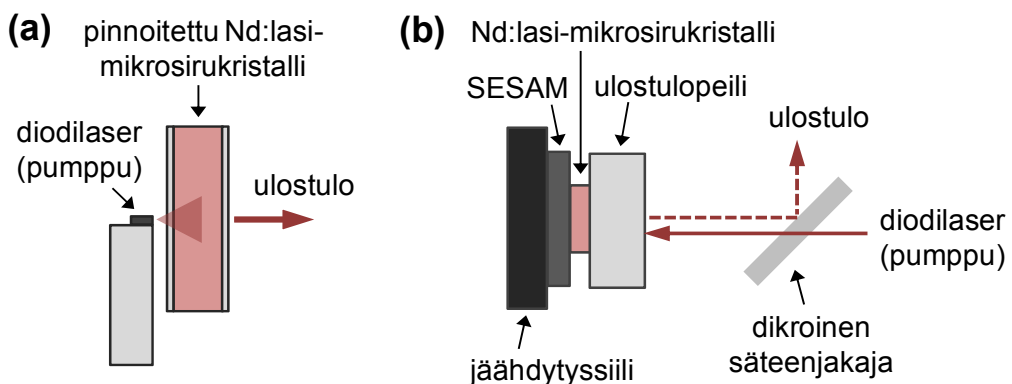
### 2.3.1 Mikrosirulaserit

Mikrosirulaser on kiinteän olomuodon laser, jonka laserkristalli on suorassa kontaktissa resonaattoripeilien kanssa. Monoliittisesta rakenteesta (esitetty kuvassa 9 (a)) johtuen laserresonaattori ei vaadi linjausta ja sen valmistuskustannukset voidaan pitää pieninä. Tasapäätyisen resonaattorin stabiilius saadaan yleensä aikaan lämpölinssi-ilmiön avulla, ja pumppaamalla diodilaserilla resonaattorin fundamentaalimuotoa saadaan stabiili ja poikittaissuunnassa yksimuotoinen ulostulosäde. Stabiili ja yksimuotoinen säde mahdollistaa yksimuotokuidun liittämisen suoraan laserulostuloon. Muihin mikrosirulaserin etuihin lukeutuu muun muassa resonaattorin lyhyydestä (tyypillisesti alle 1 mm) aiheutuva suuri vapaa spektrinen matka, minkä vuoksi mikrosirulaser toimii lähes aina myös pitkittäissuunnassa yksimuotoisena. Tämä parantaa pulssien huipputehon stabiiliutta

huomattavasti, millä on suuri merkitys superjatkumon pulssista pulssiin -stabiiliuteen. Resonaattoriin voidaan helposti liittää vahvistuskristallin lisäksi myös muita komponentteja kuten epälineaarinen kristalli tai saturoituva absorboija. Mikrosirulaserille tyypillinen ulostuloteho on kymmenistä satoihin milliwatteihin, mutta myös muutamien wattien malleja on saatavilla. (Paschotta, 2011)

Yleisimmät mikrosirulaserissa käytetyt laserkristallit ovat Nd:YAG ja Nd:YVO<sub>4</sub>, ja tyypillisin emissioaallonpituus on 1064 nm, mutta myös 1320, 1122 ja 946 nanometrinen emissioaallonpituudet ovat mahdollisia. Erbiumilla seostetun kristallin käyttö mahdollistaa silmäturvallisen 1550 nanometrinen emissioaallonpituuden, usein kuitenkin pienemmällä teholla kuin mitä on saatavilla vastaavista kuitulasereista. Mikrosirulaserin rakenne soveltuu hyvin tehokkaaseen kaviteetin sisäiseen taajuuden tuplaukseen (tai triplaukseen) epälineaarisen kiteen avulla, minkä vuoksi muun muassa 532, 355 ja 266 nanometrinen aallonpituuksilla emittoivia lasereita on myös laajasti saatavilla.

Lyhyen kaviteetin ansiosta Q-kytketyllä mikrosirulaserilla aikaansaadaan muita Q-kytkettyjä lasertyyppisiä lyhyempiä pulsseja; pulssin pituus voi lyhyimmillään olla alle sata pikosekuntia. Passiivinen Q-kytkentä voidaan toteuttaa esimerkiksi kuvassa 9 (b) esitetyllä rakenteella, jossa pumppulaser kytketään noin 200 mikrometriä pitkään laserkaviteettiin dikroisen säteenjakajan kautta. Toisena laserpeilinä voi toimia joko SESAM-peili (eng. semiconductor saturable absorber mirror) tai kromilla seostettu saturoituva absorboija, kuten Cr:YAG-kristalli. Passiivisesti Q-kytketty mikrosirulaser voi tuottaa pienienergisistä pulsseista satojen kilohertsien toistotaajuudella tai vaihtoehtoisesti, ja superjatkumon generoimisen kannalta mielenkiintoisemmin, nanosekuntipulseja, joiden huipputeho on useita kilowatteja. Q-kytkentä voidaan toteuttaa myös aktiivisesti käyttämällä resonaattorin sisällä Pockels-kennoa. Tällöin käyttäjä voi kontrolloida sekä pulssienergiaa että pulssien syntyhetkeä, mikä ei ole mahdollista passiivisesti Q-kytketyllä laserilla. (Spühler, 1999)



Kuva 9. (a) Yksinkertaisen jatkuvatoimisen mikrosirulaserin rakenne (b) Passiivisesti Q-kytketyn mikrosirulaserin rakenne (Spühler, 1999).

### 2.3.2 Kuitulaserit

Kuitulaserilla tarkoitetaan laseria, jossa optinen vahvistus tapahtuu kuidussa. Kiinteän olomuodon lasereihin verrattuna kuitulaserin etuja ovat liikuteltava kuitumuotoinen ulostulo, pienet valmistuskustannukset, mekaanisen värinän sietokyky, diffraktiorajoitettu säteenlaatu, suuri vahvistushyötysuhde, joka mahdollistaa pienen pumpputehon ja vaikeiden lasertransitioiden hyväksikäytön, sekä amorfiselle väliaineelle ominainen leveä vahvistuskaista. Kuitulaserin heikkouksina voidaan pitää muun muassa suunnittelukustannuksia, jotka ovat yleensä kiinteän olomuodon laseria suuremmat sekä polarisoidun ulostulosäteen tuottamisen vaikeutta. Lisäksi kuidun pienestä poikkipinta-alasta johtuva suuri epälineaarisuus rajoittaa korkeinta saavutettavaa pulssin huipputehoa. (Paschotta, 2011) Kuitulaserit ovat kehittyneet valtavasti viimeisen kymmenen vuoden aikana, ja niitä on kirjoitushetkellä saatavilla monille eri aallonpituusalueille, jatkuvatoimisena tai pulssitettuna, ulostulotehon ulottuessa milliwateista kilowatteihin. Kustannustehokkaan superjatkumon luomisessa kiinnostavimpina voidaan pitää nanosekuntipulsseja tuottavia Q- tai vahvistuskytkettyjä kuitulasereita sekä passiivisesti muotolukittuja piko- tai femtosekuntipulsseja tuottavia kuitulasereita.

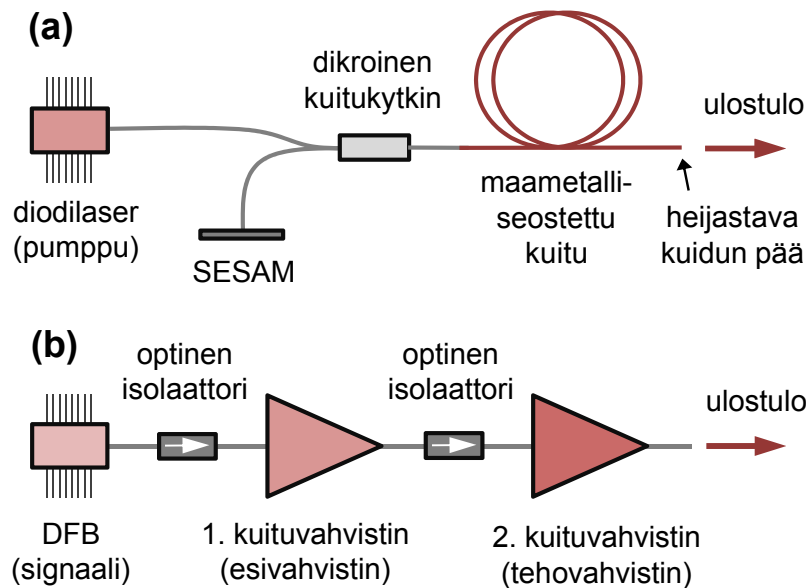
Minkä tahansa laserin kolme pääkomponenttia ovat vahvistusväliaine, pumppausjärjestelmä ja optinen resonattori. Kuitulaserin tapauksessa vahvistusväliaineena toimii optinen kuitu, jota on seostettu maametalli-ioneilla, kuten erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ), neodyymi ( $\text{Nd}^{3+}$ ), ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ), tulium ( $\text{Tm}^{3+}$ ) tai praseodyymi ( $\text{Pr}^{3+}$ ) -ioneilla. Teknologisesti merkittävimpiä näistä ovat erbium, ytterbium ja tulium, joiden eniten hyödynnetyt emisiot ovat järjestyksessä  $1,5 \mu\text{m} - 1,6 \mu\text{m}$ ,  $1,0 \mu\text{m} - 1,1 \mu\text{m}$ , ja  $0,8 \mu\text{m}$  aallonpituusalueilla. (Tanabe, 2002) Koska vahvistusväliaineena toimii optinen kuitu, pumppuvalonlähteen säteen tulee olla hyvälaatuinen. Tämän vuoksi kuitulasereita pumpataan lähes poikkeuksetta yhdellä tai useammalla kuitukytketyllä laserdiodilla. Suuritehoisten kuitulaserien tapauksessa pumppaus ei kohdistu kuidun kapeaan ytimeen, vaan kuorikerrokseen (eng. cladding). Näin voidaan käyttää monimuotoisia diodilasereita sekä suurempia pumpputehoja kuin mitä kapea ydin itsessään kestäisi. Laserresonaattori saadaan aikaan esimerkiksi liittämällä peilit kuidun päätyihin, pinnoittamalla kuidun päädyt kemiallisella höyrydepositiolla tai valottamalla kuidun päätyihin heijastavat Braggin hilat. Joissain tapauksissa pelkkä Fresnel-heijastus kuidun päästä riittää takaisinkytkennäksi. (Pask, 1995)

Kuvassa 10 (a) on esitetty yksinkertaisen pulssitetun kuitulaserin rakenne. Pumppuna toimivan diodilaserin tuottama säteily kytketään resonattoriin dikroisella kuitukytkimellä. Vahvistus tapahtuu maametalli-ioneilla seostetussa kuidussa. Resonaattorin muodostavat kuidun ulostulopää, joka heijastaa noin neljä prosenttia säteilystä sekä SESAM-peili. SESAM voi parametreista riippuen toimia joko passiivisena Q-kytkimenä, jolloin laser tuottaa pulsseja, joiden kesto on kymmenistä nanosekunneista satoihin nanosekunteihin, tai sitä voidaan käyttää muotolukitsemiseen, jolloin laserin tuottamien pulssien pituus voi olla sadoista femtosekunneista pikosekunteihin. Tätä ly-



hyempien femtosekuntipulssien tuottamiseen vaaditaan hienostuneempia resonattorirakenteita. (Paschotta, 2011)

Kuvassa 10 (b) on esitetty laserrakenne, joka soveltuu alle kymmenen nanosekunnin pulssien tuottamiseen suurella pulssienergialla. Pumpplaserina käytetään kapeakaista nopean vasteen DFB-diodilaseria (eng. Distributed FeedBack, hajautettu takaisinkytkentä). DFB-laserilla tuotetaan nanosekuntipulsseja vahvistuskytkemällä, eli moduloimalla pumppuvirtaa nopeasti. Nanosekuntipulssit vahvistetaan kahdessa vaiheessa: ensin pitkällä kuituvahvistimella ja pienellä vahvistuksella, sitten lyhyemmällä kuidulla ja suuremmalla vahvistuksella. Tarkoituksena on, että pulssin huipputeho nousee korkeaksi vasta vahvistusketjun loppuvaiheessa, jolloin epälineaariset ilmiöt eivät ehdi levenittää kaistaa liiallisesti. Koska takaisinkytketyn valon laservahvistus ei tapahdu optisessa kuidussa vaan DFB-laserin kaviteetissa, valonlähdettä ei tarkalleen ottaen voida kutsua kuitulaseriksi.



Kuva 10. (a) Yksinkertainen passiivisesti  $Q$ -kytketty tai muotolukittu kuitulaser (SESAM:in parametreista riippuen) (Paschotta, 2011). (b) Korkeatehoisen nanosekuntikuitulaserin rakenne. Toiminta perustuu gain-kytketyn DFB-laserin tuottamien pulssien vahvistamiseen kuituvahvistimilla.

Taulukkoon 1 on koottu yhteenvedona kaupallisesti saatavilla olevien kustannustehokkaiden  $Q$ -kytkettyjen mikrosirulaserien, nanosekuntikuitulaserien ja muotolukittujen kuitulaserin tyypilliset optiset parametrit ja hintaluokat. Taulukon on tarkoitus antaa yleiskuvaus kaupallisesti saatavilla olevien teknologioiden eroista ja hintaluokista kirjoitushetkellä, eikä se kata erikoisempien tai laboratoriossa demonstroitujen mallien ominaisuuksia. Tieto on kerätty pääosin valmistajien tuotemallistoista ja hintaluokat on arvioitu useille eri jälleenmyyjille tehtyjen hintakyselyiden perusteella.

*Taulukko 1: Kaupallisesti saatavilla olevien kustannustehokkaiden Q-kytkettyjen mikrosirulaserien, nanosekuntikuitulaserien ja muotolukittujen kuitulaserin tyypilliset optiset parametrit ja hintaluokat.*

	Q-kytketty mikrosirulaser	Nanosekuntikuitulaser	Muotolukittu kuitulaser
Aallonpituus	0,355 $\mu\text{m}$ ; 0,532 $\mu\text{m}$ ; 1,064 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$ ; 1,5 $\mu\text{m}$ ; 2 $\mu\text{m}$	0,8 $\mu\text{m}$ ; 1 $\mu\text{m}$ ; 1,5 $\mu\text{m}$
Pulssin pituus	0,1 ns – 100 ns	0,6 ns – 100 ns	50 fs – 50 ps
Pulssienergia	0,1 $\mu\text{J}$ – 1 mJ	0,2 $\mu\text{J}$ – 1 mJ	1 nJ – 50 $\mu\text{J}$
Jatkuva teho	10 mW – 4 W	100 mW – 2 W	10 mW – 2 W
Hintaluokka	> 4000 €	> 6000 €	> 8000 €

## 2.4 Epälineaariset kuidut

Epälineaarisen kuidun valinta on tyypillisesti toinen vaihe superjatkumovalonlähteen suunnittelussa. Tärkeimpiä epälineaarisen kuidun parametreja ovat läpinäkyvyys, joka määrää käytettävissä olevan aallonpituuskaistan, dispersio, eli aallonpituudesta riippuva taitekerroin, sen derivaatat ja nolladispersioaallonpituus, sekä intensiteetistä riippuva epälineaarinen taitekerroin, eli Kerr-epälineaarisuus. Muita tärkeitä parametreja ovat muodon efektiivinen poikkipinta-ala, joka määrää optisen intensiteetin suuruuden käytetylle pumpputeholle, sekä materiaalista riippuva Raman-vaste. Kuitua karakterisoiva epälineaarinen kerroin  $\gamma$  ottaa huomioon sekä epälineaarisen taitekertoimen, että efektiivisen poikkipinta-alan. Joissain tapauksissa myös materiaalin mekaaninen kestävyys ja optinen tehonkesto ovat tärkeitä tekijöitä. Tässä aliluvussa käsitellään lyhyesti yleisimmän superjatkumon luomiseen käytetyt piidioksidilasista (eng. silica) valmistetut yksimuoto- ja fotonikidekuidut (PCF-kuitu), sekä pehmeistä laseista valmistetut kuidut.

### 2.4.1 Piidioksidikuidut

Piidioksidi on yleisin optisiin kuituihin käytetty lasi, ja piidioksidikuitua valmistetaan jatkuvasti suuret määrät globaalien tietoliikenneverkon tarpeisiin. Suurin osa optisiin kuituihin liittyvästä teknologiasta on tämän vuoksi parhaiten yhteensopivia juuri piidioksidikuidun kanssa, mikä on valonlähteen suunnittelussa tärkeä käytännön näkökulma. Piidioksidilasin suosiolle on monta syytä; sillä on tunnetuista laseista pienin demonstroitu vaimennuskerroin (0,2 dB/km), se on läpinäkyvää leveällä aallonpituuskaistalla ja sen valmistamiseen käytettävää piitä on saatavilla suuret määrät maaperässä. Amorfista piidioksidia on lisäksi helppo muokata; siitä on erityisen helppoa vetää erilaisia kuituja, joista ilmatäytteinen fotonikidekuitu on kenties vaikuttavin esimerkki.

Piidioksidilasi on läpinäkyvää lähiultraviolettialueelta lähi-infrapuna-alueelle (300 nm – 2500 nm). Lyhyillä aallonpituuksilla vaimenemista dominoi Rayleigh-

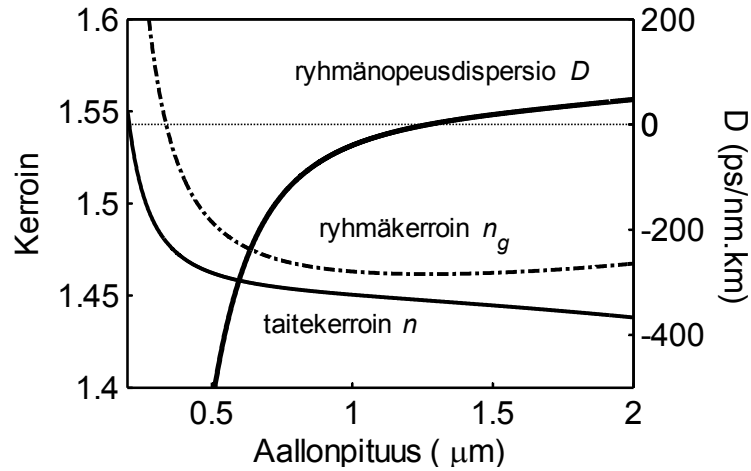
sironta, kun taas ylärajan asettaa fononiabsorptio. Ultraviolettialueella UV-fotonit voivat tummentaa lasia muodostamalla siihen värikeskuksia, mikä rajoittaa UV-superjatkumon luomiseen käytettävien pumppulaserien valikoimaa. Tyypillisesti tummumista alkaa tapahtua alle 350 nanometrin aallonpituuksilla, mutta kehittyneiden valmistusmenetelmien seurauksena markkinoille on lähivuosina tullut kuituja, joiden käyttöalue ulottuu 300 nanometriin asti. Merkittävin epäpuhtausioni piidioksidikuidun tapauksessa on hydroksidi-ioni (OH<sup>-</sup>). Hydroksidilla on yliharmoninen vibraatiomuoto 1380 nm aallonpituudella, mikä on lähellä sekä materiaalin nolladispersioaallonpituutta että minimivaimenemisaallonpituutta. Hydroksidi-ionit aiheuttavat 1380 nanometrin aallonpituudella 60 dB/(km·ppm):n suuruisen vaimennuksen. Modernien kaupallisesti saatavilla olevien alhaisen OH<sup>-</sup>-pitoisuuden kuiduille hydroksidipitoisuus on alle 1 ppm.

Piidioksidilla on muihin lasihin verrattuna suhteellisen pieni Kerr-epälineaarisuuskerroin ( $n_2 = 2.4 \cdot 10^{-20}$  m/W). Matalan vaimenemiskertoimen mahdollistama pitkä vaikutusmatka sekä kentän tiukka raja-alue yksimuotokuidussa kompensoivat tätä kuitenkin tehokkaasti. Raman-vahvistuksella on leveä huippu 13,2 THz:n suuruisen taajuussiirtymän kohdalla, ja vahvistuksen huippuarvo on noin  $10^{-13}$  m/W. Piidioksidikuidun optinen vauriokynnys on vaurioitumismekanismien tilastollisesta luonteesta johtuen vaikea määritellä tarkasti. Tyypillisesti kuidun pää on huomattavasti kuidun sisäosaa herkempi vauriolle. Suntaa-antava kirjallisuusarvo pintavauriokynnykselle on  $40 \text{ J/cm}^2$ , kun käytetään yhden nanosekunnin pulsseja yhden mikrometrin aallonpituudella. Vauriokynnys on verrannollinen pulssin keston neliöjuureen (Stuart, 1996). Puls- sin keston ollessa alle kymmenen pikosekuntia, vauriomekanismi kuitenkin muuttuu, eikä kynnys pienene enää samassa suhteessa pulssin keston pienentyessä. Jos kuidun pää on kontaminoitunut tai se on tuotu mekaaniseen kontaktiin toisen kuidun kanssa, se on huomattavasti herkempi vaurioitumiselle, minkä vuoksi kaupallisissa tuotteissa kuidut hitsataan lähes aina yhteen.

Kuvassa 11 on esitetty Sellmeierin kaavalla (Malitson, 1965) laskettu piidioksidila- sin taitekerroimen aallonpituusriippuvuus (materiaalidispersio). Kuvaan on piirretty myös ryhmäkerroin  $n_g = c/v_g$ , missä  $v_g = c(n - \lambda dn/d\lambda)^{-1}$  on ryhmänopeus ja  $D = -\lambda/c d^2n/d\lambda^2$  on ryhmänopeusdispersio. Piidioksidin materiaalidisersion nol- ladispersioaallonpituus nähdään kuvaajassa kohtana, jossa ryhmäkerroin muuttuu aal- lonpituuden mukana laskevasta aallonpituuden mukana kasvavaksi, ja ryhmänopeusdis- persio saa vastaavasti arvon nolla. Tämä tapahtuu piidioksidille aallonpituudella 1,3  $\mu\text{m}$ ; tätä lyhyemmillä aallonpituuksilla dispersiota kutsutaan normaaliksi ja pidemmillä aal- lonpituuksilla se on anomaalinen.

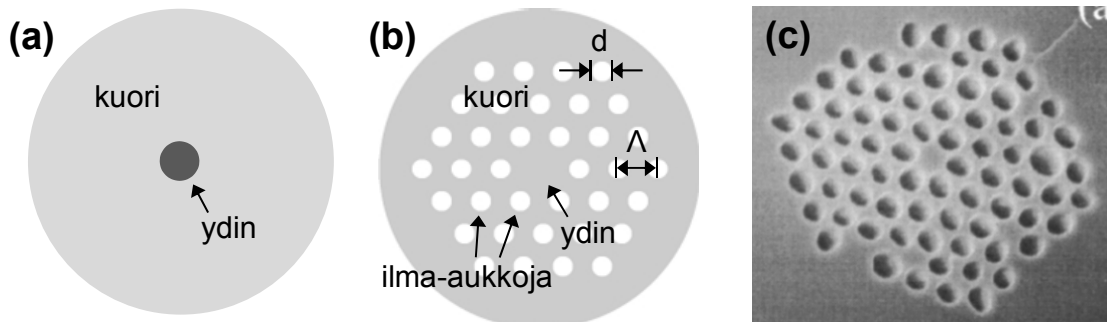
Tyypillisissä yksimuotokuiduissa taitekerroinero ytimen ja kuoren välillä on hyvin pieni (askelindeksikuiduille se on noin 0,004), minkä vuoksi aalto ei ole vahvasti ohjat- tu ja aaltojohteen vaikutus dispersioon on pieni. Käyttämällä vahvemmin seostettuja kuituja tai eri muotoisia ytimiä, aaltojohdedispersion vaikutusta voidaan kuitenkin kas- vattaa. Tällaisia, niin kutsuttuja dispersiosirrettyjä kuituja käytetään rutiininomaisesti tietoliikennetekniikassa, ja niiden nolladispersioaallonpituus voi sijaita 1300 ja 1500 nanometrin välisellä alueella. Perinteiset yksimuotokuidut soveltuvat tämän vuoksi sel-

laisenaan superjatkumon luomiseen anomaalisen dispersio alueella ainoastaan, kun pumppulähteenä käytetään tietoliikennealueella, tai sitä pidemmällä aallonpituuksilla emittoivaa laseria. Muulloin superjatkumon luomisessa joudutaan hyödyntämään normaalin dispersio alueella esiintyviä levenemismekanismeja.



Kuva 11. Piidioksidilasin taitekerroin  $n$ , ryhmäkerroin  $n_g$  ja ryhmänopeusdispersio  $D$  aallonpituuden funktiona.

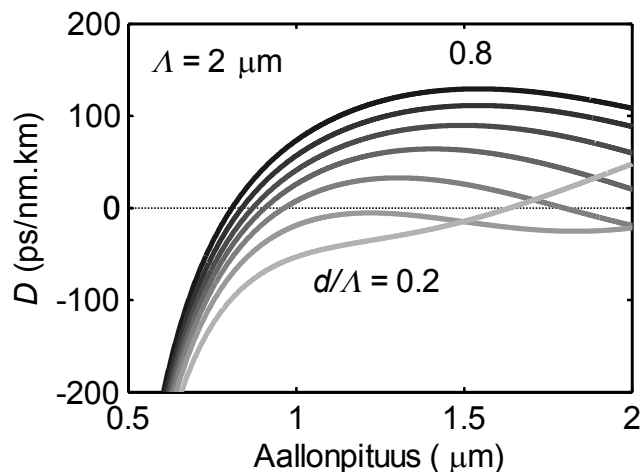
Kuvassa 12 on esitetty yksimuotokuidun (a) rinnalla fotonikidekuitu (b), jonka rakenne poikkeaa merkittävästi perinteisestä kuidusta. Taitekerroinero on fotonikidekuidussa luotu ilma-aukoilla, jotka ympäröivät puhtaasta piidioksidista koostuvan ytimen. Koska taitekerroinero ytimen ja ilman välillä on erittäin suuri (noin 0,45), kenttä on tiukasti rajattu, mistä seuraa suurempi epälineaarisuus, ja merkittävämminkin, suurempi aaltojohteen vaikutus dispersioon. Kuvassa 12 (c) on esitetty pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva kuidusta, jonka avulla J. Ranka loi vuonna 2000 ennennäkemättömän tasan ja leveäkaistaisen superjatkumon pumppaamalla titaani-safiiri-laserilla (770 nm) dispersioräätälöityä kuitua sen anomaalisella alueella (nolladispersioaallonpituus: 767 nm) (Ranka 2000). Kuvassa esitetyn rakenteen lisäksi on olemassa myös muita mikrorakenteisia kuituja, kuten nanolanka, kannateltu ydin -kuitu, sekä ilmatäytteinen fotonikidekuitu. Ilmatäytteinen kuitu on lupaava kandidaatti spektroskopiin sovelluksiin, sillä se voi itsessään toimia näytekammiona (Grgic 2010).



Kuva 12. Kaaviokuvat (a) perinteisestä yksimuotokuidusta ja (b) fotonikidekuidusta, johon on merkitty ytimen ja kuoren lisäksi suunnitteluparametrit  $d$  ja  $\Lambda$ . (c) Elektronimikroskooppikuva Rankan käyttämästä fotonikidekuidusta (Ranka, 2000).

Fotonikidekuidun tärkeimmät suunnitteluparametrit ovat ilma-aukkojen halkaisija  $d$  ja niiden välimatka  $\Lambda$ . Parametrien  $d$  ja  $\Lambda$  osamäärää kutsutaan ilmatäyttöparametriksi. Sen vaikutusta kuidun dispersioon on havainnollistettu kuvassa 13, johon on piirretty ryhmänopeusdispersio aallonpituuden funktiona kuvan 12 (b) kaltaiselle kolmiokuvioiselle fotonikidekuidulle, kun ilmatäyttöparametri saa arvot  $d/\Lambda = 0,2 \dots 0,8$ , ja ilma-aukkojen välyitys pysyy arvossa  $\Lambda = 2,0 \mu\text{m}$ . Kuvan ryhmänopeusdispersiokäyrät on laskettu lähteen (Saitoh, 2005) empiirisillä kaavoilla, jotka approksimoivat dispersiota hyvällä tarkkuudella kuvassa 13 käytetyllä parametrialueella. Tarkempi mallinnus voidaan suorittaa esimerkiksi vektorikenttä- tai tasoaaltomenetelmillä (Koshiba, 2002). Kuvasta nähdään, että pelkän ilmatäyttöparametrin muuttaminen mahdollistaa nolladispersioaallonpituuden räätälöinnin  $0,8$  ja  $1,6 \mu\text{m}$ :n välillä. Ilmatäyttöparametrin lähestyessä nolaa, dispersio lähestyy kuvan 11 materiaalidisversiota, ja kun ilmatäyttöparametri lähestyy yhtä, dispersio lähestyy ilmassa kannatellun nanolangan dispersiota. Kuvasta nähdään myös fotonikidekuiduille tyypillinen toisen nolladispersioaallonpituuden olemassaolo, mikä rajoittaa aallonpituuskaistaa, jolla solitonit voivat edetä. Nolladispersioaallonpituuksien sijainnin lisäksi suunnittelussa kiinnitetään huomiota muun muassa dispersiokäyrän tasaisuuteen sekä ryhmäindeksiprofiilin muotoon. Usein tavoitteena on U-kirjaimen muotoinen ryhmäindeksiprofiili, joka mahdollistaa solitonien ja dispersiivisten aaltojen jatkuvan vuorovaikutuksen ristivaihemodulaatiovangitsemisen kautta.

Räätälöidyn dispersioprofiilin ja suuremman epälineaarisuuden lisäksi fotonikuidulla on muihin kuituihin nähden myös kolmas hyödyllinen ominaisuus: kun  $d/\Lambda < 0,4$ , kuitu toimii yksimuotoisena kaikilla aallonpituuksilla (Birks, 1997). Yksimuotoisen superjatkumon luomisen kannalta tällä on kolme merkitystä. Ensinnäkin se mahdollistaa kuidun ytimen halkaisijan kasvattamisen, jolloin voidaan käyttää suurempia pumpputehoja; toiseksi se mahdollistaa pumppaamisen lyhyemmillä aallonpituuksilla ilman, että täytyisi käyttää kuitua, jonka ydin on epäkäytännöllisen pieni. Kolmanneksi pitkilläkään pumppuaallonpituuksilla luodun superjatkumon sinisiirtyneimmän reunan yksimuotoisuudesta ei tarvitse erikseen huolehtia.



Kuva 13. Ryhmänopeusdispersio fotonikidekuidulle eri ilmatäyttövakion arvoilla,  $d/\Lambda = 0,2 \dots 0,8$ , ilma-aukkojen välytyksen pysyessä arvossa  $\Lambda = 2 \mu\text{m}$ .

### 2.4.2 Pehmeälasikuidut

Piidioksidikuitu on materiaaliominaisuuksiensa ja muokattavuutensa vuoksi hyvä valinta kuitumateriaaliksi, kun superjatkumo halutaan luoda ultraviolett-, näkyvälle tai lähi-infrapuna-alueelle. On kuitenkin paljon sovelluksia, jotka hyötyisivät keski-infrapuna-alueella toimivasta superjatkumovalonlähteestä. Joissain tapauksissa perinteisiä laajakaistaisia lähteitä kertaluokkia kirkkaampi infrapunavalonlähde voisi mahdollistaa jopa täysin uusien optisten sovellusten kehittämisen. Koska piidioksidin vaimenemiskerroin kasvaa jyrkästi yli kahden mikrometrin aallonpituuksilla, keski-infrapunasuperjatkumon luomiseen on käytettävä muita laseja.

Taulukkoon 2 on koottu yleisimpien keski-infrapuna-alueella läpinäkyvien pehmeiden lasien lyhenteet, pääkomponentit, lineaariset ja epälineaariset taitekertoimet, nolladispersioaallonpituudet (ZDW) sekä monifononiabsorptioreunan teoreettiset paikat. Kauemmas infrapuna-alueelle ulottuva läpinäkyvyysikkuna johtuu pääasiassa materiaalille ominaisen monifononiabsorption tapahtumisesta pidemmällä aallonpituuksilla. Fononiabsorptioreunan siirtyminen saadaan aikaan koostamalla lasihila raskaammista ja/tai heikommin sidotuista atomeista, jolloin hilavärähtelyt tapahtuvat matalammilla taajuuksilla. Pehmeillä laseilla on piidioksidia selvästi suurempi lineaarinen taitekerroin sekä tyypillisesti 10 – 100 kertaa suurempi epälineaarinen taitekerroin. Epälineaarista taitekerrointa voidaan kasvattaa korvaamalla happiatomeja raskasmetalleilla tai happiryhmän alkuaineilla, jolloin lasihilan polarisoituvuus kasvaa. Kaikkien pehmeiden lasien nolladispersioaallonpituus sijaitsee myös piidioksidia pidemmällä aallonpituudella. (Price, 2007)

*Taulukko 2. Piidioksidin ja pehmeiden lasien optiset ominaisuudet (Price, 2007)*

Lasityyppi	Lyhenne	Pääkomponentit	$n_0$	$n_2 \times 10^{20}$ ( $m^2/W$ )	ZDW ( $\mu m$ )	Fononiabsorptioreuna ( $\mu m$ )
Piidioksidi	Si	SiO <sub>2</sub>	1.45	2.7	1.26	3.5
Lyijysilikaatti	SF57	PbO-SiO <sub>2</sub>	1.81	41	2.00	2.5
Vismuttioksidi	Bi	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.02	32	2.29	3.8
Germanaatti	PbGe	PbO-GeO <sub>2</sub>	1.80	22	1.78	4.5
Telluriitti	ZnTe	ZnO-TeO <sub>2</sub>	2.03	51	2.24	4.7
Fluoridi	ZBLAN	ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub>	1.50	3.3	1.62	5.0
Kalkogenidi	AsS	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.44	594	4.81	8.8
"	GLS	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.41	216		6.0
"	GLSO	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.25	177	4.64	

Pehmeistä laseista tehtyjen kuitujen erikoisluonteen vuoksi niiden hinta on korkea, eikä niiden valmistustekniikka ei ole yhtä pitkälle kehittyntä kuin piidioksidin tapauksessa. Tästä on seurauksena piidioksidikuitua suuremmat epäpuhtauspitoisuudet ja geometriset epätäydellisyydet, erityisesti mikrorakenteisissa kuiduissa. Lisäksi monet

pehmeistä laseista ovat nimensä mukaisesti hauraita, hydrofiilisiä, tai muilla tavoin kemiallisesti epästabiileja. Pidemmällä sijaitseva nolladispersioaallonpituus rajoittaa osaltaan superjatkumon luomiseen soveltuvien pumppulaserien valikoimaa, mitä voidaan kuitenkin kompensoida aaltojohdedispersiota räätälöimällä. Muita heikkouksia voidaan osittain kompensoida piidioksidia suuremmalla epälineaarisuudella, sillä se mahdollistaa superjatkumon luomisen pienillä pumpputehoilla tai vaihtoehtoisesti erittäin lyhyessä kuidussa.

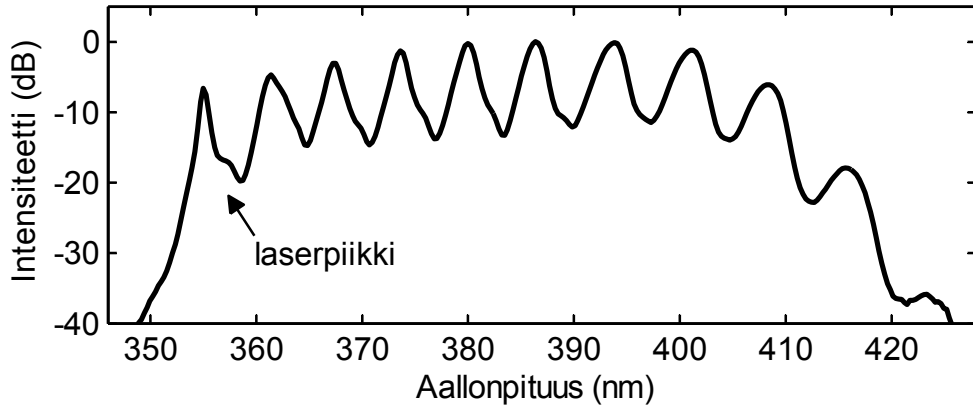
Yksi lupaavimmista kandidaateista keski-infrapuna-alueen superjatkumon luomiseen on telluriitti, joka on fyysisesti kestävä, ja jolla on demonstroitu superjatkumon luominen 4,9 mikrometrin aallonpituuteen asti pumppaamalla femtosekuntipulsseilla alle senttimetrin pituista kuitua (Domachuk, 2008). Toinen lupaava kandidaatti on piidioksidin kaltainen ZBLAN-fluoridikuitu, jolla on luotu useiden wattien keskimääräisen tehon superjatkumo 4,5 mikrometriin asti käyttäen nanosekuntipulsseja (Xia, 2007), ja 6,3 mikrometriin femtosekuntipulsseilla (Qin, 2009). Lähteen (Xia, 2007) spektri ja yksi sen sovelluskohteista on esitetty seuraavassa aliluvussa. Kolmantena vaihtoehtona voidaan mainita kalkogenidi, jonka suuri epälineaarisuus mahdollistaa superjatkumon luomisen erittäin pienillä pumpputehoilla (Yeom, 2008).

## 2.5 Aallonpituusalueet ja sovellukset

Tässä aliluvussa esitellään kolme kokeellisesti demonstroitua valonlähdettä, jotka kattavat UV-alueen, näkyvän ja lähi-infrapuna-alueen sekä keski-infrapuna-alueen. Lisäksi käydään läpi muutamia sovellusesimerkkejä esitellyille tai niiden kaltaisille superjatkumovalonlähteille. Esitellyt valonlähteet toimivat hyvinä, mutta eivät kattavina esimerkeinä superjatkumoteknologian mahdollisuuksista eri aallonpituusalueilla. Sama pätee sovelluksiin; kaupallisia superjatkumovalonlähteitä on ollut vasta lyhyen aikaa saatavilla, mistä johtuen niiden käyttöä ei ole demonstroitu kuin pienessä osassa potentiaalisista sovelluksista.

### 2.5.1 Ultravioletialue

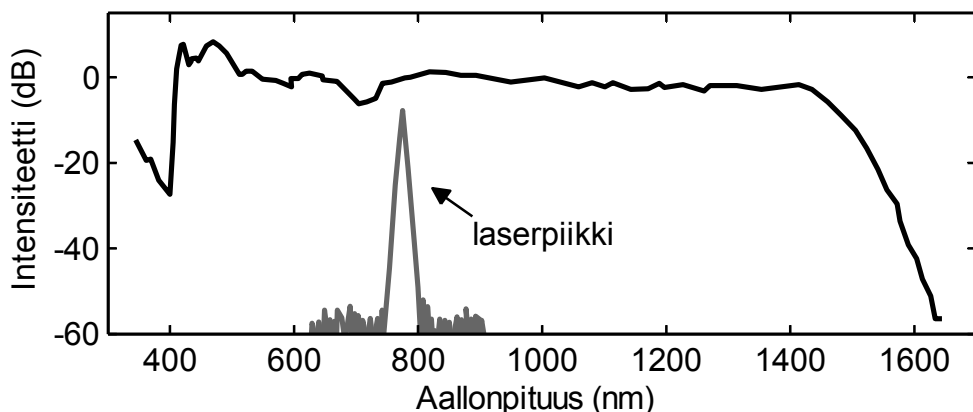
Kuvassa 14 on esitetty ultraviolettisuuperjatkumo, joka on aikaansaatu pumppaamalla UV-alueelle suunniteltua piidioksidi-yksimuotokuitua normaalin dispersion alueella taajuustriplatin Nd:YAG-laserin tuottamilla nanosekuntipulsseilla (Lin, 1976; Bartula, 2006; Aalto, 2010). Spektrisen levenemisen pääasiallinen aiheuttaja näissä olosuhteissa on moninkertainen stimuloitu Raman-sironta. Menetelmän etuna on yksinkertaisuus, kustannustehokkuus ja hyvä konversiohyötysuhde pumpusta pidemmille aallonpituuksille. Syvemmillä UV-alueella pumppaaminen on mahdollista, mutta sitä ei ole vielä demonstroitu kokeellisesti. Vastaavan kaltaista superjatkumovalonlähdettä on käytetty muun muassa STED-mikroskopiassa (Rankin, 2008) ja polttomoottoritutkimuksessa (Bartula, 2009). Sillä on lisäksi paljon potentiaalisia sovelluksia ilmakehätutkimuksessa (Strong, 1995) sekä raskasmetallien spektroskopiassa.



Kuva 14. Moninkertaisen stimuloitun Raman-sironnan avulla nanosekuntipulsseilla luotu UV-superjatkumo (Aalto, 2010).

### 2.5.2 Näkyvä ja lähi-infrapuna-alue

Kuvassa 15 on esitetty tieteenalan kehityksen eräänlaisena kulminaatiopisteenäkin pidetty, J. Rankan vuonna 2000 demonstroima, koko näkyvän ja lähi-infrapuna-alueen kattava superjatkumo, joka on aikaansaatu pumpaamalla dispersiomuokattua fotonikidekuitua anomaalisen dispersion alueella titaani-safiiri-laserin tuottamilla femtosekuntipulsseilla. Muodostumisdynamiikkaa dominoi solitonifissio ja solitonin itseistaajuussiirto. Valonlähde olisi mahdollista toteuttaa myös kustannustehokkaammalla muotolukitulla kuitulaserilla, ja pitkien pumpupulssien mekanismeja hyödyntäen lähes vastaava kaista voitaisiin saavuttaa myös mikrosirulaserilla (Stone, 2008). Erittäin leveän ja tasanaisen spektrin vuoksi valonlähdettä voidaan käyttää joustavasti eri sovelluksissa, ja monet kaupallisesti saatavilla olevat superjatkumot perustuvatkin juuri tähän menetelmään. Toisaalta leveä spektri tarkoittaa suurta määrää hukattua valotehoa sovelluksissa, jotka eivät hyödynnä kuin osan superjatkumon kaistasta. Sovellusesimerkkeinä voidaan mainita muun muassa aikaerotteinen sekä kaviteettitehosteinen spektroskopia (Kaminski, 2008), biolääketieteellinen mikroskopia (Kaminski, 2008) ja optinen koherenssitomografia (Moon, 2006; Aguirre, 2006).

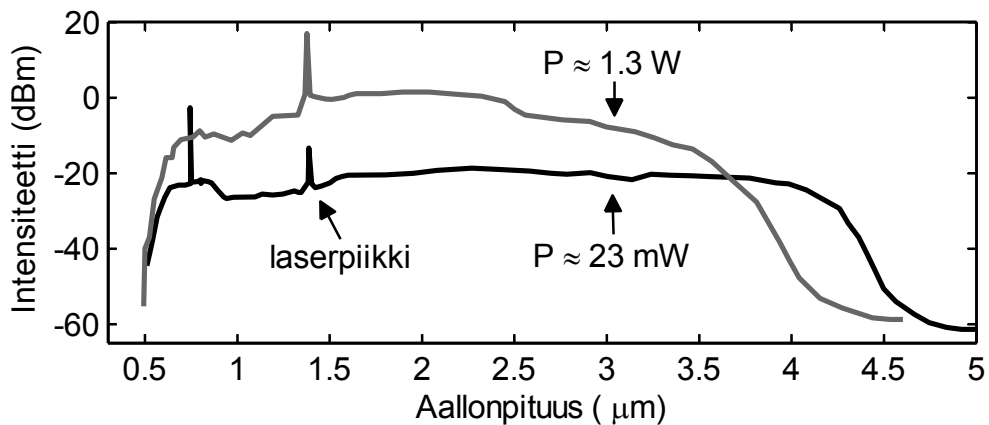


Kuva 15. Fotonikidekuidussa femtosekuntipulsseilla luotu näkyvän ja lähi-infrapuna-alueen kattava superjatkumo (Ranka, 2000).



### 2.5.3 Keski-infrapuna-alue

Kuvassa 16 on esitetty kaksi dispersiosiiirretyssä piidioksidi- ja ZBLAN-fluoridikuidussa luotua keski-infrapunasuperjatkumoa, jotka on generoitu pumppaamalla yhdistelmäkuitua kuvan 10 (b) kaltaisella, nanosekuntipulsseja tuottavalla kuituvahvistetulla diodilaserilla, joka toimii  $1,5 \mu\text{m}$ :n aallonpituudella (Xia, 2007). Piidioksidikuitua käytetään solitonien synnyttämiseen, sekä niiden punasiirtämiseen siten, että ne astuvat fluoridikuituun sen anomaalisen dispersion alueella. Tulokset demonstroivat pienellä pumpputeholla pumppaamisen potentiaalia pehmeälasikuiduissa ja toisaalta hyvää skaalautuvuutta erittäin suurille pumpputehoille. Kirjoittajat ovat myöhemmin skaalanneet superjatkumon yli 10 W tehoon asti ja soveltaneet lähdettä lipidien ja proteiinien absorptiospektroskopiaan ja differentiaalivaurioanalyysiin (Ke, 2009). Keski-infrapuna-alue on erityisesti kaasufaasin molekyyli-spektroskopian kannalta mielenkiintoinen, sillä alueella sijaitsee lähes kaikkien yleisimpien hivenkaasujen fundamentaalisia tai vahvoja yliharmonisia vibraatio-rotatio-transitioita. Keski-infrapuna-superjatkumolla on myös paljon potentiaalia erilaisiin pitkän matkan differentiaaliabsorptio- ja LIDAR-sovelluksiin (Brown, 2008).



Kuva 16. ZBLAN-fluoridikuidussa nanosekuntipulsseilla luotu keski-IR-superjatkumo (Xia, 2007).

### 3. EPÄKOHERENTTI LAAJAKAISTAINEN KAVITEETTITEHOSTEINEN ABSORPTIOSPEKTROSKOPIA

Epäkoherentti laajakaistainen kaviteettitehosteinen absorptiospektroskopia (Incoherent BroadBand Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, IBB-CEAS) on mittaustekniikka, jossa yhdistyy ainutlaatuisella tavalla leveä optinen aallonpituuskaista ja erittäin suuri herkkyys (Fiedler, 2003). Tekniikka on läheistä sukua aikaerotteiselle kaviteettivaimennusspektroskopialle (Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS) – molempien herkkyys on peräisin valon ja näytekaasun välisen vuorovaikutusmatkan kasvattamisesta kytkemällä valo korkean finessin optiseen kaviteettiin (Brown, 2003; Young, 2010). Kaviteetin käyttö kasvattaa efektiivistä absorptiomatkaa kymmenistä senttimetreistä jopa kymmeneen kilometriin. Siinä missä CRDS on erittäin herkkä ja itsekalibroituva yhden aallonpituuden menetelmä, IBB-CEAS on yksinkertainen ja joustava, selektiiviseen monikomponenttimittaukseen soveltuva tekniikka.

CRDS perustuu kapeakaistaisen laserpulssin resonanttiseen kytkemiseen kaviteetin pitkittäiseen muotoon, ja eksponentiaalisesti vaimenevan intensiteettisignaalin mittaukseen fotodetektorilla. Vaimenemisen aikavakio riippuu tyhjän kaviteetin tapauksessa peilien häviöistä, ja kaasulla täytetylle kaviteetille lisäksi näytekaasun konsentraatioon verrannollisesta absorptiosta. CRDS-menetelmällä ja sen variantilla, kohinaimmuunilla kaviteettitehosteinen optisella heterodynimolekyylispektroskopialla (Noise-Immune Cavity-Enhanced Optical Heterodyne Molecular Spectroscopy, NICE-OHMS) saavutetaan rutiininomaisesti herkkyksiä, jotka ovat parempia kuin  $10^{-10} \text{ cm}^{-1}\text{Hz}^{-1/2}$  (Simpson, 2003; Ye, 1998). Yhden aallonpituuden lähestymistapa rajoittaa kuitenkin niiden soveltuvuutta monikomponenttimittaukseen. CRDS:ää on demonstroitu myös laajakaistaisena monella eri tekniikalla (Ball, 2003; Stelmaszczyk, 2009), joista kenties vaikuttavin (mutta samalla monimutkaisin) on kokonaisen taajuuskamman kytkeminen kaviteetin pitkittäisiin muotoihin (Thorpe, 2006; Adler, 2010).

IBB-CEAS-menetelmässä mitataan aikasignaalin sijaan kaviteettiin kytketyn epäkoherentin laajakaistaisen valon ulos vuotava vakiointensiteetti aallonpituuden funktiona. Epäkoherentista lähestymistavasta johtuen valoa ei tarvitse muotolukita kaviteettiin, mikä yksinkertaistaa mittalaitteistoa ja tekee siitä vähemmän herkän ympäristön vaikutuksille. Koska menetelmässä mitataan vakiointensiteettiä, voidaan ilmaisipuolella käyttää perinteistä aallonpituuspyyhkäisevää spektrianalysaattoria tai rividetektoria. Lisäksi saavutetaan edellä mainitut laajakaistaisuuden edut selektiivisyydessä ja monikomponenttimittauksessa. Kun mittausta on riittävän leveä, voidaan käyttää kehitty-

neitä DOAS-spektrisoitusmenetelmiä, joiden avulla pitoisuudet voidaan laskea signaalista tarkasti myös tapauksessa, jossa näytekaasu sisältää useita päällekkäisiä absorptiovoimia.

IBB-CEAS-menetelmän heikkoutena on, että se vaatii erillisen kalibrointimittauksen, sekä epäkoherentista lähestymistavasta johtuva erittäin pieni kytkentätehokkuus kaviteettiin. Jälkimmäisen seikan vuoksi IBB-CEAS on erittäin mielenkiintoinen sovel-luskohde kirkkaille ja laajakaistaisille valonlähteille, sillä kirkkaus kompensoi heikkoa kytkentätehokkuutta ja kasvattaa näin signaali-kohinasuhdetta. Toisaalta kirkkaus mahdolistaa erittäin suuren heijastavuuden peilien käytön. Tekniikka on demonstroitu muun muassa xenon-lampuilla (Fiedler, 2003), kirkkailla LED-lampuilla (Ball, 2004; Langridge, 2006 Triki, 2008), sekä kaupallisilla superjatkuvalonlähteillä, joiden kaistasta (ja kokonaiskirkkaudesta) on tosin suodatettu käyttöön vain pieni osa (Langridge, 2008). Saavutetut herkkyudet ovat  $10^{-9} \text{ cm}^{-1}\text{Hz}^{-1/2}$  -luokkaa, mikä tekee menetelmästä herkkyytensä puolesta vertailukelpoisen muiden pitkälle kehittyneiden hivenkaasumittausmenetelmien kanssa (Brown, 2003), (Ball, 2003).

### 3.1 Laajakaistainen lähi-IR-absorptiospektroskopia

#### 3.1.1 Beerin ja Lambertin laki

Absorptiospektroskopiolla tarkoitetaan tekniikoita, joissa mitataan säteilyn absorptio näytteeseen aallonpituuden tai taajuuden funktiona. Absorptiospektroskopiaa sovelletaan rutiininomaisesti muun muassa analyttisessä kemiassa, jossa absorption mittaamisella saadaan kvantitatiivista tietoa näytteen sisältämistä aineista ja niiden pitoisuuksista. Valon absorptiota aineeseen kuvaa Beerin ja Lambertin laki, joka esitetään kaasufaasin spektroskopiassa tyypillisesti muodossa:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)L} = I_0(\lambda)e^{-\sigma(\lambda)LN}, \quad (1)$$

missä  $I(\lambda)$  on näytteen läpäisseen valon intensiteetti,  $I_0(\lambda)$  intensiteetti ennen näytettä,  $\alpha(\lambda)$  absorptiokerroin,  $L$  absorptiomatka,  $\sigma(\lambda)$  atomille tai molekyyliin ominainen absorptiovaikutusala ja  $N$  on lukumäärätiheys. (Hollas, 2004) Tyypillisessä absorptiospektroskopisessa mittauksessa mitataan intensiteettien suhde, jonka avulla voidaan ratkaista molekyylien lukumäärätiheys tai pitoisuus muiden suureiden ollessa tunnettuja.

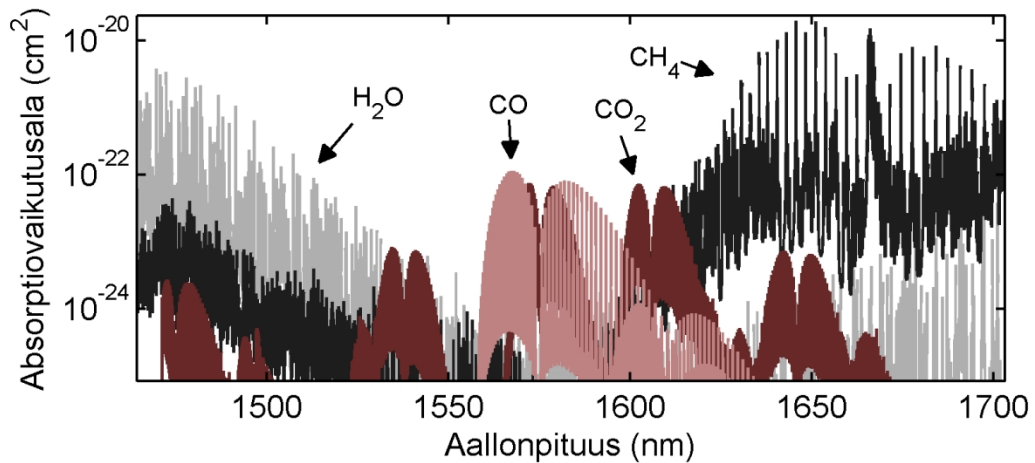
#### 3.1.2 Vibraatio-rotaatio-spektroskopia

Kaasumaisten näytteiden infrapunaspektroskopiassa absorptiomekanismi on molekyylien vibraatio- ja rotaatiotilojen virittyminen. Koska vibraatiotilojen energiavälitys on noin kolme kertaluokkaa rotaatiotilojen välitystä suurempi, vibraatiotilan virittymiseen liittyy tyypillisesti myös molekyylin virittyminen korkeammalle rotaatiotilalle. Vaihtoehtoisesti, jos molekyyli on valmiiksi korkeammalla rotaatiotilalla, se saattaa

vibraatiotilan virityksen yhteydessä siirtyä alkuperäistä matalammalle rotaatiotilalle molekyyllille ominaisia rotaatiokvanttiluvun valintasääntöjä noudattaen. Esimerkiksi hiilidioksidin tapauksessa rotaatiokvanttiluvun valintasääntö  $\Delta J = \pm 1$  saa aikaan sen, että yksi vibraatiosiiirtymä näkyy spektrissä kahtena kaistana: P-kaista, jolle  $\Delta J = -1$ , ja R-kaista, jolle  $\Delta J = +1$ . Kaistojen sisältämien viivojen keskinäisestä voimakkuudesta voidaan päätellä rotaatiotilojen miehityksen jakauma, mikä on yhteydessä näytteen lämpötilaan. Kun otetaan vielä huomioon paineen vaikutus viivojen muotoihin ja sijainteihin, mitatusta spektristä voidaan päätellä myös näytteen paine. (Hollas, 2004) Laajakaistainen optinen spektrimittaus voi näin toimia samanaikaisesti pitoisuus-, paine- ja lämpötila-anturina, jossa mittaus tapahtuu etäältä ja mahdollisesti erittäin suurella nopeudella. Tätä on demonstroitu muun muassa polttomoottoritutkimuksen kontekstissa lähteessä (Hagen, 2006).

Hivenkaasumolekyylien normaalivibraatiomuotojen fundamentaaliset siirtymät sijaitsevat lähes poikkeuksetta keski-infrapuna-alueella; esimerkiksi N-H- ja O-H-sidoksten absorptiohuiput ovat 2,5  $\mu\text{m}$  ja 3,1  $\mu\text{m}$ :n välisellä alueella ja C-H-sidoksen absorptiohuippu 3,1  $\mu\text{m}$  ja 3,6  $\mu\text{m}$ :n välisellä alueella. Lähi-infrapuna-alueella (0,8  $\mu\text{m}$  – 2,5  $\mu\text{m}$ ), viritetään fotonien suuresta energiasta johtuen normaalimuotojen fundamentaalisten siirtymien sijaan niiden yläääniä, joiden absorptiovaikutusala on tyypillisesti fundamentaalista vibraatiosiiirtymää kertaluokkia pienempi. Tämä asettaa haasteita lähi-infrapuna-alueen spektroskopialle. Usein pieni absorptiovuorovaikutusala (keski-infrapuna-alueeseen verrattuna) kuitenkin kompensoituu valonlähteiden, optiikan, ja detektorien paremmalla saatavuudella, yhteensopivuudella ja pienemmällä kohinalla. Tässä työssä pientä vuorovaikutusalaa kompensoidaan pääasiassa kaviteetin avulla saatavalla erittäin pitkällä absorptiomatkalla.

Kuvassa 17 on esitetty tässä työssä mittavien  $\text{CO}_2$ - ja  $\text{CH}_4$ -molekyylien sekä  $\text{CO}$ :n ja veden Voigt-levenneet absorptiovaikutusalat 1,6 mikrometrin aallonpituusalueella. Vuorovaikutusalat on laskettu lähteen (Tarhasaari, 2010) Matlab-koodilla, joka hyödyntää HITRAN 2008 -spektritetokantaa (Rothman, 2009). Nuolilla osoitetut hiilidioksidin ja metaanin absorptiovyöt vastaavat hiilidioksidin  $3\nu_1+\nu_3$ -yhdistelmäyliäänisiirtymää sekä metaanin  $2\nu_3$ -yliäänisiirtymää. Ottamalla Fermi-resonanssi huomioon nuolella osoitettu  $\text{CO}_2$ :n siirtymä voidaan yksiselitteisesti esittää myös muodossa  $[00^00]_I$ - $[30^01]_{III}$ , mikä erottaa sen oikealla puolella sijaitsevan vyön  $[00^00]_I$ - $[30^01]_{II}$ -siirtymästä. Veden absorptiominimin kohdalla mittaaminen on edullista, sillä vesihöyryä on tyypillisissä mittaolosuhteissa läsnä huomattavasti hivenkaasuja suurempana pitoisuutena.



Kuva 17. Veden, hiilimonoksidin, hiilidioksidin ja metaanin Voigt-levenneet absorptiovaikutusalat  $1,6 \mu\text{m}$ :n aallonpituusalueella.

### 3.2 Kaviteettitehostus

Kaviteetin vaikutusta mitattuun signaaliin voidaan havainnollistaa esittämällä Beerin ja Lambertin laki muodossa:

$$D = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \sigma(\lambda)NL, \quad (2)$$

missä  $D$  on optinen paksuus, joka tässä määritellään absorptiosignaalksi. Signaali kasvaa lineaarisesti absorptiovaikutusalan, pitoisuuden, sekä absorptiomatkan funktiona. Käyttämällä korkean finessin kaviteettia absorptiomatka voi peilien heijastavuudesta riippuen kasvaa jopa yli kymmentuhatkertaiseksi, mikä parhaassa tapauksessa parantaa mittauksen herkkyyttä samassa suhteessa. Absorptiomatkaa kaviteetissa ei voida kuitenkaan yleisessä tapauksessa tarkastella pelkästään kaviteetin ominaisuuksista riippuvana suurena, vaan näytekaasun absorptio täytyy ottaa myös huomioon.

IBB-CEAS-menetelmän teoreettinen tarkastelu voidaan tehdä monella lähtökohdiltaan erilaisella, mutta lopputuloksiltaan täysin ekvivalentilla tavalla. Aikatason tarkastelu on tehty lähteessä (Fiedler, 2003), mutta samat kaavat on johdettu kenties luonnollisemmin lähteen (Triki, 2008) taajuustason tarkastelulla. Myöhemmissä julkaisuissa, esimerkiksi (Langridge, 2008; Watt, 2008) ja (Watt, 2009), on sovellettu pääosin näissä lähteissä johdettuja kaavoja. Tässä työssä esitetty tarkastelu noudattaa lähteen (Platt, 2009) lähestymistapaa, joka osoittaa eksplisiittisesti kaasuabsorption vaikutuksen efektiiviseen absorptiomatkaan kaviteetissa. Se on lisäksi ainoa lähestymistapa, joka ottaa huomioon spektrianalysoijan rajallisen erottelukyvyn seuraukset tilanteessa, jossa näytekaasuabsorptio saturoi spektrin voimakkaimpia piikkejä. Tämä on tärkeää, sillä kaviteetin aiheuttama parannus signaali-kohina-suhteeseen on suurin, kun kaviteetti suunnitellaan toimimaan käyttöalueella, jossa piikit saturoituvat, ja koska detektorin erottelukyky on usein rajoittava tekijä, erityisesti kustannustehokkaan laitteiston tapauksessa. Lähteiden (Fiedler, 2003) ja (Triki, 2008) kaavojen käytöstä seuraisi tällä käyttöalueella huomattava virhe mitattuun näytekaasun pitoisuuteen.

### 3.2.1 Efektiivinen absorptiomatka

Seuraavassa johdetaan yhtälö efektiiviselle absorptiomatkalle kaviteetissa. Käsittelyn yksinkertaistamiseksi suureiden aallonpituusriippuvuus on jätetty huomioimatta, ja käsittely tehdään kaviteetin sisällä heijastelevalle epäkoherentille pulssille, jolloin kokonaisintensiteetti saadaan kimpoilevien pulssien intensiteettien lineaarisena superpositiiona. Lisäksi oletetaan, että mittalaitteen erottelukyky on huonompi kuin kaviteetin muotojen taajuusväli (vapaa spektrinen matka), jolloin riittää tarkastella kaviteetin keskimääräistä spektristä transmissiota. Konfokaalisen ja siitä poikkeutetun kaviteetin muotorakennetta on käsitelty lähteessä (Meijer, 1994) ja epäkoherentin laajakaistaisen valon kytkeytymistä kaviteettiin eri kytkentäparametreilla on käsitelty kattavasti lähteessä (Fiedler, 2007).

Oletetaan molempien peilien heijastavuudeksi  $R_1 = R_2 = R$  (erisuuren heijastavuuden tapauksessa voidaan ottaa geometrinen keskiarvo  $R = (R_1 R_2)^{1/2}$ ). Peilien häviöitä merkitään:  $\rho = 1 - R$ , missä  $\rho$  koostuu korkealaatuisten peilien tapauksessa pääosin transmissiosta, mutta siihen voidaan sisällyttää myös muut häviöt peileissä sekä typen Rayleigh-sironnasta aiheutuvat häviöt. Kaviteetin sisällä kimpoilevan valopulssin intensiteetin  $I_{in}$  muutos, kun se kulkee kerran kaviteetin päästä päähän, voidaan kirjoittaa muodossa:

$$-\frac{dI_{in}(n)}{dn} = I_{in}(n)(1 - T_{gas}R), \quad (3)$$

missä  $T_{gas}$  on kaviteetin sisältämän kaasun transmissio,  $R$  on peilien heijastavuus ja  $n$  on päästä päähän -läpäisyjen lukumäärä. Integroimalla ja merkitsemällä alkuarvoksi  $I_{in}(0)$  saadaan:

$$I_{in}(n) = I_{in}(0)e^{-(1-T_{gas}R)n}. \quad (4)$$

Merkitään  $T_{gas} = 1 - \tau$  ja  $R = 1 - \rho$ , missä  $\tau, \rho \ll 1$  pienille yhden läpäisyyn kaasua absorptiohäviöille ja peilien transmissioille, jolloin saadaan:

$$T_{gas}R = (1 - \tau)(1 - \rho) = 1 - \tau - \rho + \tau\rho \approx 1 - \tau - \rho. \quad (5)$$

Kaava (4) voidaan nyt kirjoittaa muotoon:

$$I_{in}(n) = I_{in}(0)e^{-(\tau+\rho)n}. \quad (6)$$

Pienen absorptio tapauksessa  $\tau$  saadaan approksimoimalla Beerin ja Lambertin laista:  $\tau = \sigma N d_0$ , missä  $d_0$  on peilien välinen etäisyys.

Häviöttömien peilien tapauksessa intensiteetit ovat peilin ulkopuolella kertoimella  $\rho/2 = (1 - R)/2$  pienempiä, missä kerroin kaksi tulee siitä, että valo vuotaa ulos kaviteetin molemmista päistä. Mitattu kaviteettitehostettu optinen paksuus  $D_{CE}$  saadaan ulostulopeilin takana sijaitsevalle detektorille saapuvien kokonaisintensiteettien suhteena:

$$D_{CE} = \ln\left(\frac{I_{tot0}}{I_{tot}}\right) = \ln\left(\frac{\int_0^\infty \rho/2 I_{in0}(n) dn}{\int_0^\infty \rho/2 I_{in}(n) dn}\right), \quad (7)$$

missä alaindeksi nolla viittaa intensiteettiin ilman näytekaasuabsorptiota (tyyppellä huuhdeltu kammio). Sijoittamalla kaava (6) kaavaan (7) saadaan:

$$D_{CE} = \ln\left(\frac{\int_0^\infty \rho/2 I_{in0}(0) e^{-(\rho)n} dn}{\int_0^\infty \rho/2 I_{in0}(0) e^{-(\tau+\rho)n} dn}\right). \quad (8)$$

Muuttujaa  $n$  kohdellaan tässä jatkuvana, vaikka todellisuudessa se voi saada vain diskreettejä arvoja. Diskreetti käsittely antaisi saman tuloksen (Fiedler, 2003). Laskemalla integraalien suhde saadaan:

$$D_{CE} = \ln\left(\frac{\rho + \tau}{\rho}\right). \quad (9)$$

Lopulta voidaan määritellä efektiivinen absorptiomatka eli matka, jonka jälkeen mitattaisiin sama optinen paksuus suorassa absorptiomittauksessa (kaavalla 2) ilman kaviiteettia:

$$D_{lin} = \sigma N L_{eff} = D_{CE} \quad (10)$$

$$L_{eff} = \frac{D_{CE}}{\sigma N}, \quad (11)$$

johon sijoittamalla kaava (9) ja  $\sigma N = \tau/d_0$  saadaan

$$L_{eff} = \frac{\ln\left(\frac{\rho + \tau}{\rho}\right)}{\tau} d_0. \quad (12)$$

### 3.2.2 Optimaalinen peilien heijastavuus

Optimaalinen peilien heijastavuus mitattavalle näytekaasuabsorptiolle voidaan arvioida, kun otetaan huomioon sekä teoreettisen  $D_{CE}$ -signaalin käyttäytyminen, että detektorille saapuvan signaalin signaali-kohinasuhde. Tarkastellaan ensin  $D_{CE}$ -signaalin käyttäytymistä yhden läpäisyn näytekaasuabsorption  $\tau$  ja peilien transmission  $\rho$  funktiona. Signaalin saturoituminen tapauksessa, jossa  $\rho \ll \tau$ , nähdään kaavasta (9):

$$D_{CE} = \ln\left(\frac{\tau + \rho}{\rho}\right) \approx \ln\left(\frac{\tau}{\rho}\right) \propto \ln(\tau). \quad (13)$$

Signaali kasvaa siis logaritmisesti näytekaasuabsorption funktiona - eli pysyy lähes vakiona. Tämä tapahtuu tilanteessa, jossa peilihäviöt ovat erittäin pienet yhden läpäisyn näytekaasuabsorptioon verrattuna; toisin sanottuna peilit ovat liian hyvät absorptioon voimakkuuteen nähden. Tapauksessa, jossa  $\tau \ll \rho$ , logaritmin argumentti on lähellä ykköstä ja voidaan approksimoida:

$$D_{CE} = \ln\left(\frac{\tau + \rho}{\rho}\right) \approx \frac{\rho + \tau}{\rho} - 1 = \frac{\tau}{\rho} \propto \tau, \quad (14)$$

eli signaali on lineaarisesti verrannollinen näytekaasuabsorptioon - vastaavalla tavalla kuin suorassa absorptiomittauksessa ilman kaviteettia. Kaavasta nähdään myös signaalin kokeman kaviteettivahvistuksen maksimiarvo  $1/\rho = 1/(1 - R)$ , joka voi suuren heijastavuuden peilien (ja pienen näytekaasuabsorption) tapauksessa olla kymmeniä tuhansia, mutta sen esittäminen yksiselitteisesti tällä luvulla on harhaanjohtavaa. Sijoittamalla kaavan (14) approksimaatio efektiivisen absorptiomatkan kaavaan (12), nähdään, että efektiivinen absorptiomatka lähestyy pienen absorption tapauksessa lähteissä (Fiedler, 2003) ja (Triki, 2008) esitettyä arvoa  $L_{eff} = d_0/\rho$ .

Peilien optimaalisen heijastavuuden määrittämisessä on otettava huomioon myös mittauksen signaali-kohinasuhde, sillä vaikka kaviteettivahvistus lähestyy ääretöntä heijastavuuden lähestyessä ykköstä, detektorille saapuva intensiteetti lähestyy samalla nolaa. Voidaan osoittaa, että kun kaviteettiin kytketään laajakaistainen epäkoherentti säde, maksimitransmissio koko kaviteetin yli on  $\rho/2$  (Triki, 2008). Jos oletetaan, että detektorin kohinaa dominoi  $\sqrt{I}$ -verrannollinen raekohina (shot noise), voidaan päätellä optimaaliseksi peilien transmissioksi (Fiedler, 2007):

$$\rho_{opt} \approx 2\tau, \quad (15)$$

tai hieman tätä pienempi arvo, kun signaalin saturoituminen otetaan huomioon (Platt, 2009). Tällä käyttöalueella mitatun spektrin voimakkaimmat piikit ovat selkeästi saturoituneet mutta kuitenkin niin, että signaali reagoi vielä pitoisuuden muutoksiin.

### 3.3 Laskentamenetelmät

Tässä aliluvussa esitellään menetelmät pitoisuuden määrittämiseksi mitatusta  $D_{CE}$ -signaalista. Koska signaali on laajakaistainen ja koska kaviteetti vaikuttaa efektiiviseen absorptiomatkaan epälineaarisesti, pitoisuuden numeerinen määrittäminen mitatusta signaalista parhaalla mahdollisella tavalla on epätriviaali tehtävä. Jotta pitoisuus voidaan määrittää kvantitatiivisesti, on ensin tunnettava peilien häviöt  $\rho(\lambda)$ , jotka tässä käsittelyssä oletetaan ennalta tunnetuksi. Häviöiden selvittäminen eri menetelmillä käydään läpi kalibrointia käsittelevässä aliluvussa.

Yksinkertaisin tapa määrittää pitoisuus on soveltaa mitatun  $D_{CE}$ -signaalin voimakkaimpiin piikkeihin kaavaa (10), josta pitoisuus voidaan ratkaista suoraan muiden suureiden ollessa tunnettuja. Tämä vastaa yhden aallonpituuden tekniikan soveltamista laajakaistaiseen mittaukseen, ja vastaavasti kuten yhden aallonpituuden mittauksessa, havaintorajan määrää signaalin pohjataso kohina (Triki, 2008). Tällainen lähestymistapa ei kuitenkaan hyödynnä laajakaistaista dataa parhaalla mahdollisella tavalla, ja se on erittäin herkkä valonlähteen flukтуаatioille näytekaasu- ja referenssimittausten ( $I$  ja  $I_0$ ) välillä.



Laajakaistaisen datan käsittelyyn sovelletaan tässä työssä virtaviivaistettua DOAS-menetelmää (Differential Optical Absorption Spectroscopy, differentiaalinen optinen absorptiospektroskopia), joka on saavuttanut vakiintuneen aseman pitkän matkan ilma-kehämittauksissa (Platt, 2008). Se kompensoi pohjatasoin intensiteetin flukтуаatioiden lisäksi tehokkaasti myös Rayleigh- ja Mie-sironnan vaikutukset sekä muut laajakaistaiset häviöt. Lisäksi se hyödyntää pitoisuuden ratkaisemiseksi koko mitatun spektrin, eli piikkien intensiteettien lisäksi niiden paikat ja niiden väliset alueet tulee huomioitua. Tämä parantaa herkkyyden lisäksi monikomponenttimittauksen spesifisyyttä, sillä absorptiovyöt toimivat ikään kuin molekyyille ominaisina sormenjälkinä. DOAS-menetelmää tai muita sen kaltaisia menetelmiä on sovellettu IBB-CEAS-tekniikan yhteydessä muun muassa lähteissä (Langridge, 2008) ja (Meinen, 2010).

### 3.3.1 DOAS-periaate

Kaasumaisten molekyylien absorptiovyöt infrapuna-alueella koostuvat suuresta määrästä teräviä piikkejä (kuva 17). DOAS-periaatteen perusajatuksena on erottaa mitatusta optisen paksuuden signaalista hivenkaasujen aiheuttama, aallonpituuden funktiona nopeasti muuttuva osa hitaasti muuttuvasta taustasignaalista, joka voi olla seurausta valonlähteestä, laitteistosta, aerosolisironnasta tai muista tekijöistä. Signaalien erottelu tehdään ylipäästösuodatuksella, joka yleensä toteutetaan yksinkertaisesti sovittamalla pohjatasoon matalan asteen polynomi. Näytekaasun nopeasti muuttuvaan ”differentiaaliabsorptiosignaaliin” sovitetaan sitten numeerisesti mallinnettu spektri pienimmän neliösumman menetelmällä siten, että pitoisuus (tai pitoisuudet) toimivat sovitusparametreina.

Seuraavassa esitetään mallinnus- ja sovitusmenetelmä, joka on muokattu versio lähteessä (Platt, 2009) esitetyistä tekniikoista. Jotta spektrianalysoijan erottelukyky voitaisiin ottaa oikealla tavalla huomioon, spektrin mallinnus täytyy aloittaa intensiteetisignaaleista optisen paksuuden sijaan. Intensiteettien suhde detektorilla saadaan kaavalla (9):

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \frac{\rho(\lambda)}{\rho(\lambda) + \tau(\lambda)}, \quad (16)$$

missä

$$\tau(\lambda) = \sum_j \sigma(\lambda)_j N_j d_0, \quad (17)$$

ja molekyylien lukumäärätiheydet  $N_j$  ovat sovitusparametreja. Molekyylien Voigt-levenneet absorptiovaikutusalat  $\sigma(\lambda)_j$  mittauksen lämpötila- ja paineolosuhteissa voidaan mallintaa esimerkiksi lähteen (Tarhasaari, 2010) Matlab-koodilla ennen sovittamista. Intensiteetisignaali konvoloidaan spektrometrin laitefunktioilla, ja siitä otetaan logaritmin vastaluku, jolloin päädytään mallinnettuun ”differentiaaliseen” optiseen paksuuteen:

$$D_{dif}(\lambda) = -\ln\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} * g(\lambda)\right), \quad (18)$$

missä  $g(\lambda)$  on Gaussimainen laitefunktio, jonka puoliarvonleveys vastaa spektrometrin erottelukykä. Lopullinen sovitettava optinen paksuus saadaan lisäämällä yhtälöön matalan asteen polynomi:

$$D_{fit}(\lambda) = D_{dif}(\lambda) + \sum_k a_k \lambda^k. \quad (19)$$

Sovitettava funktio on kokonaisuudessaan auki kirjoitettuna:

$$D_{fit}(\lambda) = -\ln\left(\frac{\rho(\lambda)}{\rho(\lambda) + \sum_j \sigma(\lambda)_j N_j d_0} * g(\lambda)\right) + \sum_k a_k \lambda^k, \quad (20)$$

missä  $N_j$  ja  $a_k$  ovat sovituspärametreja ja  $\sigma(\lambda)_j$  mallinnetaan ennen sovitusta. Funktio sovitetaan mitattuun optisen paksuuden signaaliin  $D_{meas} = \ln(I_{meas0}(\lambda)/I_{meas}(\lambda))$  pienimmän neliösumman menetelmällä käyttäen esimerkiksi Levenberg-Marquardt-algoritmia. Polynomifunktio pitää huolen siitä, että hivenkaasuabsorption vyö rakenne erottuu signaalista, vaikka  $I_0$ :n ja  $I$ :n mittaamisen välillä olisi tapahtunut merkittäväkin taustatason ajautumista. Epästabiilin valonlähteen tapauksessa polynomien astetta voidaan kasvattaa laskenta-ajan kustannuksella, kunhan polynomien muoto säilyy mitattavan absorptiovyön piirteitä sileämpänä. Tyypillisesti polynomikertoimet ratkaistaan, mutta niitä ei käytetä. Tapauksessa, jossa näytekaasu sisältää aerosoleja, jotka eivät ole läsnä  $I_0$ :n mittauksessa, polynomikertoimista on mahdollista lisäksi päätellä aerosoliektinktiokerroin  $\epsilon_M$  (Platt, 2009).

### 3.1 Kalibrointi

IBB-CEAS-menetelmän yksi suurimmista heikkouksista CRDS-tekniikoihin verrattuna, ja merkittävä käytännön haaste, on erillisen kalibrointiomittauksen tarve peilien häviöiden  $\rho(\lambda)$  selvittämiseksi. Kun otetaan huomioon, että peilihäviöt voivat riippua peilien kontaminaation lisäksi valonlähteen kytkennästä kaviteettiin, kaviteetin suuntauksesta ja esimerkiksi mekaanisesta tärinästä, nopean ja luotettavan kalibrointimenetelmän merkitys korostuu entisestään. Edellä mainituista syistä menetelmät, joissa kalibrointiin käytetään eri valonlähdeä kuin mittauksessa, ovat automaattisesti huonosti soveltuvia. Näin ollen esimerkiksi transmissiospektrometrin käyttö tai CRDS-mittaus erillisellä diodilaserilla ovat tuottaneet huonoja tuloksia (Triki, 2008). Tässä aliluvussa käsitellään kaksi toimivaksi osoitettua menetelmää, joista molemmat hyödyntävät samaa valonlähdeä kuin mittaus. Nämä ovat kalibrointi referenssinäytteellä (Fiedler, 2003) ja kalibrointi vaihesiirto-CRDS-menetelmällä (Phase Shift Cavity Ring-Down Spectroscopy, PS-CRDS) (Laurila, 2010).

### 3.1.1 Kalibrointi referenssinäytteellä

Suoraviivaisin tapa selvittää peilien häviöt on käyttää referenssinäytettä, jonka pitoisuus ja absorptiovaikutusala tunnetaan. Menetelmän toimintaperiaate voidaan ymmärtää kaavasta (9); kun  $D_{CE}$  -signaali eli intensiteetit  $I_0$  (typellä huuhdeltu kammio) ja  $I$  (referenssinäyte) on mitattu ja yhden läpäisyn absorptiohäviöt,  $\tau$ , tunnetaan, peilien häviöt,  $\rho$ , saadaan kääntämällä kaava (9). Yksinkertaisimmassa menettelyssä peilien heijastavuus lasketaan yhdelle aallonpituudelle käyttäen esimerkiksi happidimeerin hyvin tunnettuja piikkejä, minkä jälkeen valmistajan ilmoittama peilien transmissiökäyrä skaalataan vastaamaan piikin kohdalla mitattuja peilihäviöitä (Langridge, 2008).

Kehittyneempi tapa referenssinäytteellä kalibroimiseen on hyödyntää kalibroinnissa samoja DOAS-sovitusten menetelmiä kuin pitoisuusmittauksessa mutta siten, että kaavassa (20) pitoisuuden (lukumäärätiheyden) sijaan peilien häviöt toimivat sovitusparametrina. Kalibroinnin tarkkuus paranee tällöin huomattavasti, sillä koko referenssinäytteen laajakaistainen spektri hyödynnetään sovituksessa. Peilihäviöiden pohjana voidaan edelleen käyttää valmistajan toimittamaa transmissiökäyrää, johon lisätään laajakaistaisia vakiohäviöitä edustava sovitusparametri, tai jos näytekaasulla on absorptiovoitaa koko heijastavuusalueella, voidaan siihen lisätä polynomi (useampi sovitusparametri). Ainoastaan jälkimmäisessä tapauksessa  $\rho(\lambda)$  tulee kalibroiduksi laajakaistaisesti. Haasteena on tällöin löytää referenssikaasu, jolla on absorptiovoitaa koko heijastavuuskaistalla. Jos mikään yksittäinen kaasu ei täytä tätä vaatimusta, voidaan käyttää sekoitusta kaasuista, joita laitteisto on alun perinkin suunniteltu mittaamaan. Koska DOAS-menetelmä kompensoi systemaattisia virheitä tehokkaasti, kalibrointimenetelmän virhelähteeksi jää lähinnä referenssinäytteen pitoisuuden epätarkkuus sekä peilihäviöiden epävarmuus absorptiovoitien välisellä alueella.

Jos laitteiston erottelukyky on riittävän hyvä, referenssinäytteellä kalibrointi tuo mukanaan lisämahdollisuuksia. Esimerkiksi, jos absorptiopiikkien väliset alueet erottuvat hyvin, kalibrointi voidaan teoriassa suorittaa ilman referenssimittausta ( $I_0$ ). Lisäksi, jos kalibrointikaasuna käytetään kaasua, jota ei ole läsnä muissa mittauksissa, kalibrointi voidaan suorittaa mittauksen kanssa samanaikaisesti sekoittamalla tunnettu pitoisuus referenssikaasua mitattavaan kaasuun massavirtasäätimellä. Lopuksi mainittakoon, että referenssinäytettä ja DOAS-sovitusten menetelmää (kaava 20) voidaan eri sovitusparametreilla käyttää peilien häviöiden lisäksi myös spektrometrin aallonpituusakselin ja erottelukyvyn kalibrointiin, kun absorptiopiikkien paikat ja leveydet tunnetaan tarkasti.

### 3.1.2 Kalibrointi PS-CRDS-menetelmällä

Referenssinäytteellä kalibrointia kehittyneempi menetelmä on lähteessä (Laurila, 2010) esitelty kalibrointi PS-CRDS-mittauksella. PS-CRDS on CRDS:n variantti, jossa vaihemien aikavakion sijaan mitataan intensiteettimoduloidun säteen kokema vaihesiirto, kun se kulkee kaviteetin läpi. Vastaavasti kuin CRDS:n aikavakio, PS-CRDS:n vaihesiirto riippuu typellä täytetyn kammion tapauksessa ainoastaan peilien heijastavuudesta.

desta ja hyvin tunnetusta Rayleigh-sironnasta. Jos vaihesiirto (tai aikavakio) mitataan laajakaistaisesti, heijastavuuskäyrä voidaan laskea tarkasti koko peilien heijastavuuskaistalla ilman tarvetta erilliselle referenssinäytteelle.

Avainkomponentti PS-CRDS-mittauksessa on säädettävä akusto-optinen suodin (Acousto-Optical Tunable Filter, AOTF). AOTF:n avulla voidaan samanaikaisesti suodattaa laajakaistaisesta valonlähteestä kapea kaista, skannata sen keskusaallonpituutta peilien heijastavuusalueen yli ja moduloida sen intensiteettiä nopeasti. Tärkein etu laajakaistaiseen CRDS-mittaukseen verrattuna on detektoripuolen yksinkertaisuus; vaiheero voidaan mitata käyttämällä ainoastaan valonmonistinputkea ja lukitusvahvistinta, kun taas CRDS:ssä signaali täytyy mitata samanaikaisesti sekä aika- että aallonpituustasossa (Ball, 2003). Lähteessä (Laurila, 2010) peilien heijastavuus on mitattu PS-CRDS:llä 600 ja 700 nanometrin välisellä kaistalla 1,6 nanometrin erottelukyvyllä, joka on todettu enemmän kuin riittäväksi ottaen huomioon käyrän sileän muodon.

Merkittävin haittapuoli PS-CRDS-tekniikassa on mittalaitteiston lisääntynyt monimutkaisuus. Siinä missä referenssinäytteellä kalibrointi vaatii ainoastaan kaasupullon lisäyksen IBB-CEAS-laitteiston, PS-CRDS vaatii polarisaattorin, säädettävän akusto-optisen suotimen, valonmonistinputken, lukitusvahvistimen sekä muuta lisäoptiikkaa ja -elektroniikkaa. Kun otetaan huomioon, että IBB-CEAS-menetelmän yksi tärkeimmistä eduista herkempiin CRDS-menetelmiin verrattuna on laitteiston yksinkertaisuus, PS-CRDS:n käytön yleistymisen käytännön IBB-CEAS mittalaitteissa näyttää epätodennäköiseltä.

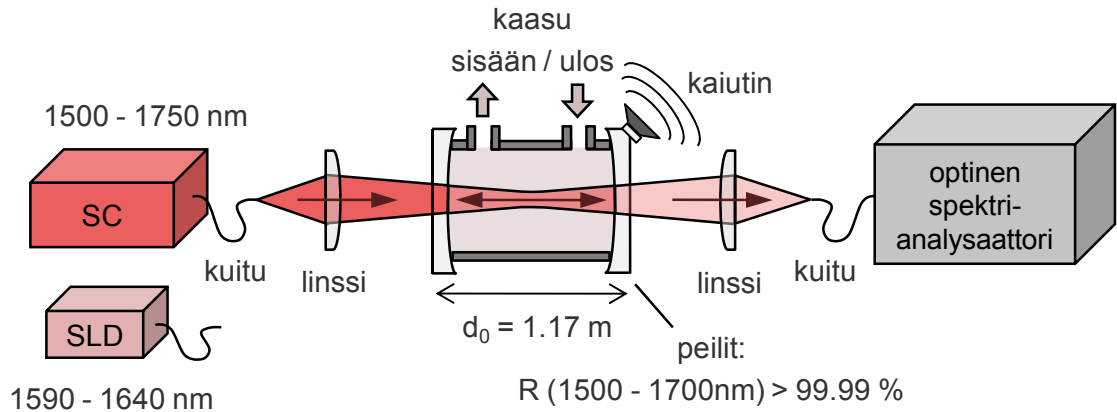
## 4. MITTALAITTEISTO

Tässä luvussa esitellään työssä rakennettu IBB-CEAS-mittalaitteisto. Laitteisto esitellään ensin kokonaisuutena, minkä jälkeen käydään tarkemmin läpi valonlähteiden, kaviteetin ja spektrianalysaattorin ominaisuudet, optiset parametrit sekä mittauksissa käytetyt asetukset. Koska kuitulaserteknologian, superjatkumon luomisen ja IBB-CEAS-menetelmän perusteet on käyty läpi teorialuvuissa, näiden osalta keskitytään perusteiden sijaan enemmän yksityiskohtiin. Uusina asioina esitellään superluminesenssidiodi ja optinen spektrianalysaattori, joiden toimintaperiaatteet käsitellään hieman muita komponentteja laajemmin.

Työssä rakennettu mittalaitteisto on tietääksemme ensimmäinen demonstraatio 1,6 mikrometrin alueella toimivasta IBB-CEAS-laitteistosta, jossa valonlähteenä toimii kustannustehokas ja kokonaan kuitukytketty superjatkumo, jonka kaista on räätälöity vastaamaan peilien korkean heijastavuuden kaistaa. Näin saavutetaan merkittävä etu sekä valonlähteen hinnassa, kirkkaudessa että yksinkertaisuudessa verrattuna esimerkiksi aikaisemmin menetelmän yhteydessä demonstroituihin kaupallisiin superjatkumolähteisiin, joiden kaista on erittäin laaja (Langridge, 2008) tai useamman superluminesenssiledin yhdistelmään (Denzer, 2010). Lähi-infrapuna-alue on lisäksi erityisesti monikomponenttimittauksen kannalta näkyvää aluetta mielenkiintoisempi, ja 1,6 mikrometriä on pisin aallonpituus, jolle on yleisesti saatavilla korkean heijastavuuden dielektrisiä peilejä. Mittalaitteisto on spektrianalysaattoria lukuun ottamatta kustannustehokas, jämäkkä, helposti liikuteltava ja oletettavasti myös kenttämittauksiin soveltuva.

### 4.1 Mittalaitteiston esittely

IBB-CEAS-mittalaitteiston periaatekuva on esitetty kuvassa 18. Valonlähteinä toimivat kuitukytketty superjatkumo (SC) ja superluminesenssidiodi (SLD). Ulostulokuidusta tuleva valo kytketään noin metrin pituiseen optiseen kaviteettiin, jonka molemmissa päissä on korkean heijastavuuden peilit. Kaviteetti toimii samalla näytekaasukammiona. Peilien korkeasta heijastavuudesta johtuen efektiivinen absorptiomatka näytekammiassa on yli kymmenen kilometriä, mutta kaviteetin transmissio laajakaistaiselle valolle on erittäin pieni. Kaviteetin ulostulopeilin yhteyteen on liitetty kaiutin, jonka tarkoitus on keskiarvoistaa kaviteetin muotorakenne mekaanisilla värähtelyillä. Tämä estää superjatkumospektrin laserpiikin kytkeytymisen kaviteettimuotoihin, mikä aiheuttaa satunnaista hajavalotaustaa spektrianalysaattorin detektorilla. Kaiutin voitaisiin korvata pietsosähköisellä värähtelijällä tai suodattamalla pumppuaallonpituus pois ennen kaviteettia. Kaviteetista ulos vuotava, intensiteetiltään yli kuusi kertaluokkaa valonlähdettä heikompi valo kytketään monimuotokuituun, ja sen spektri mitataan spektrianalysaattorilla.

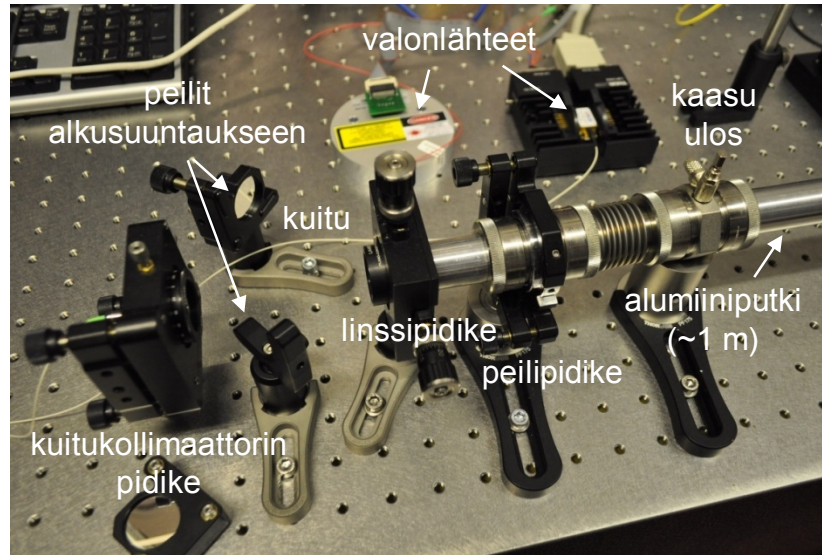


**Kuva 18.** IBB-CEAS-mittalaitteisto. Ulostulopeiliin liitetyn kaiuttimen tehtävä on keskiarvoistaa kaviteetin muotorakenne mekaanisilla värähtelyillä, jolloin superjatkumospektrin laserpiikin resonanttinen kytkeytyminen kaviteettiin estyy.

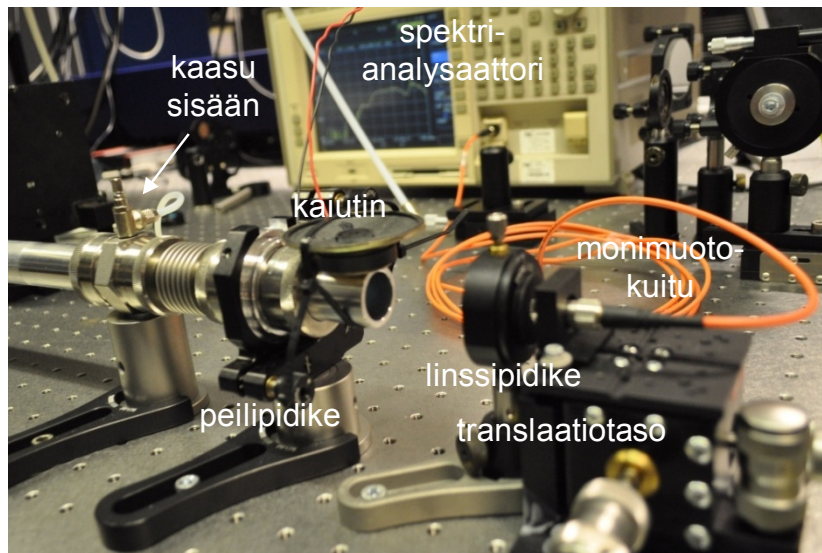
Kuvassa 19 on esitetty valokuva laitteiston valonlähteen puoleisesta päästä. Kuvassa näkyvät valonlähteet ovat superjatkumo (Keopsys Kult -kuitulaser yhdistettynä OFS UltraWave SLA -yksimuotokuituun) vasemmalla ja superluminesenssidiodi (Exalos ESL1620) oikealla. Superluminesenssidiodin ulostulokuitu on kuvassa liitetty kuitukollimaattoriin (Thorlabs F260APC-1550), joka on kiinnitetty sekä  $X$ - $Y$ -poikittaistasossa liikuteltavaan että kallisteltavaan pidikkeeseen. Tämä mahdollistaa ulostulosäteen siirtämisen kaviteetin keskelle ja sen suuntaamisen kaviteetin suuntaisesti. Kaviteetin alkusuuntaus on tehty näkyvällä alueella toimivalla helium-neon-laserilla, jonka säde on ohjattu kaviteettiin irrotettavilla peileillä. Valonlähteen kollimoitu säde fokusoidaan loivasti kaviteettiin käyttäen 750 mm:n polttovälin plano-convex-linssiä. Kaviteetti on rakennettu pääosin halkaisijaltaan yhden tuuman alumiiniputkista ja Swagelokin valmistamista tyhjiökestävistä putkiliittimistä, joihin on tehty pieniä muutoksia metallipajalla. Kaviteetin päädyistä ulkoneva lyhyt putki lukitsee sisäänmenopeilin (Layertec 102103) kahden O-renkaan väliin keskelle putkiliittintä. Liittimen kaviteetin puolella on taivutettava haitarimainen putki, joka mahdollistaa peilin suuntaamisen putkiliittimen ulkopuolelle kiinnitetyn kallisteltavan kahden tuuman peilipidikkeen avulla. Toinen putkiliitin yhdistää haitariputken ja noin metrin pituisen kammion keskiputken toisiinsa. Putkiliittimen keskelle on tehty reikä, ja siihen on liitetty näytekaasun ulostuloventtiili. Venttiiliin voitaisiin liittää poistoletku, mutta tässä työssä vaaraton ulostulokaasu päästettiin huoneilmaan.

Mittalaitteiston detektorin puoleinen pää on esitetty kuvassa 20. Kaviteetin ulostulopää on rakenteeltaan sisäänmenopään peilikuva ja putkiliittimen sisällä oleva ulostulopeili on valmistettu sisäänmenopeilin kanssa samassa erässä. Massavirtasäätimellä sekoitettu näytekaasu tuodaan kammioon sisäänmenoventtiiliin liitettyllä letkulla. Ulostulopeilin paikoilleen lukitsevaan lyhyeen putkeen on kiinnitetty kaiutin, jonka tuottamat mekaaniset värähtelyt kytkeytyvät peiliin putkea pitkin. Kaiuttimeen tutodaan signaali suoraan signaaligeneraattorista. Kaviteetista ulos vuotava valo fokusoidaan monimuotokuituun, jonka pää on sijoitettu säädettävän  $X$ - $Y$ - $Z$ -translaatiotason (Thorlabs

MBT616/M) päälle kuitukytkennän helpottamiseksi. Spektri mitataan ja tallennetaan skannaavalla optisella spektrianalysaattorilla (Ando AQ6315B).



Kuva 19. Valokuva IBB-CEAS-mittalaitteiston valonlähteen puoleisesta päästä. Valonlähteiden ohjauselektronikka ja virtalähteet sijaitsevat kuvan ulkopuolella.



Kuva 20. Valokuva IBB-CEAS-mittalaitteiston detektorin puoleisesta päästä. Spektrianalysaattorin edessä näkyvä ohut valkoinen putki tulee kuvan ulkopuolella sijaitsevalta massavirtasäätimeltä, joka sekoittaa näytekaasut kuivaan tyypeen eri mittauspitoisuuksien aikaansaamiseksi.

## 4.2 Superluminesenssidiodi

Superluminesenssidiodi (Super Luminescent Diode, SLD), jota joskus kutsutaan myös superluminesenssilediksi (SLED), on laajakaistainen jatkuvatoiminen valonlähde, jonka spektrinen kirkkaus on vertailtavissa superjatkumoon. SLD on superjatkumoa edullisempi valonlähde sovelluksiin, joissa ei vaadita erityisen leveää kaistaa, äärimmäistä

kirkkautta tai pulssimuotoisuutta. Rakenteeltaan superluminesenssidiodi muistuttaa hyvin paljon laserdiodia; sen toiminta perustuu sähköisesti ajettuun p-n-liitokseen, joka myötäsuntaan biasoituna muuttuu optisesti aktiiviseksi ja säteilee vahvistettua spontaania emissiota (Amplified Spontaneous Emission, ASE). Vahvistettua spontaania emissiota kutsutaan myös superluminesenssiksi. Superluminesenssidiodi on suunniteltu siten, että optinen yhden läpäisyn vahvistus on suuri aaltojohteen suuntaan lähteneelle spontaanille emissiolle, mutta toisin kuin laserdiodissa, optinen takaisinkytkentä on tehty niin pieneksi, että lasertoiminta ei käynnisty. Tämä saadaan aikaan kallistamalla aaltojohte ja pinnoittamalla sen päädyt heijastuksenestopinnoitteella. (Alphonse, 1988) Superluminesenssidiodia voidaan ajatella myös optisena puolijohdevahvistimena, joka toimii ilman sisäänmenosignaalia, ja superluminesenssidiodi voidaankin joissain korkean tehon sovelluksissa korvata puolijohde- tai kuituvahvistimella. Tyypillisesti SLD on kuitenkin signaalittomia vahvistimia kustannustehokkaampi vaihtoehto ja paremmin optimoitu kaistansa ja ulostulotehonsa puolesta. (Paschotta, 2011)

Superluminesenssidiodin puolijohdemateriaali on valittu siten, että sen kaistarakenne mahdollistaa elektronien ja aukkojen rekombinaation laajalla energia-alueella. Tyypillinen emissiospektrin puoliarvoveveys superluminesenssidiodille on 5 nm – 100 nm. Keskusaallonpituus riippuu puolijohdemateriaalista; indiumfosfidi-alustalle (InP) valmistettu superluminesenssi mahdollistaa 1100 ja 1700 nanometrillä välisellä alueella toimivat superluminesenssidiodit ja galliumarseenilla (GaAs) katetaan punaisesta lähi-infrapunaan (630 nm – 1100 nm) ulottuva alue. Galliumnitridin (GaN) käyttöön perustuvia, sinisellä ja ultravioletilla alueella toimivia superluminesenssidioideja on alkanut myös lähiaikoina saapua markkinoille. Superluminesenssidiodin ulostuloteho voi olla muutamista milliwateista tai muutamiin kymmeneen milliwatteihin. Vahvistuskapenemisilmion (eng. gain narrowing) vuoksi teho ja kaistanleveys ovat käänteisesti riippuvaisia toisistaan (Shidlovski, 2004), minkä seurauksena laajakaistaisimmat mallit ovat kokonaisteholtaan heikoimpia.

SLD:n optisia ominaisuuksia kuvaa keskusaallonpituuden ja kaistanleveyden lisäksi valotehon riippuvuus virrasta, ei-halutuista takaisinheijastuksista peräisin oleva rippeli spektrin verhoikäyrässä ja spontaanista emissiosta aiheutuva intensiteettikohina (Relative Intensity Noise, RIN). Joissain tapauksissa laitteen ulkopuoleisesta optiikasta aiheutuvat takaisinheijastukset voivat muuttaa spektriä merkittävästi ja pahimmassa tapauksessa vahvistettu aaltojohteen takaseinään osuva valo voi aiheuttaa laitteen vaurioitumisen. Monet kaupalliset SLD:t on kuitenkin tehokkaasti suojattu takaisinheijastuksilta. Sovelluksissa, kuten IBB-CEAS ja optinen koherenssitomografia, SLD:n aikakoherenssiominaisuuksilla on suuri merkitys, ja lyhyt koherenssimatka on usein toivottava. Myös tätä ominaisuutta saadaan parannettua eliminoimalla takaisinheijastukset. Superluminesenssiledin ulostulosäteen paikkakoherenssi ja säteenlaatu ovat erittäin hyviä, mikä mahdollistaa tehokkaan kuitukytkennän. Suurin osa kaupallisista SLD-malleista onkin jo valmiiksi kuitukytkettyjä. Pakkauksista yleisimpiä ovat jäähdytetyt DIL- ja butterfly-moduulit, mutta myös jäähdyttämättömiä ja edullisia (ei-kuitukytkettyjä) TOSA- ja TO-56-pakkauksia on saatavilla.



Kuvassa 21 on esitetty työssä käytetty Exalos ESL1620 -superluminesenssidiodi. Superluminesenssidiodi on pakattu Peltier-elementillä jäähdytettyyn butterfly-moduuliin, ja se on kuitukytketty. Takaisinheijastusten minimoimiseksi ulostulokuidussa on viistomainen FC/APC-liitin. ESL1620:n keskusaallonpituus on noin 1620 nanometrin aallonpituudella ja sen kaistanleveys noin 50 nanometriä. Ulostuloteho on noin 15 mW ja pumppuvirran maksimiarvo on 350 mA. Spektrin verhoikäyrässä oleva rippeli on suuruudeltaan 0,2 dB. (Exalos, 2010) Superluminesenssidiodin optiset ominaisuudet muuttuvat lämpötilan ja virran funktiona, minkä vuoksi ulostulospektri mitattiin työssä eri lämpötilan arvoilla. Diodimoduulia käytettiin butterfly-alustassa (Thorlabs LM14S2), johon oli liitetty diodilaserin virta- (ILX LDX-3525) ja lämpötila-ajurit (Thorlabs TED200C). Pumppuvirraksi säädettiin kaikissa kokeissa 332 mA.

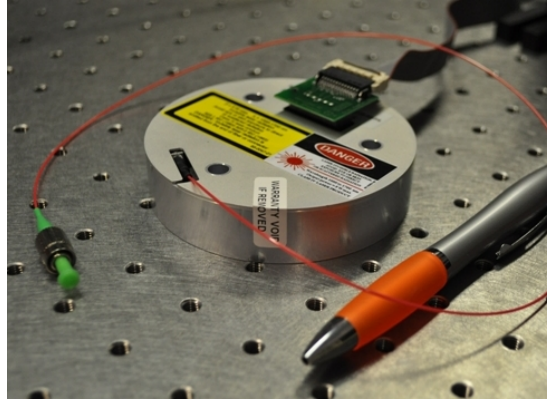


Kuva 21. Kuitukytketty Exalos ESL1620 superluminesenssidiodi butterfly-pakkauksessa ([www.exalos.com](http://www.exalos.com)). Valonlähde koostuu diodimoduulin lisäksi butterfly-alustasta sekä virta- ja lämpötila-ajureista.

### 4.3 Superjatkumovalonlähde

Superjatkumo luotiin peilien korkean heijastavuuden kaistalle (1,5  $\mu\text{m}$  – 1,7  $\mu\text{m}$ ) hyödyntäen luvussa 2 käsiteltyjä anomaalisella alueella ja pitkillä pumppupulsseilla pumppaamisen mekanismeja. Pumppulaserina käytettiin kuvassa 22 esitettyä pienikokoista ja kustannustehokasta Keopsys Kult -kuitulaseria, joka soveltuu keskusaallonpituutensa, kirkkautensa ja pulssiparametriensa puolesta erittäin hyvin lähi- ja keski-infrapuna-alueen superjatkumon luomiseen. Kuitulaserin sisäinen rakenne vastanee luvussa 1 käsiteltyä nanosekuntipulsseja tuottavaa kuitulaseria, jonka rakenne on esitetty kuvassa 10. Laser tuottaa noin 700 pikosekunnin pulsseja 1,54 mikrometrin keskusaallonpituudella. Laserin toistotaajuutta voidaan säätää 10 kHz:n ja 1 MHz:n välillä, sen maksimi pulssienergia on 6  $\mu\text{J}$ , huipputeho 10 kW ja jatkuva teho noin 800 mW. Pulssienergiaa ja samalla pulssin huipputehoa voidaan muuttaa toistotaajuutta säätämällä, ja jos pumppuvirta pidetään vakiona, laser saadaan tuottamaan sama jatkuva teho eri pulssin huipputehon arvoilla. Laserin ulostulokuitu (OFS UltraWave SLA) on puoli metriä pitkä yksimuotokuitu, jonka ytimen halkaisija on hieman tavallista tietoliikennekuitua suurempi (noin 11  $\mu\text{m}$ ). Ulostulokuidun päässä on FC/APC-liitin. Laseria ajettiin virtalähteellä, joka pystyy tuottamaan laitteen vaatiman neljän ampeerin virran 12 voltin lin-

jaan. Laserin ohjauselektronikka sijaitsee valmistajan toimittamassa erillisessä liitäntälaatikossa, johon kiinnitettiin mittauksissa TTL-liipaisusignaalin tuottava signaaligeneraattori pulssintuottoa ja toistotaajuutta ohjaamaan. Laser on tarkoitettu OEM-käyttöön, minkä vuoksi ohjauselektronikka ja signaalintuotto on suunniteltu helposti muuhun laitteistoon integroitavaksi. (Keopsys, 2010)



*Kuva 22. Pienikokoinen Keopsys Kult -kuitulaser. Laser vaatii toimiakseen kuvan ulkopuolella sijaitsevan virtalähteen, ohjauselektronikan, sekä signaaligeneraattorin.*

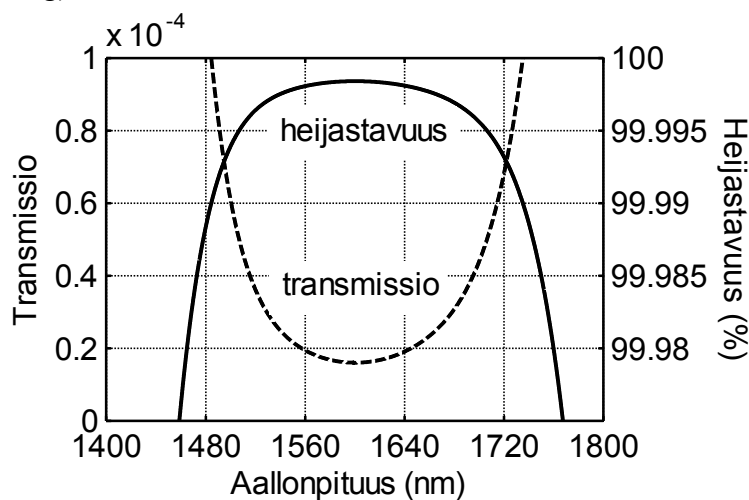
Lähi-infrapuna-alueella toimivaan IBB-CEAS-mittalaitteistoon soveltuvan superjatkumon luominen on Keopsys Kult -kuitulaserilla helppoa, sillä se tuottaa suuren huipputehon pulsseja aallonpituudella, joka sijaitsee tavallisen piidioksidi-yksimuotokuidun anomaalisen dispersion alueella, ja joka on valmiiksi lähellä työssä käytettyjen peilien korkean heijastavuuden kaistan 1,6 mikrometrin keskusaallonpituutta. Näiden seikkojen valossa ja karkeiden numeeristen simulaatioiden tukemina epälineaariseksi kuiduksi valittiin laserin ulostulokuidun kanssa identtinen kolme metriä pitkä yksimuotokuitu (OFS UltraWave SLA). Epälineaarinen kuitu liitettiin laserin ulostulokuituun mekaanisella kuituliittimellä, mikä mahdollisti hyvän kytkentätehokkuuden identtisille kuiduille. Koska kuitujen päät olivat mekaanisessa kontaktissa, laserin tuottamien pulssien huipputeho rajoitettiin noin neljään kilowattiin. Huipputeho oli tällöin riittävän suuri spektrisen levenemisen aikaansaamiseksi mutta samalla pienempi kuin valmistajan arvioima vaurioraja mekaanisessa kontaktissa oleville kuiduille. Käytännön superjatkumovalonlähdettä rakentaessa kuidut tulisi hitsata yhteen, jolloin saadaan varmempi liitos ja voidaan hyödyntää laserin koko potentiaali. Työssä rakennetun superjatkumovalonlähteen spektri eri pulssin huipputehon arvoilla on esitetty luvussa 5.

#### 4.4 Optinen kaviteetti

Optinen kaviteetti on IBB-CEAS-mittalaitteiston ydin, ja kaviteetti-peilien optiset parametrit ovat laitteiston tärkeimpiä suunnitteluparametreja. Peilien heijastavuuden kasvattaminen voi parhaassa tapauksessa pidentää tyhjän kaviteetin efektiivistä absorptiomatkaa kertoimella  $1/(1 - R)$ . Näin ollen esimerkiksi 99,99 % heijastavuudella ja metrin pituisella kaviteetilla voidaan saavuttaa noin kymmenen kilometrin efektiivinen absorptiomatka. Toisaalta kaviteetin maksimitransmissio laajakaistaiselle lähteelle on parhaas-

sakin tapauksessa vain noin puolet yhden peilin transmissiosta. Tämän vuoksi peilien valinnassa tulee ottaa huomioon sekä mitattava pitoisuus, valonlähteen kirkkaus että detektorin herkkyys. Lisäksi täytyy huomioida luvussa 2 käsitelty absorptiopiikkien saturoituminen liian suuren heijastavuuden tapauksessa. Koska absorptiomatka on suoraan verrannollinen kammion pituuteen, peilien kaarevuussäde valitaan mahdollisimman suureksi, kuitenkin niin että kammion pituus pysyy sovelluksen kannalta järkevänä. Yleensä tavoitteena on konfokaalinen, tai lähes konfokaalinen kaviteetti, jolloin kaviteetin pituus on yhtä suuri kuin peilien kaarevuussäde ja molempien peilien polttopiste sijaitsee kaviteetin keskellä (Fiedler, 2007).

Työssä rakennetussa IBB-CEAS-mittalaitteistossa käytettiin Layertecin valmistamia dielektrisiä peilejä, joiden heijastavuus 1520 ja 1670 nanometrillä alueella on parempi kuin 99,99 % ja mitattu transmissio 1600 nanometrillä aallonpituudella noin 0,001 % (Layertec, 2010). Transmissio on samaa suuruusluokkaa kuin kuvassa 17 esitetyn hiilidioksidin absorptiovyön aiheuttamat yhden läpäisyn absorptiohäviöt 100 ppm:n pitoisuudella, mistä voidaan päätellä, että heijastavuus on tälle absorptiovoimakkuudelle lähellä kaavalla (15) saatavaa optimiarvoa. Kuvassa 23 on esitetty valmistajan mittaama transmissiokäyrä sekä sen perusteella laskettu teoreettinen maksimiheijastavuus, kun muiden häviöiden oletetaan lähestyvän nollaa. Todellisuudessa tekijät kuten peilipinnan kontaminaatio aiheuttavat lisähäviöitä, ja oikea heijastavuus on hieman kuvassa esitettyä pienempi. Heijastavuus voi lisäksi olla peilin reunoilla pienempi kuin keskiosassa (Triki, 2008). Tämä yhdessä diffraktiohäviöiden kanssa aiheuttaa sen, että yhden läpäisyn häviöt ovat riippuvaisia kaviteetin linjauksesta ja siitä, mitä korkeamman asteen muotoja viritetään. Peilien takapinnat on pinnoitettu heijastuksenestopinnoitteella ja etupinnan kaarevuussäde on yksi metri. Peilien halkaisija on yksi tuuma ja niiden paksuus 6,35 mm. Peilit on valmistettu samassa erässä piidioksidi-substraatille ja niiden etupinnan pinnoitus on tehty magnetroni-sirotushöyrystysmenetelmällä (eng. magnetron sputtering).

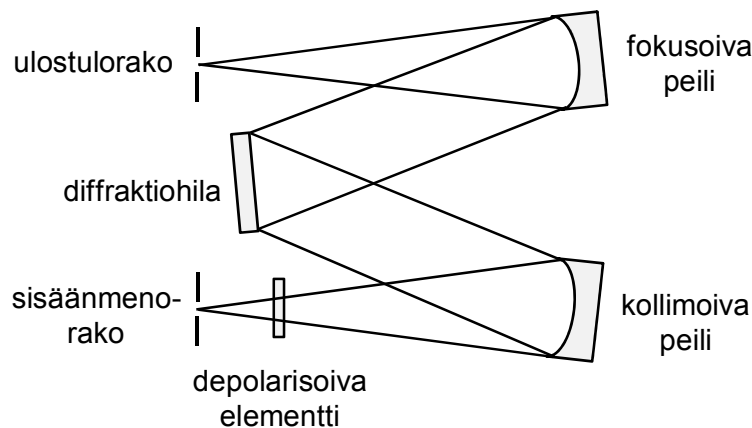


Kuva 23. Valmistajan mittaama transmissio Layertec 10203 -peileille, sekä transmissiota vastaava laskennallinen heijastavuus, kun peilien häviöt oletetaan häviävän pieniksi. Valmistajan ilmoittama keskikaistan heijastavuus on > 99,99 % (Layertec, 2010).

Hieman konfokaalisesta poikkeutetun kaviteetin aikaansaamiseksi peilit asetettiin 1,15 metrin etäisyydelle toisistaan. Viidentoista senttimetrin poikkeutuksen seurauksena kaviteetin poikittaiset muodot eivät enää ole taajuudessa degeneroituneita, vaan ne muodostavat kvasijatkumon (Meijer, 1994). Yleisesti ottaen tiheämpi moodirakenne aiheuttaa laajakaistaisen valon tasaisemman kytkeytymisen kaviteettiin, erityisesti kun kaviteettia moduloidaan mekaanisilla värähtelyillä. Suurin vaikutus tällä on superjatkumospektrin laserpiikin kytkeytymiseen, mutta se auttaa myös superjatkumon pulssimuotoisuudesta peräisin olevan muotorakenteen tasaisemmassa kytkeytymisessä. Konfokaalisesta rakenteesta poikkeamisesta saatava hyöty on kuitenkin kyseenalainen, sillä on vaikeaa arvioida, virittääkö poikittaissuunnassa yksimuotoinen säde samanaikaisesti suurta määrää kaviteetin korkeamman asteen poikittaisia muotoja. Konfokaalisesta poikkeutetusta kaviteetista ulos vuotavaa valoa ei myöskään voida fokusoida yhtä siistiksi täpläksi kuin konfokaalisen kaviteetin tapauksessa (Fiedler, 2007). Tämä pienentää detektoripuolen kuitukytkennän tehokkuutta, detektorille saapuvan valon määrää ja sitä kautta myös koko mittauksen signaali-kohinasuhdetta.

#### 4.5 Optinen spektrianalysaattori

Kaviteetista ulos vuotavan valon spektri mitattiin 350 – 1750 nanometrin välisellä alueella toimivalla skannaavalla optisella spektrianalysaattorilla (Ando AQ6315B). Spektrianalysaattorin toiminta perustuu kuvassa 24 esitettyyn Zollner-Thurman-tyyppisen monokromaattoriin. Kuvan monokromaattorissa sisäänmenoraosta tuleva valo kollimoidaan ja ohjataan diffraktiohilalle. Hila hajottaa valon spektriiksi siten, että heijastuskulma riippuu aallonpituudesta. Hilasta heijastuneen valon tielle sijoitettu fokusoiva peili on aseteltu niin, että se fokusoi vain tietyllä aallonpituudella olevan valon ulostulorakoon. Ulostulorakoon osuvaa aallonpituutta voidaan kontrolloida kääntämällä hilaa askelmoottorilla, ja erottelukykyä voidaan kontrolloida muuttamalla sisäänmeno- ja ulostulorakojen leveyttä. Laite on suunniteltu siten, että sisäänmenoon asetettu optinen kuitu voi itsessään toimia sisäänmenorakona. Depolarisoiva elementti pitää huolen siitä, että mitattava spektri ei riipu polarisaatiosta. Monokromaattoria voidaan käyttää myös tuplamonokromaattori-asetuksella, jolloin valo läpäisee monokromaattorin kahdesti.



Kuva 24. Zollner-Thurmar-tyyppisen monokromaattorin rakenne.

Laite hyödyntää hilan ensimmäistä diffraktiokertalukua lähi-infrapuna-alueella ja toista kertalukua näkyvällä alueella. Mittauskaistan ulkopuolinen valo suodatetaan optisilla suotimilla, jottei kaistan ulkopuolisen valon korkeamman asteen diffraktiokertaluvut osuisi ulostulorakoon. Spektrianalysointilaite sisältää kaksi detektoria, joista toista käytetään yli yhden mikrometrin ja toista vastaavasti alle yhden mikrometrin aallonpituuksilla. Korkeimmilla herkkyysasetuksilla detektorille saapuvaa valoa moduloidaan sisäisellä 270 hertsin taajuudella pyörivällä säteenkatkojalla. Tämän seurauksena detektorilla mitataan DC-signaalin sijaan AC-signaali, jolloin signaalin pohjataso kohinan ja pohjataso ajautumisen vaikutukset pienenevät. Signaalista suodatetaan käyttöön ainoastaan modulointitaajuudella oleva komponentti, jolle tehdään vielä alipäästösuodatus. Lopputuloksena on erittäin suuri herkkyys, joka saavutetaan kuitenkin mittausajan kustannuksella.

Ando AQ6315B -spektrometrin aallonpituuden mittausalue on 350 – 1750 nm, tarkkuus  $\pm 0,5$  nm ja lineaarisuus  $\pm 0,02$  nm. Laitefunktion puoliarvovevetyenä (FWHM) mitattava erottelukyky voidaan valita 0,05 nm ja 10 nm väliltä, mutta alaraja saavutetaan ainoastaan käyttämällä yksimuotokuitua ja tuplamonokromaattori-asetusta. Spektrometri pystyy mittaamaan intensiteettejä erittäin laajalla alueella: -85 dBm:stä +20 dBm:ään ja sen dynaaminen alue on 35 dB. Intensiteettitaso tarkkuus on  $\pm 0,3$  dB ja lineaarisuus -60 dBm -tason yläpuolella  $\pm 0,2$  dB. Mitattu intensiteettitaso riippuu vahvasti lämpötilasta 1650 nanometriä pidemmällä aallonpituuksilla. (Yokogawa, 2004)

Koska IBB-CEAS-laitteistolla mitatut intensiteetit ovat erittäin pieniä, mittauksissa käytettiin monimuotokuitua ja 0,1 nanometrin erottelukykyä, mikä havaittiin hyväksi kompromissiksi erottelukyvyn ja signaalin voimakkuuden kannalta. Herkkyysasetukseksi asetettiin HIGH2, joka on laitteen toiseksi herkin asetetus. Tällä asetuksella yhden 25 nanometrin levyisen spektrin skannaaminen kesti noin kolme minuuttia ilman keskiarvoistusta. Spektri koostuu 1001 datapisteestä, mikä vastaa laitteen suurinta näytteistystaajuutta. Datapisteiden spektrinen etäisyys toisistaan on näillä asetuksilla neljäsosa erottelukyvystä, mikä on pienempi kuin yleisenä suosituksena pidetty spektrimittauksen miniminäytteistystaajuus, jossa datapisteiden etäisyys on kolmasosa erottelukyvystä.

## 5. MITTAUSTULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

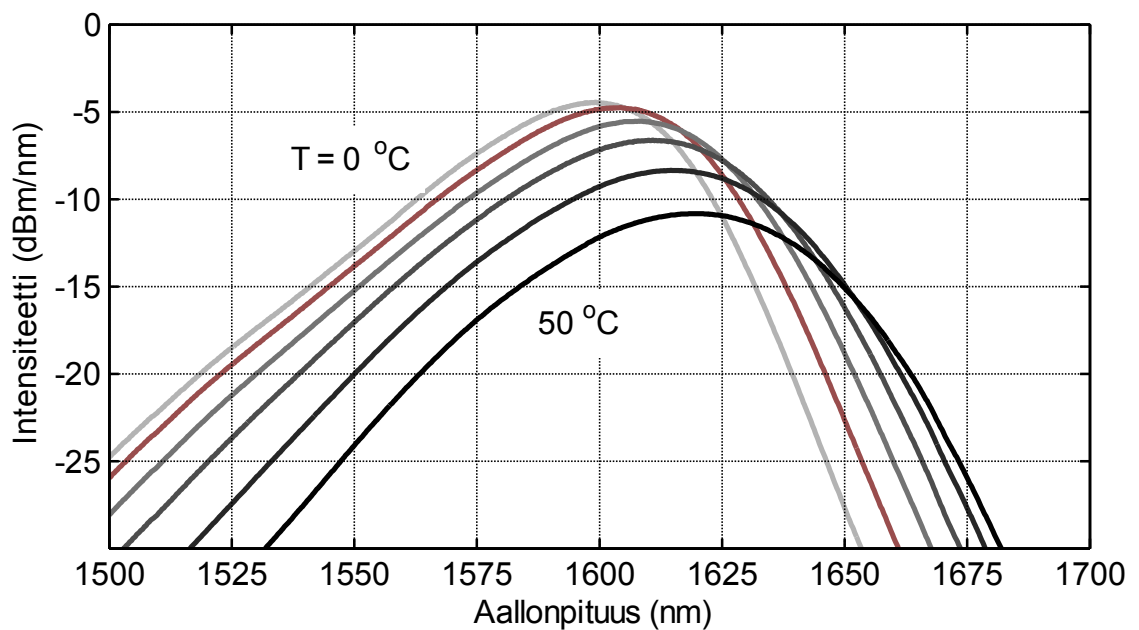
Työn kokeellisella osuudella oli kaksi tavoitetta: superluminesenssidiodin sekä kehitetyn superjatkumovalonlähteen optisten ominaisuuksien karakterisointi ja vertailu toisiinsa sekä valonlähteiden suorituskyvyn demonstrointi työssä rakennetulla IBB-CEAS-mittalaitteistolla. IBB-CEAS-mittauksilla pyrittiin demonstroimaan sekä tekniikan laajakaistaisuutta että sen herkkyyttä. Kaasumittausten kohteena oli kuvassa 17 esitetyt hiilidioksidin  $3\nu_1+\nu_3$  -yhdistelmäyliäänisiirtymään sekä metaanin  $2\nu_3$  -yliäänisiirtymään liittyvät vibraatio-rotatio-absorptiovyöt. Hiilidioksidimittauksilla demonstroitiin laitteiston suorituskykyä peilien korkeimman heijastavuuden kaistalla, kun taas metaanin laajakaistainen absorptiovyö mahdollisti superjatkumovalonlähteen potentiaalisen tutkimisen joustavassa monikomponenttimittauksessa. Tekniikan laajakaistaisuudesta johtuen mittalaitteiston käyttömahdollisuudet eivät kuitenkaan rajoitu työssä mitattujen kaasujen pitoisuusanalyysiin. Muita mitattavia hivenkaasuja ja laitteiston mahdollisia sovelluskohteita pohditaan yhteenveto ja johtopäätökset -luvussa.

Tässä luvussa esitellään mitatut valonlähteiden ulostulospektrit eri käyttöasetuksilla ja käydään läpi IBB-CEAS-mittauksien tulokset. IBB-CEAS-mittauksissa laitteisto kalibroidaan ensin hiilidioksidi-referenssikaasun (100 ppm) avulla, minkä jälkeen mitattiin laajakaistaiset spektrit 200 ppm ja 40 ppm -pitoisuuksilla. Mittaukset suoritettiin kummallekin valonlähteelle erikseen. Tulosten käsittelyssä käytettiin luvussa 3 esitettyä, tätä työtä varten räätälöityä, DOAS-spektrisovitusmenetelmää, jonka avulla selvitetään ensin kalibraatiomittauksen perusteella peilien häviöt, ja sitten näytekaasupitoisuudet suuren ja pienen pitoisuuden mittaukselle. Toisena demonstraatiokaasuna toimineen metaanin (pitoisuus: 4 ppm) yli 100 nanometriä leveä absorptiovyö mitattiin superjatkumovalonlähteellä, ja mitattuun spektriin sovellettiin jälleen DOAS-spektrisovitusmenetelmää. Lopuksi laitteiston havaintoraja määritettiin molemmille valonlähteille mittaamalla suuri määrä taustaspektrejä tyypellä huuhdellusta kammiosta, ja tekemällä mitattuihin spektereihin sovitukset taustan keskihajonnan määrittämiseksi. Työn eri vaiheissa mitatut ja mallinnetut absorptiospektrit esitetään luvussa kokonaisuudessaan, samoin kuin niiden avulla selvitetty peilihäviöt, näytekaasupitoisuudet ja havaintorajat. Lisäksi käsitellään lyhyesti superjatkumovalonlähteen kavitteettikytkentään liittyviä ongelmia.

## 5.1 Valonlähteiden karakterisointi

### 5.1.1 Superluminesenssidiodin ulostulospektri

Superluminesenssidiodin ulostulospektri on vahvasti riippuvainen lämpötilasta. Suurin kokonaisteho saavutetaan jäähdyttämällä diodi lähelle nollaa astetta, mutta lämpötilaa kasvattamalla on mahdollista siirtää spektrin keskusaallonpituutta punaiseen päin ja saada lisää kirkkautta spektrin punaiseen reunaan. Näin käy luonnollisesti myös silloin, kun käytetään jäähdyttämätöntä superluminesenssidiodia. ESL1620-superluminesenssidiodin ulostulospektri mitattiin työssä kuudella eri lämpötilan arvolla nollan ja viidenkymmenen celsiusasteen välillä, kymmenen asteen välein. Tulokset on esitetty logaritmisella dBm/nm-asteikolla kuvassa 25. Spektri on mitattu spektrianalysaattorilla 0,5 nanometrin (FWHM) erottelukyvulla ja asteikon normeerauksessa on käytetty hyväksi tehomittarilla mitattua kokonaistehoa.

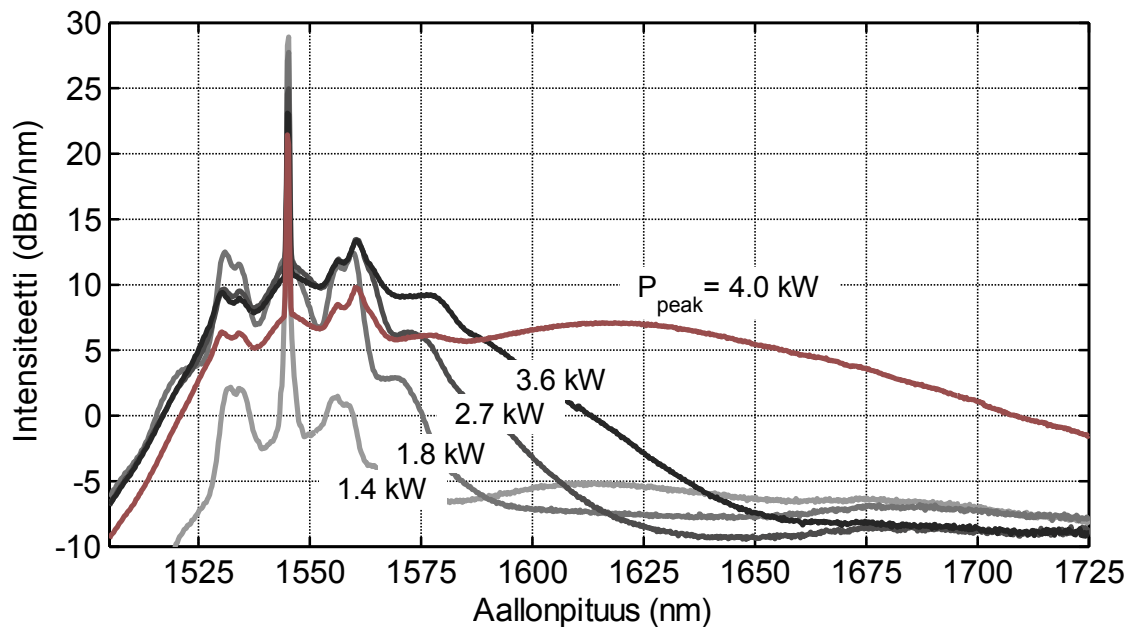


Kuva 25. Mitattu ESL1620-superluminesenssidiodin ulostulospektri dBm/nm-asteikolla diodimoduulin lämpötilan arvoilla  $T = 0 \dots 50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kuvaan on merkitty punaisella IBB-CEAS-mittauksissa käytetty spektri, joka saadaan lämpötilalla  $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ , ja jota vastaava kokonaisteho on 15,4 mW.

Kuvasta nähdään, että lämpötilan kasvaessa spektrin keskusaallonpituus siirtyy punaiseen päin samalla kun kokonaisteho pienenee. Kuvaan on merkitty punaisella IBB-CEAS-mittauksissa käytetty ulostulospektri, joka saadaan lämpötilassa  $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tällä lämpötilalla ulostulospektrin keskimääräinen spektrinen kirkkaus hiilidioksidin  $[00^00]_I$ - $[30^01]_{II}$ -absorptiovyön (kuva 17) alueella on suurin. Kokonaisulostuloteho on tällöin 15,4 mW ja spektrin kaistanleveys (-3 dB) on 43,4 nm. Spektrin verhoikäyrässä oleva pieni, noin 0,2 dB:n suuruinen (Exalos, 2010), rippeli ei erotu kuvassa.

### 5.1.2 Superjatkumovalonlähteen ulostulospektri

Keopsys Kult -pumppulaserilla ja OFS UltraWave SLA -yksimuotokuidulla luotu superjatkumoespektri mitattiin työssä eri pumppupulssin huipputehon arvoilla siten, että laserin jatkuva teho pidettiin samana. Tulokset on esitetty kuvassa 26. Superjatkumoespektrissä nähdään tyypillisiä anomaalisella alueella ja pitkällä pumppupulssilla pumpaamisen piirteitä, ja prosessi vastaa suurilta osin kuvassa 4 esitettyä superjatkumon muodostumisdynamiikkaa. Sivukaistat pumppupulssin molemmilla puolilla ovat peräisin spontaanista modulaatioepästabiiliudesta (neliaaltosekoitus), joka käynnistää prosessin. Spektrin punainen häntä on seurausta modulaatioepästabiiliuden kautta syntyneiden solitonien itseistaajuussirrosta (SSFS). Kuvasta nähdään, että punasiirtyviä solitoneja syntyy jo 1,4 kW:n huipputeholla, mutta vasta 4,0 kW:n huipputeholla saavutetaan kirkas ”kumpu” peilien korkeimman heijastavuuden kaistalle. Suurin osa laserin optisesta tehosta on tällöin siirtynyt spektrin punaiseen siipeen. Mekaanisesti toisiinsa liitettyjen kuitujen optinen vaurioherkkyys esti paljon tätä suurempien pumpputehojen käytön. Tehoa varovaisesti kasvatettaessa havaintona oli kummun siirtyminen pidemmille aallonpituuksille siten, että optinen teho peilien heijastavuusalueella pieneni. Ulostulospektri muistuttaa osittain lähteen (Walewski, 2006) spektriä, joka on aikaansaatu pienenienergisimmillä yhden pikosekunnin pulsseilla.

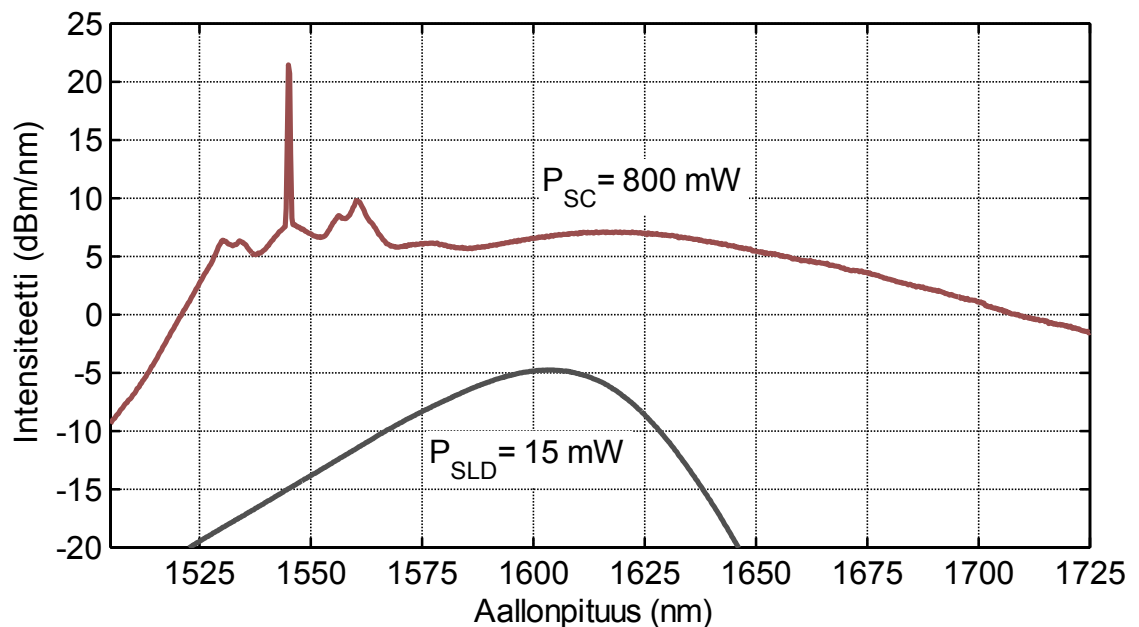


Kuva 26. Superjatkumovalonlähteen spektri eri pumppupulssin huipputehon arvoilla. Kun huipputeho kasvaa, spektri levenee epälineaaristen prosessien voimistuessa. Kuvassa on merkitty punaisella IBB-CEAS-mittauksissa käytetty spektri, jonka kaistanleveys ja -muoto vastaa hyvin peilien korkean heijastavuuden kaistaa (kuva 23), ja jonka kokonaisulostuloteho on 800 mW.

Valonlähteiden vertailun helpottamiseksi kuvaan 27 on piirretty superjatkumovalonlähteen ja superluminesenssidiodin ulostulospektrit samalle dBm/nm-asteikolle. Sekä superjatkumon ylivoimainen kaistanleveys että kirkkaus tulevat kuvasta hyvin esille; superjatkumon kaista on superluminesenssidiodiin verrattuna noin kuusinkertainen ja



sen ulostuloteho on yli 50-kertainen. Superjatkumon spektri kattaa koko peilien korkean heijastavuuden kaistan (noin 1500 – 1700 nm), kun taas superluminesenssidiodilla kateetaan ainoastaan noin 40 nanometrin levyinen alue kaistan keskeltä. Superjatkumospekt-rissä on kuitenkin yksi merkittävä ongelmapiirre: se sisältää erittäin voimakkaan piikin laseraallonpituudella, joka on peräisin kapeakaistaisesta DFB-laserista. Aikatasossa piikki vastaa pulssin häntiä, joihin ei ole pienen tehotason vuoksi kohdistunut epälineaarisia ilmiöitä, ja jotka eivät ole tämän vuoksi kokeneet spektristä levenemistä. Laserpiikki poikkeaa muusta spektristä paitsi kirkkautensa, myös korkeamman koherenssias-teensa vuoksi. Laserpiikki voitaisiin suodattaa ulos spektristä esimerkiksi ylipäästö- tai kaistanestosuotimilla. Tällöin kuitenkin menetettäisiin osa käytössä olevasta kaistasta.



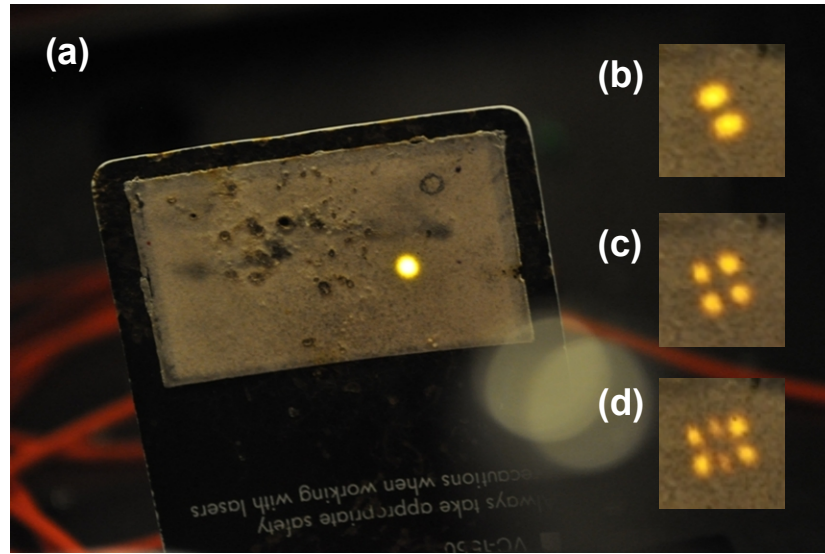
Kuva 27. Superjatkumovalonlähteen (SC) ja superluminesenssidiodin (SLD) ulostulo-spektrit samaan kuvaan piirrettyinä. Kuvaan on merkitty myös valonlähteiden kokonaisulostulotehot. Superjatkumon kaistanleveys on superluminesenssidiodiin verrattuna noin kuusinkertainen ja sen spektrinen kirkkaus on koko kaistalla enemmän kuin kertaluokan superluminesenssilediä suurempi.

## 5.2 Kaviteettikytkentä

Epäkoherentin valonlähteen kytkeminen korkean finessin kaviteettiin on haastava tehtävä, sillä linjaamattoman kaviteetin transmissio on suuruudeltaan yksittäisten peilien transmissioiden tulo, mikä tässä työssä käytetyillä peileillä tarkoittaa alle  $10^{-10}$ :n transmissiota (kuva 23). Kaviteetti linjattiin tämän vuoksi ensin karkeasti helium-neon-laserilla, jonka aallonpituus sijaitsee korkean heijastavuuden kaistan ulkopuolella, minkä jälkeen hienosäätö suoritettiin SLD- ja SC-valonlähteillä erikseen maksimoimalla spektrianalysointorilla heijastuskaistan keskellä mitatun intensiteettisignaalin voimakkuus.

Superluminesenssidiodin tapauksessa linjatun kaviteetin transmissio oli karkeasti samaa suuruusluokkaa kuin yksittäisen peilin transmissio (noin  $10^{-5}$ ), mikä on lähellä

teoreettista maksimiarvoa ( $\rho/2$ ). Signaali oli lisäksi epäherkkä värinälle tai pienille muutoksille linjauksessa. Superjatkumon kaviteettikytkennässä sen sijaan havaittiin laserpiikin yllättävä resonanttinen kytkeytyminen kaviteettimuotoon siten, että kaviteetin transmissio laseraallonpituudella oli suuruudeltaan muutamia prosentteja ja erittäin herkkä kaviteetin linjaukselle. Tarkastelemalla ulostulosäteen poikittaista intensiteetti-profiilia, havaittiin kaviteetin korkeamman asteen poikittaisten muotojen diskreetti virityminen kaviteetin linjauksesta riippuen. Kuvassa 28 on esitetty havaitut  $TEM_{00}$ ,  $TEM_{01}$ ,  $TEM_{11}$  ja  $TEM_{21}$ -muodot.

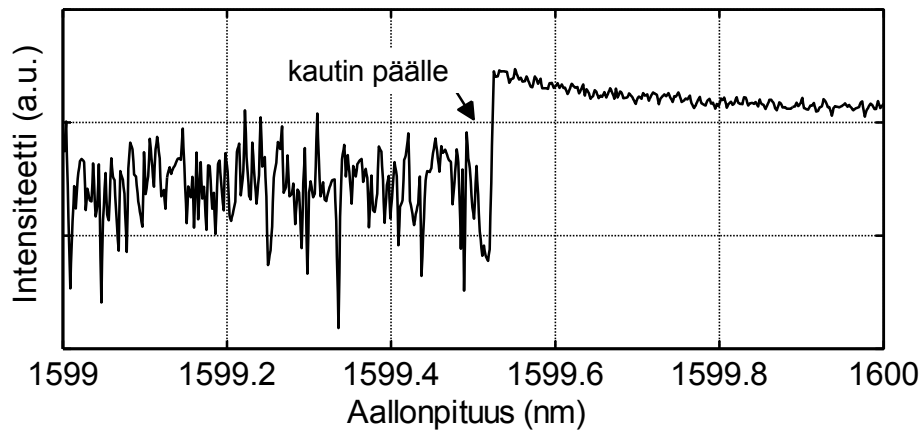


*Kuva 28. Kaviteetin ulostulossa havaittuja poikittaisten muotojen intensiteettijakaumia. Säteenseurantakortilla kirkkaina näkyvät muodot ovat peräisin superjatkumon laserpiikin resonanttisesta kytkeytymisestä kaviteettiin. Kuvassa on kaviteetin linjausta säätämällä viritetty (a)  $TEM_{00}$ , (b)  $TEM_{01}$ , (c)  $TEM_{11}$  ja (d)  $TEM_{21}$ -muodot.*

Kaasumittauskaistan ulkopuolella sijaitseva vilkkuva valo, jonka kirkkaus on mittauskaistan valoon nähden yli miljoonakertainen, aiheutti merkittävää hajavalotaustaa spektrianalysointorilla. Laserpiikin resonanttinen kytkeytyminen kaviteettiin estettiin tämän vuoksi mittauksissa improvisoidulla ratkaisulla, jossa kaviteetin ulostulopeilin läheisyyteen kiinnitettiin kaiutin. Kaiutinta ajettiin lähellä kaviteettiputken mekaanista resonanssitaajuutta siten, että peiliin aiheutetut värähtelyt moduloivat kaviteetin muotorakennetta nopeasti. Tämä pienensi laseraallonpituudella mitattua intensiteettiä yli viisi kertaluokkaa. Kaiuttimen vaikutusta peilien keskikaistalla mitatun signaalin hajavalokohinaan on havainnollistettu kuvassa 29. Kun valonlähteeksi vaihdettiin superluminesenssidiodi, kaiuttimen käytöllä ei havaittu minkäänlaista vaikutusta mitattuun signaaliin. Kaiutin pidettiin silti valonlähteiden vertailtavuuden takaamiseksi päällä kaikissa kaasumittauksissa.

Laserpiikin resonanttisen kytkeytymisen syy on kirjoitushetkellä tuntematon. Oletettavasti optinen takaisinkytkentä kaviteetista lukitsee lasertaajuuden yksittäiseen kaviteetin ominaismuotoon. Superjatkumovalonlähteen tapauksessa havaittiin lisäksi, että kaviteetin sisääntulopeilin säätäminen hieman vinoon siten, että signaalin voimakkuus on

noin 75 % maksimista, pienensi kohinatasoa. Kaviteetin vinoon linjaaminen tihentää muotorakennetta, mikä mahdollistaa valon tasaisemman kytkeytymisen kaviteetin muotoihin (Paul, 2001). On kuitenkin todennäköisempää, että valmistajan ilmoittama, -20 dB:n suurimman sallitun takaisinkytkennän raja ylittyy mittauksissa, ja ongelmat voitaisiin todennäköisesti välttää liittämällä laserin ulostuloon optinen isolaattori. Kaiutin voitaisiin puolestaan korvata joko spektrisuotimella tai peiliin kiinnitettävällä renkaan muotoisella piezosähköisellä värähtelijällä.

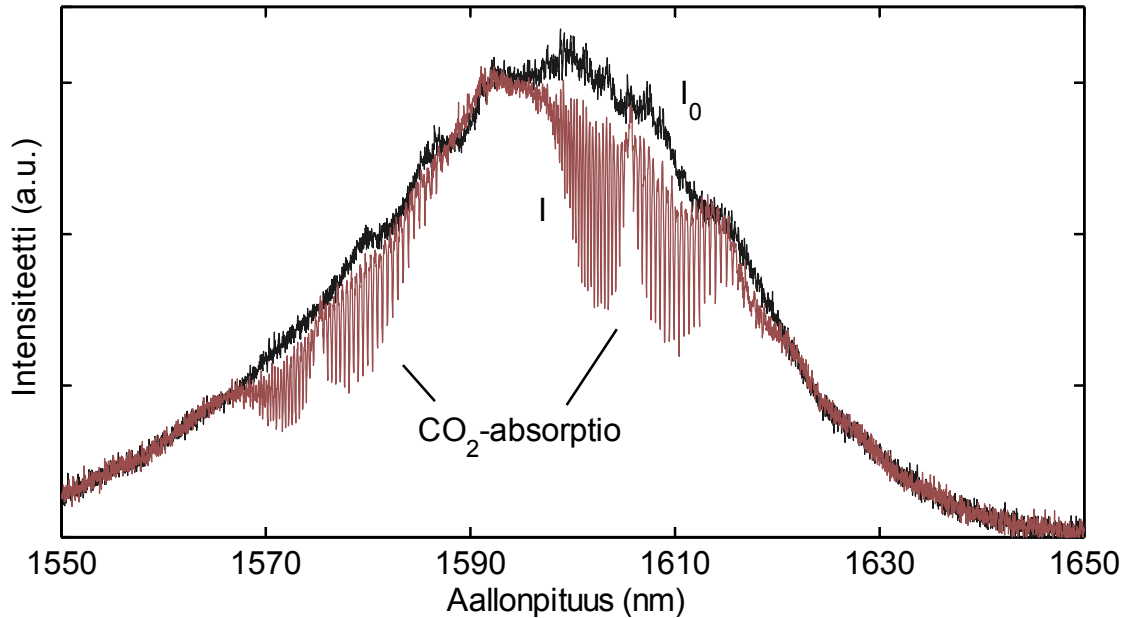


Kuva 29. Kaiuttimen vaikutus spektrianalysointorilla mitatun signaalin kohinaan.

### 5.3 Kaasumittaus: hiilidioksidi

Hiilidioksidin kaasumittaus suoritettiin molemmilla valonlähteillä erikseen mittaamalla ensin laajakaistainen intensiteettisignaali  $I_0$  tyypellä huuhdellusta kammiosta ja sitten intensiteettisignaali  $I$  pitoisuuksilla 100 ppm, 200 ppm ja 40 ppm tyypeen sekoitetulla hiilidioksidilla huuhdellusta kammiosta. Yhden 25 nanometriä leveän spektrin mittaaminen kesti skannaavalla spektrianalysointorilla kolme minuuttia, kun mittauksissa käytettiin 0,1 nanometrin erottelukykyä (FWHM). Kaasunvaihto mittausten välissä kesti noin viisi minuuttia. Ensimmäistä mittausta käytettiin laitteiston kalibrointiin, ja jälkimmäiset toimivat pitoisuusmittauksina.

Mittauksen toimintaperiaatetta on havainnollistettu kuvassa 30, jossa on esitetty superluminesenssidioidin kaviteetista ulos vuotava laajakaistainen intensiteettispektri, kun kammiota huuhdellaan tyypellä ( $I_0$ ) ja 400 ppm:n pitoisuuden hiilidioksidilla ( $I$ ). Tässä alaluvussa esitettävissä kalibraatio- ja pitoisuusmittauksissa keskityttiin kuvassa oikeanpuoleiseen  $[00^00]_I$ - $[30^01]_{II}$  -yhdistelmä-yliäänisiirtymän absorptiovyöhön, joka sijaitsee peilien heijastuskaistan keskellä. Mittaukset olisi voinut suorittaa myös molemmille vöille samanaikaisesti, jolloin laitteiston huolellisen kalibroinnin merkitys olisi korostunut entisestään. Myöhemmissä kuvissa esiintyvä optinen paksuus ( $D_{CE}$ -signaali) saadaan ottamalla luonnollinen logaritmi intensiteettien  $I_0$  ja  $I$  osamäärästä (kaava 2).



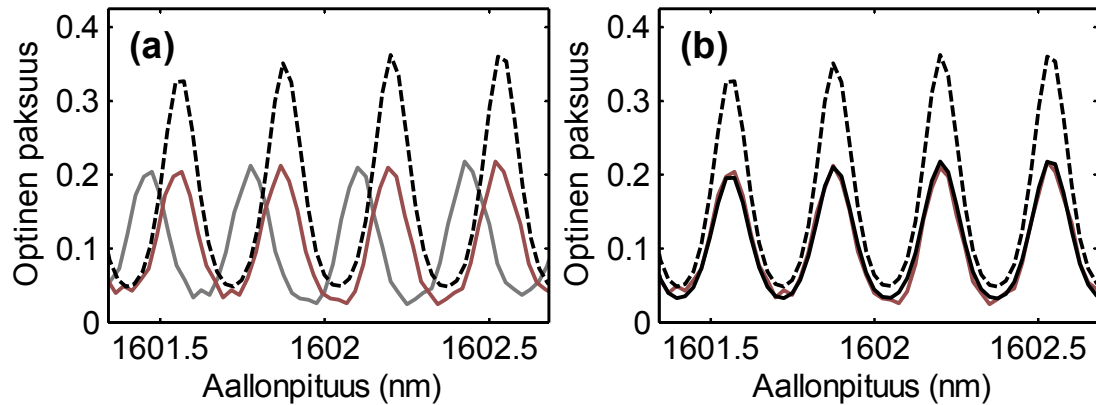
Kuva 30. Kaviteetin ulostulosta mitattu superluminesenssidiodin spektri, kun kammiota huuhdellaan tyypellä ( $I_0$ ) ja 400 ppm -pitoisuudella tyyppeen sekoitetulla hiilidioksidilla ( $I$ ). Hiilidioksidin absorptio näkyy mitatussa signaalissa selvästi.

### 5.3.1 Laitteiston kalibrointi

Laitteiston kalibrointi aloitettiin spektrianalysoijan aallonpituusakselin korjaamisella hyödyntäen superjatkumovalonlähteellä mitattua referenssispektriä. Tämä on tärkeä ensimmäinen askel, sillä myöhemmin tehtävät spektrisovitukset eivät onnistu, jos mitatun ja mallinnetun spektrin aallonpituusakselit eivät täsmää. Kaikki kalibrointitoimenpiteet suoritettiin hyödyntäen luvussa 3 esiteltyä DOAS-spektrisovitusmenetelmää, jossa mallinnettu spektri (kaava 20) sovitetaan mitattuun siten, että pitoisuuden sijaan yksi tai useampi kalibrointimuuttuja toimii vapaana parametrina. Loput vapaat parametrit liittyvät pohjatason ajautumisen kompensoivaan toisen asteen polynomiin, jonka kertoimet ratkaistaan, mutta niitä ei käytetä. Datan numeerisessa käsittelyssä käytettiin Matlab-ohjelmistoa ja pienimmän neliösumman sovitus suoritettiin Levenberg-Marquardt-algoritmeilla. Spektrianalysoijan kalibroinnin jälkeen peilien häviöt selvitettiin molemmille valonlähteille erikseen.

Aallonpituusakselin kalibrointi perustuu HITRAN-tietokannan dataan absorptiopiikkien sijainneista. Kaavan (20) implementoinnissa hyödynnettiin valmistajan mitaamaa transmissiokäyrää (kuva 23) peilihäviöille sijoittamalla  $\rho(\lambda) = T(\lambda)_{meas}$ , missä  $T(\lambda)_{meas}$  on valmistajan mitaama transmissiokäyrä. Muut häviöt oletettiin nolleksiksi. Spektrianalysoijan erottelukyvyksi asetettiin mallissa 0,1 nm. Mitattu spektri sovitettiin mallinnettuun siten, että sen aallonpituusakseliin kohdistettiin siirto ja epälineaarinen venytys, joihin liittyvät vakiot toimivat sovitusparametreina. Toisin sanoen mittauksen aallonpituusvektori asetettiin muotoon  $\lambda_{cal} = b_0 + b_1\lambda_{meas} + b_2\lambda_{meas}^2$ , missä  $\lambda_{meas}$  on alkuperäinen aallonpituusvektori,  $\lambda_{cal}$  kalibroitu aallonpituusvektori ja  $b_0$ ,  $b_1$  sekä  $b_2$  ovat sovitusparametreja, joiden alkuarvaukset olivat järjestyksessä 0, 1 ja 0.

Spektrianalysointilaitteen aallonpituusakselin epälineaarisuus on tärkeää huomioida kalibroinnissa, sillä mitatun ja mallinnetun spektrin on vastattava toisiaan leveällä kaistalla. Aallonpituusakselin kalibrointia ja sillä saatuja tuloksia on havainnollistettu kuvassa 31 (a).



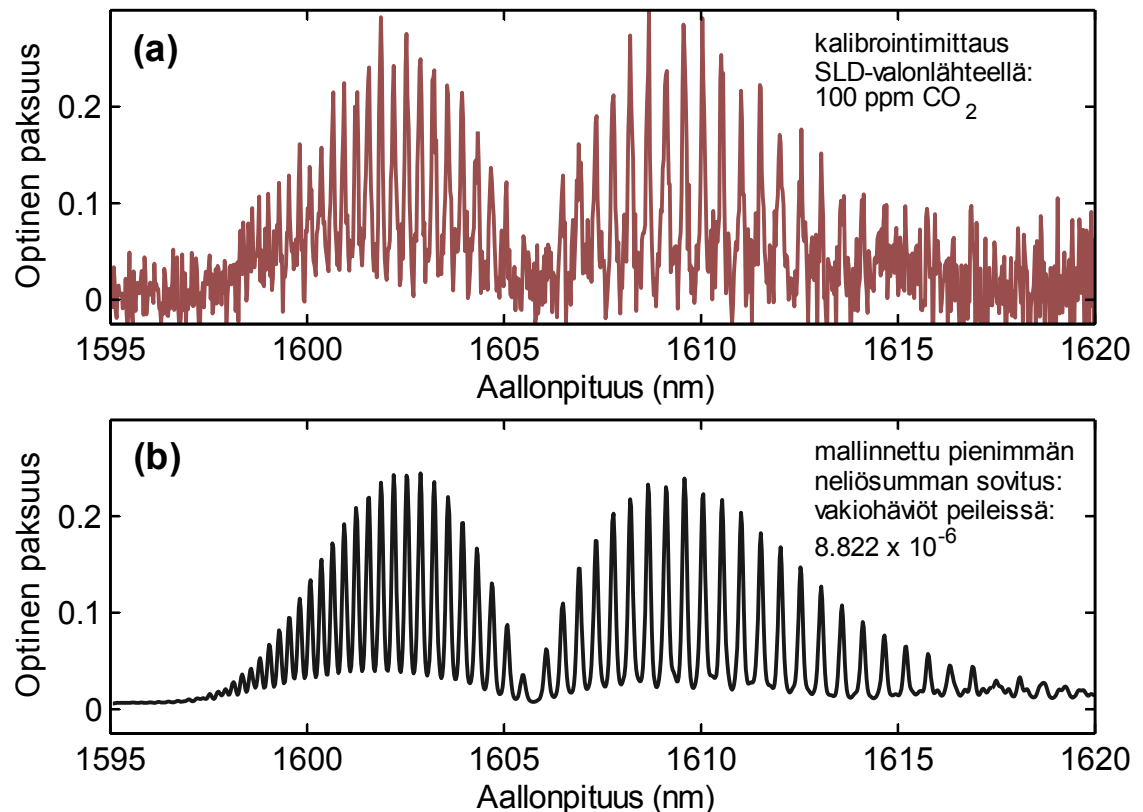
Kuva 31. (a) Aallonpituusakselin kalibrointi. Harmaa käyrä esittää kalibroimatonta mittaustulosta, katkoviiva mallinnettua spektriä, ja punainen käyrä pienimmän neliösumman sovituksena saatavaa kokeellista spektriä, jonka aallonpituusakseli on kalibroitu. (b) Erottelukykyyn ja peilihäviöiden kalibrointi. Punainen käyrä esittää kalibroitua mittaustulosta, katkoviiva mallinnettua alkuarvausta ja musta käyrä mallinnettua pienimmän neliösumman sovituksena.

Spektrianalysointilaitteen erottelukykyyn ja kaviteetin peilihäviöiden kalibrointi suoritettiin samanaikaisesti superjatkumo-referenssimittauksen dataan tehtävällä sovituksella. Kalibroituun mittaustulostaan sovittiin kaavalla (20) mallinnettu spektri, jossa vapaina parametreina toimivat Gaussin konvoluutioikkunan puolivaikeuden lisäksi vakiohäviöt peileissä. Toisin sanottuna kaavaan (20) sijoitettiin  $\rho(\lambda) = T(\lambda)_{meas} + \epsilon$ , missä  $T(\lambda)_{meas}$  on valmistajan mittaama, kuvassa 23 esitetty transmissiokäyrä, ja  $\epsilon$  kuvaa vakiohäviöitä. Sovitus antoi vakiohäviöiksi  $\epsilon = 12,13 \cdot 10^{-6}$ . Tämä vastaa heijastavuuskäyrän huipun kohdalla noin 36 kilometrin efektiivistä absorptiomatkaa. FWHM-erottelukyvyksi sovitusta antoi 0,1129 nm, mikä on spektrianalysointilaitteen ilmoittamaa arvoa hieman suurempi. Kalibrointia ja sen avulla saavutettua hyvää vastaavuutta mitatun ja mallinnetun spektrin välillä on havainnollistettu kuvassa 31 (b).

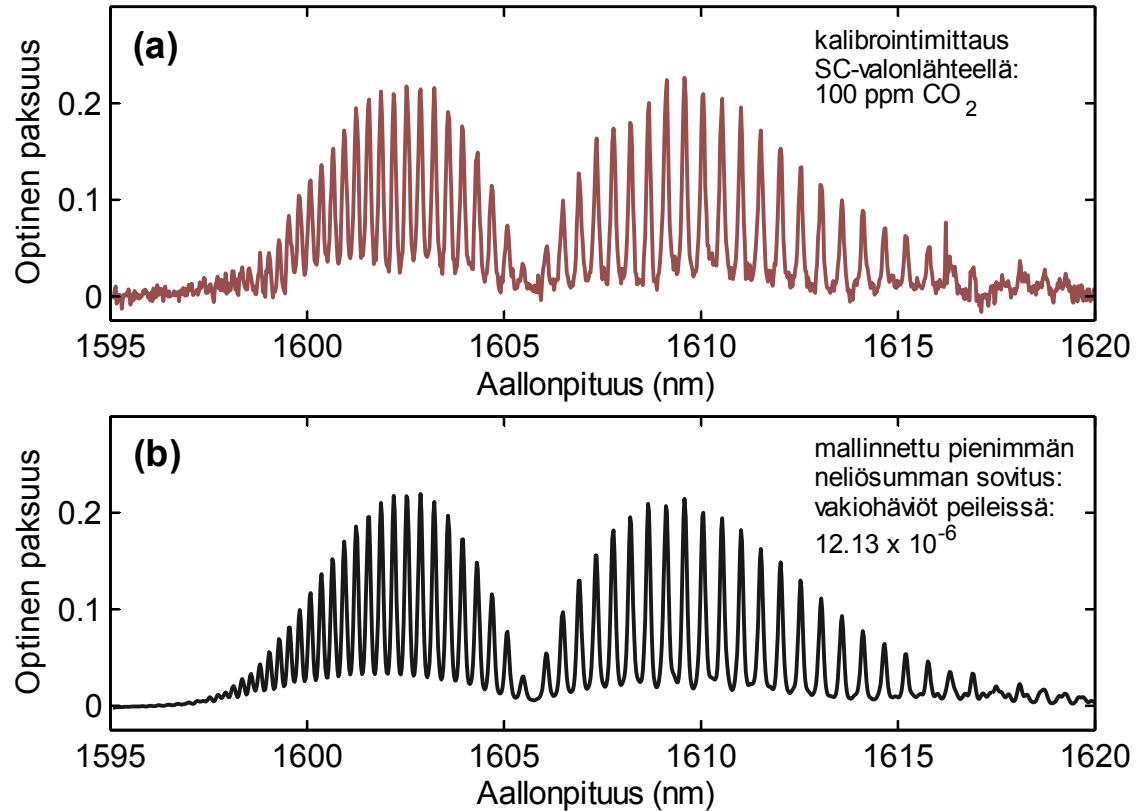
Superluminesenssidiodin tapauksessa riitti peilien häviöiden selvittäminen referenssimittauksen perusteella. Spektrisovitus antoi peilien vakiohäviöiksi  $\epsilon = 8,822 \cdot 10^{-6}$ , mikä heijastavuuskäyrän huipun kohdalla vastaa noin 40 kilometrin efektiivistä absorptiomatkaa. Pienemmät peilihäviöt johtuvat todennäköisesti superluminesenssidiomitauksien paremmin linjatusta kaviteetista. Kuvissa 32 ja 33 on esitetty molemmilla valonlähteillä 100 ppm:n pitoisuudessa mitatut referenssispektrit, sekä mallinnetut spektrit, joista peilihäviöt saatiin pienimmän neliösumman sovituksen tuloksena. Kuvista voidaan nähdä erittäin hyvä vastaavuus mitatun ja mallinnetun spektrin välillä, erityisesti superjatkumomittauksen tapauksessa. Lisäksi voidaan havaita superluminesenssidiomitauksien huomattavasti suurempi kohinataso, mikä johtuu valonlähteen pie-

nemmästä kirkkaudesta. Kummassakaan mittauksessa ei havaita suurta pohjatason ajautumista.

Kalibrointimenetelmää voitaisiin kehittää ainakin kolmella tavalla. Ensinnäkin spektrianalysaattorin erottelukyky voitaisiin kalibroida tarkemmin käyttäen erillistä kaapekaistaista valonlähdettä. Tämä on kuitenkin käytännössä vaikeaa, sillä erottelukyky saattaa laajalla aallonpituusalueella muuttua hieman aallonpituuden funktiona, minkä vuoksi kalibrointi tulisi suorittaa usealla eri aallonpituudella. Laajakaistaista spektrisoitusta voidaan pitää hyvänä kompromissina, varsinkin kun spektriviivojen levenemismekanismit tunnetaan hyvin. Toinen ja merkittävämpi parannus olisi luvussa 2 esitetty peilihäviöiden laajakaistainen kalibrointi. Tällöin voitaisiin käyttää laajakaistaisempaa referenssimittausta, esimerkiksi kolmesta hiilidioksidin absorptiovyöstä, ja sovituksessa vakiohäviötermin tilalla käytettäisiin polynomia. Kolmanneksi myös spektrianalysaattorin intensiteettitaso vasti tulisi kalibroida mittauksen lämpötilaolosuhteissa. Tämä olisi erityisen tärkeää silloin, kun mittaus sijoittuu yli 1650 nanometrin aallonpituusalueelle, jolloin intensiteettitaso on vahvasti riippuvainen lämpötilasta.



Kuva 32. (a) SLD-valonlähteellä 100 ppm:n  $\text{CO}_2$ -pitoisuudessa mitattu referenssispekttri, jonka perusteella peilihäviöt kalibroitiin. (b) Mallinnettu pienimmän neliösumman sovitus mitattuun spektriin, joka antoi vakiopeilihäviöiksi  $\epsilon = 8,822 \cdot 10^{-6}$ .

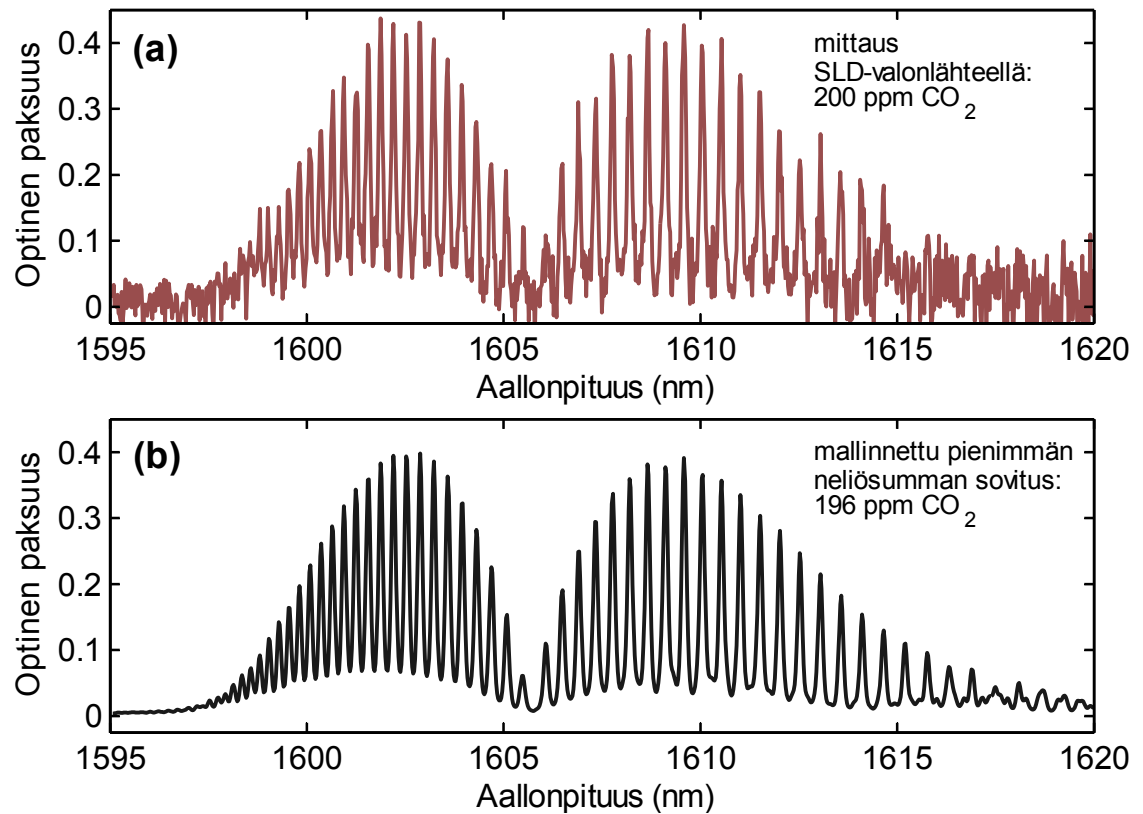


Kuva 33. (a) SC-valonlähteellä 100 ppm:n CO<sub>2</sub>-pitoisuudessa mitattu referenssispektri, jonka perusteella peilihäviöt kalibroitiin. (b) Mallinnettu pienimmän neliösumman sovitus, joka antoi vakiopeilihäviöiksi  $\epsilon = 12,13 \cdot 10^{-6}$ .

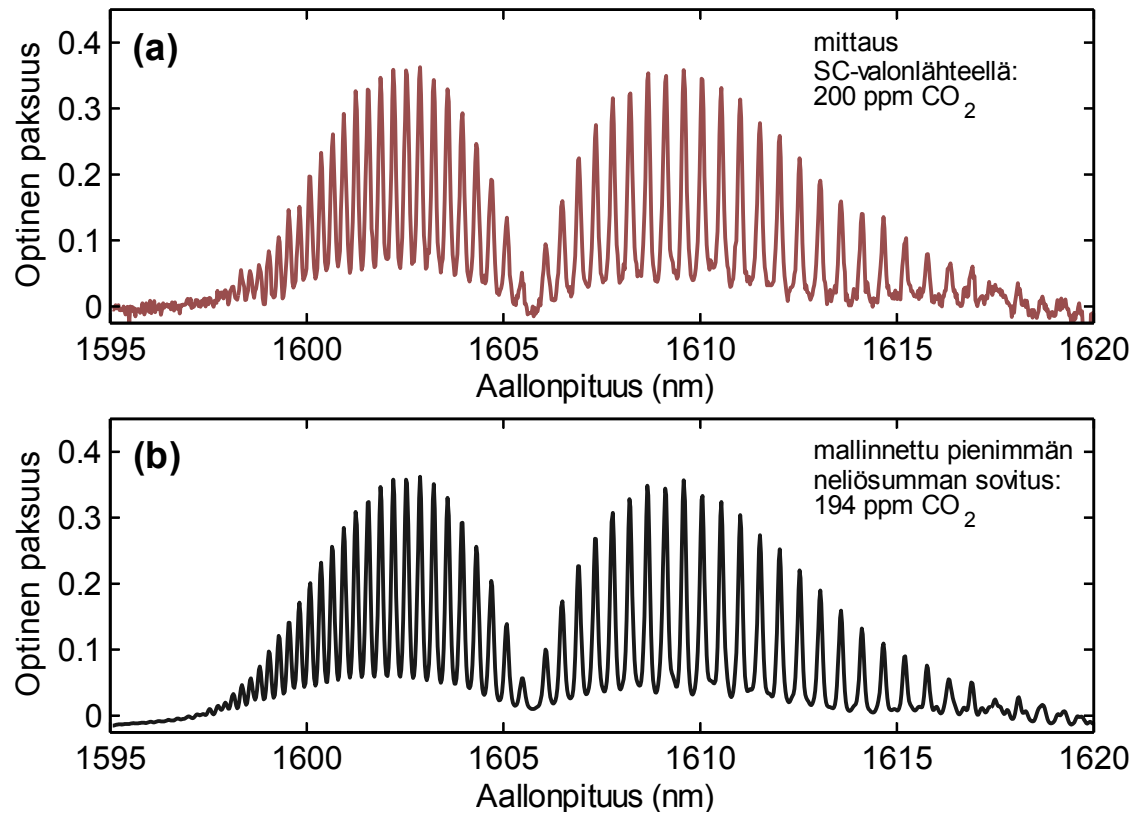
### 5.3.2 Pitoisuusanalyysi: 200 ppm CO<sub>2</sub>

Kun peilihäviöt tunnetaan, mitatusta spektristä voidaan ratkaista näytekaasun pitoisuus sovittamalla siihen kaavalla (20) mallinnettu spektri, jossa pohjataso polynomikertoimien lisäksi ainoastaan näytekaasun pitoisuus toimii vapaana parametrina. Pitoisuusanalyysiä peilien korkeimman heijastavuuden kaistalla demonstroitiin mittaamalla laajakaistaiset spektrit 200 ppm:n hiilidioksidipitoisuudessa. Pitoisuus on riittävän suuri hyvän signaali-kohinasuhteen aikaansaamiseksi, ja riittävän pieni, jottei piikkien saturoituminen vääristä spektrin muotoa liiallisesti. Piikkien saturoitumisen ja spektrianalysointin erottelukyvyn yhteisvaikutus on tällä pitoisuudella kuitenkin erittäin tärkeää ottaa oikealla tavalla huomioon, jotta mallinnetun spektrin sovitus antaisi luotettavia tuloksia. Kuvissa 34 ja 35 on esitetty SLD- ja SC-valonlähteillä mitatut spektrit, joiden aallonpituusakselit on kalibroitu, sekä mitattuihin spektreihin sovitetut mallinnetut spektrit, joilla erotuksen neliösumma minimoituu. Kuviiin on merkitty myös spektrisovituksella saadut pitoisuudet, jotka ovat 196 ppm SLD-mittaukselle ja 194 ppm SC-mittaukselle.





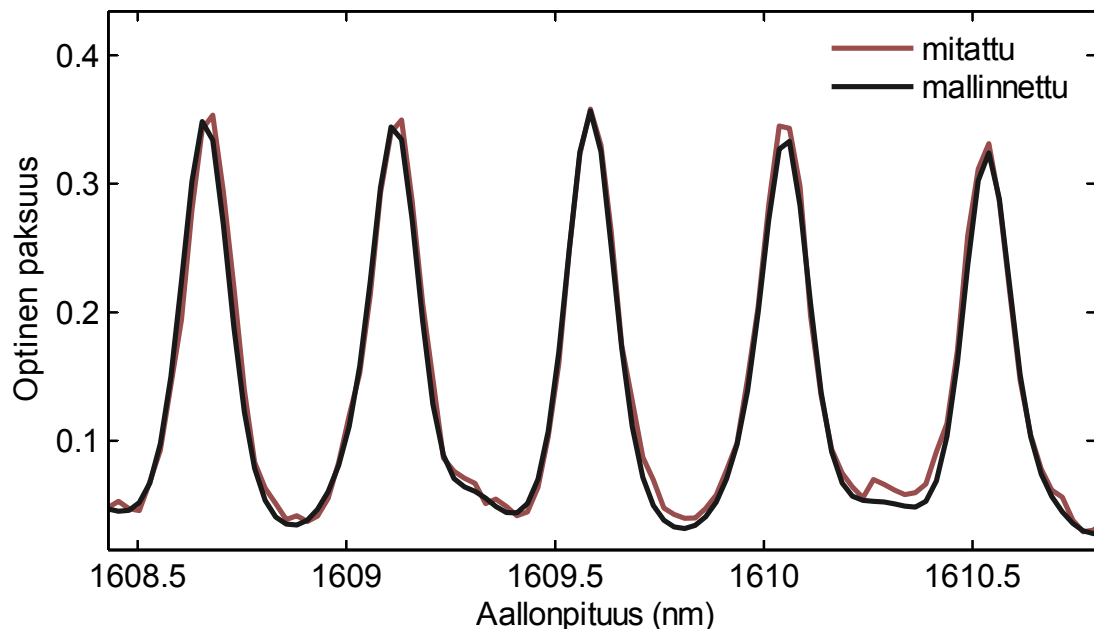
Kuva 34. (a) SLD-valonlähteellä 200 ppm:n CO<sub>2</sub>-pitoisuudessa mitattu spektri. (b) Mallinnettu pienimmän neliösumman sovitus, joka antoi pitoisuudeksi 196 ppm.



Kuva 35. (a) SC-valonlähteellä 200 ppm:n CO<sub>2</sub>-pitoisuudessa mitattu spektri. (b) Mallinnettu pienimmän neliösumman sovitus, joka antoi pitoisuudeksi 194 ppm.



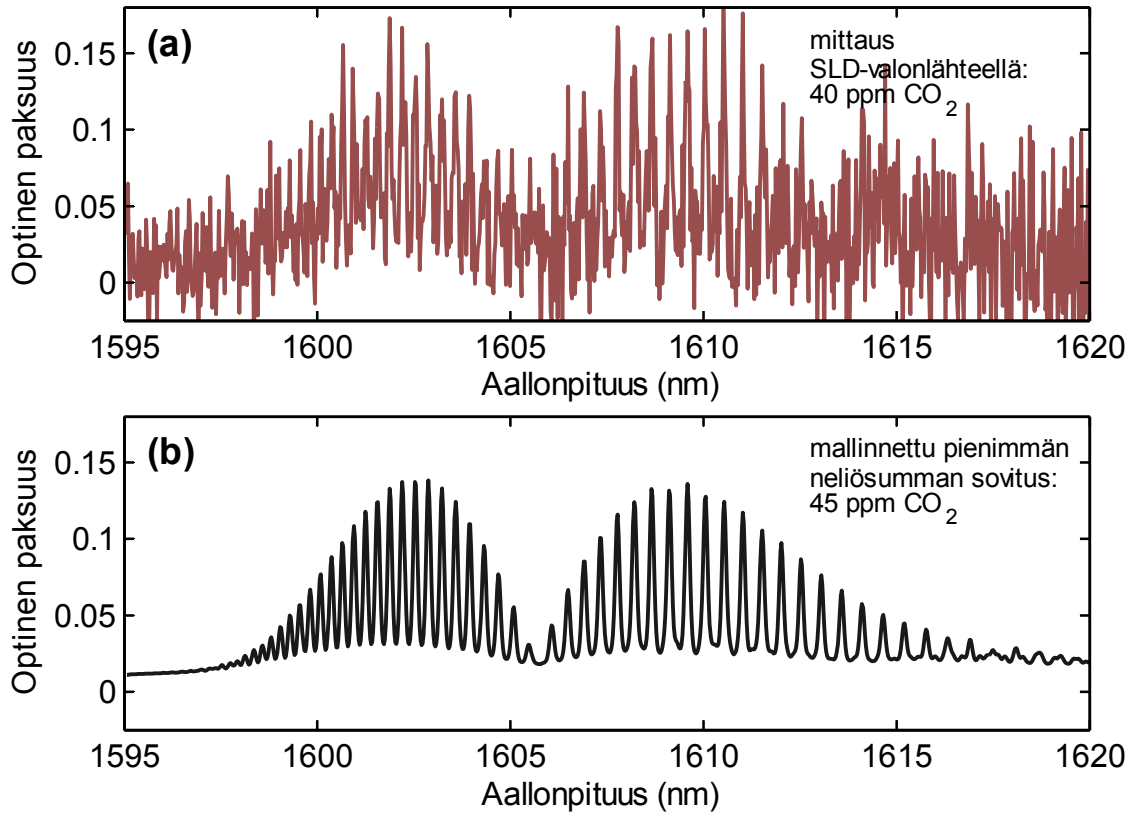
Kuvista nähdään, että mitatut ja mallinnetut spektrit vastaavat erittäin hyvin toisiaan, erityisesti superjatkumovalonlähteen tapauksessa. Tätä tukee myös spektrisovituksella saadut pitoisuudet, jotka ovat hyvin lähellä mittauksissa käytettyjä pitoisuuksia. Vaikka superluminesenssiodilla mitattu spektri on selvästi kohinaisempi, laajakaistainen spektrisovitus antaa oikean pitoisuuden ilman suurempia ongelmia. Tulokset ovat selvästi massavirtasäätimen noin kymmenen prosentin maksimivirherajan sisällä. Mitatun ja mallinnetun spektrin hyvää vastaavuutta toisiinsa on havainnollistettu kuvassa 36, jossa on piirretty samaan kuvaan sekä SC-valonlähteellä mitattu että numeerisesti mallinnettu spektri viiden absorptiopiikin alueella, lähellä 1610 nanometrin aallonpituutta. Kuvasta nähdään, että kalibroidulla laitteistolla paitsi piikkien paikat ja korkeudet, myös piikkien leveydet ja jopa piikkien välisten alueiden muodot vastaavat hyvin toisiaan.



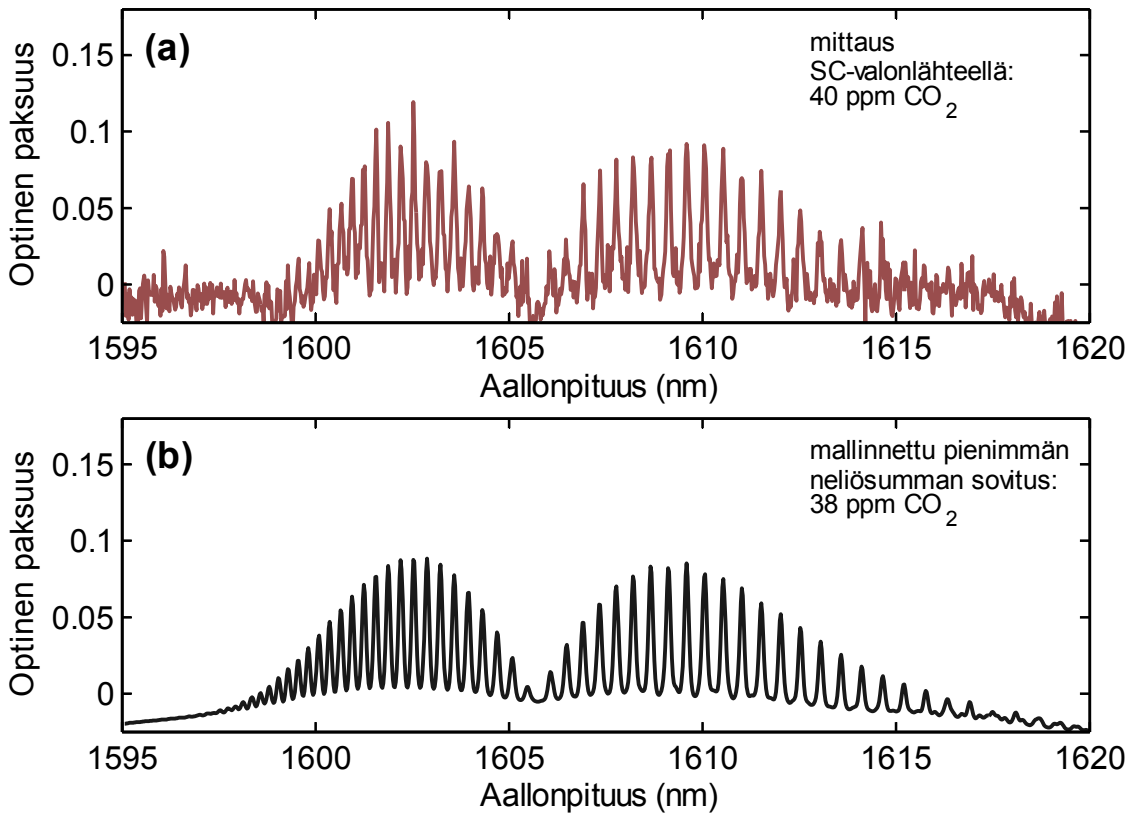
Kuva 36. Lähikuvat SC-valonlähteellä mitatusta ja mallinnetusta spektristä samaan kuvaan piirrettyinä. Mitatun ja mittausdataan numeerisesti sovitetun mallinnetun spektrin välillä havaitaan erittäin hyvä vastaavuus.

### 5.3.3 Pitoisuusanalyysi: 40 ppm CO<sub>2</sub>

Laitteiston suorituskykyä pienempien pitoisuuksien analyysissä demonstroitiin 40 ppm:n hiilidioksidipitoisuudessa tehdyssä mittauksessa. Matalan pitoisuuden vuoksi signaalin voimakkuus on lähellä kohinan amplitudia, erityisesti SLD-mittauksen tapauksessa. Optinen paksuus on tällä pitoisuudella suuruusluokkaa 0,1, minkä vuoksi piikkien saturoituminen on pientä ja signaalin voimakkuus on lähes suoraan verrannollinen pitoisuuteen (Platt, 2009). Mittaustulokset on esitetty kuvissa 37 ja 38, joihin on piirretty molemmilla valonlähteillä mitatut ja niihin sovitetut mallinnetut spektrit. Spektrisovitus antoi pitoisuudeksi 45 ppm SLD-mittaukselle ja 38 ppm SC-mittaukselle.



Kuva 37. (a) SLD-valonlähteellä 40 ppm:n CO<sub>2</sub>-pitoisuudessa mitattu spektri. (b) Mallinnettu pienimmän neliösumman sovitus, joka antoi pitoisuudeksi 45 ppm.

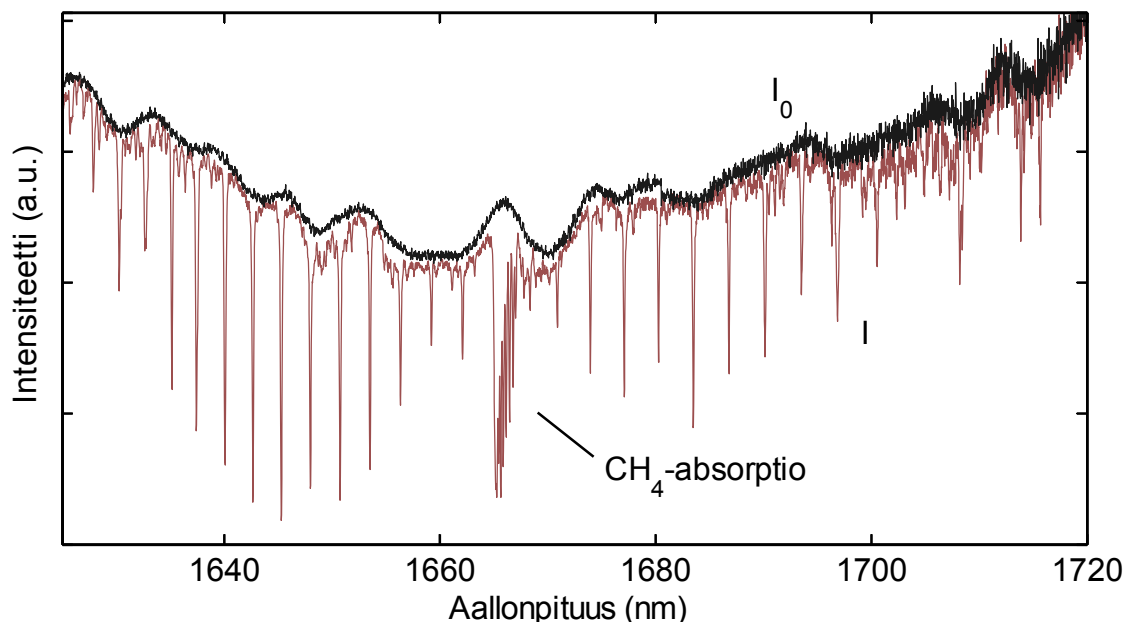


Kuva 38. (a) SC-valonlähteellä 40 ppm:n CO<sub>2</sub>-pitoisuudessa mitattu spektri. (b) Mallinnettu pienimmän neliösumman sovitus, joka antoi pitoisuudeksi 38 ppm.

Superjatkumovalonlähteen kirkkauden tuomat edut näkyvät selvästi kuvissa; hiilidioksidin absorptiovyörakenne erottuu SC-mittauksessa huomattavasti paremmin kuin SLD-mittauksessa, jossa se paljain silmin katsottuna hukkuu lähes kohinaan. Laajakais-tainen DOAS-spektrisovitusmenetelmä löytää kuitenkin signaalista spektrin ja antaa tuloksena pitoisuuden, joka vastaa mittauspitoisuutta yllättävän hyvällä tarkkuudella. Toinen huomionarvoinen asia molemmissa mitatuissa spektreissä on  $I_0$ :n ja  $I$ :n mittaamisen välissä tapahtunut pohjataso ajautuminen, joka näkyy kuvissa signaalin pohjataso siirtymisenä ja pienenä kaarevuutena. Tämä on todennäköisimmin peräisin valonlähteen intensiteetin muuttumisesta mittausten välillä ja niiden aikana, mutta siihen voi vaikuttaa myös kaviteetin linjauksen muuttuminen ja kuitukytkeä. Mallinnetuista spektreistä kuitenkin nähdään, että vapaan polynomin sisältävä spektrisovitusmenetelmä on kompensoinut pohjataso ajautumisen vaikutukset onnistuneesti. Vaikka mittauksissa keskityttiin vain yhteen hivenkaasukomponenttiin, tulokset demonstroivat myös tässä tapauksessa hyvin laajakaisaisuuden tuomia etuja yhden aallonpituuden lähestymistapaan verrattuna; laajakaisainen spektrisovitus kompensoi tehokkaasti sekä mittaustulosten nopeaa (korkeataajuuksista), että hidasta (matalataajuuksista) kohinaa.

#### 5.4 Kaasumittaus: metaani

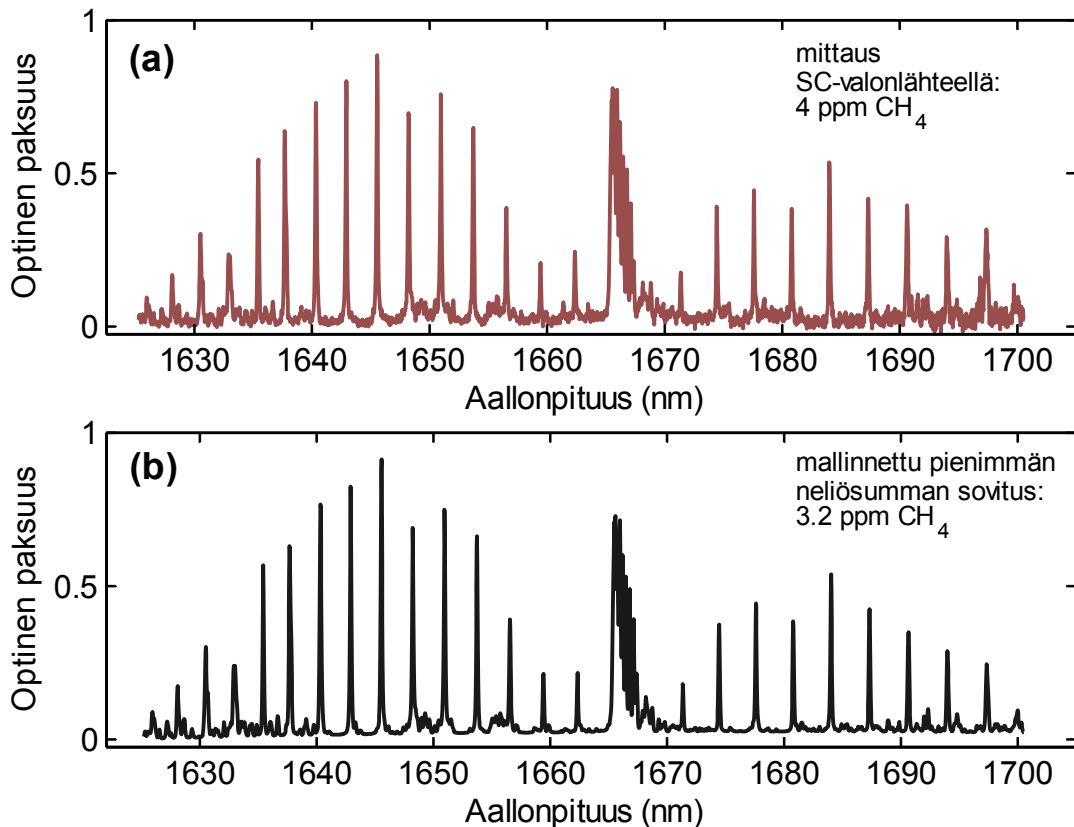
Toisen hivenkaasumittauksen kohteena oli metaani, joka absorboi vahvasti 1620 ja 1720 nanometrin välisellä alueella. Koska superluminesenssidiodin ulostulospektrin kirkkaus tippuu nopeasti 1625 nanometriä pidemmillä aallonpituuksilla, metaanin spektri voitiin mitata kokonaisuudessaan ainoastaan superjatkumovalonlähdeä käyttäen. Spektri mitattiin 4 ppm:n pitoisuudesta neljässä 25 nanometriä leveässä osassa, joista jokaisen mittaaminen kesti noin kolme minuuttia. Raakadata on esitetty kuvassa 39, joka havainnollistaa mittausta. Kuvasta nähdään selkeästi kohinatason kasvu lähellä detektorin käyttöalueen punaista reunaa.



Kuva 39. Metaanin kaviteettitehosteinen absorptiospektri SC-valonlähteellä mitattuna.

### 5.4.1 Pitoisuusanalyysi: 4 ppm CH<sub>4</sub>

Kuvassa 40 on esitetty mitattu metaanin spektri sekä siihen sovitettu pienimmän erotuksen neliösumman mallinnettu spektri. Koska spektri mitattiin spektrianalysointialueen punaisessa ääripäässä, aallonpituus akseli oli hyvin epälineaarinen, ja se jouduttiin kalibroimaan useassa osassa. Mallinnuksessa käytettiin aikaisemmin hiilidioksidi-referenssimittauksella saatuja arvoja spektrometrin erottelukyvylle ja peilien vakiohäviöille. Spektrisovitus antoi metaanin pitoisuudeksi 3,2 ppm.

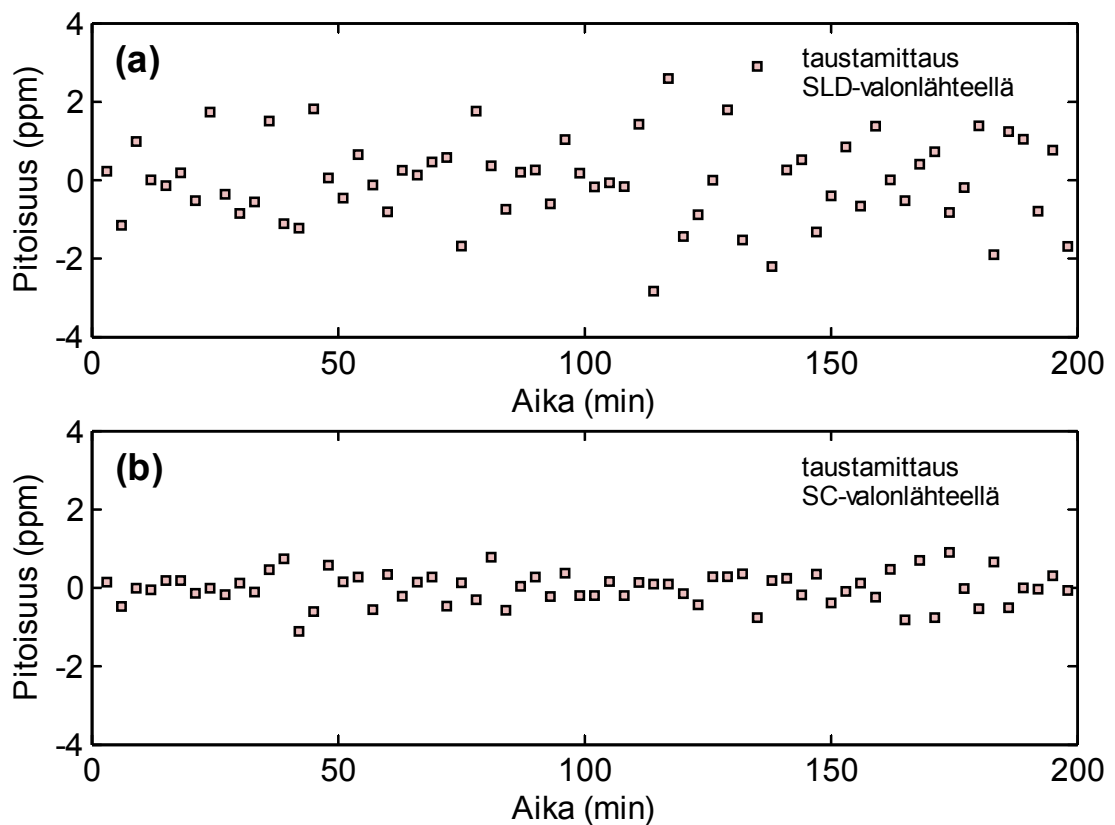


Kuva 40. (a) SC-valonlähteellä 4 ppm:n CH<sub>4</sub>-pitoisuudessa mitattu spektri. (b) Mallinnettu pienimmän neliösumman sovitus, joka antoi pitoisuudeksi 3,2 ppm.

Kuvasta nähdään hyvä vastaavuus mitatun ja mallinnetun spektrin välillä, mutta sovituksella saadussa pitoisuudessa on suurempi virhe kuin hiilidioksidimittauksen tapauksessa. Tämä on oletettavasti seurausta sekä spektrianalysointialueen vasten epälineaarisuudesta käyttöalueen rajalla että peilihäviöiden kalibroinnin virheestä. Peilihäviöiden virhe kasvaa siirryttäessä kauemmas heijastavuuskaistan keskusaallonpituudesta, jonka läheisyydessä kalibroitimittaus suoritettiin. Luvussa 2 esitelty laajakaistainen kalibroitimenetelmä tulisikin ottaa käyttöön, kun mittauksia tehdään koko peilien korkean heijastavuuden kaistalla. Mittaus demonstroi kuitenkin hyvin superjatkumovalonlähteen potentiaalia koko heijastavuuskaistalla tapahtuvaan monikomponenttimittaukseen, ja jos detektorirajoituksesta päästäisiin eroon, mittauskaistaa voitaisiin ulottaa vieläkin pidemmälle. Monien hivenkaasumolekyylien tapauksessa kasvanut absorptiovaikutusala kompensoi pienemmästä heijastavuudesta johtuvaa herkkyuden menetystä, kun mittaus suoritetaan pidemmällä aallonpituuksilla.

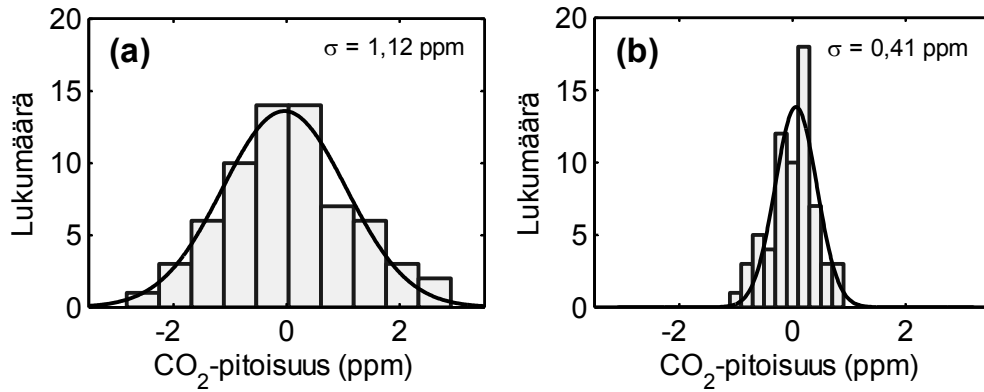
## 5.5 Havaintorajan määrittäminen hiilidioksidille

Havaintoraja ja laitteiston herkkyys määritettiin kummallekin valonlähteelle erikseen käyttämällä hiilidioksidia kohdemolekyylinä. Havaintoraja arvioitiin mittaamalla 67 laajakaistaista taustaspektriä hiilidioksidin absorptiovyön aallonpituuskaistalla kuivalla tyypellä huuhdellusta kammiosta siten, että mitatussa signaalissa ei havaittu lainkaan hiilidioksidin absorptiopiikkejä. Peräkkäisistä mittauksista muodostettiin 66 paria, joissa ensimmäinen mittaus asetettiin  $I_0$ :ksi ja jälkimmäinen  $I$ :ksi. Näin saatiin kuuteenkymmeneenkuuteen  $D_{CE}$ -taustasignaaliin sovitettiin mallinnettu hiilidioksidin absorptiospektri DOAS-menetelmällä siten, että pitoisuus ja polynomikertoimet toimivat vapaina parametreina. Sovituksella saadut pitoisuudet on esitetty aikasarjana molemmille valonlähteille kuvassa 41.



Kuva 41. Aikasarjat (a) SLD-valonlähteellä ja (b) SC-valonlähteellä mitatuista hiilidioksidipitoisuuksista, kun kammiota huuhdeltiin kuivalla tyypellä.

Aikasarjoista nähdään välittömästi SLD-valonlähteellä tehdyn mittauksen korkeammasta kohinatasosta aiheutuva suurempi hajonta nollapitoisuuden ympärillä. Havaintorajan kvantitatiiviseksi arvioimiseksi kuvassa 42 on esitetty histogrammit taustamittauksilla saaduista pitoisuuksista molemmille valonlähteille. Pitoisuudet noudattavat nol-lakeskeistä normaalijakaumaa, mikä käy ilmi hyvästä vastaavuudesta mittausdataan sovitetun Gaussimaisen funktion kanssa. Kuvaan on merkitty myös jakaumien keskiha-jonnat, jotka ovat 1,12 ppm SLD-valonlähdemittaukselle ja 0,41 ppm SC-valonlähde-mittaukselle.



Kuva 42. Histogrammiesitykset kuvassa 41 esitetyn taustamittauksen aikasarjoista (a) SLD- ja (b) SC-valonlähteelle. Kuviin on merkitty jakaumaan sovitettu Gaussimainen funktio sekä jakauman keskihajonta.

Tulosten perusteella voidaan määritellä hiilidioksidin  $3\sigma$ -havaintorajaksi 3,4 ppm SLD-valonlähdettä käytettäessä ja vastaavasti 1,2 ppm SC-valonlähdettä käytettäessä. Havaintorajan määrittäminen peräkkäisten taustamittausten avulla ei ota huomioon todellisissa mittauksissa näytekaasun vaihtoon  $I_0:n$  ja  $I:n$  mittaamisen välissä kuluva aikaa. Tällä ei kuitenkaan todennäköisesti ole suurta merkitystä, sillä vapaan polynomin sisältävä spektrisovitusmenetelmä kompensoi tehokkaasti vaihdon aikana mahdollisesti tapahtuvan taustatason ajautumisen vaikutuksia. Laitteiston pitkän aikavälin stabiilisuutta olisi kuitenkin syytä tutkia tarkemmin.

Laitteiston herkkyyttä arvioitiin yleisemmällä tasolla laskemalla efektiivinen pienin havaittava absorptiokerroin vastaavalle yhden aallonpituuden mittaukselle. Pienin havaittava absorptiokerroin saadaan kaavalla  $\alpha_{min} = \sigma_{max} N_{min}$ , missä  $N_{min}$  on havaintorajaa vastaava lukumäärätiheys ja  $\sigma_{max}$  on hiilidioksidin absorptiovyön (kuva 17) voimakkaimman piikin absorptiovaikutusala. Sijoittamalla  $\sigma_{max} = 7,564 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$  saadaan  $\alpha_{min} = 6,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$  SLD-valonlähteelle ja  $\alpha_{min} = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$  SC-valonlähteelle. Kun otetaan huomioon SC-valonlähteen noin kymmenkertainen spektrinen kirkkaus SLD-valonlähteeseen verrattuna, jonka vaikutusta kaviteetin vinoon linjaaminen hieman pienentää, voidaan todeta signaali-kohinasuhteen kasvaneen suunnilleen kirkkauden neliöjuureen verrannollisesti. Tämä on raekohinan (eng. shot noise) tunnuspiirre, ja jos muut olosuhteet oletetaan mittausten välillä identtisesti, voidaan tulosten perusteella varovasti arvioida raekohina tärkeimmäksi kohinalähteeksi mittauksessa.

Saavutettu herkkyys on samaa suuruusluokkaa kuin lähteissä (Langridge, 2008) ja (Denzer, 2011), joista ensimmäisessä on käytetty valkoista superjatkumovalonlähdettä sekä korkean heijastavuuden peilejä ja jälkimmäisessä superjatkumovalonlähdettä ja Fourier-muunnos-spektrometriä. Herkkyys on parempi kuin monissa laajakaistaisissa CRDS-menetelmissä (Ball, 2003), eikä se jää kauas kehittyneistä yhden aallonpituuden CRDS-menetelmistä, joissa tyypillinen herkkyys on suuruusluokkaa  $10^{-11} \text{ cm}^{-1} - 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  (Simpson, 2003; Morville, 2004; Ayers, 2005; Dubé, 2005). Työssä käytetty kolmen minuutin mittausaika on kirjallisuuteen verrattuna pitkä, mutta sitä voitaisiin lyhentää merkittävästi käyttämällä rividetektoria aallonpituuspyyhkäisevän monokromaattorin sijaan.

## 6. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn tavoitteina oli tutkia kustannustehokkaita tapoja sovelluskohtaisen superjatkumovalonlähteen luomiseen sekä demonstroida kokeellisesti herkkää ja selektiivistä monikomponenttihivenkaasumittausta laboratoriossa. Ensimmäinen tavoite toteutettiin kirjallisuusselvityksellä ja numeerisilla simulaatioilla, joissa käytiin yleisellä tasolla läpi superjatkumon luomisen taustalla vaikuttavaa fysiikkaa, prosessin dynamiikkaa eri toiminta-alueilla, epälineaaristen kuitujen ominaisuuksia sekä kustannustehokkaita pumppuvalonlähteitä. Lisäksi esiteltiin muutamia kokeellisesti demonstroituja valonlähteitä eri aallonpituusalueille ja esimerkkejä niistä hyötyvistä sovelluksista. Mikrosirulaserit, muotolukitut kuitulaserit ja nanosekuntipulsseja tuottavat kuituvahvistinlaserit todettiin kirjoitushetkellä lupaavimmiksi pumppuvalonlähteiksi kustannustehokkaaseen superjatkumovalonlähteeseen.

Kirjallisuusselvityksellä saatua tietoa hyödynnettiin työn toisen tavoitteen saavuttamisessa rakentamalla herkkää ja laajakaistaista IBB-CEAS-kaasumittaussovellusta varten räätälöity kustannustehokas superjatkumovalonlähde. Superjatkumon luomiseen käytettiin pienikokoista 700 pikosekunnin pulsseja 1,5 mikrometrin aallonpituudella tuottavaa kuitulaseria, jolla pumpattiin kolme metriä pitkää yksimuotokuitua. Lopputuloksena saatiin erittäin kirkas 800 mW:n tehoinen superjatkumo, jonka lähes kaikki optinen teho sijaitsi IBB-CEAS-sovelluksen peilien korkean heijastavuuden kaistalla 1,5 ja 1,7 mikrometrin välisellä alueella. Valonlähdettä vertailtiin samalla aallonpituusalueella operoivan superluminesenssidiodin kanssa, ja sen kokonaiskirkkaus todettiin superluminesenssidiodiin nähden noin 50-kertaiseksi kaistanleveyden ollessa noin kuusinkertainen. Tulokset osoittavat, että käyttämällä superluminesenssidiodia hinnaltaan 5 – 10 kertaa kalliimpaa superjatkumovalonlähdettä voidaan saavuttaa vähintään samaa suuruusluokkaa oleva parannus optiseen suorituskykyyn. Tämä suorituskyky on suoraan hyödynnettävissä IBB-CEAS-sovelluksessa, jota ei tietääksemme ole aikaisemmin demonstroitu valonlähteellä, jonka spektrinen kirkkaus mittauskaistalla on yhtä suuri kuin tässä työssä käytetyllä valonlähteellä.

IBB-CEAS-menetelmää koskevassa teorialuvussa käsiteltiin kaviteettitehostusta ja peilien optimaalista heijastavuutta, todettiin referenssinäytteellä kalibrointi yksinkertaiseksi ja toimivaksi kalibrointimenetelmäksi sekä esitettiin työtä varten muokatut DOAS-spektrisoitusmenetelmät, jotka ottavat oikealla tavalla huomioon absorptiopiikkien saturoitumisen ennen spektrometrin erottelukykyä. IBB-CEAS-tekniikkaa demonstroitiin kokeellisesti mittalaitteistolla, jossa SC ja SLD toimivat vuorotellen valonlähteinä. Laitteiston suorituskykyä peilien korkeimman heijastavuuden kaistalla tutkittiin käyttämällä hiilidioksidia kohdemolekyylinä. Kummallakin valonlähteellä saaduissa tuloksissa havaittiin hyvä vastaavuus mitattujen ja mallinnettujen spektrien sekä mitta-

uksissa käytettyjen ja DOAS-spektrisovitusmenetelmällä saatujen pitoisuuksien välillä, vaikka superluminesenssidiodin heikommasta kirkkaudesta aiheutunut suurempi kohinataso näkyikin selkeästi mitatuissa signaaleissa. DOAS-spektrisovitusmenetelmä osoitti kuitenkin toimivuutensa kompensoimalla sekä signaalin kohinaa että taustatason ajautumista. Mittaamalla pitoisuutta toistuvasti kuivalla tyypellä huuhdellusta kammioista hiilidioksidin  $3\sigma$ -havaintorajoiksi määritettiin 3,4 ppm SLD-valonlähdettä käytettäessä ja vastaavasti 1,2 ppm, kun valonlähteenä toimi superjatkumo. Eron pääteltiin johtuvan pääosin SLD-valonlähteen heikommasta kirkkaudesta. Absorptiovyön voimakkaimman piikin ( $\sigma = 7,564 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$ ) kohdalla havaintorajat vastaavat  $6,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ :n ja  $2,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ :n pienintä havaittavaa absorptiokerrointa vastaavalle yhden aallonpituuden mittaukselle. Saavutettu herkkyys on vertailtavissa herkimpiin yhden aallonpituuden menetelmiin, jotka ovat tyypillisesti monimutkaisempia ja vähemmän joustavia.

Superjatkumovalonlähteen kaistanleveyden monikomponenttimittaukseen tuomaa etua demonstroitiin mittaamalla metaanin noin sata nanometriä leveä absorptiovyö. Mittausdataan tehty spektrisovitus antoi hiilidioksidimittauksia suuremman noin 20 %:n suhteellisen virheen pitoisuudessa. Sekä peilien heijastavuuskäyrän että spektrometrin vasteen laajakaistainen kalibrointi todettiin tarpeelliseksi mittauksen ulottuessa molempien komponenttien kaistojen punaiseen äärireunaan. Vaikka metaania ei mitattu hiilidioksidin kanssa samanaikaisesti, tulokset on helposti yleistettävissä aitoon monikomponenttimittaukseen; laajakaistainen DOAS-spektrisovitus löytää mittadatasta pitoisuudet myös tapauksessa, jossa molekyyileillä on päällekkäisiä absorptiovyöitä.

Työssä rakennettua IBB-CEAS-mittalaitteistoa voitaisiin kehittää monella tavalla. Skannaavan monokromaattorin korvaaminen rividetektorilla lyhentäisi mittausaikaa kolmesta minuutista sekunteihin, tai alle, ja laitteistosta tulisi samalla sekä kustannustehokkaampi että pienikokoisempi. Signaalin voimakkuutta detektorilla voitaisiin lisäksi kasvattaa vähintään kertaluokalla optimoimalla kaviteetin kytkentä- ja keräysoptiikka lähteen (Fiedler, 2007) mukaisesti. Heijastavuuskaista voitaisiin puolestaan kasvattaa moninkertaiseksi käyttämällä prismakaviteettia (Lehmann, 2009; Johnston, 2009).

Suurempi muutos mittalaitteistoon olisi superjatkumon ulottaminen keski-infrapuna-alueelle; samaa pumppulaseria ja pehmeälasikuituja käyttämällä olisi teoriassa mahdollista saavuttaa yli 4,5 mikrometrin aallonpituus (Xia, 2007). Koska molekyylien absorptiovuorovaikutusalat ovat kertaluokkia suurempia keski-IR-alueella, kaviteettepeilien ei tarvitsisi olla yhtä hyvälaatuisia. Keski-infrapuna-alueella toimimisessa on kuitenkin paljon käytännön ongelmia, joista detektorilaitteiston toteutus on kenties vaativin.

Laajakaistaisuuden tuomat edut yhdistettyinä äärimmäiseen herkkyyteen ja yksinkertaiseen, kustannustehokkaaseen mittalaitteistoon ovat houkuttelevia ominaisuuksia sovelluksissa, kuten prosessinseuranta puolijohde- tai kemianteollisuudessa, ympäristö- ja ilmakehäanalyysi (Atkinson, 2003), sekä hengitysilma-analyysi. Hengitysilman molekyyleistä mittaustaistalla absorboi muun muassa vetysyanidi (HCN), josta aiheutuvaan vaikeasti diagnosoitavaan myrkytystilaan kuolee tulipaloissa tilastollisesti lähes yhtä paljon ihmisiä kuin häämyrkytykseen (Schmidt, 2011). Laitteisto soveltuu lähes sellaisenaan myös erinäisten sairauksien indikaattoreina tutkittujen haihtuvien rikkiyhdisteiden (eng. Volatile Sulfur Compounds, VSC) mittaamiseen (Ciaffoni, 2011).



## LÄHTEET

- Aalto, A., G. Genty, ja J. Toivonen. "Extreme-value statistics in supercontinuum generation by cascaded stimulated Raman scattering." *Optics Express* 18 (2010): 1234-1239.
- Adler, F., M.J. Thorpe, K.C. Cossel, ja J. Ye. "Cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy: technology and applications." *Annual Review of Analytical Chemistry* 3 (2010): 175-205.
- Agrawal, G. "Nonlinear fiber optics." *Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century*, 2000: 195-211.
- Aguirre, Aaron, Norihiko Nishizawa, James Fujimoto, Wolfgang Seitz, Max Lederer, ja Daniel Kopf. "Continuum generation in a novel photonic crystal fiber for ultrahigh resolution optical coherence tomography at 800 nm and 1300 nm." *Opt. Express* 14 (2006): 1145-1160.
- Akhmediev, N.N., ja A. Ankiewicz. *Solitons: nonlinear pulses and beams*. Chapman & Hall London, 1997.
- Alfano, R.R. *The supercontinuum laser source: fundamentals with updated references*. Springer Verlag, 2006.
- Alfano, RR, ja SL Shapiro. "Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses." *Physical Review Letters* 24 (1970): 592-594.
- Alphonse, G.A., D.B. Gilbert, MG Harvey, ja M. Ettenberg. "High-power superluminescent diodes." *Quantum Electronics, IEEE Journal of* 24 (1988): 2454-2457.
- Ando Ltd. *Instruction Manual for AQ-6315A/B Optical Spectrum Analyzer*. Ando Ltd., 2004.
- Atkinson, D.B. "Solving chemical problems of environmental importance using cavity ring-down spectroscopy." *Analyst* 128 (2003): 117-125.
- Ayers, James D., Randy L. Apodaca, William R. Simpson, ja Douglas S. Baer. "Off-axis cavity ringdown spectroscopy: application to atmospheric nitrate radical detection." *Appl. Opt.* 44 (2005): 7239-7242.
- Ball, S.M., ja R.L. Jones. "Broad-band cavity ring-down spectroscopy." *Chemical reviews* 103 (2003): 5239-5262.
- Ball, Stephen M., Justin M. Langridge, ja Roderic L. Jones. "Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy using light emitting diodes." *Chemical Physics Letters* 398 (2004): 68-74.
- Bartula, R. "Instrumentation for absorption spectroscopy measurements in the ultraviolet." University of Wisconsin, 2009.
- Bartula, RJ, JW Walewski, ja ST Sanders. "Generation of ultraviolet broadband light in a single-mode fiber." *Applied Physics B: Lasers and Optics* 84 (2006): 395-400.
- Berden, G., R. Peeters, ja G. Meijer. "Cavity ring-down spectroscopy: experimental schemes and applications." *International Reviews in Physical Chemistry* 19 (2000): 565-607.
- Birks, TA, JC Knight, ja P.S.J. Russell. "Endlessly single-mode photonic crystal fiber." *Optics letters* 22 (1997): 961-963.
- Boyd, R.W. *Nonlinear optics*. Academic Pr, 2003.
- Brown, D.M., Z. Liu, ja C.R. Philbrick. "Supercontinuum lidar applications for measurements of atmospheric constituents." *Proceedings of SPIE*. 2008. 69500B.
- Brown, S.S. "Absorption spectroscopy in high-finesse cavities for atmospheric studies." *Chemical reviews* 103 (2003): 5219-5238.
- Chen, C.M., ja P.L. Kelley. "Nonlinear pulse compression in optical fibers: scaling laws and numerical analysis." *JOSA B* 19 (2002): 1961-1967.
- Ciaffoni, L, R Peverall, ja G A D. "Laser spectroscopy on volatile sulfur compounds: possibilities for breath analysis." *Journal of Breath Research* 5 (2011): 024002.

- Coen, Stéphane, ym. "Supercontinuum generation by stimulated Raman scattering and parametric four-wave mixing in photonic crystal fibers." *J. Opt. Soc. Am. B* 19 (2002): 753-764.
- Crosson, ER. "A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor." *Applied Physics B: Lasers and Optics* 92 (2008): 403-408.
- Denzer, W., ym. "Near-infrared broad-band cavity enhanced absorption spectroscopy using a superluminescent light emitting diode." *Analyst* 134 (2009): 2220-2223.
- Denzer, W., ym. "Trace species detection in the near infrared using Fourier transform broadband cavity enhanced absorption spectroscopy: initial studies on potential breath analytes." *Analyst* 136 (2011): 801-806.
- Domachuk, P., ym. "Over 4000 nm bandwidth of mid-IR supercontinuum generation in sub-centimeter segments of highly nonlinear tellurite PCFs." *Optics Express* 16 (2008): 7161-7168.
- Dubé, W.P., ym. "Aircraft instrument for simultaneous, in situ measurement of NO and NO<sub>2</sub> via pulsed cavity ring-down spectroscopy." *Review of scientific instruments* 77 (2006): 034101.
- Dudley, J.M., G. Genty, ja S. Coen. "Supercontinuum generation in photonic crystal fiber." *Reviews of modern physics* 78 (2006): 1135-1184.
- Dudley, J.M., ja J.R. Taylor. "Ten years of nonlinear optics in photonic crystal fibre." *Nature Photonics* 3 (2009): 85-90.
- Dudley, JM, ja J.R. Taylor. *Supercontinuum generation in optical fibers*. Cambridge Univ Pr, 2010.
- Exalos AG. *Exalos ESL1620 Specification*. Exalos AG, 2010.
- Fiedler, S.E., A. Hese, ja A.A. Ruth. "Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy." *Chemical Physics Letters* 371 (2003): 284-294.
- Fiedler, S.E., A. Hese, ja U. Heitmann. "Influence of the cavity parameters on the output intensity in incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy." *Review of Scientific Instruments* 78 (2007): 073104.
- Franken, P. A., A. E. Hill, C. W. Peters, ja G. Weinreich. "Generation of Optical Harmonics." *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961): 118-119.
- Genty, G., S. Coen, ja J.M. Dudley. "Fiber supercontinuum sources (Invited)." *JOSA B* 24 (2007): 1771-1785.
- Grgic, Jure, Sanshui Xiao, Jesper Mork, Antti-Pekka Jauho, ja N. Asger Mortensen. "Slow-light enhanced absorption in a hollow-core fiber." *Opt. Express* 18 (2010): 14270-14279.
- Hagen, C.L., ja S.T. Sanders. "Application of a Novel White Laser Sensor to an HCCI Engine." (Society of Automotive Engineers, 400 Commonwealth Dr, Warrendale, PA, 15096, USA,) 2006.
- Herrmann, J., ym. "Experimental Evidence for Supercontinuum Generation by Fission of Higher-Order Solitons in Photonic Fibers." *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002): 173901.
- Hollas, J.M. *Modern spectroscopy*. Wiley, 2004.
- Johnston, Paul S., ja Kevin K. Lehmann. "Cavity enhanced absorption spectroscopy using broadband prism cavity and a supercontinuum source." *Opt. Express* 16 (2008): 15013-15023.
- Kaminski, CF, RS Watt, AD Elder, JH Frank, ja J. Hult. "Supercontinuum radiation for applications in chemical sensing and microscopy." *Applied Physics B: Lasers and Optics* 92 (2008): 367-378.
- Ke, K., C. Xia, M.N. Islam, M.J. Welsh, ja M.J. Freeman. "Mid-infrared absorption spectroscopy and differential damage in vitro between lipids and proteins by an all-fiber-integrated supercontinuum laser." *Optics Express* 17 (2009): 12627-12640.

- Keopsys SA. *Keopsys Kult Optical specifications*. Keopsys SA, 2010.
- Koshiba, M. "Full-Vector Analysis of Photonic Crystal Fibers Using the Finite Element Method." *IEICE transactions on electronics* 85 (2002): 881-888.
- Kudlinski, A., G. Bouwmans, Y. Quiquempois, ja A. Mussot. "Experimental demonstration of multiwatt continuous-wave supercontinuum tailoring in photonic crystal fibers." *Applied Physics Letters* 92 (2008): 141103.
- Langridge, J.M., S.M. Ball, ja R.L. Jones. "A compact broadband cavity enhanced absorption spectrometer for detection of atmospheric NO<sub>2</sub> using light emitting diodes." *The Analyst* 131 (2006): 916-922.
- Langridge, JM, T. Laurila, RS Watt, RL Jones, CF Kaminski, ja J. Hult. "Cavity enhanced absorption spectroscopy of multiple trace gas species using a supercontinuum radiation source." *Optics Express* 16 (2008): 10178-10188.
- Laurila, T., IS Burns, J. Hult, JH Miller, ja CF Kaminski. "A calibration method for broadbandwidth cavity enhanced absorption spectroscopy performed with supercontinuum radiation." *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2010: 1-8.
- Lehmann, K.K., P.S. Johnston, ja P. Rabinowitz. "Brewster angle prism retroreflectors for cavity enhanced spectroscopy." *Applied optics* 48 (2009): 2966-2978.
- Lin, C., ja RH Stolen. "New nanosecond continuum for excited-state spectroscopy." *Applied Physics Letters* 28 (1976): 216-218.
- Malitson, I. H. "Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica." *J. Opt. Soc. Am.* 55 (1965): 1205-1208.
- McCurdy, M.R., Y. Bakhirkin, G. Wysocki, R. Lewicki, ja F.K. Tittel. "Recent advances of laser-spectroscopy-based techniques for applications in breath analysis." *Journal of Breath Research* (IOP Publishing) 1 (2007): 014001.
- Meijer, Gerard, Maarten G. H., Rienk T. Jongma, David H. Parker, ja Alec M. Wodtke. "Coherent cavity ring down spectroscopy." *Chemical Physics Letters* 217 (1994): 112-116.
- Meinen, J., J. Thieser, U. Platt, ja T. Leisner. "Technical Note: Using a high finesse optical resonator to provide a long light path for differential optical absorption spectroscopy: CE-DOAS." *Atmos. Chem. Phys* 10 (2010): 3901-3914.
- Moon, S., ja D.Y. Kim. "Ultra-high-speed optical coherence tomography with a stretched pulse supercontinuum source." *Optics Express* 14 (2006): 11575-11584.
- Morville, J., D. Romanini, A.A. Kachanov, ja M. Chenevier. "Two schemes for trace detection using cavity ringdown spectroscopy." *Applied Physics B: Lasers and Optics* 78 (2004): 465-476.
- O'Keefe, A., ja D.A.G. Deacon. "Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources." *Review of Scientific Instruments* 59 (1988): 2544-2551.
- O'Keefe, Anthony. "Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption." *Chemical Physics Letters* 293 (1998): 331-336.
- Orphal, Johannes, ja Albert A. Ruth. "High-resolution Fourier-transform cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-infrared using an incoherent broad-band light source." *Opt. Express* 16 (2008): 19232-19243.
- Paschotta, R. *Microchip Lasers*. 12. 9. 2011. [http://www.rp-photonics.com/microchip\\_lasers.html](http://www.rp-photonics.com/microchip_lasers.html) (viitattu 15. 5. 2011).
- Paschotta, R. *Superluminescent Diodes*. 13. 2. 2011. [http://www.rp-photonics.com/superluminescent\\_diodes.html](http://www.rp-photonics.com/superluminescent_diodes.html) (viitattu 15. 5. 2011).
- Paschotta, R. *Fiber Lasers*. 9. 9. 2011. [http://www.rp-photonics.com/fiber\\_lasers.html](http://www.rp-photonics.com/fiber_lasers.html) (viitattu 15. 5. 2011).
- Pask, HM, ym. "Ytterbium-doped silica fiber lasers: versatile sources for the 1-1.2  $\mu\text{m}$  region." *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* 1 (1995): 2-13.

- Paul, J.B., L. Lapson, ja J.G. Anderson. "Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment." *Applied Optics* 40 (2001): 4904-4910.
- Platt, U., J. Meinen, D. Pühler, ja T. Leisner. "Broadband Cavity Enhanced Differential Optical Absorption Spectroscopy (CE-DOAS)--applicability and corrections." *Meas. Tech* 2 (2009): 713-723.
- Platt, U., ja J. Stutz. *Differential optical absorption spectroscopy: principles and applications*. Springer Verlag, 2008.
- Price, J.H.V., ym. "Mid-IR supercontinuum generation from nonsilica microstructured optical fibers." *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* 13 (2007): 738-749.
- Qin, Guanshi, ym. "Ultrabroadband supercontinuum generation from ultraviolet to 6.28  $\mu\text{m}$  in a fluoride fiber." *Applied Physics Letters* 95 (2009): 161103.
- Ranka, J.K., R.S. Windeler, ja A.J. Stentz. "Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm." *Optics letters* 25 (2000): 25-27.
- Rankin, B.R., R.R. Kellner, ja S.W. Hell. "Stimulated-emission-depletion microscopy with a multicolor stimulated-Raman-scattering light source." *Optics letters* 33 (2008): 2491-2493.
- Rothman, LS, ym. "The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110 (2009): 533-572.
- Saitoh, Kunimasa, ja Masanori Koshiba. "Empirical relations for simple design of photonic crystal fibers." *Opt. Express* 13 (2005): 267-274.
- Schmidt, FM, M. Metsälä, O. Vaittinen, ja L. Halonen. "Background levels and diurnal variations of hydrogen cyanide in breath and emitted from skin." *Journal of Breath Research* (IOP Publishing) 5 (2011): 046004.
- Scott-Russell, J. "Report on waves." *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*. 1844.
- Shidlovski, V. *Superluminescent Diodes. Short overview of device operation principles and performance parameters*. 2004. [http://www.superlumdiodes.com/pdf/sld\\_overview.pdf](http://www.superlumdiodes.com/pdf/sld_overview.pdf) (haettu 15. 05 2011).
- Simpson, W.R. "Continuous wave cavity ring-down spectroscopy applied to in situ detection of dinitrogen pentoxide (NO)." *Review of scientific instruments* 74 (2003): 3442.
- Solli, DR, C. Ropers, P. Koonath, ja B. Jalali. "Optical rogue waves." *Nature* (Nature Publishing Group) 450, nro 7172 (2007): 1054-1057.
- Spühler, G. J., ym. "Experimentally confirmed design guidelines for passively Q-switched microchip lasers using semiconductor saturable absorbers." *J. Opt. Soc. Am. B* 16 (1999): 376-388.
- Stelmaszczyk, K., ym. "Towards supercontinuum cavity ring-down spectroscopy." *Applied Physics B: Lasers and Optics* 94 (2009): 369-373.
- Stone, J. M., ja J. C. Knight. "Visibly "white" light generation in uniform photonic crystal fiber using a microchip laser." *Opt. Express* 16 (2008): 2670-2675.
- Strong, K., ja R. L. Jones. "Remote measurements of vertical profiles of atmospheric constituents with a UV-visible ranging spectrometer." *Appl. Opt.* 34 (1995): 6223-6235.
- Stuart, B. C., M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, ja M. D. Perry. "Optical ablation by high-power short-pulse lasers." *J. Opt. Soc. Am. B* 13 (1996): 459-468.
- Tanabe, S. "Rare-earth-doped glasses for fiber amplifiers in broadband telecommunication." *Comptes Rendus Chimie* 5 (2002): 815-824.
- Tarhasaari, J. *Atomi- ja molekyyli-spektritetokantojen hyödyntäminen MATLAB-ympäristössä*. Tampere: Tampereen teknillinen yliopisto, 2010.
- Thorpe, M.J., K.D. Moll, R.J. Jones, B. Safdi, ja J. Ye. "Broadband cavity ringdown spectroscopy for sensitive and rapid molecular detection." *Science* 311 (2006): 1595.
- Travers, J. "High average power supercontinuum sources." *Pramana* 75 (2010): 769-785.

- Triki, M., P. Cermak, G. Méjean, ja D. Romanini. "Cavity-enhanced absorption spectroscopy with a red LED source for NO<sub>x</sub> trace analysis." *Applied Physics B: Lasers and Optics* 91 (2008): 195-201.
- Walewski, JW, JA Filipa, CL Hagen, ja ST Sanders. "Standard single-mode fibers as convenient means for the generation of ultrafast high-pulse-energy super-continua." *Applied Physics B: Lasers and Optics* 83 (2006): 75-79.
- Watt, R.S., T. Laurila, C.F. Kaminski, ja J. Hult. "Cavity Enhanced Spectroscopy of High-Temperature H<sub>2</sub>O in the Near-Infrared Using a Supercontinuum Light Source." *Applied spectroscopy* 63 (2009): 1389-1395.
- Watt, RS, CF Kaminski, ja J. Hult. "Generation of supercontinuum radiation in conventional single-mode fibre and its application to broadband absorption spectroscopy." *Applied Physics B: Lasers and Optics* 90 (2008): 47-53.
- Werle, P., R. Mücke, ja F. Slemr. "The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS)." *Applied Physics B: Lasers and Optics* 57 (1993): 131-139.
- Xia, Chenan, ym. "Power scalable mid-infrared supercontinuum generation in ZBLAN fluoride fibers with up to 1.3 watts time-averaged power." *Opt. Express* 15 (2007): 865-871.
- Ye, Jun, Long-Sheng Ma, ja John L. Hall. "Ultrasensitive detections in atomic and molecular physics: demonstration in molecular overtone spectroscopy." *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998): 6-15.
- Yeom, Dong-Il, Eric C. Mägi, Michael R. E., Michaël A. F., Libin Fu, ja Benjamin J. Eggleton. "Low-threshold supercontinuum generation in highly nonlinear chalcogenide nanowires." *Opt. Lett.* 33 (2008): 660-662.
- Young, C.J., R.A. Washenfelder, ja S.S. Brown. "Cavity Enhanced Spectroscopy: Applications Theory and Instrumentation." *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Wiley Online Library), 2010.
- Zijlstra, P., J.W.M. Chon, ja M. Gu. "Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods." *Nature* 459 (2009): 410-413.