BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



LÊ MINH QUÂN

NGHIÊN CỨU VÀ PHÁT TRIỂN HỆ LASER TỬ NGOẠI PHỔ SIÊU RỘNG SỬ DỤNG TINH THỂ Ce:LiCAF ỨNG DỤNG TRONG QUAN TRẮC KHÍ Ô NHIỄM

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - 2026

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



LÊ MINH QUÂN

NGHIÊN CỨU VÀ PHÁT TRIỂN HỆ LASER TỬ NGOẠI PHỔ SIÊU RỘNG SỬ DỤNG TINH THỂ Ce:LiCAF ỨNG DỤNG TRONG QUAN TRẮC KHÍ Ô NHIỄM

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT
Ngành: Quang học
Mã số: 9440110

Xác nhận của Học viện Khoa học và Công nghệ	**Người hướng dẫn 1** *(Ký, ghi rõ họ tên)*	**Người hướng dẫn 2** *(Ký, ghi rõ họ tên)*
	PGS.TS. Phạm Hồng Minh	**PGS.TS. Đinh Văn Trung**

Hà Nội - 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "*Nghiên cứu và phát triển hệ laser tử ngoại phổ siêu rộng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF ứng dụng trong quan trắc khí ô nhiễm*" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày tháng năm 2026

Tác giả luận án

Lê Minh Quân

LỜI CẢM ƠN

Luận án được thực hiện tại Học viện Khoa học và Công nghệ và Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS. TS. Phạm Hồng Minh và PGS. TS. Đinh Văn Trung.

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến PGS. TS. Phạm Hồng Minh, người thầy trực tiếp dẫn dắt tôi hoàn thành luận quá trình học tập, nghiên cứu trong thời gian qua. Thầy luôn sát sao chỉ bảo và tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất cho tôi trong suốt thời gian thực hiện luận án.

Tôi xin cảm ơn chân thành tới PGS. TS. Đinh Văn Trung, thầy đã luôn quan tâm, chỉ bảo tận tình, định hướng nghiên cứu khoa học và động viên trong suốt quá trình học tập.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tận tâm hỗ trợ trong suốt thời gian tôi học tập và thực hiện luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn các Thầy, Cô, các Anh/Chị tại Trung tâm Điện tử học Lượng tử, Viện Vật lý nơi tôi học tập, đã hỗ trợ, hướng dẫn và giúp đỡ để tôi hoàn thành bản luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn Trường Đại học Hà Tĩnh đã tạo điều kiện, hỗ trợ cho tôi trong suốt thời gian học tập và nghiên cứu.

Tôi xin cảm ơn đề tài Quỹ nghiên cứu cơ bản và phát triển công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), mã số: 103.03-2019.365 và đề tài cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số: VAST01.02/24-25 đã hỗ trợ một phần kinh phí để tôi thực hiện luận án.

Cuối cùng, tôi gửi lời cảm ơn tới gia đình, những người luôn yêu thương, tin tưởng, cổ vũ và động viên trong quá trình học tập.

Hà Nội, ngày tháng năm 2026

Tác giả luận án

Lê Minh Quân

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN ..... **i**

LỜI CẢM ƠN ..... **ii**

BẢNG KÝ HIỆU HOẶC CHỮ CÁI VIẾT TẮT ..... **vi**

DANH MỤC BẢNG BIỂU ..... **viii**

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, BIỂU ĐỒ ..... **ix**

MỞ ĐẦU **1**

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ LASER TỬ NGOẠI PHỔ SIÊU RỘNG VÀ ỨNG DỤNG **7**

1.1. Tổng quan về phát bức xạ laser tử ngoại phổ siêu rộng **7**

1.1.1. Laser biến đổi tần số ***7***

1.1.2. Laser phát siêu liên tục ***10***

1.1.3. Laser không mode ***11***

1.2. Tổng quan về laser tử ngoại toàn rắn Ce:LiCAF **15**

1.2.1. Môi trường Ce:Flouride ***15***

1.2.2. Laser Ce:LiCAF ***18***

1.3. Khí ô nhiễm và các phương pháp nghiên cứu khí ô nhiễm **22**

1.3.1. Tổng quan về khí ô nhiễm ***22***

1.3.1.1. Lưu huỳnh dioxide (SO_2) *22*

1.3.1.2. Ozone (O_3) *24*

1.3.1.3. Một số khí ô nhiễm khác *25*

1.3.2. Một số phương pháp quang phổ nghiên cứu khí ô nhiễm ***26***

1.3.2.1. Phương pháp huỳnh quang cảm ứng laser *26*

1.3.2.2. Phương pháp quang phổ suy giảm vòng trong buồng cộng hưởng *28*

1.3.2.3. Phương pháp quang phổ hấp thụ vi sai *29*

1.4. Ứng dụng của laser tử ngoại phổ siêu rộng trong nghiên cứu khí ô nhiễm **30**

CHƯƠNG 2. NGHIÊN CỨU VÀ PHÁT TRIỂN HỆ LASER TỬ NGOẠI KHÔNG MODE PHỔ SIÊU RỘNG SỬ DỤNG TINH THỂ Ce:LiCAF **34**

2.1. Mô hình lý thuyết cho động học phổ laser tử ngoại không mode **34**

2.1.1. Sơ đồ thiết kế hệ laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng ***34***

2.1.2. Hệ phương trình tốc độ mô tả động học phát xạ laser không mode ***36***

2.1.3. Thông số sử dụng trong mô phỏng động học phổ laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng ***39***

2.1.4. Động học phổ laser tử ngoại không mode sử dụng tinh thể Ce:LiCAF..40

2.2. Phát triển hệ thực nghiệm laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng 42

2.2.1. Các linh kiện, thiết bị được sử dụng trong hệ thực nghiệm 42

2.2.2. Hệ thực nghiệm laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng...43

2.2.2.1. Đặc trưng phổ của laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode 44
2.2.2.2. Đặc trưng xung của laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode 45
2.2.2.3. Độ phân kỳ của chùm laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode 45
2.2.2.4. Độ ổn định năng lượng của chùm laser UV Ce:LiCAF không mode...47
2.2.2.5. Ảnh hưởng của năng lượng laser bơm lên năng lượng laser lối ra.....48

CHƯƠNG 3. NGHIÊN CỨU VÀ PHÁT TRIỂN HỆ KHUẾCH ĐẠI LASER TỬ NGOẠI Ce:LiCAF KHÔNG MODE PHỔ SIÊU RỘNG.....52

3.1. Động học khuếch đại các xung laser tử ngoại không mode phổ siêu rộng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF 52

3.1.1. Sơ đồ thiết kế hệ khuếch đại xung laser tử ngoại không mode phổ siêu rộng.....52

3.1.2. Mô hình lý thuyết cho khuếch đại xung laser tử ngoại không mode.....55

3.1.3. Thông số sử dụng trong mô phỏng khuếch đại laser không mode.....58

3.1.4. Động học khuếch đại xung laser tử ngoại không mode phổ siêu rộng...59

3.1.4.1. Ảnh hưởng của năng lượng laser bơm lên năng lượng laser lối ra.....59
3.1.4.2. Ảnh hưởng của năng lượng laser tín hiệu lên năng lượng laser……..60
3.1.4.3. Ảnh hưởng của độ bán rộng phổ laser tín hiệu lên năng lượng laser .61
3.1.4.4. Phổ laser trong quá trình khuếch đại.....63

3.2. Hệ khuếch đại laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng bốn lần truyền qua 64

3.2.1. Hệ thực nghiệm khuếch đại laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode.....64

3.2.2. Đặc trưng về năng lượng trong quá trình khuếch đại.....65

3.2.3. Đặc trưng về phổ trong quá trình khuếch đại.....68

3.2.4. Đặc trưng về thời gian của xung laser trong quá trình khuếch đại.....70

CHƯƠNG 4. ỨNG DỤNG NGUỒN LASER TỬ NGOẠI KHÔNG MODE PHỔ SIÊU RỘNG TRONG NGHIÊN CỨU KHÍ Ô NHIỄM.....73

4.1. Hệ thực nghiệm và phương pháp xử lý dữ liệu DOAS.....73

4.1.1. Hệ thực nghiệm đo nồng độ khí ô nhiễm.....74

4.1.2. Phương pháp DOAS và quy trình xử lý dữ liệu 75

4.2. Kiểm chuẩn hệ đo bằng khí chuẩn SO_2.....83

4.2.1. Phân tích dữ liệu đo khí chuẩn SO_2.....84
4.2.2. Đánh giá độ chính xác và tin cậy của hệ đo.....86
4.3. Khảo sát nồng độ khí O_3.....88
4.3.1. Phân tích dữ liệu đo khí O_3.....89
4.3.2. Kết quả khảo sát nồng độ khí O_3.....92
4.4. Đánh giá khả năng ứng dụng và hướng phát triển.....95
4.4.1. Đánh giá khả năng ứng dụng của hệ đo.....95
4.4.2. Hướng phát triển hệ thực nghiệm.....96
KẾT LUẬN CHUNG.....100
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN.....101
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN LUẬN ÁN.....102
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....103
PHỤ LỤC.....115

BẢNG KÝ HIỆU HOẶC CHỮ CÁI VIẾT TẮT

UV	Tử ngoại
BCH	Buồng cộng hưởng
ESA	Hấp thụ ở trạng thái kích thích
ASE	Phát xạ tự phát được khuếch đại
VIS	Nhìn thấy
IR	Hồng ngoại
SC	Siêu liên tục
MQP	Máy quang phổ
DOAS	Quang phổ hấp thụ vi sai
LIF	Huỳnh quang cảm ứng bằng laser
CRDS	Quang phổ suy giảm vòng trong buồng cộng hưởng
N_1	Số ion ở trạng thái cơ bản
N_2	Số ion ở trạng thái kích thích
Φ_p	Thông lượng laser bơm
c	Vận tốc ánh sáng
h	Hằng số Planck
l	Chiều dài môi trường hoạt chất
R	Hệ số phản xạ của gương
λ	Bước sóng laser
$\Delta\lambda$	Độ rộng phổ
I_i	Cường độ laser trong buồng cộng hưởng tại bước sóng λ_i
η_p	Hiệu suất lượng tử của môi trường hoạt chất ở bước sóng laser bơm
σ_a	Tiết diện hấp thụ tại bước sóng λ_i
σ_e	Tiết diện phát xạ tại bước sóng λ_i
Γ_s	Độ chồng chập không gian giữa chùm bơm và chùm hoạt chất
σ_{ap}	Hệ số hấp thụ của môi trường hoạt chất tại bước sóng bơm
τ_f	Thời gian sống huỳnh quang

$\alpha(\lambda_i)$	Hệ số suy hao phụ thuộc vào bước sóng
P_{pump}	Công suất laser bơm
P_{in}	Công suất laser tín hiệu
$S_{sp,i}(z,t)$	Cường độ phát xạ tự phát
τ_p	Độ rộng xung bơm
r	Bán kính vết bơm
$g_i(z)$	Hệ số khuếch đại tín hiệu nhỏ tại bước sóng λ_i
σ_g	Tiết diện khuếch đại
A_{eff}	Diện tích mode hiệu dụng
$F_{out}^{(n)}(\lambda_i)$	Thông lượng phổ lối ra
$F_{in}^{(n)}(\lambda_i)$	Thông lượng phổ lối vào
$F_{sat}(\lambda_i)$	Thông lượng phổ bão hòa
$N_{2,0}^{(n)}(\lambda_i)$	Hệ số nghịch đảo tích lũy trong tinh thể trước khi xung tín hiệu vào
l'	Chiều dài khuếch đại hiệu dụng
Ψ	Góc giữa chùm laser bơm và chùm laser tín hiệu
a	Đường kính chùm bơm
ppm	Phần triệu
ppb	Phần tỷ
ppt	Phần nghìn tỷ
PTN	Phòng thí nghiệm
FWHM	Độ bán rộng
SNR	Chỉ số tín hiệu trên nhiễu
LOD	Giới hạn phát hiện
LOQ	Giới hạn định lượng
RMS residual	Căn bậc hai trung bình bình phương của phổ dư

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Đặc trưng hấp thụ trong vùng tử ngoại của một số khí ô nhiễm 25

Bảng 2.1. Các thông số sử dụng trong mô phỏng động học phổ 39

Bảng 3.1. Các thông số linh kiện và thiết bị sử dụng trong mô phỏng khuếch đại. 58

Bảng 3.2. Thông số xung laser tín hiệu và xung laser sau bốn lần khuếch đại. 71

Bảng 4.1. Quy trình xử lý dữ liệu. 82

Bảng 4.2. Một số tham số và kết quả chính của phép khớp phổ bằng QDOAS đối với khí chuẩn SO_2. 84

Bảng 4.3. Một số tham số và kết quả chính của phép khớp phổ bằng QDOAS đối với khí O_3 của phép đo tại thời điểm bắt đầu. 90

Bảng 4.4. Kết quả khảo sát khí O_3 theo thời gian. 92

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, BIỂU ĐỒ

Hình 1.1. Sơ đồ biễu diễn quá trình biến đổi tần số.....8

Hình 1.2. a) Sơ đồ hệ laser biến đổi tần số phát bức xạ trong vùng tử ngoại, b) Phổ laser trước và sau khi nhân tần số 9

Hình 1.3. Sơ đồ biễu diễn quá trình phát siêu liên tục.....10

Hình 1.4. a) Hệ laser sợi quang lõi chứa He và Ne phát siêu liên tục, b) Dải phổ rộng thu được từ hệ laser.....11

Hình 1.5. a) Phổ đơn mode, b) Phổ đa mode, c) Phổ không mode.....12

Hình 1.6. a) Sơ đồ nguyên lý của hệ laser không mode, b) Hệ laser màu được bơm ngang và cách tử nhiễu xạ góc tới lớn 13

Hình 1.7. Phổ phát xạ laser màu Rhodamine 6G không mode. 14

Hình 1.8. a) Cấu hình laser màu không mode, b) Phổ laser sau khi nhân tần 15

Hình 1.9. Sơ đồ mức năng lượng và chuyển dời của ion Ce^{3+} trong nền fluoride.....16

Hình 1.10. Phổ hấp thụ và phát xạ của môi trường tinh thể Ce:LiCAF.....17

Hình 1.11. Sơ đồ hệ laser Ce:LiCAF sử dụng cấu hình BCH Littman.....18

Hình 1.12. a) Độ rộng xung, b) Độ rộng phổ laser lối ra. 18

Hình 1.13. Sơ đồ hệ phát xung laser fs sử dụng tinh thể Ce:LiCAF 19

Hình 1.14. Đo thời lượng xung: a) Đường cong khớp, b) Biểu đồ tần suất của 600 phép đo 19

Hình 1.15. Sơ đồ hệ khuếch đại laser Ce:LiCAF hai lần truyền qua 20

Hình 1.16. Sự phụ thuộc của năng lượng laser ra vào năng lượng laser bơm.....20

Hình 1.17. Hệ laser tử ngoại Ce:LiCAF ứng dụng cho Lidar 21

Hình 1.18. a) Vùng điều chỉnh bước sóng của laser Ce:LiCAF và b). Kết quả đo của hệ Lidar ngày 31 tháng 1 năm 2014 tại Langley, Mỹ 21

Hình 1.19. Nguồn phát thải và các con đường phơi nhiễm SO_2 23

Hình 1.20. Phổ hấp thụ của phân tử SO_2 trong vùng bước sóng tử ngoại.....23

Hình 1.21. Các dải hấp thụ của phân tử O_3 24

Hình 1.22. Sơ đồ của hệ LIF 27

Hình 1.23. Sơ đồ của hệ CRDS 28

Hình 1.24. Sơ đồ của hệ DOAS 29

Hình 1.25. Các thành phần của hệ thống LP-DOAS bao gồm: 1) Nguồn sáng, 2) Sợi quang, 3) Kính viễn vọng, 4) gương phản xạ, 5) máy quang phổ 30

Hình 2.1. Sơ đồ thiết kế hệ laser tử ngoại không mode Ce:LiCAF phổ siêu rộng. 34

Hình 2.2. Phổ phát xạ của laser UV Ce:LiCAF không mode. 40

Hình 2.3. Ảnh hưởng của năng laser bơm lên phổ phát xạ laser lối ra: a) Phổ không chuẩn hoá, b) Phổ chuẩn hoá. 41

Hình 2.4. Ảnh hưởng của năng lượng laser bơm lên năng lượng laser lối ra. 42

Hình 2.5. Hệ thực nghiệm laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng. 43

Hình 2.6. Phổ laser tử ngoại không mode Ce:LiCAF. 44

Hình 2.7. Xung laser ra tử ngoại Ce:LiCAF không mode. 45

Hình 2.8. Hình ảnh mặt cắt chùm laser tại vị trí Z = 10 cm thu được từ CCD. 46

Hình 2.9. Đánh giá độ ổn định của năng lượng laser không mode. 47

Hình 2.10. Sự phụ thuộc của năng lượng laser ra vào năng lượng của laser bơm. 48

Hình 2.11. Sự phụ thuộc của phổ laser lối ra vào năng lượng laser bơm. 49

Hình 3.1. Sơ đồ thiết kế hệ khuếch đại các xung laser tử ngoại không mode phổ siêu rộng bốn lần truyền qua tinh thể Ce:LiCAF. 53

Hình 3.2. Sơ đồ khối khuếch đại laser theo phương trình Frantz – Nodvik 55

Hình 3.3. Ảnh hưởng của năng lượng bơm lên năng lượng laser sau khuếch đại. 59

Hình 3.4. Ảnh hưởng của năng lượng laser tín hiệu lên năng lượng laser sau khuếch đại. 60

Hình 3.5. Ảnh hưởng của độ rộng phổ laser tín hiệu lên năng lượng laser sau khuếch đại. 62

Hình 3.6. Phổ laser sau từng lần khuếch đại. 63

Hình 3.7. Hệ khuếch đại các xung laser tử ngoại không mode phổ siêu rộng bốn lần truyền qua tinh thể Ce:LiCAF..... 64

Hình 3.8. Thay đổi năng lượng và hệ số khuếch đại laser sau mỗi lần truyền qua..... 66

Hình 3.9. Đánh giá độ ổn định của năng lượng laser sau khuếch đại..... 67

Hình 3.10. Hình ảnh mặt cắt chùm laser thu được từ CCD camera..... 68

Hình 3.11. Kết quả mô phỏng phổ (đường nét đứt màu đỏ) và thực nghiệm (đường liền màu đen) từ hệ khuếch đại các xung laser tử ngoại không mode. 69

Hình 3.12. a) Xung laser tín hiệu, b) Xung laser sau bốn lần khuếch đại. 71

Hình 4.1. Sơ đồ thiết kế tổng thể hệ đo khí hấp thụ sử dụng laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng..... 74

Hình 4.2. Hệ thực nghiệm đo khí ô nhiễm..... 75

Hình 4.3. Sơ đồ quy trình xử lý dữ liệu phổ hấp thụ sử dụng công cụ hỗ trợ QDOAS theo phương pháp DOAS..... 78

Hình 4.4. Dữ liệu phổ chuẩn, phổ hấp thụ và phổ tối thu được từ hệ thực nghiệm..... 79

Hình 4.5. Minh họa quy trình tách phổ mật độ quang vi sai: a) Phổ mật độ quang thực nghiệm D(λ) và đa thức nền P(λ), b) Phổ mật độ quang vi sai D'(λ) sau khi đã loại bỏ thành phần biến thiên nhanh. 81

Hình 4.6. Phổ chuẩn, phổ hấp thụ thu được khi đo khí chuẩn SO_2 và phổ tiết diện hấp thụ chuẩn của SO_2 dùng trong phân tích..... 84

Hình 4.7. Kết quả khớp phổ vi sai khí chuẩn SO_2 bằng phần mềm QDOAS. 85

Hình 4.8. Phổ dư sau khớp đối với khí chuẩn SO_2..... 86

Hình 4.9. Kết quả thống kê nồng độ SO_2 truy hồi được từ 20 phép đo lặp lại với khí chuẩn 100 ppm..... 87

Hình 4.10. Phổ chuẩn, phổ hấp thụ và phổ tiết diện hấp thụ của O_3..... 89

Hình 4.11. Kết quả khớp phổ vi sai đối với khí O_3 bằng phần mềm QDOAS. 91

Hình 4.12. Phổ dư sau khớp đối với khí O_3..... 92

MỞ ĐẦU

Ra đời từ năm 1960, laser nhanh chóng phát triển cả về cấu hình buồng cộng hưởng, kỹ thuật bơm và môi trường hoạt chất, qua đó mở rộng đáng kể dải bước sóng, công suất cũng như các chế độ phát xạ [1, 2]. Nhờ sở hữu các đặc trưng nổi bật như: kết hợp, định hướng, đơn sắc và công suất cao mà bức xạ laser nói chung và laser tử ngoại (UV) nói riêng đã trở thành nguồn sáng quan trọng của quang học hiện đại. Laser tử ngoại được ứng dụng rộng rãi trong nghiên cứu khoa học và đời sống, trực tiếp thúc đẩy sự hình thành và phát triển của nhiều lĩnh vực khoa học, công nghệ hiện đại như gia công vi cơ khí, đo lường [3 - 7], y sinh học [8 - 10] và nghiên cứu môi trường [11 - 15].

Tùy thuộc vào mục đích và lĩnh vực ứng dụng, các yêu cầu đối với nguồn laser có thể khác nhau đáng kể về công suất, độ rộng xung, độ rộng phổ, độ ổn định năng lượng và chất lượng chùm tia. Trong gia công vật liệu, các nguồn laser công suất cao hoặc công suất cực cao thường được sử dụng nhằm cung cấp mật độ năng lượng đủ lớn để làm nóng chảy, bay hơi hoặc biến đổi vật liệu, do đó công suất đỉnh và chất lượng chùm tia là những thông số quan trọng. Đối với quang phổ cực nhanh, yêu cầu chủ yếu là các nguồn laser có độ rộng xung cực ngắn, từ pico giây đến femto giây, nhằm cho phép nghiên cứu các quá trình động học xảy ra trên thang thời gian cực nhanh [1, 2].

Trong khi đó, đối với các ứng dụng quang phổ và quan trắc môi trường, đặc biệt là xác định nồng độ các chất khí ô nhiễm trong khí quyển, nguồn sáng cần có độ rộng phổ phù hợp với các dải hấp thụ đặc trưng của các phân tử cần quan trắc và độ ổn định năng lượng cao. Đối với phương pháp quang phổ hấp thụ vi sai (Differential Optical Absorption Spectroscopy - DOAS), việc sử dụng nguồn sáng có phổ siêu rộng cho phép đồng thời khai thác các cấu trúc hấp thụ đặc trưng của nhiều phân tử trong một khoảng phổ siêu rộng, qua đó tạo điều kiện thuận lợi cho việc xác định đồng thời nhiều chất khí [14, 15].

Trong khí quyển tồn tại nhiều loại khí ô nhiễm có phổ hấp thụ đặc trưng nằm trong vùng bước sóng UV như O_3 (200 – 400 nm), SO_2 (280 – 300 nm), NO_2 (200 – 400 nm), HCHO (250 – 400 nm), C_6H_6 (220 – 260 nm), … Trong số các chất khí ô nhiễm nêu trên thì SO_2 và O_3 được quan tâm nghiên cứu nhiều nhất do có ảnh hưởng lớn đến chất lượng không khí và sức khỏe con người, đồng thời có dãi hấp thụ mạnh trong vùng UV phù hợp cho việc sử dụng các phương pháp quang phổ [16]. Hiện nay trên thế giới,

nhiều phương pháp quang phổ phát hiện và định lượng chất khí ô nhiễm có độ chính xác cao đã được nghiên cứu và ứng dụng hiệu quả như: DOAS [17 - 20], Huỳnh quang cảm ứng laser (Laser-Induced Fluorescence - LIF) [21 - 23], Quang phổ suy giảm vòng trong buồng cộng hưởng (Cavity Ring-Down Spectroscopy - CRDS) [24 - 26] và các hệ đo dựa trên các phương pháp này đã được triển khai rộng rãi. Mỗi phương pháp đều có ưu điểm và hạn chế riêng, nhưng phương pháp DOAS có những ưu điểm nổi bật như: cấu hình hệ quang tương đối đơn giản, chi phí triển khai hợp lý, có khả năng đo đồng thời nhiều thành phần khí và đặc biệt phù hợp cho các phép đo từ xa.

Trong các hệ DOAS, nguồn sáng là một trong những yếu tố then chốt và ảnh hưởng đến độ nhạy, khoảng cách phép đo, miền phổ khảo sát và khả năng phát hiện đồng thời nhiều phân tử khí. Các nguồn sáng có phổ phát xạ siêu rộng trong vùng UV như đèn Xenon và đèn Deuterium đã được sử dụng rộng rãi trong các hệ DOAS [27 - 30]. Tuy nhiên, nhược điểm của các nguồn sáng này là hiệu suất chuyển đổi điện - quang còn thấp làm phát sinh nhiệt lớn, trong khi độ phân kỳ chùm tia lớn làm ảnh hưởng đến khả năng đo xa. Để khắc phục những hạn chế trên, việc nghiên cứu và phát triển nguồn laser UV phổ siêu rộng đang được nhiều nhà khoa học trên thế giới đặc biệt quan tâm.

Kết quả nghiên cứu trong các lĩnh vực như đo lường và môi trường cho thấy, việc sử dụng laser phổ siêu rộng làm nguồn kích thích góp phần nâng cao độ chính xác phép đo và khả năng phát hiện đồng thời nhiều loại khí. Cụ thể, với việc sử dụng nguồn laser siêu liên tục (Supercontinuum - SC) để làm nguồn kích trong hệ DOAS để đo nồng độ CO_2 và H_2O, sai số của phép đo chỉ khoảng 0,46% với khí CO_2 và 0,14% đối với H_2O [4]. Trong khi, nếu sử dụng dụng laser diode điều chỉnh bước sóng làm nguồn kích thích thì sai số của hệ đo với CO_2 khoảng 1 - 3% và H_2O khoảng 0,8% [5, 6]. Điều này chứng minh rằng, sai số của hệ DOAS phụ thuộc rất lớn vào động rộng phổ của nguồn laser kích thích. Bên cạnh đó, các nghiên cứu về ứng dụng laser phổ siêu rộng trong các hệ cảm biến cho thấy nguồn phổ SC khi kết hợp với buồng đa phản xạ và phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier, có khả năng phát hiện đồng thời hơn 17 loại khí. Kết quả này cho thấy ưu thế rõ rệt so với các hệ sử dụng laser băng hẹp, thường chỉ phát hiện được 2 – 3 loại khí và các hệ cảm biến hồng ngoại không tán sắc, có khả năng phát hiện khoảng 3 – 8 loại khí [12, 14, 15]. Điều này cho thấy, nguồn laser UV phổ siêu rộng được xem là yếu tố then chốt, có khả năng góp phần nâng cao giới hạn phát hiện và hiệu quả phân tích của phương pháp DOAS trong các ứng dụng nghiên cứu môi trường, đặc

biệt đối với các khí ô nhiễm có vùng phổ hấp thụ trong dải bước sóng UV. Do vậy, việc phát triển các nguồn laser UV phổ siêu rộng ứng dụng làm nguồn kích thích trong các hệ DOAS nghiên cứu khí ô nhiễm có phổ hấp thụ trong vùng UV là cần thiết.

Hiện nay, bức xạ UV phổ siêu rộng có thể được tạo ra thông qua quá trình nhân tần số các laser có phổ siêu rộng trong vùng nhìn thấy (VIS) hoặc hồng ngoại (IR) hoặc phát SC [31 - 38]. Quá trình nhân tần số phi tuyến là một trong những phương pháp quan trọng để chuyển đổi bức xạ laser từ vùng IR hoặc VIS sang vùng UV thông qua các hiệu ứng quang học phi tuyến. Các nghiên cứu gần đây cho thấy kỹ thuật biến đổi tần số phi tuyến cho phép tạo ra bức xạ UV trong vùng 200 - 400 nm [34]. Hiện tượng phát SC lần đầu tiên được Alfano và Shapiro quan sát vào năm 1970 khi bức xạ laser xung cường độ cao tương tác với môi trường phi tuyến, tạo ra phổ phát xạ liên tục trải rộng trên nhiều vùng bước sóng [35]. Từ đầu những năm 2000, với sự ra đời của sợi quang tử (Photonic Crystal Fiber – PCF), nguồn SC đã được phát triển mạnh mẽ, trở thành nguồn sáng phổ siêu rộng ổn định với nhiều ứng dụng trong quang phổ học và đo lường. Đáng chú ý, Ermolov (2015) đã mở rộng phổ SC tới vùng UV chân không [36], trong khi Vincent Wanie (2024) đã phát được nguồn SC hoàn toàn trong vùng UV [38]. Tuy nhiên, hạn chế lớn nhất của hai phương pháp này là đều dựa trên quá trình phi tuyến, trong đó yêu cầu nguồn bơm là các xung laser cực ngắn, từ pico giây đến femto giây, với công suất đỉnh lớn đi qua các môi trường có tính phi tuyến mạnh. Mặc dù đã đạt được nhiều tiến bộ đáng kể trong việc tạo ra nguồn laser UV phổ siêu rộng thông qua quá trình nhân tần số hoặc phát SC, tuy nhiên, các giới hạn của vật liệu và hiệu quả thấp của quá trình chuyển đổi phi tuyến trong vùng phổ UV vẫn là những thách thức lớn cần được giải quyết. Hơn nữa, các xung laser làm nguồn kích cho quá trình này đòi hỏi là các xung laser cực ngắn, công suất cao. Để khắc phục những hạn chế của quá trình phát gián tiếp, việc nghiên cứu và phát triển các nguồn laser UV có khả năng phát trực tiếp bức xạ phổ siêu rộng có ý nghĩa khoa học cũng như tính ứng dụng cao.

Đặc biệt, các nghiên cứu gần đây cho thấy laser UV phổ siêu rộng có thể được phát trực tiếp bằng cấu hình laser không mode. Khái niệm laser không mode được hình thành từ đầu thập niên 1980, với các công trình tiêu biểu của Paul Ewart (1985) [39], Stankov (1986) [40] và Jean - Paul Pique (2003) [41]. Trong các cấu hình này, buồng cộng hưởng (BCH) được thiết kế nhằm làm suy giảm hoặc triệt tiêu cấu trúc mode dọc, từ đó tạo ra phổ phát xạ siêu rộng. Dựa trên những nền tảng đó, các nghiên cứu tiếp theo

đã mở rộng theo hướng phát triển các nguồn laser phổ rộng, bao gồm laser ngẫu nhiên và các cấu hình cộng hưởng phi Fabry - Perot, phục vụ hiệu quả cho các ứng dụng quang phổ và đo lường quang học. Các công bố của Michael Soo (2014), Mikhael Myara (2017) đã ghi nhận bức xạ phổ rộng và siêu rộng trong vùng UV dựa trên cơ chế phát không mode khi khuếch đại trực tiếp bức xạ huỳnh quang [42, 43]. Hoạt động của laser không mode xảy ra khi chế độ phát laser mà không hình thành các mode dọc ổn định trong BCH, hiện tượng này xảy ra khi BCH được đơn giản hóa với một gương phẳng. Khi đó, laser không mode chính là quá trình phát xạ tự phát được khuếch đại (ASE) lan truyền dọc theo môi trường hoạt chất, kết quả là các điều kiện cần thiết cho phản hồi quang học mạnh và sự hình thành chế độ cộng hưởng bị suy yếu đáng kể hoặc hoàn toàn không có. Tuy nhiên, laser không mode thể hiện tính định hướng cao và duy trì tính kết hợp quang học nhất định, phổ đầu ra của laser không mode liên tục, những đặc điểm này làm cho laser không mode đặc biệt phù hợp cho các ứng dụng quang phổ có độ nhạy cao như huỳnh quang, cảm biến từ xa và phát hiện khí ô nhiễm trong môi trường.

Laser không mode đòi hỏi môi trường hoạt chất phải có huỳnh quang nằm trên một dải rộng, hiệu suất lượng tử lớn, ngưỡng phá huỷ cao. Để phát trực tiếp bức xạ laser UV không mode phổ siêu rộng thì môi trường hoạt chất phải có phổ huỳnh quang siêu rộng trong vùng UV. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng, trong số các tinh thể có phát xạ huỳnh quang siêu rộng trong vùng UV thì tinh thể Ce^{3+}:$LiCaAlF_6$ (Ce:LiCAF) đã chứng minh là một trong những môi trường hoạt chất hiệu quả nhất. Môi trường Ce:LiCAF có đỉnh phổ hấp thụ ở bước sóng 266 nm, hiệu suất lượng tử lên tới trên 90% và phổ huỳnh quang trải dài từ 270 - 340 nm,… [44, 45]. Với các ưu điểm này, tinh thể Ce:LiCAF hoàn toàn phù hợp làm môi trường phát bức xạ laser UV phổ siêu rộng. Hơn nữa, môi trường này còn có ngưỡng phá hủy và ngưỡng bão hòa lớn, do vậy nó cũng có ưu điểm để ứng dụng trong các nguồn laser UV phổ siêu rộng công suất cao [45 - 48].

Trên thế giới, việc nghiên cứu và phát triển các nguồn laser UV vẫn được nhiều nhà khoa học đặc biệt quan tâm nghiên cứu. Tuy nhiên các nghiên cứu chỉ tập trung vào việc phát các xung laser UV ngắn và cực ngắn, cũng như các nguồn laser UV công suất cao. Tại Việt Nam, các nghiên cứu phát triển nguồn laser UV cũng đã được triển khai nhằm hướng tới ứng dụng khảo sát ô nhiễm môi trường. Với cấu hình Littrow, bức xạ UV Ce:LiCAF băng hẹp có năng lượng 0,7 mJ đã đạt được [49]. Tiếp đó, với việc sử dụng cấu hình Littman, cho phép thu được bức xạ có độ rộng phổ dưới 2 pm [50]. Bên

cạnh các nguồn laser phổ hẹp, các nguồn laser có độ rộng phổ lớn hơn cũng đã được nghiên cứu và phát triển. Cụ thể, sử dụng BCH hai gương phẳng Fabry - Perot, laser phát xạ với hiệu suất lên tới 33%, độ rộng phổ 2 nm và dải bước sóng trải rộng từ 286 nm đến 292 nm [51]. Đối với cấu hình nội phản xạ toàn phần, độ rộng phổ lớn nhất đạt 3,5 nm [52]. Ngoài ra, các nghiên cứu về laser UV Ce:LiCAF công suất cao cũng đã được quan tâm phát triển [53, 54]. Với cấu hình khuếch đại nhiều lần truyền qua, hệ laser Ce:LiCAF đạt công suất 54 mW, hệ số khuếch đại ~8 [55].

Từ các phân tích trên cho thấy, để mở rộng hơn nữa ứng dụng của các nguồn laser UV vào trong nghiên cứu cũng như trong ứng dụng thực tế thì việc phát triển hệ phát và khuếch đại laser UV phổ siêu rộng là cần thiết. Xuất phát từ những yêu cầu khoa học và thực tiễn nêu trên, tôi lựa chọn đề tài ***"Nghiên cứu và phát triển hệ laser tử ngoại phổ siêu rộng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF ứng dụng trong quan trắc khí ô nhiễm"*** làm hướng nghiên cứu chính cho luận án.

Mục tiêu của luận án bao gồm:

- Dựa trên hệ phương trình tốc độ đa bước sóng và phương trình Frantz - Nodvik, nghiên cứu tường minh động học phát xạ và khuếch đại laser UV không mode phổ siêu rộng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF.
- Phát triển thành công hệ phát xung laser và hệ khuếch đại xung laser UV không mode phổ siêu rộng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF được bơm bằng hòa ba bậc bốn của laser Nd:YAG.
- Ứng dụng hệ laser này trong hệ DOAS nghiên cứu khí ô nhiễm môi trường SO_2 và O_3 trong phòng thí nghiệm (PTN).

Phương pháp nghiên cứu

Luận án được thực hiện bằng nghiên cứu lý thuyết và nghiên cứu thực nghiệm.

- Bằng mô phỏng, sử dụng hệ phương trình tốc độ đa bước sóng nghiên cứu động học phát xạ xung laser phổ siêu rộng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF; sử dụng mô hình Frank - Nodvik nghiên cứu động học khuếch đại xung laser phổ siêu rộng trong bộ khuếch đại nhiều lần truyền qua.

- Bằng thực nghiệm, nghiên cứu và phát triển hệ phát và khuếch đại laser UV không mode phổ siêu rộng dựa trên tinh thể Ce:LiCAF, đánh giá các thông số laser lối ra như độ rộng phổ, độ rộng xung, độ phân kỳ của chùm tia, năng lượng, độ ổn định năng lượng. Phát triển hệ DOAS và sử dụng quy trình đánh giá đặc trưng của khí ô

nhiễm của phần mềm QDOAS để kiểm chuẩn khí SO_2 và đo nồng độ O_3 bằng hệ DOAS đã được phát triển tại PTN với quang trình hấp thụ cố định là L = 50 cm.

Bố cục của luận án:

Ngoài phần mở đầu và kết luận, nội dung luận án được trình bày trong 04 chương:

Chương 1: ***Tổng quan về laser tử ngoại phổ siêu rộng và ứng dụng***

Chương 2: ***Nghiên cứu và phát triển hệ laser tử ngoại không mode phổ siêu rộng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF***

Chương 3: ***Nghiên cứu và phát triển hệ khuếch đại laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng***

Chương 4: ***Ứng dụng của laser tử ngoại không mode phổ siêu rộng trong nghiên cứu khí ô nhiễm***

Luận án được thực hiện tại Khoa Vật lý, Học viện Khoa học và Công nghệ và Trung tâm Điện tử học Lượng tử, Viện Vật lý, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS.TS. Phạm Hồng Minh và PGS. TS. Đinh Văn Trung.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ LASER TỬ NGOẠI PHỔ SIÊU RỘNG VÀ ỨNG DỤNG

Nội dung Chương 1 của luận án trình bày tổng quan về laser UV phổ siêu rộng, các phương pháp tạo nguồn laser UV phổ siêu rộng cũng như các ứng dụng của chúng. Tiếp theo, luận án trình bày tổng quan về môi trường tinh thể Ce:LiCAF, đặc biệt là các đặc trưng quang học của môi trường này. Một trong những ứng dụng quan trọng của laser UV phổ siêu rộng là nghiên cứu môi trường. Vì vậy, các loại khí ô nhiễm có phổ hấp thụ trong vùng bước sóng UV, các phương pháp quang học được ứng dụng trong nghiên cứu, phát hiện và đánh giá các khí ô nhiễm này cũng được trình bày và phân tích trong Chương 1.

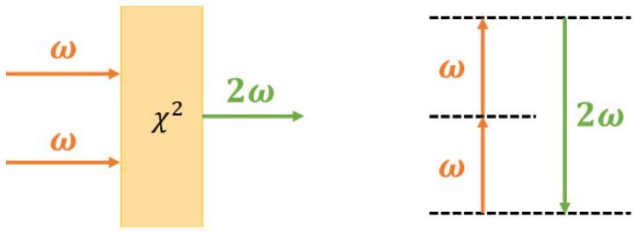
1.1. Tổng quan về phát bức xạ laser tử ngoại phổ siêu rộng

Laser UV phổ siêu rộng là nguồn laser có độ rộng phổ lớn thường trải dài trên một dải bước sóng từ hàng chục đến hàng trăm nano mét (nm) nhưng vẫn duy trì được các đặc trưng cơ bản của laser như tính định hướng cao, độ kết hợp không gian tốt và mật độ công suất lớn [1, 2, 35]. Về bản chất, để tạo ra bức xạ laser UV phổ siêu rộng, môi trường hoạt chất cần có dải phát xạ huỳnh quang đủ rộng trong miền bước sóng quan tâm. Trên cơ sở đó, bức xạ laser UV phổ siêu rộng có thể được hình thành thông qua các cơ chế như phát xạ không mode hoặc sử dụng các hiệu ứng phi tuyến để làm mở rộng phổ phát xạ của laser. Hiện nay, hai phương pháp phổ biến được sử dụng để phát các bức xạ UV phổ siêu rộng là phát siêu liên tục và nhân tần số từ các laser phát trong vùng VIS hoặc IR. Cả hai phương pháp này đều được xây dựng dựa trên hiệu ứng phi tuyến khi laser cường độ cao tương tác với môi trường vật chất.

1.1.1. Laser biến đổi tần số

Việc tạo ra bức xạ UV có dải phổ rộng dựa trên các nguồn laser IR hoặc VIS là một quá trình khai thác tính phi tuyến bậc cao của vật liệu khi tương tác với trường điện từ cường độ mạnh thường là các xung femto giây. Việc nhân tần số đòi hỏi sự kiểm soát về điều kiện hợp pha giữa sóng phi tuyến sinh ra và sóng phân cực phi tuyến tương ứng trong tinh thể và đặc tính của môi trường phi tuyến. Để tạo ra bức xạ UV từ một xung laser cơ bản, hệ thống thường thực hiện chuỗi biến đổi: i) Tạo hài bậc hai (SHG) là hai photon tần số ω kết hợp tạo thành photon tần số 2ω; ii) Trộn tổng tần số (SFG) là photon

tiếp tục tương tác với photon còn dư hoặc một photon khác để tạo ra các photon hài bậc cao đưa bước sóng đi sâu vào vùng UV. Sơ đồ nguyên lý cho việc phát bức xạ UV phổ siêu rộng sử dụng phương pháp biến đổi tần số được trình bày trên Hình 1.1 [31].

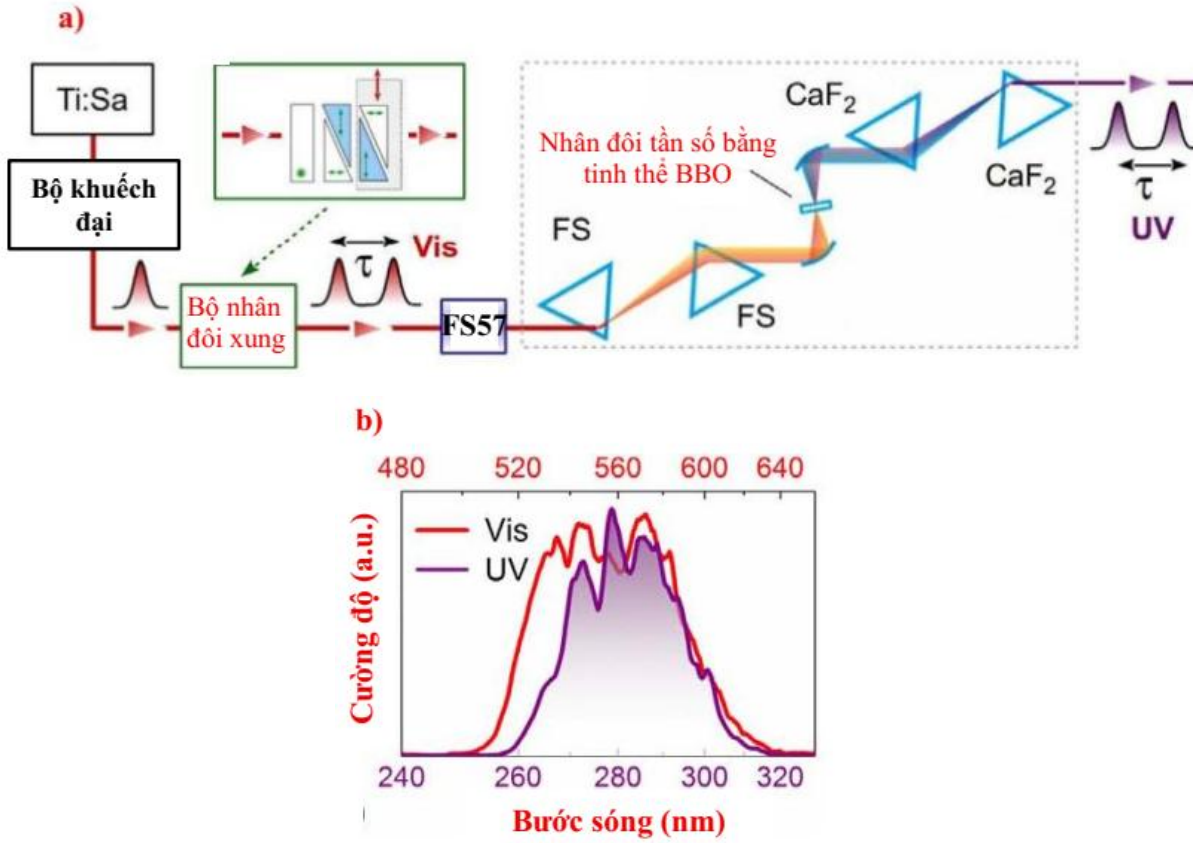


Hình 1.1. Sơ đồ biểu diễn quá trình biến đổi tần số [31].

Trên Hình 1.2(a) là sơ đồ hệ phát xung laser UV phổ siêu rộng bằng phương pháp nhân đôi tần số (Achromatic Second Harmonic Generation - ASHG) do Pavel Malevich phát triển [32]. Trong cấu hình này, nguồn kích là các xung laser cực ngắn ~6 fs phát trong vùng bước sóng VIS với bước sóng nằm trong khoảng từ 500 - 640 nm được tạo ra từ bộ khuếch đại tham số quang học không đồng trục (Noncollinear Optical Parametric Amplifier - NOPA). Trước khi được nhân tần số, chùm bức xạ laser được tách thành hai chùm bằng bộ nhân đôi xungTWINS (Translating-Wedge-based Identical Pulses eNcoding System), sau đó hai chùm bức xạ này được khóa pha bằng giao thoa kế và được giãn ra về mặt thời gian bằng cặp lăng kính được cấu tạo từ silica. Bức xạ laser sau đó được nhân tần số bằng tinh thể phi tuyến β-BBO (Beta Barium Borate - β-BaB_2O_4) để chuyển đổi sang vùng UV, bức xạ laser lối ra nằm trên dải phổ rộng 50 nm với bước sóng trải dài từ 260 - 310 nm (Hình 1.2(b)). Sau khi nhân tần số các bức xạ laser được nén lại về mặt thời gian bằng cặp lăng kính CaF_2, độ rộng xung laser sau khi nén là 8,2 fs. Hiệu suất chuyển đổi quang của cả quá trình khoảng 1,5% và dải phổ thu được được rộng nằm trong vùng bước sóng UV. Điều này cho thấy tiềm năng lớn của phương pháp biến đổi tần số trong phát triển các nguồn laser UV phổ siêu rộng.

Việc lựa chọn vật liệu phi tuyến có ý nghĩa quyết định đối với hiệu suất chuyển đổi, dải điều chỉnh bước sóng và độ rộng băng thông của các hệ laser UV. Trong vùng UV gần, tinh thể BBO là một trong những vật liệu được sử dụng phổ biến nhờ dải truyền qua rộng từ 189 nm đến 3500 nm, hệ số phi tuyến tương đối lớn và ngưỡng phá hủy quang học cao. Nhờ đó, BBO cho phép tạo hiệu quả các bức xạ sóng hài bậc cao từ các xung laser ở vùng IR hoặc VIS. Đối với các hệ thống yêu cầu công suất trung bình lớn và chất lượng chùm tia ổn định, tinh thể phi tuyến LBO (Lithium Triborate - LiB_3O_5)

thường được ưu tiên do có góc hợp pha rộng và đặc tính quang học tốt, giúp duy trì phổ băng rộng và hạn chế méo dạng xung. Tuy nhiên, cả BBO và LBO đều bị giới hạn khi làm việc trong vùng UV chân không dưới 200 nm do đặc tính hấp thụ của vật liệu tăng mạnh. Vì vậy, các tinh thể chuyên dụng như CLBO (Cesium Lithium Borate - $CsLiB_6O_{10}$) và KBBF (Potassium Beryllium Fluoroborate - $KBe_2BO_3F_2$) đang được nghiên cứu và phát triển nhằm mở rộng khả năng phát bức xạ xuống vùng bước sóng ngắn hơn. Bên cạnh đó, việc tối ưu độ dày tinh thể, thường ở cỡ micromet đối với các xung cực ngắn, có vai trò quan trọng trong việc bảo toàn độ rộng xung, hạn chế méo phổ và mở rộng khả năng điều chỉnh bước sóng cho các ứng dụng quang phổ học và vi gia công chính xác [31].

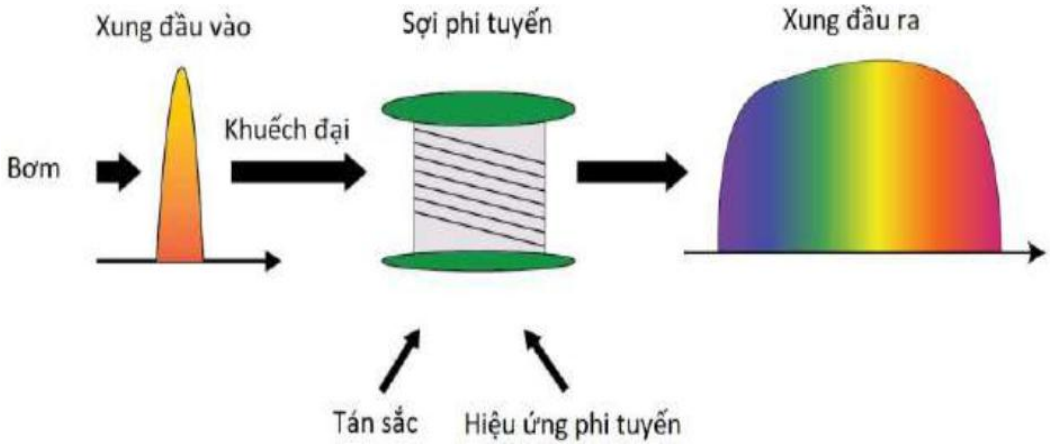


Hình 1.2. a) Sơ đồ hệ laser biến đổi tần số phát bức xạ trong vùng tử ngoại, b) Phổ laser trước và sau khi nhân tần số [32].

Nhược điểm của phương pháp biến đổi tần số là hiệu suất chuyển đổi bước sóng thấp, đặc trưng của laser lối ra phụ thuộc rất lớn vào tinh thể phi tuyến, ... Từ kết quả thực nghiệm có thể thấy rằng, sau mỗi lần đi qua tinh thể phi tuyến để phát họa ba, hiệu suất chuyển đổi bước sóng giảm dần, đồng thời, chất lượng chùm sau biến đổi phụ thuộc lớn vào hợp pha, dẫn đến yêu cầu cao về kỹ thuật điều chỉnh.

1.1.2. Laser phát siêu liên tục

Phát xạ siêu liên tục là một hiện tượng quang học phi tuyến phức tạp, sự hình thành phổ SC trong vùng UV là kết quả của chuỗi tương tác giữa laser xung công suất cao và môi trường phi tuyến bao gồm: tự biến điệu pha; tán sắc nhóm và các quá trình động lực học soliton và phân tách soliton, sơ đồ biểu diễn quá trình phát siêu liên tục được trình bày trong Hình 1.3 [37]. Nguồn bức xạ SC có ưu điểm nổi bật so với các nguồn laser khác nhờ dải phổ rất rộng, có thể kéo dài từ vùng UV đến VIS và IR, phụ thuộc vào nguồn laser kích thích và môi trường phi tuyến.

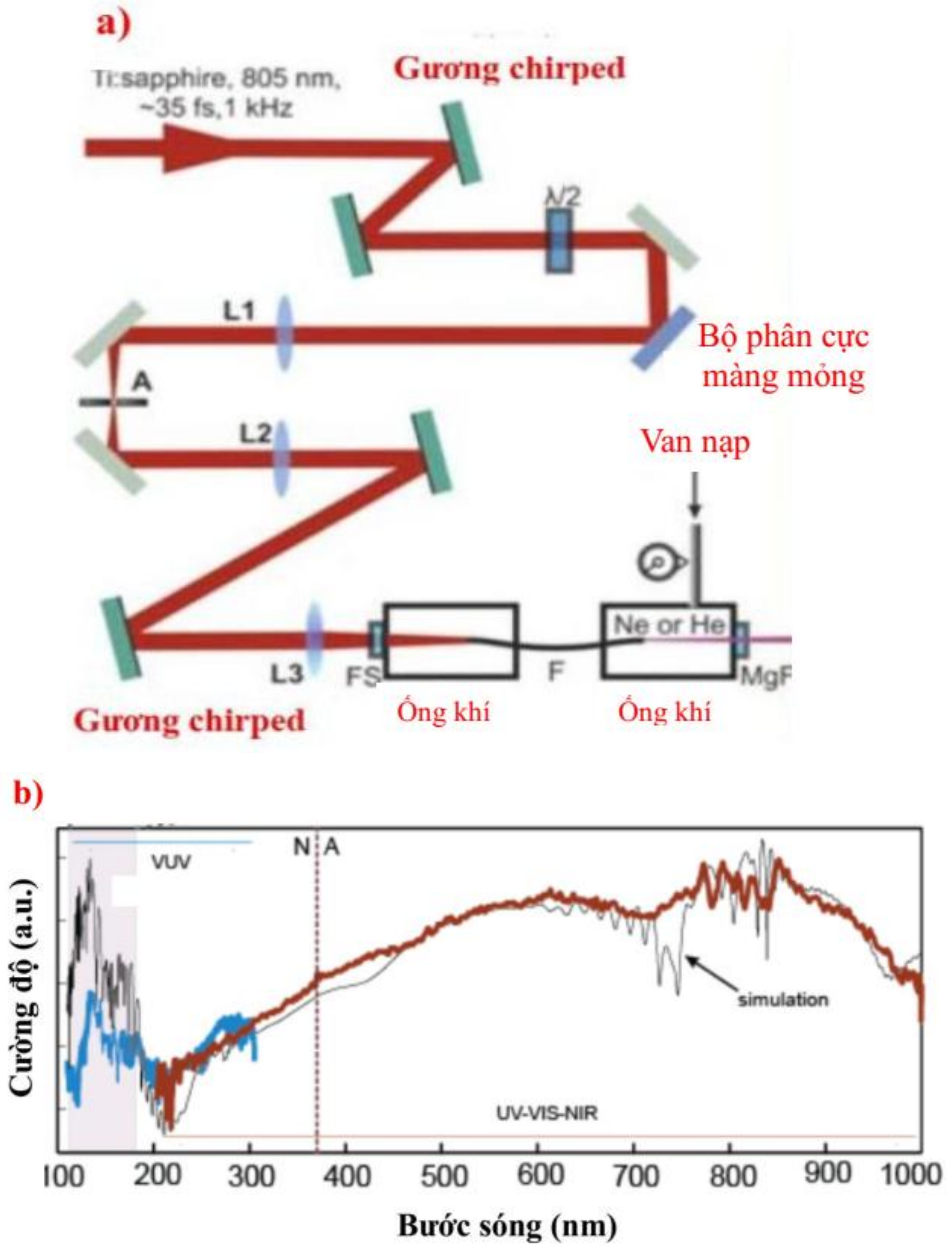


Hình 1.3. Sơ đồ biểu diễn quá trình phát siêu liên tục [37].

Nhờ đặc tính này, nguồn bức xạ siêu liên tục là nền tảng quan trọng cho các hệ quang phổ hấp thụ đa kênh, quang phổ phân giải cao, sinh học phân tử và các linh kiện quang tử tích hợp làm việc trong miền bước sóng ngắn.

Tuy nhiên, việc phát triển nguồn bức xạ SC trong vùng UV gặp nhiều thách thức do sợi quang có tổn hao vật liệu tăng mạnh ở các bước sóng dưới khoảng 300 nm. Vì vậy, một hướng tiếp cận hiệu quả hiện nay là sử dụng sợi quang lõi rỗng kết hợp với các khí trơ như Ar, Ne hoặc He làm môi trường phi tuyến. Các khí này có ngưỡng ion hóa cao, dải truyền qua rộng tới vùng UV chân không và độ phi tuyến có thể điều chỉnh thông qua áp suất khí, nhờ đó rất phù hợp cho việc tạo nguồn SC trong vùng UV. Bằng việc dụng sợi quang lõi rỗng cấu trúc kiểu kagomé được bơm đầy các khí He và Ne, một hệ laser phát bức xạ siêu rộng trong miền UV và VIS đã được phát triển, sơ đồ của hệ được trình bày trên Hình 1.4.a [36]. Trong cấu hình này, nguồn kích thích là laser Ti:sapphire xung cực ngắn ~35 fs ở bước sóng 805 nm, và tần số lặp 1 kHz. Các quá trình tương tác phi tuyến giữa xung laser với sợ quang tử dẫn tới phổ laser mở rộng từ

113 nm đến 1000 nm, bao phủ gần như toàn bộ miền tử ngoại chân không, tử ngoại gần và toàn bộ vùng khả kiến như trên Hình 1.4.b [36].

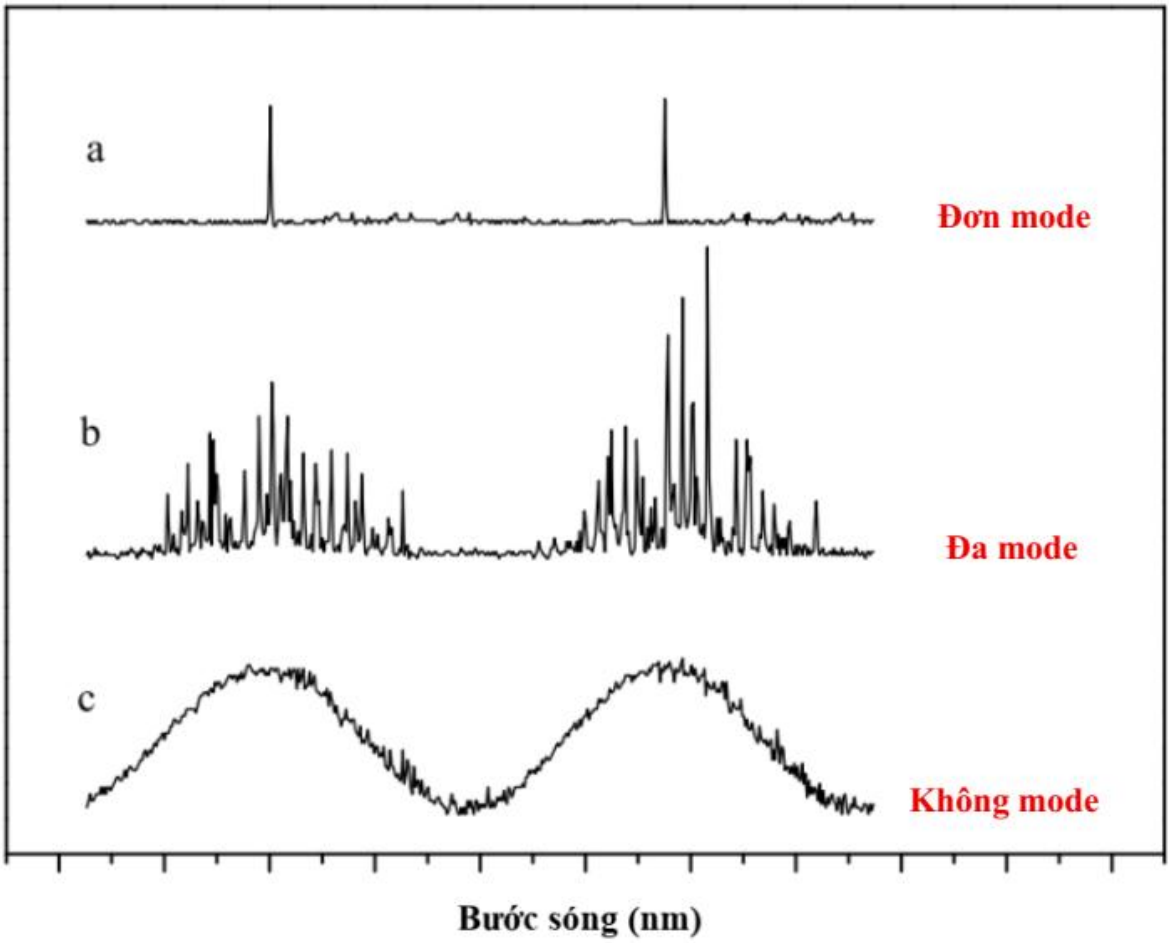


Hình 1.4. a) Hệ laser sợi quang lõi chứa He và Ne phát siêu liên tục, b) Dải phổ rộng thu được từ hệ laser [36].

1.1.3. Laser không mode

Laser không mode là loại laser được thiết kế sao cho các mode cộng hưởng dọc không hình thành rõ ràng trong BCH, hoặc bị suy giảm mạnh đến mức không thể quan sát được. Do đó, phổ phát xạ của laser không mode không bị phân tách thành các đỉnh phổ tương ứng với các mode dọc rời rạc mà có dạng phổ liên tục hoặc phổ rộng (Hình 1.5). Trong đó, Hình 1.5 a là phổ của các laser đơn mode; phổ phát xạ của laser đơn

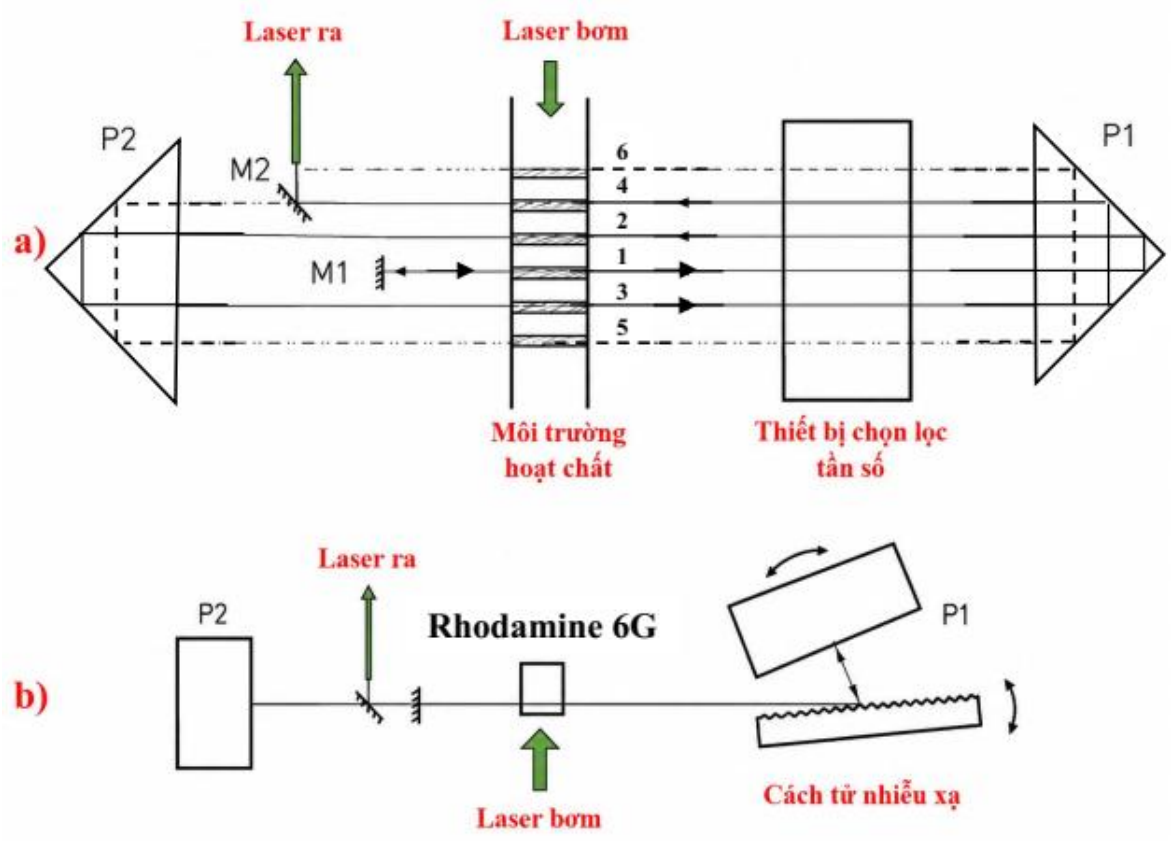
mode chỉ xuất hiện các đỉnh phổ rất hẹp và sắc nét, tương ứng với một mode dọc được lựa chọn và khuếch đại mạnh trong BCH. Do chỉ một mode dọc chiếm ưu thế, laser đơn mode có độ đơn sắc cao. Đặc trưng này phù hợp với các ứng dụng yêu cầu nguồn sáng có tính đơn sắc cao, độ ổn định tần số tốt và độ rộng phổ hẹp. Hình 1.5 b, phổ của laser đa mode bao gồm nhiều đỉnh phổ hẹp nằm liên tiếp trong một vùng bước sóng rộng. Mỗi đỉnh tương ứng với một mode dọc của BCH được duy trì đồng thời. Khoảng cách giữa các mode liên quan đến khoảng cách tần số tự do của BCH. Do nhiều mode cùng tồn tại, laser đa mode có độ rộng phổ lớn hơn laser đơn mode. Tuy nhiên, phổ vẫn có cấu trúc rời rạc với các đỉnh mode rõ ràng, do đó chưa khai thác đầy đủ khả năng phát xạ trên toàn bộ dải phát xạ của môi trường hoạt chất.



Hình 1.5. a) Phổ đơn mode, b) Phổ đa mode, c) Phổ không mode [41].

Hình 1.5 c, phổ phát xạ của laser không mode có dạng rộng và tương đối liên tục, không xuất hiện các đỉnh phổ hẹp và tuần hoàn đặc trưng cho các mode dọc như ở hai trường hợp trên. Điều này cho thấy các mode dọc của BCH không được hình thành hoặc không được duy trì với cấu trúc phổ rõ ràng. Thay vì tập trung năng lượng vào một hoặc

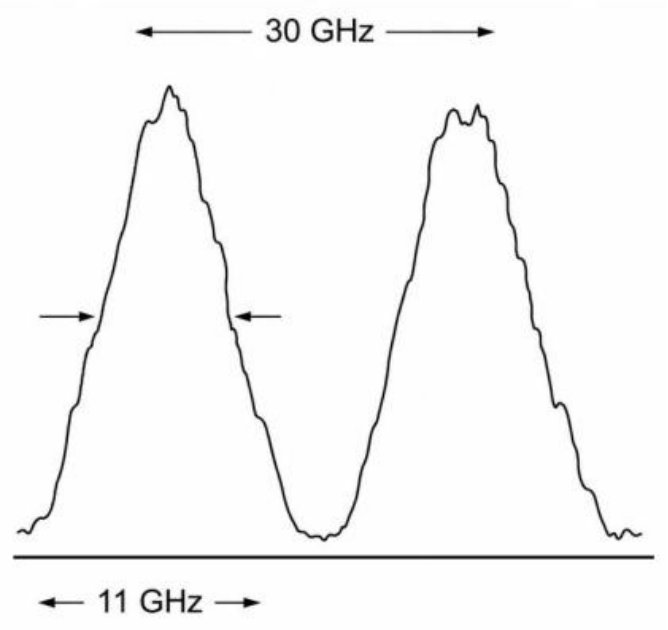
nhiều mode cộng hưởng riêng biệt, năng lượng laser không mode được phân bố trên một vùng bước sóng rộng, cho phép khai thác hiệu quả hơn phổ khuếch đại của môi trường hoạt chất. Về bản chất, cơ chế hoạt động của hệ này dựa trên quá trình ASE trong cấu hình sóng chạy, thay vì dựa vào hồi tiếp cộng hưởng giữa hai gương phản xạ. Do không tồn tại các điều kiện cộng hưởng mode dọc, phổ phát xạ của laser không mode có dạng gần liên tục trong một miền phổ nhất định. Hệ laser không mode đầu tiên được Paul Ewart phát triển năm 1985, cấu hình cơ bản của hệ được chỉ ra trên Hình 1.6. Môi trường hoạt chất Rhodamine 6G được kích thích quang học bằng họa ba bậc hai của laser Nd:YAG.



Hình 1.6. a) Sơ đồ nguyên lý của hệ laser không mode, b) Hệ laser màu được bơm ngang và cách tử nhiễu xạ góc tới lớn [39].

Xung ASE phát sinh tại vùng được chùm bơm kích thích, sau đó được dẫn truyền qua các phần tử chọn lọc tần số như cách tử nhiễu xạ và hệ lăng kính. Sau khi được lọc phổ, bức xạ tiếp tục đi qua các vùng hoạt chất kế tiếp để được khuếch đại bổ sung. Quá trình này được thực hiện lặp lại qua nhiều lượt nhờ hệ gương phản xạ và lăng kính góc vuông, tạo nên sự phối hợp tuần tự giữa khuếch đại và chọn lọc phổ mà không hình thành mode trong BCH laser. Với cấu hình này, hệ vẫn đạt được độ khuếch đại cao, độ

phân kỳ chùm nhỏ và hiệu suất phát tốt, nhưng phổ đầu ra không xuất hiện sự điều chế tuần hoàn bởi các mode dọc rời rạc như trên Hình 1.7. Ưu điểm nổi bật nhất của cấu hình laser này là khả năng tạo ra bức xạ có phổ liên tục và rộng. Kết quả thực nghiệm cho thấy băng thông của hệ có thể giảm xuống dưới 10 GHz, trong khi độ rộng phổ của từng xung đơn đạt xấp xỉ 6 GHz.

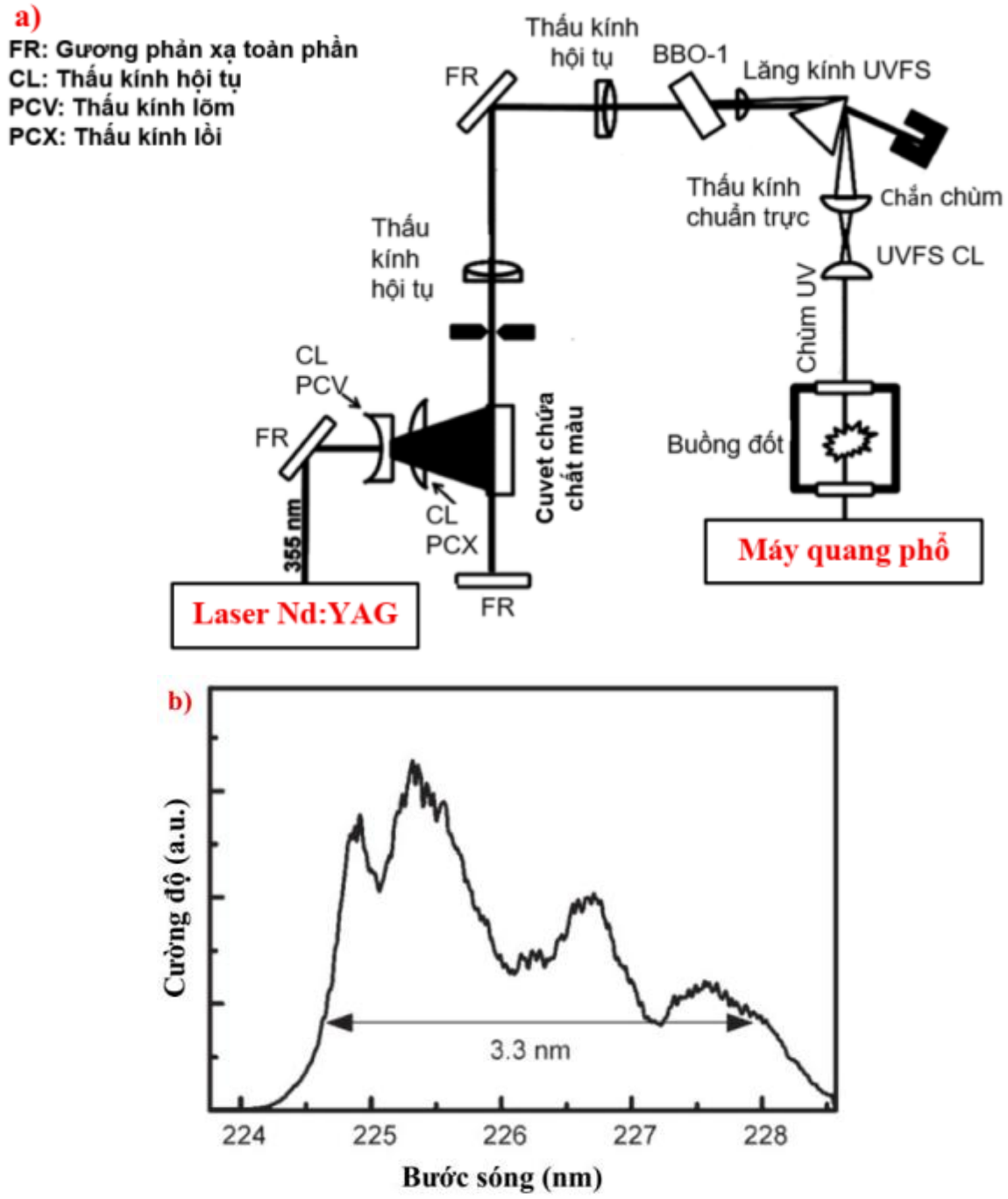


Hình 1.7. Phổ phát xạ laser màu Rhodamine 6G không mode [39].

Việc loại bỏ cấu trúc mode để phát xạ phổ siêu rộng liên tục được Michael Soo và Nick Glumac (2014) phát triển với một cấu hình laser không mode tối giản nhưng hiệu quả, phục vụ cho mục đích tạo bức xạ UV băng rộng để nghiên cứu môi trường. Sơ đồ hệ laser không mode sử dụng chất màu Coumarin được trình bày như trong Hình 1.8 (a) [42]. Nguồn bơm là laser Nd:YAG 355 nm được bố trí bơm ngang vào môi trường hoạt chất là chất màu, nhằm giảm ảnh hưởng của hiệu ứng etalon và tạo điều kiện cho phát xạ phổ rộng. Buồng cộng hưởng chỉ sử dụng một gương phản xạ toàn phần, trong khi đầu còn lại để mở, vì vậy bức xạ phát ra là ASE được khuếch đại theo cấu hình sóng chạy. Nhờ cơ chế này, chùm bức xạ laser có phổ rộng, liên tục so với laser màu phát ra từ buồng cộng hưởng Fabry - Perot thông thường.

Từ nguồn bức xạ không mode có phổ rộng này, bức xạ tiếp tục được nhân đôi tần số bằng tinh thể BBO để tạo ra bức xạ UV, với phổ lối ra được chỉ ra trên Hình 1.8 (b). Kết quả cho thấy bức xạ UV thu được có độ rộng phổ là 3,3 nm trong vùng bước sóng ~ 226 nm. Điều đó cho thấy cấu hình laser màu không mode là một giải pháp hiệu quả để tạo nguồn cơ bản phổ rộng, làm cơ sở cho việc phát triển các nguồn laser tử ngoại

băng rộng thông qua biến đổi tần số phi tuyến.



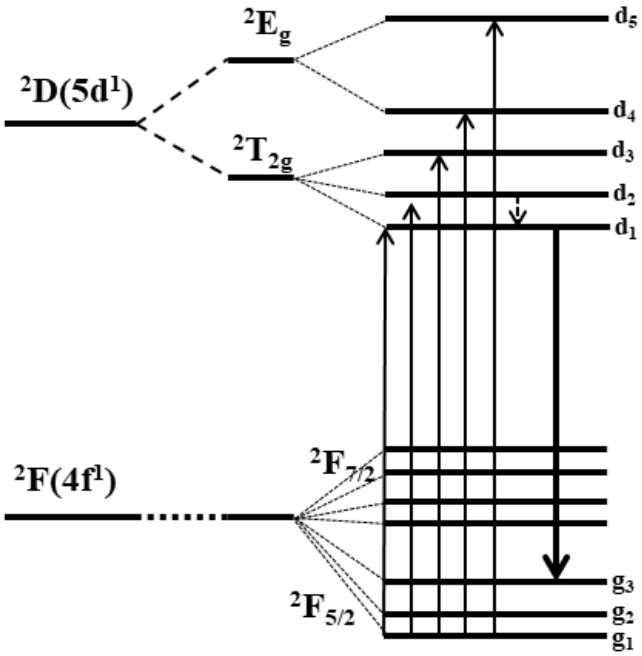
Hình 1.8. a) Cấu hình laser màu không mode, b) Phổ laser sau khi nhân tần [42].

1.2. Tổng quan về laser tử ngoại toàn rắn Ce:LiCAF

1.2.1. Môi trường Ce:Flouride

Cho đến nay, tinh thể Ce:LiCAF có thể được nuôi bằng các kỹ thuật là Micro pulling down, Czochralski và Bridgman. Đối với môi trường Ce:LiCAF cũng như các môi trường Ce:Flouride khác, hiện tượng hấp thụ ở trạng thái kích thích (ESA) được đặc

biệt quan tâm do ảnh hưởng của chúng đến hiệu suất laser. Các nghiên cứu thực nghiệm cho thấy, hiện tượng ESA của môi trường Ce:LiCAF là nhỏ so với các môi trường Flouride khác, dẫn đến hiệu suất lượng tử của laser Ce:LiCAF cao hơn, lên tới trên 90% [44]. Sơ đồ cấu trúc các mức năng lượng và dịch chuyển điện tử của ion Ce^{3+} trong nền Fluoride được chỉ ra trong Hình 1.9 [46].

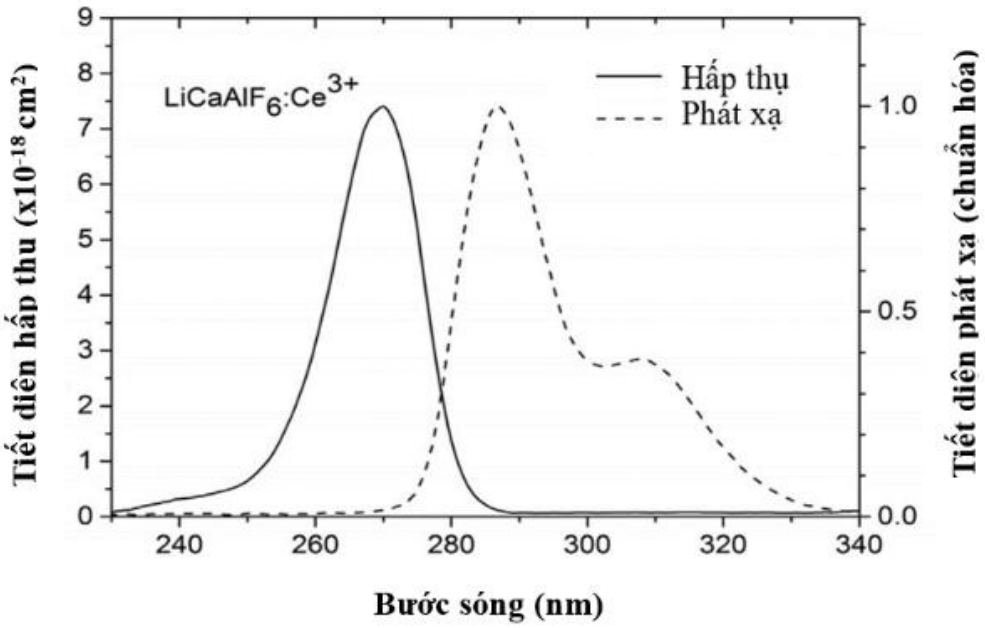


Hình 1.9. Sơ đồ mức năng lượng và chuyển dời của ion Ce^{3+}trong nền fluoride [46].

Khi pha tạp vào trong môi trường tinh thể, ion Ce^{3+} có hóa trị ba với một điện tử ở lớp vỏ $4f^1$, cấu hình điện tử của ion Ce^{3+} được biểu diễn:…$4f^1 5s^2 5p^6$. Tại mức laser dưới, tồn tại 2 trạng thái spin - quỹ đạo gồm $^2F_{7/2}$ và $^2F_{5/2}$, hai mức này cách nhau một khoảng 2253 cm^{-1}. Trạng thái kích thích đầu tiên của ion Ce^{3+} được hình thành do sự dịch chuyển của điện tử ở lớp 4f lên lớp 5d, cấu trúc lớp 5d cũng bị phân chia do tương tác spin - quỹ đạo thành $^2D_{3/2}$ và $^2D_{5/2}$ lần lượt nằm tại 49737 cm^{-1} và 52226 cm^{-1}. Điện tử ở lớp 5d khi được kích thích có thể vượt ra ngoài lớp vỏ $5s5p^6$, dẫn đến khi có sự tương tác mạnh bởi trường điện từ gây ra bởi chất nền có thể làm ảnh hưởng đến bản chất của các dải 5d. Trong các mức năng lượng ở trạng thái kích thích $^2D(5d^1)$ bao gồm các mức năng lượng con ^2E_g, $^2T_{2g}$. Sau khi phục hồi không phát xạ từ các mức cao hơn trong dải $^2D(5d^1)$ về mức năng lượng thấp nhất ở trạng thái kích thích $5d^1$, nhờ dịch chuyển $5d^1 \rightarrow 4f^1$ laser phát xạ trong vùng tử ngoại, bước sóng laser phụ thuộc vào các

mức năng lượng con của dải $^2F_{5/2}$. Trong các tính toán lý thuyết, hai mức năng lượng $^2D(5d^1)$, $^2F(4f^1)$ là các mức rộng và mở rộng đồng nhất. Bên cạnh đó, môi trường laser Ce:LiCAF có những ưu điểm nổi bật so với các môi trường Ce:Fluoride khác như:

- Đỉnh phổ hấp thụ tại bước sóng 266 nm (Hình 1.10), phù hợp với việc bơm quang học bằng họa ba bậc bốn của các laser thương mại Nd:YAG [44, 46].
- Tiết diện phát xạ lớn (~$7{,}5\times10^{-18}$ cm^2) nên hiệu suất laser cao cũng như ngưỡng phát laser thấp [67, 68].
- Phổ phát xạ siêu rộng 70 nm từ 270 nm đến 340 nm. Do đó, môi trường này được ứng dụng nhiều trong việc phát triển các nguồn laser UV toàn rắn điều chỉnh bước sóng. Với phổ phát xạ siêu rộng, môi trường cũng cho phép phát triển các nguồn laser UV phát xung cực ngắn, có thể phát các xung laser ngắn xuống tới 3 fs [44, 66, 69].
- Thời gian sống huỳnh quang của ion Ce^{3+} ở trạng thái kích thích cỡ 25 ns, phù hợp để phát triển các hệ khuếch đại laser nhiều lần truyền qua [68, 69].
- Mật độ năng lượng bão hòa cao (115 mJ/cm^2) và ngưỡng phá hủy lớn (5 J/cm^2), do đó Ce:LiCAF phù hợp để phát triển các nguồn laser UV công suất cao.



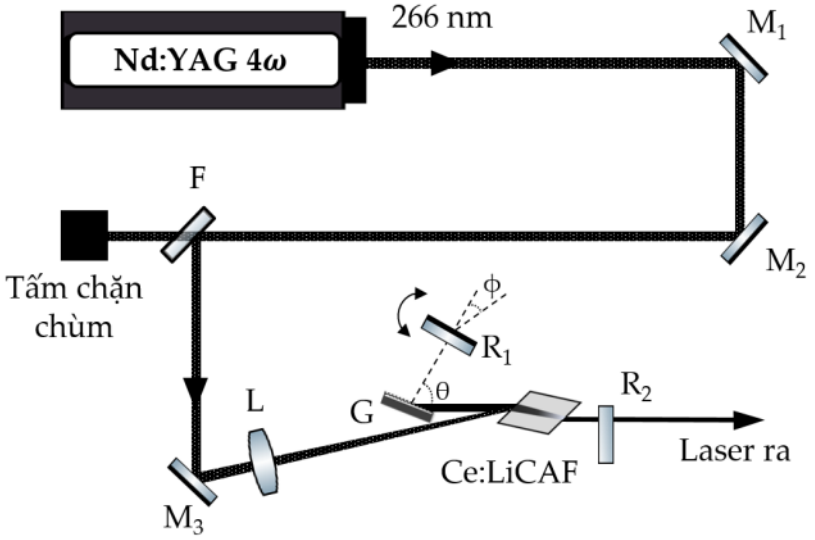
Hình 1.10. Phổ hấp thụ và phát xạ của môi trường tinh thể Ce:LiCAF [44].

Việc nghiên cứu chiết suất phi tuyến của vật liệu nền Fluoride cho thấy môi trường Ce:LiCAF có chiết suất phi tuyến nhỏ nhất [70]. Do đó với cùng một chùm laser công suất cao lan truyền trong các vật liệu nền Flouride thì vật liệu Ce:LiCAF sẽ có hiệu ứng phi tuyến nhỏ nhất và sẽ là môi trường phù hợp hơn cho các ứng dụng laser công

suất cao, xung cực ngắn [71], bên cạnh đó môi trường này cũng đã được chứng minh hiệu quả trong các hệ khuếch đại nhiều lần truyền qua [53 - 55].

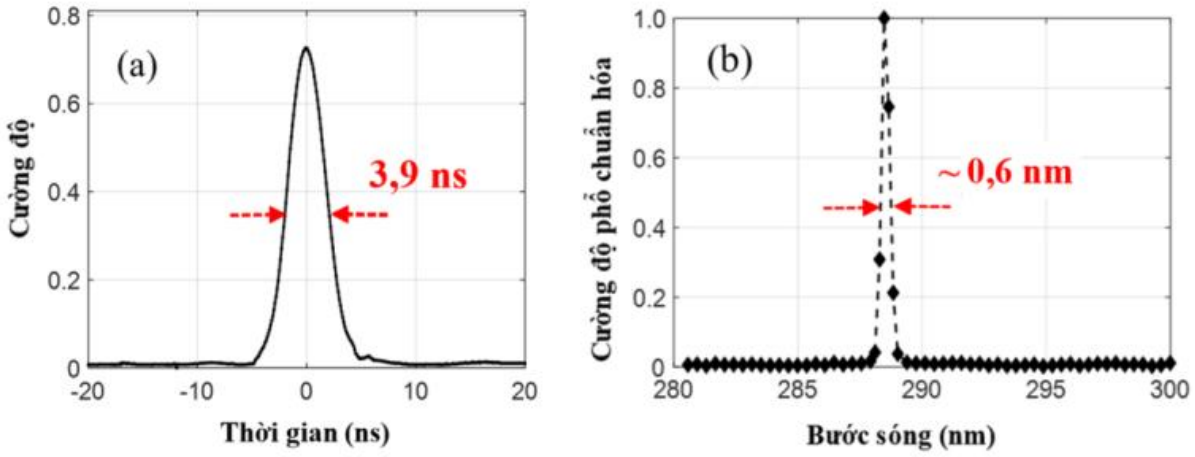
1.2.2. Laser Ce:LiCAF

Trong số các môi trường tinh thể fluoride pha tạp ion Ce^{3+}, tinh thể Ce:LiCAF đã được chứng minh là một môi trường hoạt chất phát trực tiếp bức xạ UV hiệu quả. Tinh thể Ce:LiCAF đã được nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới lựa chọn để phát triển các nguồn laser UV băng hẹp điều chỉnh bước sóng, laser xung ngắn và laser công suất cao.



Hình 1.11. Sơ đồ hệ laser Ce:LiCAF sử dụng cấu hình BCH Littman [72].

Hình 1.11 trình bày sơ đồ hệ laser Ce:LiCAF phát bức xạ UV băng hẹp điều chỉnh bước sóng sử dụng cấu hình buồng cộng hưởng Littman, hệ được phát triển tại Trung tâm Điện tử học Lượng tử Viện Vật lý.

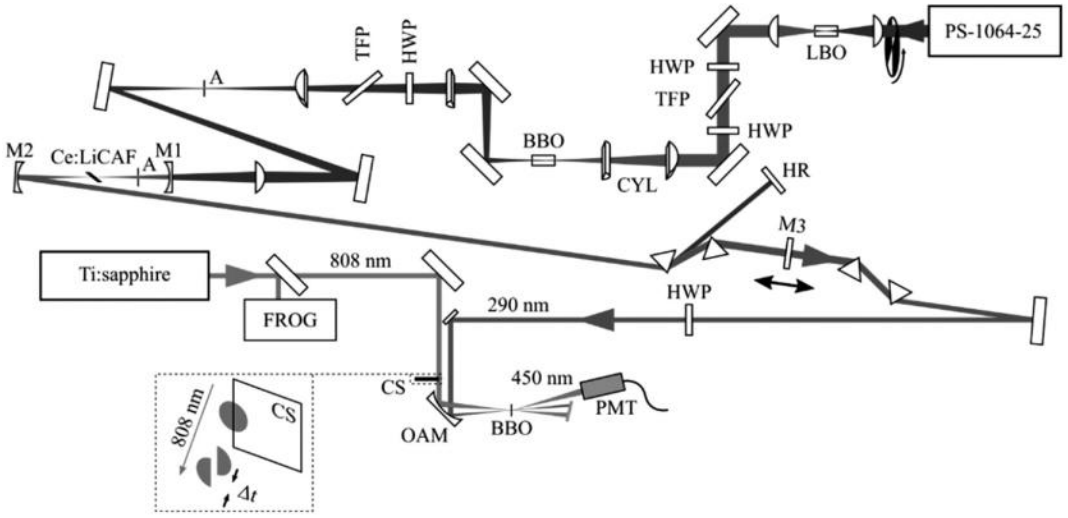


Hình 1.12. a) Độ rộng xung, b) Độ rộng phổ laser lối ra [72].

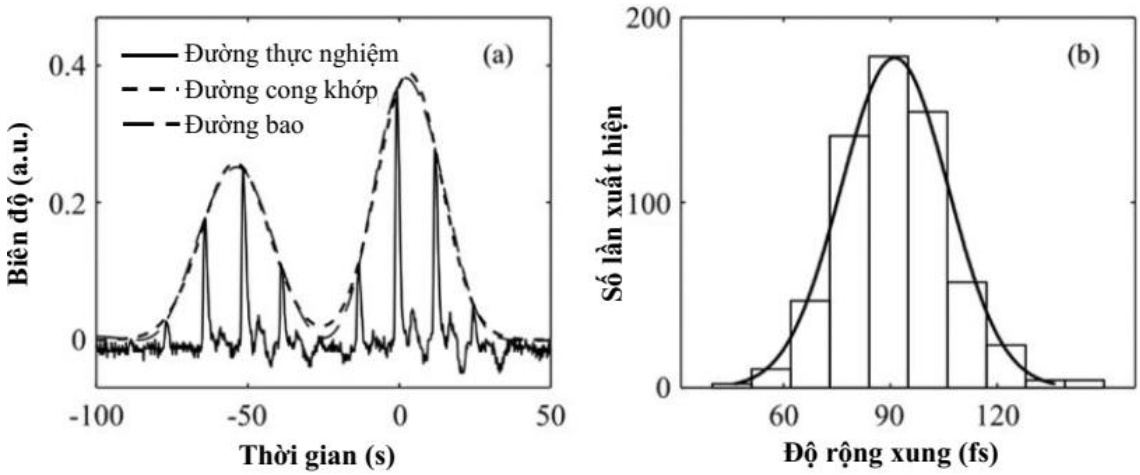
Kết quả thực nghiệm (Hình 1.12) cho thấy hệ laser phát xung UV tại bước sóng

trung tâm 288,5 nm với độ rộng phổ khoảng 0,6 nm và độ rộng xung 3,9 ns khi công suất bơm đạt 160 mW. Hệ còn có khả năng điều chỉnh liên tục bước sóng trong dải từ 286 nm đến 290,5 nm.Các kết quả này cho thấy cấu hình Littman là một giải pháp phù hợp để phát triển nguồn laser Ce:LiCAF băng hẹp có khả năng điều chỉnh bước sóng, đáp ứng các ứng dụng đòi hỏi độ đơn sắc cao trong vùng UV.

Việc phát triển nguồn laser UV xung cực ngắn sử dụng tinh thể Ce:LiCAF cũng đã được thực hiện. Bằng kĩ thuật khóa mode BCH, hệ laser UV Ce:LiCAF phát trực tiếp xung UV 100 fs đã được Adam Sharp (Đại học Macquarie, Úc) nghiên cứu và phát triển, sơ đồ thiết kế hệ dược trình bày trên Hình 1.13 [71].



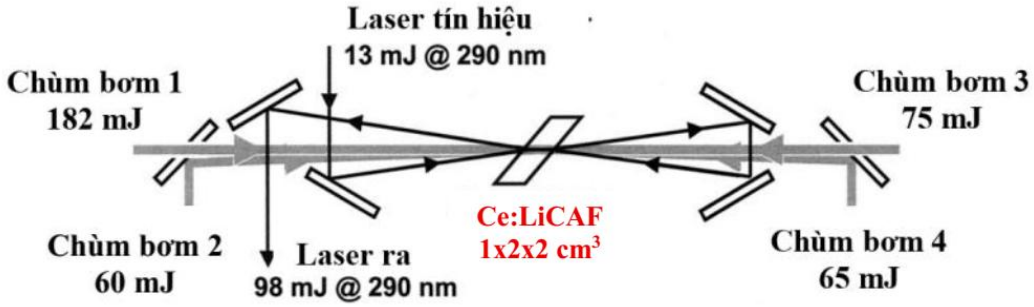
Hình 1.13. Sơ đồ hệ phát xung laser fs sử dụng tinh thể Ce:LiCAF [71].



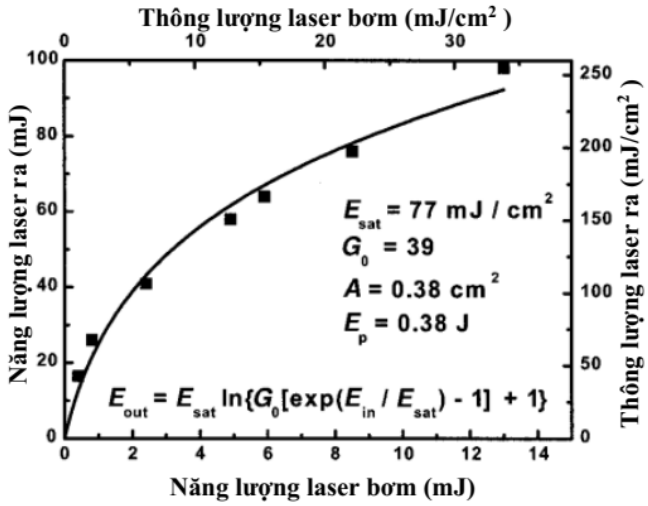
Hình 1.14. Đo thời lượng xung: a) Đường cong khớp, b) Biểu đồ tần suất của 600 phép đo [71].

Độ rộng xung laser ngắn nhất đạt được trong chế độ khóa mode thấu kính Kerr là 91 ± 15 fs. Hình 1.14 trình bày dữ liệu thực nghiệm cùng với đường cong khớp thu được bằng kỹ thuật tương quan chéo không đồng bộ cải tiến, trong đó xung tham chiếu có thời lượng là 260 fs. Đồng thời, biểu đồ tần suất của 600 phép đo cũng đã được trình bày nhằm đánh giá độ tin cậy và độ ổn định của kết quả đo. Khi bộ ngắt không hoạt động, thời lượng xung được xác định bằng cùng phương pháp đo là 106 ± 13 fs.

Việc nghiên cứu và phát triển các nguồn laser UV công suất cao khi sử dụng tinh thể Ce:LiCAF cũng đã được thực hiện bằng cách sử dụng cấu hình khuếch đại nhiều lần truyền qua (Hình 1.15). Trong cấu hình này, tinh thể khuếch đại Ce:LiCAF có kích thước 10x20x20 mm, được bơm hai đầu bằng bốn chùm laser với tổng năng lượng 380 mJ tại bước sóng 266 nm. Xung laser tín hiệu có năng lượng 13 mJ tại bước sóng 290 nm sau hai lần khuếch đại có năng lượng là 98 mJ, tương ứng với hệ số khuếch đại là 6,5 và hiệu suất khuếch đại là 25% [53].

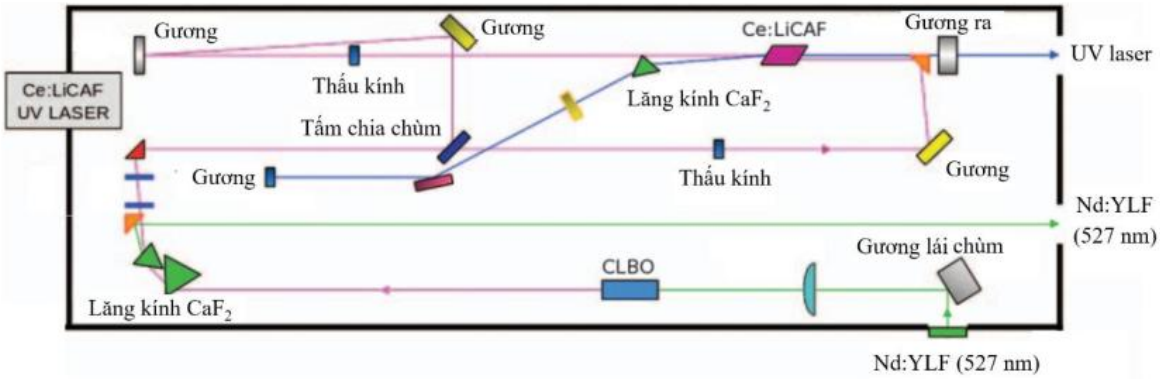


Hình 1.15. Sơ đồ hệ khuếch đại laser Ce:LiCAF hai lần truyền qua [53].



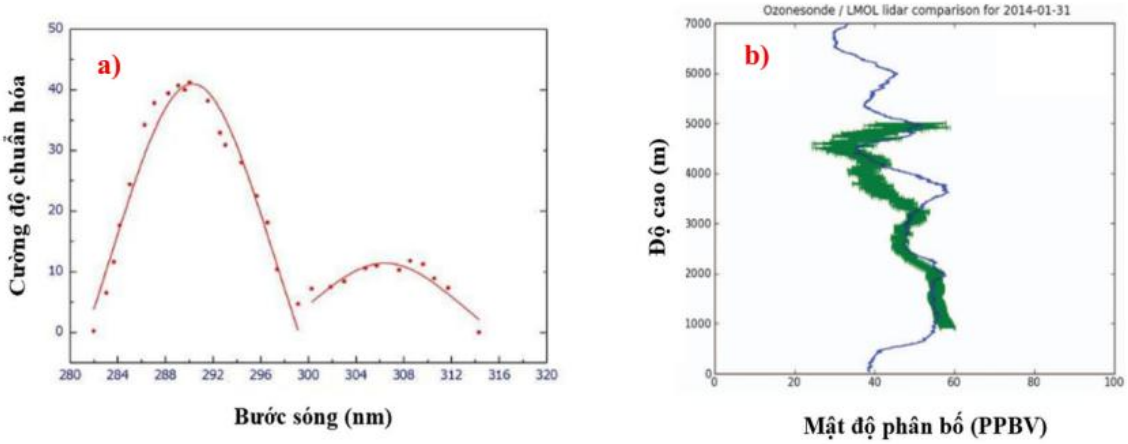
Hình 1.16. Sự phụ thuộc của năng lượng laser ra vào năng lượng laser bơm [53].

Với nhiều ưu điểm vượt trội, việc ứng dụng nguồn laser UV toàn rắn Ce:LiCAF vào nghiên cứu môi trường cũng đã được quan tâm nghiên cứu và phát triển.



Hình 1.17. Hệ laser tử ngoại Ce:LiCAF ứng dụng cho Lidar [48].

Năm 2017, một hệ Lidar dựa trên laser UV Ce:LiCAF khảo sát khí O_3 tầng thấp đã được phát triển tại trung tâm nghiên cứu NASA Langley, Mỹ. Sơ đồ hệ laser được trình bày trên Hình 1.17. Hệ sử dụng nguồn kích thích là laser UV Ce:LiCAF có năng lượng 0,2 mJ tần số lặp lại 500 Hz, độ rộng phổ là 0,2 nm và vùng điều chỉnh bước sóng rộng 34 nm từ 281 nm đến 315 nm (Hình 1.18a) [48]. Hệ Lidar đã được sử dụng để khảo sát nồng độ khí O_3 tại một số thành phố ở Mỹ. Hình 1.18b là kết quả đo được thực hiện vào ngày 31 tháng 1 năm 2014 tại Langley- Mỹ. Kết quả cho thấy, hệ Lidar có khả năng khảo sát O_3 từ mặt đất lên đến độ cao 5 km với độ phân giải thời gian 5 phút và độ phân giải không gian 450 m [48].



Hình 1.18. a) Vùng điều chỉnh bước sóng của laser Ce:LiCAF và b). Kết quả đo của hệ Lidar ngày 31 tháng 1 năm 2014 tại Langley, Mỹ [48].

Nghiên cứu về laser Ce:LiCAF trong thời gian qua chủ yếu tập trung vào ba hướng laser băng hẹp điều chỉnh bước sóng, laser xung ngắn và laser công suất cao thông qua khuếch đại. Tuy nhiên, môi trường này cho thấy Ce:LiCAF còn có tiềm năng

rất lớn để phát triển các nguồn laser UV phổ siêu rộng. Hướng phát triển nguồn UV phổ siêu rộng từ Ce:LiCAF vẫn còn ít được quan tâm, đặc biệt là các nghiên cứu kết hợp giữa phát xạ phổ siêu rộng và khuếch đại phổ siêu rộng. Vì vậy, việc nghiên cứu phát triển các nguồn laser UV phổ siêu rộng bằng cấu hình không mode sử dụng tinh thể Ce:LiCAF không chỉ có ý nghĩa khoa học, mà còn mở ra một hướng ứng dụng mới cho môi trường laser này trong quang phổ hấp thụ, lidar và quan trắc môi trường. Hướng nghiên cứu này vừa góp phần làm rõ các quá trình vật lý chi phối sự hình thành và phát triển phổ laser siêu rộng bằng cấu hình không mode, vừa tạo cơ sở cho việc phát triển nguồn bức xạ UV phục vụ phát hiện và định lượng khí ô nhiễm. Đây chính là nội dung nghiên cứu mà luận án hướng tới để giải quyết, từ nghiên cứu cơ sở vật lý, mô hình và thực nghiệm phát triển nguồn laser đến đánh giá khả năng ứng dụng trong quan trắc khí ô nhiễm.

1.3. Khí ô nhiễm và các phương pháp nghiên cứu khí ô nhiễm

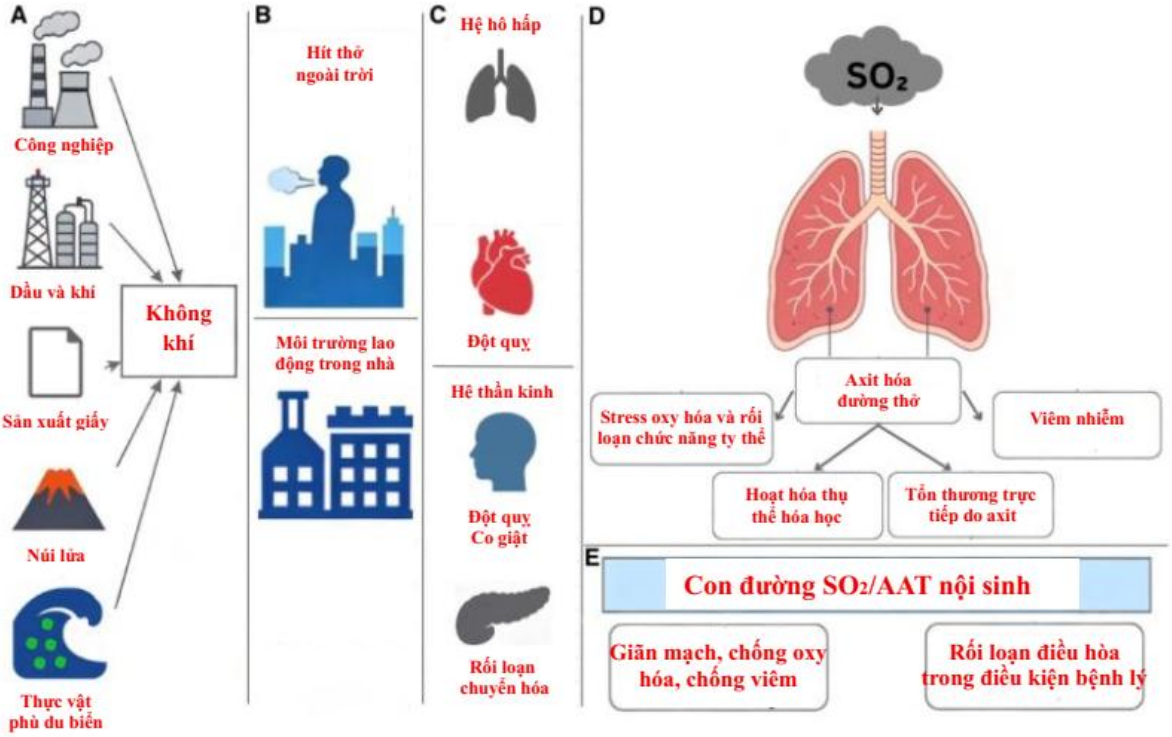
1.3.1. Tổng quan về khí ô nhiễm

Ô nhiễm không khí là một trong những vấn đề môi trường nghiêm trọng nhất hiện nay, mặc dù chỉ chiếm tỷ lệ rất nhỏ trong thành phần khí quyển nhưng chúng gây ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người, hệ sinh thái và khí hậu toàn cầu. Dưới đây là một số khí ô nhiễm có phổ hấp thụ nằm trong vùng bước sóng UV.

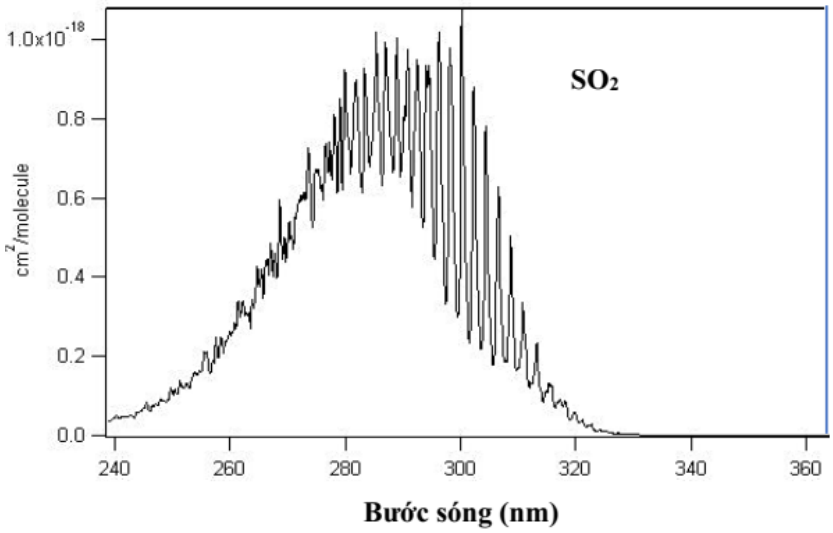
1.3.1.1. Lưu huỳnh dioxide (SO_2)

SO_2 là một trong những chất ô nhiễm không khí phổ biến, được sinh ra chủ yếu từ quá trình đốt các nhiên liệu chứa lưu huỳnh như than đá, dầu mỏ và từ các hoạt động luyện kim. Trong khí quyển, SO_2 có thể bị oxy hóa thành SO_3 và tiếp tục tạo thành axit sulfuric (H_2SO_4), là thành phần chính gây nên hiện tượng mưa axit. Tiếp xúc với nồng độ SO_2 cao có thể gây kích ứng đường hô hấp, làm suy giảm chức năng phổi và làm trầm trọng thêm các bệnh hen suyễn. Con đường phơi nhiễm chính của con người với SO_2 là hít thở, đặc biệt là ở khu vực đô thị và công nghiệp. Phơi nhiễm SO_2 cấp tính có thể dẫn đến kích ứng đường thở, co thắt thanh quản, co thắt phế quản, phù phổi và tử vong trong trường hợp nặng. Phơi nhiễm mãn tính, ngay cả ở nồng độ thấp, cũng có thể gây ra các bệnh về phổi và ngoài phổi [56]. Trên toàn cầu, khoảng 55 triệu tấn SO_2 được thải ra mỗi năm, nguồn gốc phát thải và những ảnh hưởng đến sức khỏe con người được chỉ ra trên Hình 1.19. Một lượng lớn SO_2 được thải ra trong hoạt động núi lửa thông qua

các vụ phun trào và sự thoát khí liên tục từ các lỗ thông hơi. Các nguồn địa nhiệt khác, chẳng hạn như suối nước nóng và mạch nước phun, cũng thải ra khí lưu huỳnh, bao gồm SO_2 và hydro sunfua (H_2S) [56].



Hình 1.19. Nguồn phát thải và các con đường phơi nhiễm SO_2 [56].



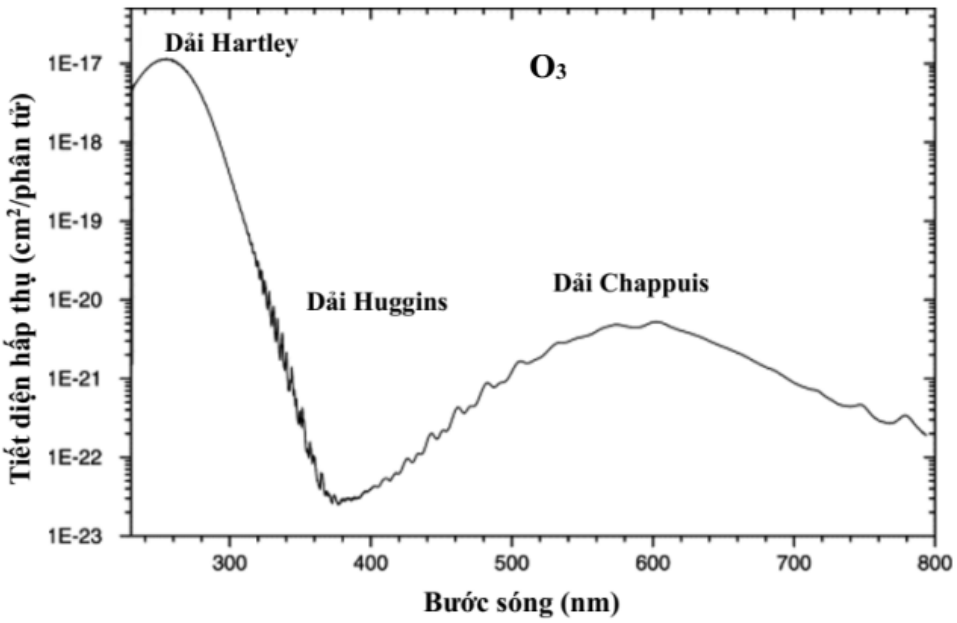
Hình 1.20. Phổ hấp thụ của phân tử SO_2 trong vùng bước sóng tử ngoại [16].

Nghiên cứu và giám sát khí SO_2 được thực hiện bằng nhiều phương pháp khác nhau, từ các kỹ thuật hóa học truyền thống đến các công nghệ quang phổ và cảm biến hiện đại. Việc lựa chọn phương pháp phụ thuộc vào mục đích nghiên cứu, dải nồng độ

cần đo, điều kiện môi trường và yêu cầu về độ chính xác, trong đó phổ biến là phương pháp điện hóa [57], sắc ký khí [58] và DOAS [16]. Phương pháp DOAS xác định nồng độ SO_2 thông qua phổ hấp thụ của SO_2 trong vùng UV (Hình 1.20) [16].

1.3.1.2. Ozone (O_3)

Ozone (O_3) gồm ba nguyên tử oxy liên kết với nhau. Trong khí quyển, O_3 tồn tại chủ yếu ở hai tầng khác nhau và có vai trò hoàn toàn khác biệt. Ở tầng bình lưu, O_3 tập trung ở độ cao khoảng 15 – 35 km, tạo thành lớp ozone có chức năng hấp thụ phần lớn bức xạ tử ngoại (UV-B và UV-C) từ Mặt Trời để bảo vệ sự sống trên Trái Đất [59]. Ở tầng đối lưu, O_3 là một chất ô nhiễm thứ cấp được hình thành thông qua các phản ứng quang hóa giữa các oxit nitơ (NO_x) và các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời. O_3 tầng đối lưu là thành phần chính của hiện tượng sương mù quang hóa và được xem là một trong những chất ô nhiễm không khí nguy hiểm nhất đối với sức khỏe con người.



Hình 1.21. Các dải hấp thụ của phân tử O_3 [16].

Tiếp xúc với nồng độ O_3 cao có thể gây kích ứng mắt, mũi và cổ họng, làm giảm chức năng phổi, gây viêm đường hô hấp và làm trầm trọng thêm các bệnh như hen suyễn, viêm phế quản và bệnh phổi. Ngoài ra, O_3 còn ảnh hưởng tiêu cực đến hệ sinh thái, làm giảm năng suất cây trồng, suy giảm đa dạng sinh học và gây hư hại vật liệu xây dựng. Nhiều phương pháp đã được phát triển để đo nồng độ O_3 trong khí quyển, trong đó phổ biến là phương pháp hấp thụ UV [59], cảm biến điện hóa [60], sắc ký khí [61] và DOAS

[16]. Phương pháp hấp thụ UV dựa trên khả năng hấp thụ mạnh của O_3 tại bước sóng 254 nm, cho độ chính xác cao và được sử dụng rộng rãi trong các trạm quan trắc chất lượng không khí. Phương pháp điện hóa sử dụng cảm biến chuyển đổi phản ứng hóa học của ozone thành tín hiệu điện, có ưu điểm là thiết bị nhỏ gọn, tiêu thụ năng lượng thấp và phù hợp cho các hệ thống giám sát di động. Trong khi đó, phương pháp sắc ký khí cho phép tách và định lượng O_3 với độ chính xác cao, thường được sử dụng trong các nghiên cứu và phân tích chuyên sâu trong PTN. Bên cạnh đó, phương pháp DOAS xác định nồng độ O_3 thông qua các đặc trưng hấp thụ quang học của phân tử trong vùng UV và VIS (Hình 1.21) [16], cho phép đo từ xa, đo liên tục và đồng thời nhiều khí ô nhiễm khác.

1.3.1.3. Một số khí ô nhiễm khác

Ngoài các khí kể trên, nhiều chất ô nhiễm khác cũng được quan tâm trong các nghiên cứu chất lượng không khí như: Nito dioxide (NO_2), Formaldehyde (HCHO), Benzen (C_6H_6), Nitric oxide (NO), Nitrous acid (HONO), Chlorine dioxide (OClO), Bromine monoxide (BrO), Iodine monoxide (IO), Glyoxal (CHOCHO), Sulfur trioxide (SO_3), Ammonia (NH_3), Hydrogen sulfide (H_2S),... Các khí này tham gia vào nhiều quá trình hóa học trong khí quyển, ảnh hưởng đến cân bằng oxy hóa, sự hình thành aerosol thứ cấp và các hiện tượng ô nhiễm quang hóa.

Đặc trưng hấp thụ của một số khí ô nhiễm được tổng hợp trên Bảng 1.1.

Bảng 1.1. Đặc trưng hấp thụ trong vùng tử ngoại của một số khí ô nhiễm ở nhiệt độ 20^0 C [16].

Phân tử	**Phổ hấp thụ (nm)**	**Tiết diện hấp thụ (cm^2/phân tử)**	**Dịch chuyển**	**Giới hạn đo ppb**
SO_2	200 – 230	65	$c^1B_2 \leftarrow X^1A_1$	0,03*
	290 – 310	5,7	$A^1B_1 \leftarrow X^1A_1$	0,06
	340 – 390		$a^3B_2 \leftarrow X^1A_1$	
CS_2	320 – 340	0,4		0,9
NO	200 – 230	24	$A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$	0,08*
NO_2	330 – 500	2,5	$A^2B_1 \leftarrow X^2A_1$	0,15

NH_3	200 – 230	180	$A^1A_2 \leftarrow X^1A_1$	0,009*
HNO_2	330 – 380	5,1	-	0,07
O_3	300 – 330	0,1	$C \leftarrow X^1A_1$	3,7
CH_2O	300 – 360	0,48	$A^1A_2 \leftarrow X^1A_1$	0,8
ClO	260 – 300	35	$X^2\Pi \leftarrow A$	0,01
BrO	300 – 360	104	$X^2\Pi \leftarrow A$	0,004
IO	400 – 470	170	$X^2\Pi \leftarrow A$	0,002
OClO	325 – 435	116	$A^2A_2 \leftarrow X^2B_1$	-
Benzene	240 – 270	21,9	$A^1B_{2u} \leftarrow X^1A_1g$	0,017
Toluene	250 – 280	12,8	-	0,03
Xylene	250 – 280	2,1/6,6/20,3	-	0,18/0,06/0,02
Phenol	260 – 290	198	-	0,002
Cresol	250 – 280	20,1/31,8/87,2	-	0,018/0,011
Benzaldehyde	280 – 290	44	-	0,008

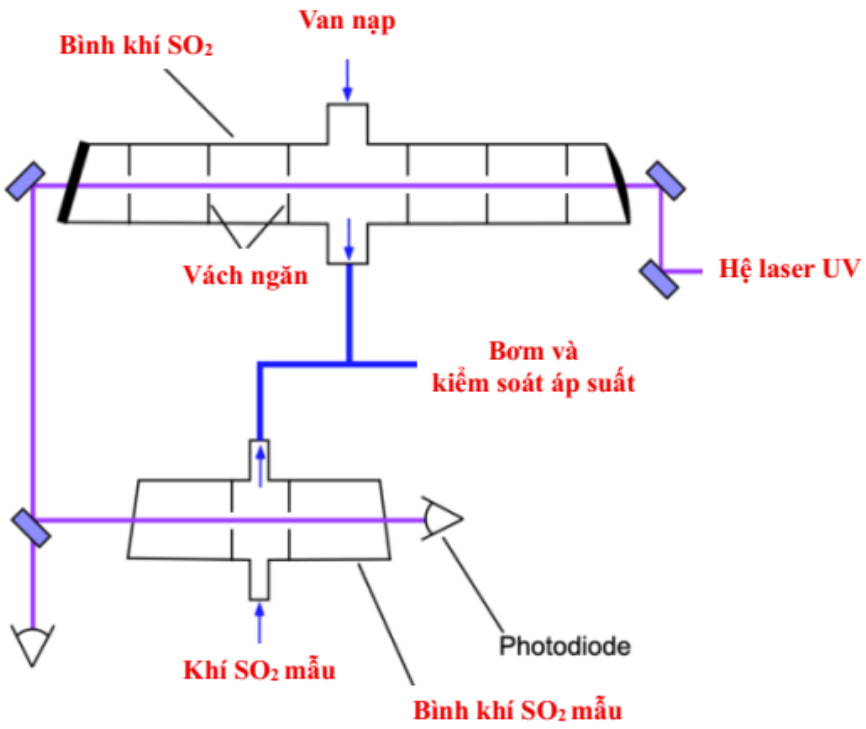
1.3.2. Một số phương pháp quang phổ nghiên cứu khí ô nhiễm

Việc giám sát và định lượng các khí ô nhiễm như SO_2, NO, NO_2, O_3, CO, NH_3, HCHO và các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi phải sử dụng những phương pháp đo có độ nhạy cao, độ chọn lọc tốt và khả năng quan trắc liên tục. Trong số đó, các phương pháp quang học ngày càng được sử dụng rộng rãi nhờ khả năng đo không tiếp xúc, thời gian đáp ứng nhanh và cho phép quan trắc từ quy mô PTN đến khí quyển. Nguyên lý chung của các phương pháp quang học là khai thác sự tương tác giữa bức xạ điện từ với các phân tử khí thông qua các quá trình hấp thụ, phát xạ, tán xạ hoặc huỳnh quang. Mỗi phân tử có các đặc trưng quang phổ riêng biệt, cho phép nhận dạng và xác định nồng độ của chúng trong môi trường.

1.3.2.1. Phương pháp huỳnh quang cảm ứng laser

Phương pháp huỳnh quang cảm ứng laser là một trong những phương pháp quang phổ laser có độ nhạy cao nhất hiện nay, được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu hóa học

khí quyển, giám sát môi trường và khảo sát động học phản ứng của các chất ô nhiễm [23]. Nguyên lý của phương pháp này là dựa trên việc kích thích chọn lọc các phân tử hoặc nguyên tử bằng bức xạ laser có bước sóng phù hợp, sau đó ghi nhận tín hiệu huỳnh quang phát ra khi các phân tử trở về trạng thái năng lượng thấp hơn. Sơ đồ nguyên lý của một hệ LIF được trình bày trên Hình 1.22. Ưu điểm nổi bật nhất của LIF là khả năng phát hiện các chất khí ở nồng độ cực thấp, từ mức phần tỷ (parts per billion - ppb) đến phần nghìn tỷ (parts per trillion - ppt) và trong một số trường hợp có thể thấp hơn, đồng thời cung cấp thông tin về phân bố không gian và thời gian của các chất khảo sát. Đây là một trong những kỹ thuật quan trọng nhất để nghiên cứu các gốc tự do hoạt động mạnh trong khí quyển như OH, HO_2 và NO_3, những đối tượng rất khó phát hiện bằng các phương pháp thông thường. Hơn nữa, do laser kích thích được điều chỉnh đúng bước sóng hấp thụ của phân tử cần đo, do đó giảm nhiễu từ các khí khác và hạn chế ảnh hưởng của phổ chồng lấn. Đây là ưu điểm quan trọng khi nghiên cứu các hỗn hợp khí phức tạp trong khí quyển.



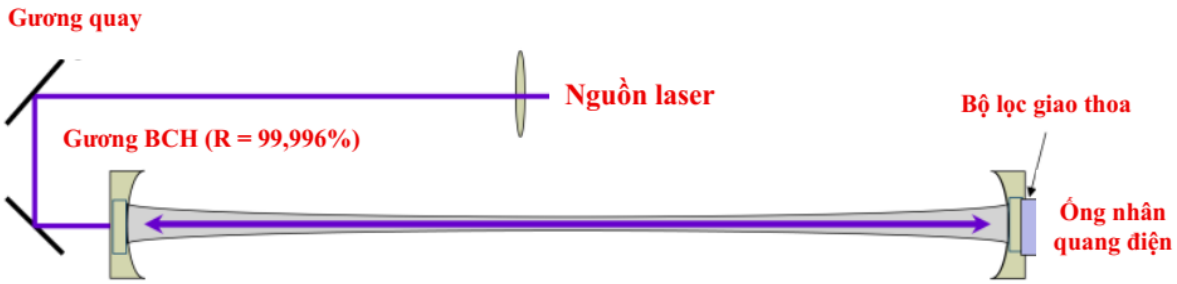
Hình 1.22. Sơ đồ của hệ LIF [24].

Tuy nhiên, phương pháp này cũng có những hạn chế như hiện tượng dập tắt huỳnh quang vì trong khí quyển, các phân tử có thể va chạm với phân tử kích thích và làm mất năng lượng trước khi phát huỳnh quang điều này gây ra tín hiệu huỳnh quang suy giảm làm ảnh hưởng đến độ chính xác của phép đo. Ngoài ra, phương pháp này đòi hỏi các

nguồn kích là laser xung công suất cao; hệ quang học chính xác và các đầu thu PMT hoặc ICCD có độ nhạy cao. Do LIF thường được tối ưu cho một hoặc một vài chất khí cụ thể nên khó thực hiện việc đo đồng thời nhiều thành phần khí trong cùng một phổ.

1.3.2.2. Phương pháp quang phổ suy giảm vòng trong buồng cộng hưởng

Phương pháp quang phổ suy giảm vòng trong buồng cộng hưởng là một kỹ thuật quang phổ hấp thụ có độ nhạy rất cao được các nhà khoa học O'Keefe và Deacon phát triển vào năm 1988. Sơ đồ nguyên lý của một hệ CRDS được trình bày trong Hình 1.23. [26]. Phương pháp này dựa trên việc đo thời gian suy giảm của ánh sáng trong một BCH quang học có hệ số phản xạ rất lớn thay vì đo trực tiếp sự suy giảm cường độ ánh sáng như trong các kỹ thuật hấp thụ khác. Nhờ đó, CRDS có khả năng phát hiện các hệ số hấp thụ rất nhỏ, tương ứng với nồng độ khí ở mức ppb hoặc ppt.



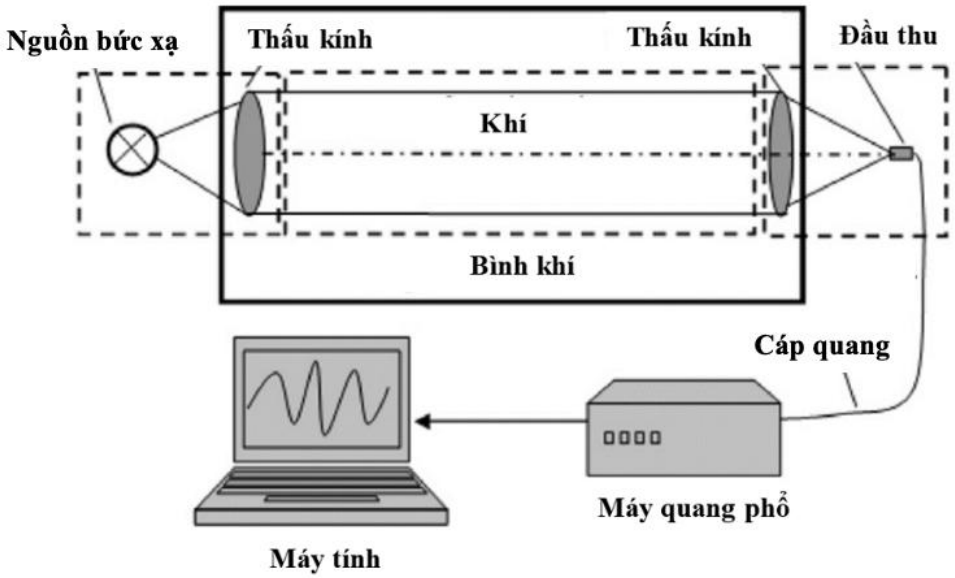
Hình 1.23. Sơ đồ của hệ CRDS [26].

Trong nghiên cứu khí ô nhiễm, CRDS được sử dụng để đo nhiều loại khí vết và khí nhà kính như NO_2, O_3, NH_3, HCHO, CO_2, CH_4, N_2O và các gốc tự do trong khí quyển. Với ưu điểm về độ nhạy, độ chính xác và khả năng đo liên tục, CRDS đã trở thành một trong những phương pháp quan trọng trong quan trắc môi trường hiện đại. Nhờ sử dụng BCH với các gương phản xạ cao, CRDS tạo ra chiều dài quang trình hiệu dụng rất lớn, cho phép phát hiện các khí vết như NO_2, O_3, NH_3, SO_2 và CH_4 ở mức ppb đến ppt. Một ưu điểm quan trọng của CRDS là đại lượng đo được là thời gian suy giảm của ánh sáng trong BCH. Do đó, phương pháp hầu như không phụ thuộc vào sự biến thiên công suất nguồn laser, cho phép đạt độ ổn định và độ chính xác định lượng cao. Tuy nhiên, CRDS có chi phí thiết bị lớn, yêu cầu căn chỉnh quang học chính xác và khả năng đo đồng thời nhiều khí còn hạn chế. So với DOAS và LIF, CRDS có độ nhạy cao hơn nhưng kém linh hoạt trong phân tích đa thành phần. Ngoài ra, phương pháp chủ yếu được sử dụng cho các phép đo tại chỗ và không phù hợp cho quan trắc từ xa như LIDAR hoặc DOAS đường truyền dài. Vì vậy, CRDS đặc biệt thích hợp cho các nghiên cứu yêu

cầu phát hiện khí ô nhiễm ở nồng độ rất thấp với độ chính xác cao.

1.3.2.3. Phương pháp quang phổ hấp thụ vi sai

Phương pháp quang phổ hấp thụ vi sai giúp xác định nồng độ khí dựa trên sự suy giảm cường độ bức xạ kích thích theo bước sóng khi chùm bức xạ truyền qua môi trường hấp thụ, sơ đồ nguyên lý của một hệ DOAS được trình bày trong Hình 1.24.

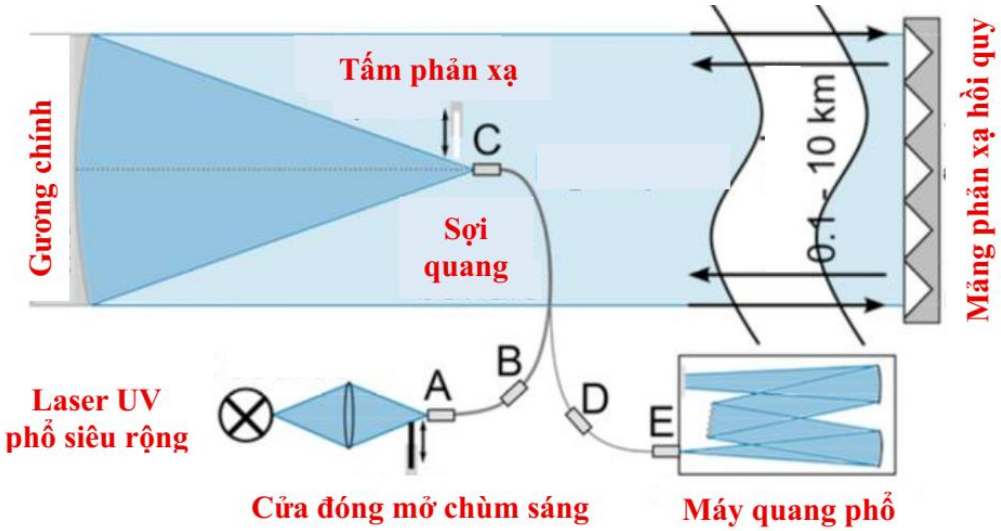


Hình 1.24. Sơ đồ của hệ DOAS [16].

Cơ sở của phương pháp là định luật Beer - Lambert, trong đó tín hiệu hấp thụ của khí được suy ra từ sự chênh lệch cường độ giữa phổ ban đầu và phổ sau khi bức xạ đi qua môi trường chứa chất hấp thụ. DOAS cho phép nhận dạng và định lượng đồng thời nhiều khí, đặc biệt hiệu quả đối với các khí có cấu trúc hấp thụ đặc trưng trong vùng UV và khả kiến. Tùy theo nguồn bức xạ sử dụng, DOAS được chia thành hai loại là DOAS chủ động và DOAS thụ động. Các hệ DOAS chủ động sử dụng nguồn sáng nhân tạo như đèn hồ quang xenon, LED, nguồn plasma điều khiển bằng laser hoặc laser băng rộng. Trong khi đó, các hệ DOAS thụ động sử dụng bức xạ tự nhiên như ánh sáng Mặt Trời trực tiếp hoặc ánh sáng tán xạ trong khí quyển. Đối với nghiên cứu khí ô nhiễm trong PTN và trong các hệ đo đường truyền xác định, cấu hình DOAS chủ động có ưu thế rõ rệt vì chủ động được nguồn phát, cường độ bức xạ, quang trình và miền bước sóng khảo sát. Nhiều hệ LP-DOAS hiện đại sử dụng nguồn phổ rộng như đèn xenon, LED hoặc laser phổ rộng, trong khi phần mềm QDOAS [62, 63] được dùng phổ biến để truy hồi nồng độ khí từ phổ đo được.

1.4. Ứng dụng của laser tử ngoại phổ siêu rộng trong nghiên cứu khí ô nhiễm

Năm 2019, Jan-Marcus Nasse và các cộng sự đã công bố một nghiên cứu về việc phát triển hệ thống LP-DOAS có độ chính xác cao, độ ổn định tốt và khả năng vận hành tự động trong thời gian dài nhằm phục vụ quan trắc các thành phần khí trong khí quyển [64]. Hệ thống được thiết kế để thực hiện các phép đo trên quang trình dài, trong đó chùm sáng từ nguồn UV được truyền đến khu vực khảo sát, đi qua lớp khí quyển cần quan trắc và được phản xạ trở lại hệ thu.



Hình 1.25. Các thành phần của hệ thống LP-DOAS bao gồm: 1) Nguồn sáng, 2) Sợi quang, 3) Kính viễn vọng, 4) gương phản xạ, 5) máy quang phổ [64].

Trong cấu hình được trình bày trên Hình 1.25, ánh sáng sau khi phát ra từ nguồn laser UV phổ siêu rộng được ghép vào sợi quang và truyền đến hệ thống kính viễn vọng. Tại đây, chùm sáng được mở rộng và định hướng về phía gương phản xạ đặt ở khoảng cách xa. Sau khi phản xạ, chùm sáng truyền ngược trở lại theo quang trình gần như trùng với quang trình tới và được kính viễn vọng thu nhận. Tín hiệu quang sau đó được ghép vào sợi quang và đưa tới máy quang phổ để phân tích phổ hấp thụ. Một đặc điểm đáng chú ý của hệ thống là việc sử dụng quang trình dài, có thể đạt tới khoảng 10 km như minh họa trên Hình 1.25. Khi chùm sáng truyền qua khí quyển, các phân tử khí có đặc trưng hấp thụ trong vùng phổ khảo sát sẽ làm suy giảm cường độ ánh sáng tại những bước sóng tương ứng. Phổ hấp thụ thu được được xử lý bằng phương pháp DOAS để tách thành phần hấp thụ biến thiên nhanh theo bước sóng, đặc trưng cho các chất khí cần đo, khỏi các thành phần hấp thụ nền và biến thiên chậm. Nhờ quang trình dài, độ hấp thụ tích lũy của các chất khí trên toàn bộ đường truyền được tăng lên, từ đó cho

phép phát hiện và định lượng các chất khí có nồng độ tương đối thấp trong khí quyển. Trong cấu hình này, nguồn sáng đóng vai trò đặc biệt quan trọng đối với chất lượng của phép đo. Nguồn sáng truyền thống thường được sử dụng trong các hệ DOAS là đèn xenon, có ưu điểm là phát bức xạ liên tục trên một vùng phổ rộng. Tuy nhiên, các nguồn này vẫn tồn tại một số hạn chế như độ ổn định cường độ theo thời gian chưa cao, tuổi thọ nguồn hạn chế và có thể tạo ra mức ánh sáng tán xạ đáng kể trong quá trình đo. Đối với hệ LP-DOAS có quang trình dài, những hạn chế này trở nên rõ rệt hơn do tín hiệu quang sau khi truyền qua khí quyển và phản xạ trở lại đã bị suy giảm đáng kể. Vì vậy, việc nâng cao độ ổn định và chất lượng phổ của nguồn sáng là một trong những yếu tố quan trọng để cải thiện giới hạn phát hiện và độ chính xác của hệ đo. Để khắc phục những hạn chế trên, Nasse và các cộng sự đã thay thế nguồn sáng truyền thống bằng nguồn Laser-Driven Light Source (LDLS) phát bức xạ UV phổ siêu rộng [64]. LDLS dựa trên việc sử dụng laser công suất cao để kích thích môi trường phát xạ plasma, từ đó tạo ra nguồn bức xạ có phổ rộng và độ ổn định cao. So với đèn Xenon, nguồn LDLS được chứng minh có độ ổn định tốt hơn, tuổi thọ cao hơn và đặc tính phát xạ phù hợp hơn với yêu cầu của hệ thống LP-DOAS. Đặc biệt, một ưu điểm quan trọng của nguồn LDLS là làm giảm đáng kể thành phần ánh sáng tán xạ trong vùng bước sóng được sử dụng để phân tích khí. Kết quả thực nghiệm cho thấy, khi sử dụng nguồn LDLS, cường độ ánh sáng tán xạ tại vùng bước sóng khoảng 330 nm giảm hơn 95% so với cấu hình sử dụng đèn Xenon [64]. Sự giảm mạnh ánh sáng tán xạ có ý nghĩa quan trọng đối với phép đo DOAS, bởi ánh sáng tán xạ làm tăng phổ dư sau quá trình xử lý và có thể làm suy giảm độ chính xác của kết quả định lượng. Đặc biệt, trong phép đo LP-DOAS với quang trình dài, tín hiệu cần phân tích thường tương đối nhỏ so với tín hiệu nền; do đó, việc giảm ánh sáng tán xạ góp phần trực tiếp nâng cao tỷ số tín hiệu trên nhiễu (SNR) và khả năng phát hiện các chất khí có nồng độ thấp. Hiệu quả của việc thay thế nguồn sáng được đánh giá thông qua kết quả xử lý phổ bằng phần mềm QDOAS. Theo kết quả công bố, giá trị căn bậc hai trung bình bình phương của phổ dư (RMS residual) giảm đáng kể, từ khoảng 21×10^{-5} đối với cấu hình sử dụng nguồn truyền thống xuống còn khoảng 6×10^{-5} khi sử dụng nguồn LDLS [64]. Như vậy, biên độ phổ dư giảm khoảng 3,5 lần, cho thấy chất lượng phổ sau khi xử lý DOAS được cải thiện rõ rệt. Đồng thời, cường độ tín hiệu quang thu được tăng khoảng 70%, góp phần nâng cao khả năng xác định các đặc trưng hấp thụ yếu của các chất khí trong khí quyển. Những kết quả trên

cho thấy chất lượng nguồn sáng có ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu năng của hệ thống LP-DOAS. Việc sử dụng nguồn UV phổ rộng có độ ổn định cao không chỉ làm tăng cường độ tín hiệu thu mà còn làm giảm đáng kể các thành phần nhiễu và phổ dư. Đây là yếu tố đặc biệt quan trọng khi xây dựng các hệ đo DOAS sử dụng nguồn bức xạ UV trong vùng phổ hấp thụ mạnh của các chất khí ô nhiễm như SO_2, O_3 và một số hợp chất khác. Bên cạnh việc cải thiện nguồn sáng, nghiên cứu của Nasse và các cộng sự còn cho thấy khả năng vận hành ổn định trong thời gian dài của toàn bộ hệ thống LP-DOAS. Hệ đo được triển khai trong điều kiện thực tế tại Nam Cực, nơi yêu cầu cao về độ ổn định của thiết bị và khả năng vận hành tự động trong thời gian dài. Kết quả này chứng minh rằng cấu hình LP-DOAS sử dụng nguồn LDLS không chỉ có ưu thế về chất lượng phổ mà còn có tiềm năng ứng dụng trong các hệ thống quan trắc khí quyển dài ngày.

Từ kết quả của nghiên cứu có thể thấy rằng, đối với các hệ DOAS sử dụng quang trình dài, việc lựa chọn nguồn sáng có phổ rộng, độ ổn định cao, cường độ đủ lớn và mức ánh sáng tán xạ thấp là yêu cầu quan trọng. Đặc biệt, nguồn sáng UV phổ siêu rộng có khả năng bao phủ đồng thời nhiều dải hấp thụ đặc trưng sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho phép đo đồng thời nhiều chất khí. Đây cũng là cơ sở quan trọng cho việc nghiên cứu và phát triển các nguồn laser UV phổ siêu rộng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF, hướng tới ứng dụng trong các hệ DOAS đo SO_2, O_3 và các chất khí ô nhiễm khác trong khí quyển.

KẾT LUẬN CHƯƠNG 1

Trong Chương 1, thông qua việc phân tích và tổng hợp các kết quả nghiên cứu trên thế giới về laser UV phổ siêu rộng và ứng dụng, luận án đã thu được các vấn đề chính như sau:

- Tổng quan về các laser UV phổ siêu rộng đã được trình bày, trong đó tập trung vào phân tích hai phương pháp phát laser UV phổ siêu rộng chủ yếu hiện nay là biến đổi tần số và phát siêu liên tục. Các ưu, nhược điểm của từng phương pháp đã được phân tích và đánh giá.
- Xu hướng phát triển laser không mode đã được phân tích. Kết quả cho thấy cấu hình laser không mode là một hướng tiếp cận phù hợp và khả thi nhằm phát trực tiếp bức xạ UV có phổ siêu rộng.
- Đã trình bày và phân tích các đặc trưng quang học của tinh thể Ce:LiCAF. Với các ưu điểm như phổ huỳnh quang rộng, tiết diện phát xạ lớn, tinh thể Ce:LiCAF có tiềm năng ứng dụng trong công nghệ laser UV phổ siêu rộng.
- Một số khí ô nhiễm có phổ hấp thụ trong vùng tử ngoại đã được phân tích và đánh giá. Bên cạnh đó, các phương pháp được ứng dụng trong nghiên cứu và quan trắc khí ô nhiễm cũng đã được trình bày và phân tích chi tiết. Trong đó, phương pháp DOAS cho thấy nhiều ưu điểm trong nghiên cứu và quan trắc các khí ô nhiễm, do đó được lựa chọn để ứng dụng trong luận án.

CHƯƠNG 2. NGHIÊN CỨU VÀ PHÁT TRIỂN HỆ LASER TỬ NGOẠI KHÔNG MODE PHỔ SIÊU RỘNG SỬ DỤNG TINH THỂ Ce:LiCAF

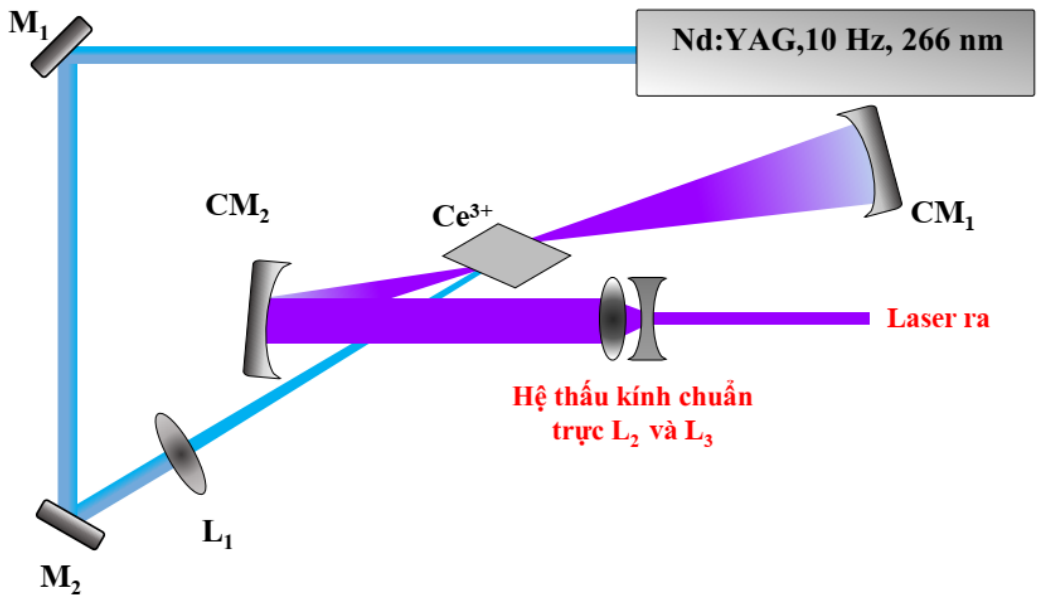
Trong chương này, mô hình lý thuyết động học phổ cho hệ laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng sẽ được nghiên cứu. Bằng cách giải hệ phương trình tốc độ đa bước sóng, động học phát xạ của laser UV Ce:LiCAF sẽ được nghiên cứu tường minh. Dựa trên cơ sở lý thuyết, một hệ laser UV Ce:LiCAF không mode phát bức xạ phổ siêu rộng cũng được phát triển thành công. Phổ laser lối ra trải dài từ 275 nm đến 330 nm với độ rộng xung 25 ns, năng lượng trung bình ~ 0,2 mJ tương ứng với hiệu suất chuyển đổi khoảng 2% đã thu được với cấu hình laser không mode.

2.1. Mô hình lý thuyết cho động học phổ laser tử ngoại không mode

Mô hình lý thuyết được xây dựng nhằm khảo sát động học phát xạ của hệ laser Ce:LiCAF cấu hình không mode. Để đảm bảo độ tin cậy, mô hình lý thuyết cũng như các tham số đầu vào đều được thiết kế dựa trên các điều kiện thực nghiệm, hệ thống trang thiết bị tại Trung tâm Điện tử học Lượng tử, Viện Vật lý.

2.1.1. Sơ đồ thiết kế hệ laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng

Sơ đồ hệ laser UV Ce:LiCAF không mode phát bức xạ phổ siêu rộng được trình bày trong Hình 2.1.



Hình 2.1. Sơ đồ thiết kế hệ laser tử ngoại không mode Ce:LiCAF phổ siêu rộng.

Trong cấu hình này, nguồn laser bơm là họa bậc bốn của laser Nd:YAG, bước sóng 266 nm, tần số lặp lại 10 Hz và độ rộng xung 7ns. Chùm laser bơm được dẫn tới môi trường hoạt chất thông qua hai gương phẳng M_1 và M_2, có hệ số phản xạ cao tại bước sóng laser bơm ở góc 45°. Môi trường hoạt chất là tinh thể Ce:LiCAF được cắt góc Brewster nhằm giảm tổn hao phản xạ tại bề mặt tinh thể. Trong hệ laser UV phổ siêu rộng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF, đặc điểm quang học của các mặt cắt tinh thể và kích thước của vùng bơm là những yếu tố ảnh hưởng đến quá trình truyền lan và khuếch đại bức xạ. Việc sử dụng tinh thể cắt ở góc Brewster nhằm giảm tổn hao phản xạ Fresnel đối với thành phần ánh sáng phân cực p tại mặt phân cách giữa không khí và tinh thể. Tuy nhiên, điều kiện Brewster không loại bỏ hoàn toàn các tổn hao quang học, bởi phản xạ của thành phần phân cực s, tán xạ do độ nhám bề mặt và các khuyết tật bên trong vật liệu vẫn có thể tồn tại. Đối với bức xạ phát xạ tự phát khuếch đại, các tổn hao này ảnh hưởng đến tỷ lệ năng lượng được duy trì trong tinh thể cũng như hiệu quả phản hồi quang học của hệ. Để tăng mật độ năng lượng của chùm bơm trong tinh thể, một thấu kính hội tụ L_1 có tiêu cự 30 cm được sử dụng hội tụ chùm laser bơm trước khi đến tinh thể. Nhằm tránh việc phá hủy tinh thể gây ra bởi laser bơm, tinh thể Ce:LiCAF được đặt trước điểm hội tụ của chùm laser bơm khoảng 2 cm. Kích thước của vết bơm quyết định sự phân bố không gian của mật độ ion Ce^{3+} ở trạng thái kích thích và do đó ảnh hưởng trực tiếp đến phân bố hệ số khuếch đại trong tinh thể. Khi chùm bơm có phân bố cường độ không đồng đều hoặc vết bơm có dạng elip, vùng có mật độ kích thích cao sẽ hình thành các miền khuếch đại cục bộ, trong khi các vùng nằm ngoài vết bơm có đóng góp khuếch đại nhỏ hơn. Đồng thời, kích thước và vị trí của vết bơm xác định thể tích vật liệu được kích thích cũng như mức độ chồng chập giữa vùng khuếch đại và các quỹ đạo truyền của bức xạ. Đối với laser không mode, sự kết hợp giữa phân bố khuếch đại không đồng đều và tổn hao phụ thuộc hướng truyền có thể ảnh hưởng đến năng lượng đầu ra, phân bố góc và sự tiến triển của phổ phát xạ. Vì vậy, việc tối ưu góc cắt tinh thể, vị trí hội tụ và kích thước vết bơm là cần thiết nhằm nâng cao hiệu quả khuếch đại, đồng thời duy trì đặc tính phổ rộng của hệ laser UV Ce:LiCAF. Để thu nhận tối đa bức xạ ASE sinh ra từ tinh thể Ce:LiCAF khi được kích thích bởi laser bơm, gương cầu CM_1 có hệ số phản xạ cao tại vùng bước sóng laser và tiêu cự (f) được sử dụng. Để có sự chồng chập giữa chùm laser bơm và bức xạ ASE là lớn nhất, gương CM_1 được đặt cách tinh thể một khoảng (2f), sao cho chùm bức xạ ASE sau khi phản xạ toàn phần trên gương

được hội tụ trở lại tinh thể. Bức xạ ASE quay trở lại tinh thể tiếp tục tương tác với các ion Ce^{3+} ở trạng thái kích thích, qua đó được khuếch đại thành bức xạ laser. Để dẫn chùm laser ra sau khi ra khỏi tinh thể, gương cầu CM_2 có tiêu cự (f) được sử dụng. Gương CM_2 được bố trí cách tinh thể một khoảng bằng tiêu cự (f), nhờ đó chùm laser sau khi ra khỏi hệ phát được chuẩn trực. Để giảm kích thước chùm laser, một bộ chuẩn trực gồm thấu kính hội tụ L_2 và thấu kính phân kỳ L_3 đã được sử dụng như trong Hình 2.1. Trong hệ laser sử dụng một gương cầu, bức xạ được phản xạ trở lại môi trường hoạt chất, làm tăng chiều dài tương tác quang học và tạo điều kiện cho quá trình khuếch đại tiếp diễn. Tuy nhiên, khi dùng một gương thì không có cơ chế phản hồi bổ sung để duy trì dao động tuần hoàn như trong một BCH khép kín, hệ không hình thành được điều kiện cộng hưởng pha có tính chọn lọc tần số tương tự như trong cấu hình Fabry–Perot. Kết hợp với dải phát xạ huỳnh quang siêu rộng của tinh thể Ce:LiCAF, quá trình ASE cho phép nhiều thành phần bước sóng đồng thời được khuếch đại, qua đó tạo ra phổ phát xạ siêu rộng mà không xuất hiện các đỉnh mode dọc phân giải rõ rệt.

2.1.2. Hệ phương trình tốc độ mô tả động học phát xạ laser không mode

Hệ phương trình tốc độ là công cụ toán học cơ bản để mô tả động học phát xạ laser, trong đó sự biến thiên mật ion các mức năng lượng được liên hệ với quá trình bơm, phát xạ tự phát, phát xạ kích thích và hấp thụ. Đối với nguồn laser hoạt động ở chế độ không mode, hay chính xác hơn là nguồn phát xạ UV trong chế độ ASE-dominated với cấu hình phản hồi yếu và không có sự chọn lọc mode, bức xạ đầu ra hình thành chủ yếu từ phát xạ tự phát được khuếch đại trong môi trường hoạt chất. Vì phổ phát xạ của laser không mode nằm trên một dải siêu rộng, mô hình được viết theo dạng đa bước sóng, trong đó dải phổ được chia thành các kênh rời rạc có bước sóng trung tâm λ_i.

Mật độ ion ở mức dưới và mức trên lần lượt được ký hiệu là $N_1(z,t)$ và $N_2(z,t)$, với:

$$N_{\text{tot}} = N_1(z,t) + N_2(z,t).$$

Sự biến thiên mật độ mức trên $N_2(z,t)$ được mô tả bởi phương trình tốc độ:

$$\frac{dN_2(z,t)}{dt} = \eta_p \sigma_{ap}(\lambda_p)\Phi_p(z,t)N_1(z,t) - \frac{N_2(z,t)}{\tau_f}$$
$$- \Gamma_s \sum_i \frac{I_i(z,t)}{h\nu_i}[\sigma_e(\lambda_i)N_2(z,t) - \sigma_a(\lambda_i)N_1(z,t)] \quad (2.1)$$

Phương trình này gồm ba nhóm hạng vật lý. Hạng thứ nhất biểu diễn quá trình bơm tạo mật độ mức trên. Trong đó η_p là hiệu suất bơm hiệu dụng; $\sigma_{ap}(\lambda_p)$ là tiết diện hấp thụ bơm tại bước sóng bơm λ_p, có đơn vị cm^2; $\Phi_p(z,t)$ là thông lượng photon bơm, đơn vị $\mathrm{photon.cm^{-2}.s^{-1}}$. Do đó tích $\sigma_{ap}\Phi_p$ có đơn vị s^{-1}, biểu diễn xác suất hấp thụ photon bơm trên một ion ở mức dưới trong một đơn vị thời gian. Hạng thứ hai, N_2/τ_f, mô tả suy giảm mức trên do phát xạ tự phát, với τ_f là thời gian sống huỳnh quang. Hạng cuối cùng biểu diễn tương tác giữa bức xạ UV và môi trường hoạt chất. Thành phần $\sigma_e(\lambda_i)N_2$ ứng với phát xạ kích thích, làm giảm N_2 và làm tăng cường độ bức xạ; thành phần $\sigma_a(\lambda_i)N_1$ ứng với hấp thụ từ mức dưới. Vì vậy, khi viết phương trình cho N_2, hạng tương tác kích thích được viết dưới dạng hiệu $\sigma_e N_2 - \sigma_a N_1$ để nhất quán với biểu thức hệ số khuếch đại tín hiệu nhỏ.

Cường độ bức xạ tại từng kênh bước sóng λ_i khi lan truyền dọc theo tinh thể được mô tả bởi phương trình truyền một chiều:

$$\frac{\partial I_i(z,t)}{\partial z} = g_i(z)I_i(z,t) + S_{sp,i}(z,t) - \alpha_{\mathrm{loss}}(\lambda_i)I_i(z,t) \quad (2.2)$$

Trong đó $I_i(z,t)$ là cường độ bức xạ tại kênh λ_i, $S_{sp,i}(z,t)$ là hạng nguồn phát xạ tự phát và $\alpha_{\mathrm{loss}}(\lambda_i)$ là hệ số suy hao phụ thuộc bước sóng. Hạng $S_{sp,i}(z,t)$ tỷ lệ với mật độ ion ở mức kích thích $N_2(z,t)$ và có phân bố phổ tương ứng với phổ phát xạ tự phát của môi trường hoạt chất. Hệ số suy hao $\alpha_{\mathrm{loss}}(\lambda_i)$ được dùng để mô tả các mất mát không nằm trong phần khuếch đại, như tán xạ, ESA hoặc các suy hao nền khác.

Hệ số khuếch đại tín hiệu nhỏ tại kênh bước sóng λ_i được xác định bởi:

$$g_i(z) = \Gamma_s[\sigma_e(\lambda_i)N_2(z) - \sigma_a(\lambda_i)N_1(z)] \quad (2.3)$$

Ở đây Γ_s là hệ số chồng chập giữa trường tín hiệu hoặc ASE với vùng hoạt chất; $\sigma_e(\lambda_i)$ là tiết diện phát xạ kích thích; $\sigma_a(\lambda_i)$ là tiết diện hấp thụ tại bước sóng λ_i. Phương trình này cho thấy khuếch đại tại một bước sóng là kết quả của sự cạnh tranh giữa phát

xạ kích thích, làm tăng cường độ bức xạ và hấp thụ hoặc tái hấp thụ, làm suy giảm cường độ bức xạ. Khi $\sigma_e N_2 > \sigma_a N_1$, hệ số g_i dương và môi trường có khả năng khuếch đại tại λ_i. Ngược lại, khi $\sigma_e N_2 < \sigma_a N_1$, môi trường gây suy hao tại bước sóng đó.

Tổng năng lượng đầu ra của xung laser không mode trên M khoảng bước sóng có thể tính từ cường độ phổ tại đầu ra tinh thể:

$$E_{\text{out}} = A_{\text{eff}} \sum_{i=1}^{M} \left[\int I_i(L,t)\, dt \right] \Delta\lambda \tag{2.4}$$

Trong đó A_{eff} là diện tích mode hiệu dụng, mô tả vùng không gian mà năng lượng hoặc trường quang học của mode laser phân bố hiệu quả. Công thức trên đúng khi I_i được hiểu là mật độ cường độ phổ theo đơn vị bước sóng.

Hệ phương trình trên mô tả các quá trình vật lý cơ bản của phát xạ ASE: bơm tạo mật độ mức trên, phát xạ tự phát đóng vai trò nguồn ban đầu, phát xạ kích thích khuếch đại bức xạ, còn hấp thụ và suy hao phụ thuộc bước sóng làm biến đổi dạng phổ. Tuy nhiên, để giải đầy đủ hệ này cần biết chi tiết phân bố bơm theo không gian, hệ số chồng chập, góc thu nhận tín hiệu ASE của gương, hệ số phản hồi yếu của gương cầu và các suy hao riêng rẽ trong cấu hình phát xạ không mode. Các đại lượng này khó xác định chính xác trong cấu hình thực nghiệm. Vì vậy, để xây dựng mô hình thực nghiệm cho nguồn phát xạ laser không mode, phổ đầu ra của nguồn laser không mode được mô tả bằng một mô hình bán thực nghiệm dựa trên tiết diện phát xạ kích thích của môi trường hoạt chất.

Dạng phổ chuẩn hóa của nguồn laser không mode được viết:

$$S_{\text{ml-out}}(\lambda_i) = \frac{\sigma_e(\lambda_i)}{\sum_j \sigma_e\left(\lambda_j\right)\Delta\lambda} \tag{2.5}$$

Với cách chuẩn hóa này, $S_{\text{ml-out}}(\lambda_i)$ thỏa mãn điều kiện tổng phổ bằng một khi tích phân rời rạc trên toàn dải bước sóng. Năng lượng xung đầu ra của nguồn laser không mode được xác định từ năng lượng bơm của laser 266 nm:

$$E_{\text{ml-out}} = E_{ps} f_{\text{abs}} \eta_{\text{ASE}} \Gamma_{\text{seed}} \tag{2.6}$$

Trong đó E_{ps} là năng lượng xung bơm; f_{abs} là phần năng lượng bơm thực tế được hấp thụ bởi môi trường hoạt chất; η_{ASE} là hiệu suất chuyển đổi ASE hiệu dụng; Γ_{seed}

mô tả hiệu suất thu nhận, chồng chập không gian và ghép quang học của cấu hình laser không mode, bao gồm vai trò thu hồi bức xạ của gương cầu trong cấu hình thực nghiệm.

2.1.3. Thông số sử dụng trong mô phỏng động học phổ laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng

Để nghiên cứu động học phát xạ của laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng, các thông số sử dụng trong mô phỏng được trình bày trong Bảng 2.1. Các thông số này được lựa chọn dựa trên cơ sở các đặc tính kỹ thuật của các linh kiện quang học và nguồn bơm dự kiến sử dụng trong hệ thực nghiệm. Cách tiếp cận này đảm bảo tính khả thi của mô hình và nâng cao độ tin cậy khi đối chiếu giữa kết quả tính toán mô phỏng và thực nghiệm.

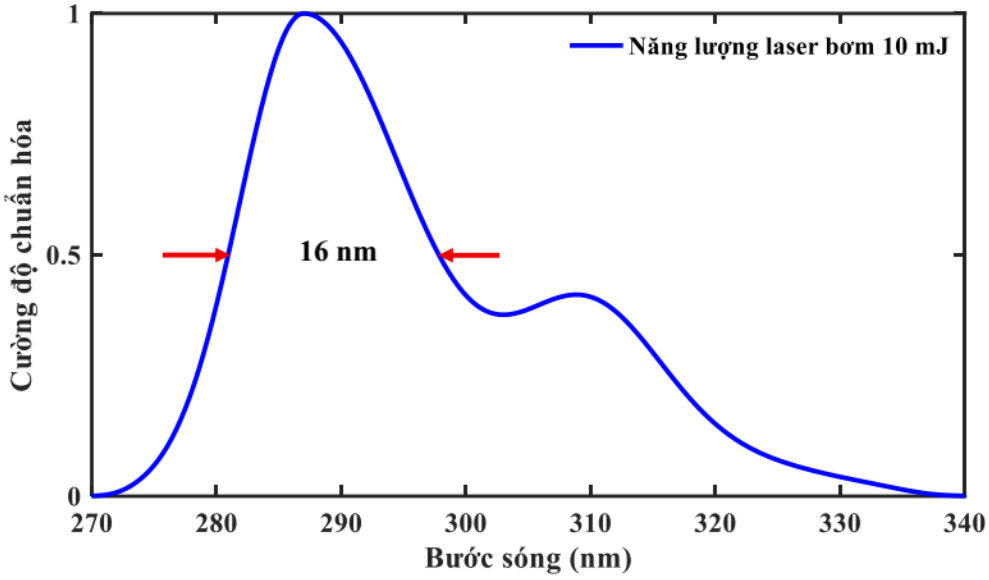
Bảng 2.1. Các thông số sử dụng trong mô phỏng động học phổ [46, 75].

Thông số tinh thể laser Ce:LiCAF	
Kích thước tinh thể	10x10x20 mm
Nồng độ pha tạp ion Ce^{3+}	1 mol %, $5x10^{17}$ cm^{-3}
Thời gian sống huỳnh quang	25 ns
Tiết diện hấp thụ tại bước sóng 266 nm	$7,5x10^{-18}$ cm^2
Tiết diện phát xạ tại bước sóng 266 nm	$0,1x10^{-18}$ cm^2
Tiết diện hấp thụ tại bước sóng 288,5 nm	$0,4x10^{-18}$ cm^2
Tiết diện phát xạ tại bước sóng 288,5 nm	$9,8x10^{-18}$ cm^2
Thông số laser bơm	
Bước sóng	266 nm
Độ bán rộng (FWHM)	0,1 nm
Độ rộng xung, τ	7 ns
Đường kính chùm laser	2 mm
Hệ số trong mô phỏng	
Tiết diện mode hiệu dụng, A_{eff}	10^{-2} cm^2
Hệ số suy hao, α	0,1 cm^{-1}
Hệ số chồng chập của xung bơm và vùng hoạt chất, Γ_s	1
Hệ số chồng chập của xung bơm và xung tín hiệu, Γ_{seed}	0,7
Hệ số phản xạ của gương	100%

Ngoài ra, tiết diện hấp thụ và phát xạ theo bước sóng của tinh thể Ce:LiCAF được trích dẫn từ các công bố khoa học, trong khi các tham số hệ thống được hiệu chỉnh trong phạm vi sai số cho phép nhằm đảm bảo tính nhất quán giữa mô hình và điều kiện thí nghiệm thực tế. Việc hiệu chỉnh này không làm thay đổi bản chất vật lý của mô hình mà chỉ nhằm phản ánh chính xác hơn các điều kiện biên và tổn hao của hệ thực nghiệm.

2.1.4. Động học phổ laser tử ngoại không mode sử dụng tinh thể Ce:LiCAF

Động học phổ laser UV Ce:LiCAF phổ siêu rộng cấu hình hệ laser không mode được nghiên cứu bằng việc giải hệ phương trình (2.1) - (2.4) bằng phần mềm MATLAB. Số phương trình được sử dụng để giải bài toán động học phụ thuộc vào vùng bước sóng phát xạ (270 - 340 nm) được lựa chọn và bước chia theo bước sóng. Từ hệ phương trình (2.1) - (2.2) cho thấy sự biến thiên độ tích lũy của mức laser trên và cường độ phát xạ laser là một hàm theo thời gian, tọa độ và bước sóng, trong toàn miền phổ được khảo sát, do vậy, để quan sát về mặt phổ thì ta lấy tích phân toàn miền phát xạ theo thời gian và biểu diễn theo bước sóng, khi muốn quan sát về mặt thời gian thì lấy tích phân toàn miền phổ phát xạ laser theo bước sóng và biểu diễn theo thời gian. Với năng lượng laser bơm 10 mJ và các tham số khác được lấy trong Bảng 2.1, phổ của laser UV Ce:LiCAF không mode được trình bày trong Hình 2.2.

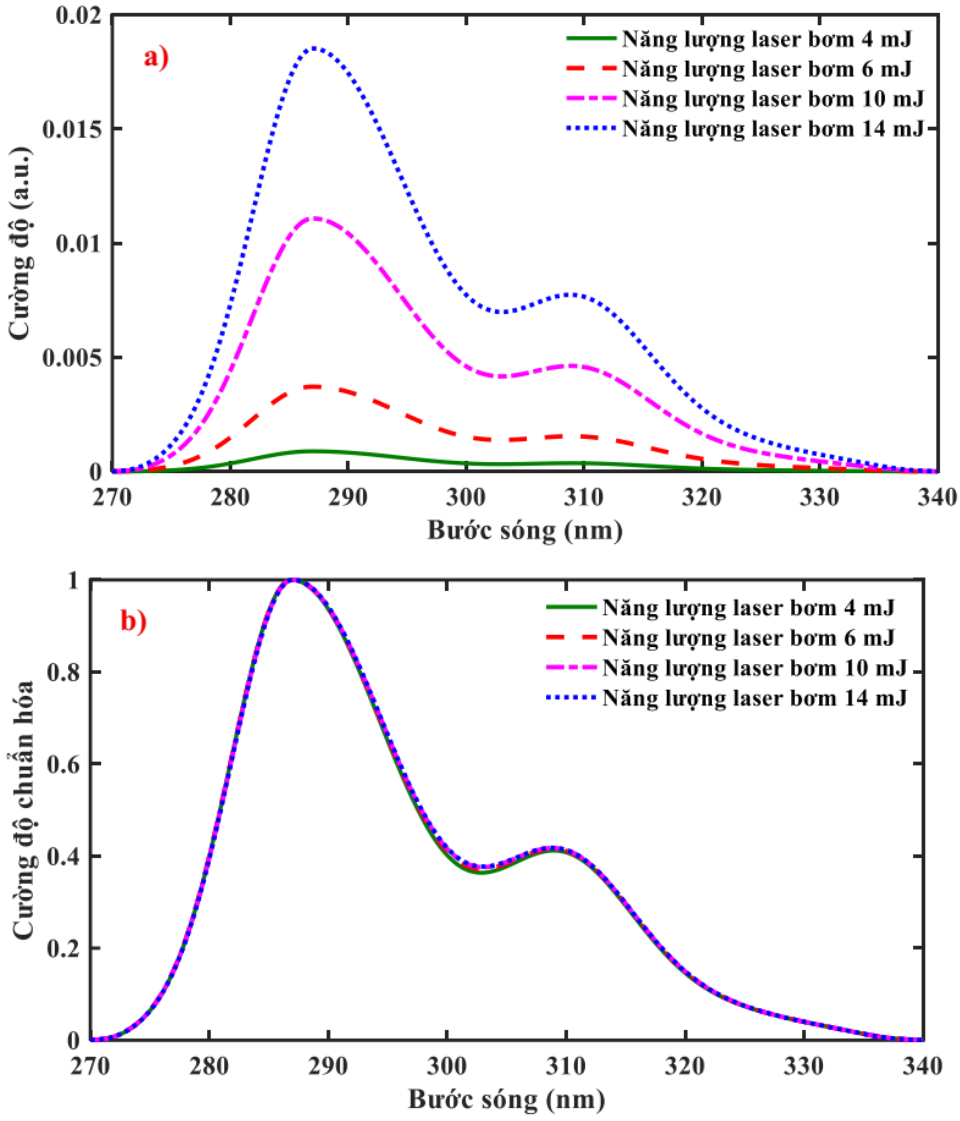


Hình 2.2. Phổ phát xạ của laser UV Ce:LiCAF không mode.

Kết quả cho thấy, khi sử dụng cấu hình laser không mode, bức xạ laser thu được có phổ trải rộng từ 275 đến 335 nm với đỉnh phổ tại bước sóng 288,5 nm, ngoài đỉnh phổ chính, phổ laser còn xuất hiện một đỉnh phụ ở bước sóng ~310 nm và dạng phổ hầu

như không có sự khác biệt so với phổ huỳnh quang của tinh thể Ce:LiCAF. Cấu trúc phổ này là đặc trưng phát xạ phổ siêu rộng của ion Ce^{3+} trong nền LiCAF, liên quan đến các chuyển dời điện tử $5d^1 \rightarrow 4f^1$ laser phát xạ trong vùng UV.

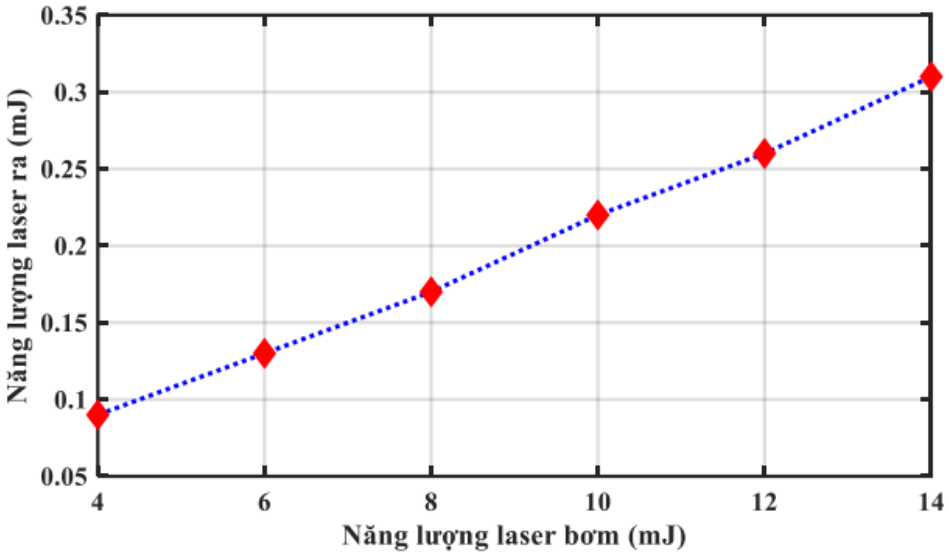
Ảnh hưởng của năng lượng laser bơm lên đặc trưng phổ laser lối ra cũng đã được nghiên cứu. Với việc thay đổi năng lượng laser bơm từ 4 mJ đến 14 mJ, phổ của laser lối ra được trình bày trong Hình 2.3 a) và Hình 2.3 b). Kết quả chỉ ra rằng khi tăng năng lượng bơm laser, phổ laser không mở rộng và hình dạng phổ gần như không thay đổi. Điều này có thể được giải thích như sau: do sử dụng cấu hình BCH laser không mode với một gương có hệ số phản xạ cao nên bức xạ laser sinh ra chỉ được khuếch đại một lần trong tinh thể mà không chịu sự ảnh hưởng của quá trình chọn lọc mode trong BCH.



Hình 2.3. Ảnh hưởng của năng laser bơm lên phổ phát xạ laser lối ra: a) Phổ không chuẩn hoá, b) Phổ chuẩn hoá.

Hơn nữa, với các mức năng lượng bơm này, quá trình hấp thụ của tinh thể Ce:LiCAF tại bước sóng bơm đã đạt đến trạng thái bão hòa. Do đó, dạng và độ rộng của phổ laser đầu ra hầu như không thay đổi khi năng lượng bơm được tăng lên.

Sự phụ thuộc của năng lượng laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng vào năng lượng laser bơm được khảo sát bằng mô phỏng, với kết quả được trình bày trên Hình 2.4. Kết quả cho thấy năng lượng laser lối ra tăng gần như tuyến tính theo năng lượng laser bơm khi năng lượng bơm vượt qua ngưỡng phát laser. Cụ thể, tại bước sóng bơm 266 nm, năng lượng ngưỡng phát laser được xác định vào khoảng 4 mJ. Khi năng lượng laser bơm tăng từ 4 mJ lên 14 mJ, năng lượng laser lối ra tăng tương ứng từ khoảng 0,1 mJ lên 0,3 mJ. Với cấu hình laser không mode này, hiệu suất laser thu được xấp xỉ 2,2%, với năng lượng đầu ra cực đại ở 0.3 mJ khi năng lượng laser bơm là 14 mJ.



Hình 2.4. Ảnh hưởng của năng lượng laser bơm lên năng lượng laser lối ra.

Mặc dù về mặt lý thuyết, việc tiếp tục gia tăng năng lượng laser bơm có thể làm tăng năng lượng bức xạ UV lối ra, nhưng trong thực tế, khả năng này bị giới hạn bởi ngưỡng phá hủy quang học của tinh thể. Khi năng lượng bơm tăng vượt quá giới hạn cho phép, mật độ năng lượng cao có thể gây ra sự gia tăng nhiệt cục bộ trong tinh thể, làm phát sinh các hiệu ứng nhiệt và quang phi tuyến, từ đó làm suy giảm chất lượng quang học và gia tăng nguy cơ phá hủy tinh thể Ce:LiCAF.

2.2. Phát triển hệ thực nghiệm laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng

2.2.1. Các linh kiện, thiết bị được sử dụng trong hệ thực nghiệm

Để phát triển bằng thực nghiệm hệ laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu

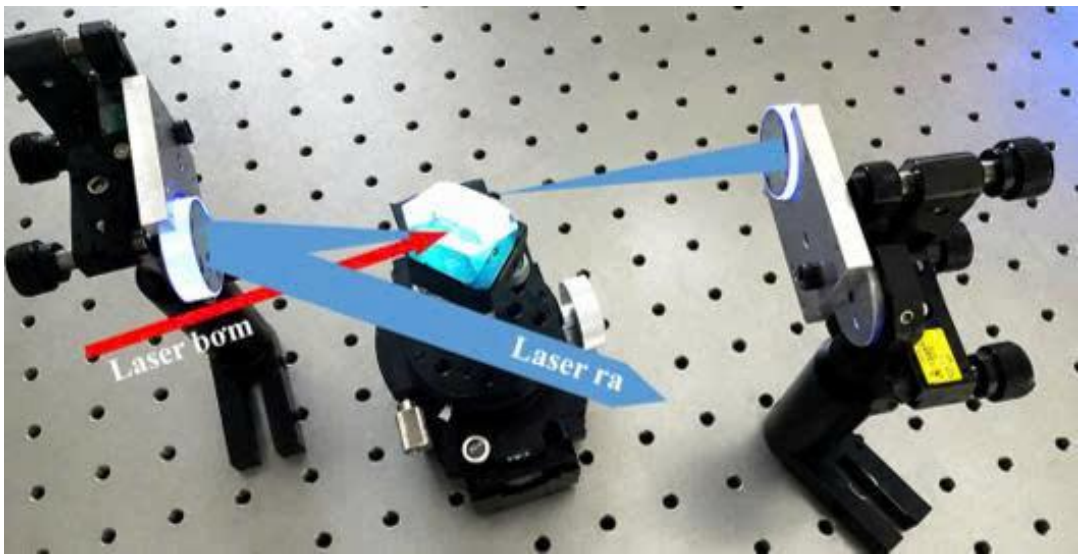
rộng, các linh kiện và thiết bị được sử dụng bao gồm:

• **Linh kiện:** 01 tinh thể Ce:LiCAF kích thước 10x10x20 mm, nồng độ 1 mol % cắt góc Brewster (54^o); 02 gương phẳng của hãng Thorlabs, có hệ số phản xạ cao (R ≈ 100%) tại bước sóng 266 nm ở góc tới 45°; 02 gương cầu của hãng Thorlabs, tiêu cự 5 cm và hệ số phản xạ cao (R ≈ 100%) trong vùng bước sóng UV; và 01 thấu kính hội tụ (FS), tiêu cự f = 30 cm và đường kính Φ50 mm.

• **Thiết bị:** Nguồn bơm là họa ba bậc bốn của laser Nd:YAG (hãng Lotis, Belarus), hoạt động ở chế độ Q-switch tại bước sóng 266 nm, tần số lặp lại 10 Hz và độ rộng xung 7 ns; năng lượng cực đại 55 mJ ở bước sóng 266 nm, phân cực ngang, với độ ổn định công suất ±5%. Đầu đo năng lượng hãng Coherent LM-2 UV làm việc trong dải bước sóng từ 250 nm đến 400 nm, dải công suất đo từ 10 nW đến 30 mW, độ phân giải 1 nW; 01 dao động ký số Tektronix TDS7154B (Digital Phosphor Oscilloscope) với băng thông 5 GHz (tương ứng thời gian đáp ứng khoảng 250 ps); 01 photodiode S9055 của hãng Hamamatsu, hoạt động trong dải bước sóng từ 250 đến 1000 nm, thời gian đáp ứng (~250 ps); 01 máy quang phổ AvaSpec, model HSC1024×58TEC-EVO, dải bước sóng đo từ 200 đến 1160 nm với độ phân giải 0,6 nm và 01 camera CCD WinCamD-UCD 12 của hãng DataRay.

2.2.2. Hệ thực nghiệm laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng

Dựa trên sơ đồ thí nghiệm được thiết kế trên Hình 2.1, một hệ laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng đã được phát triển thành công.



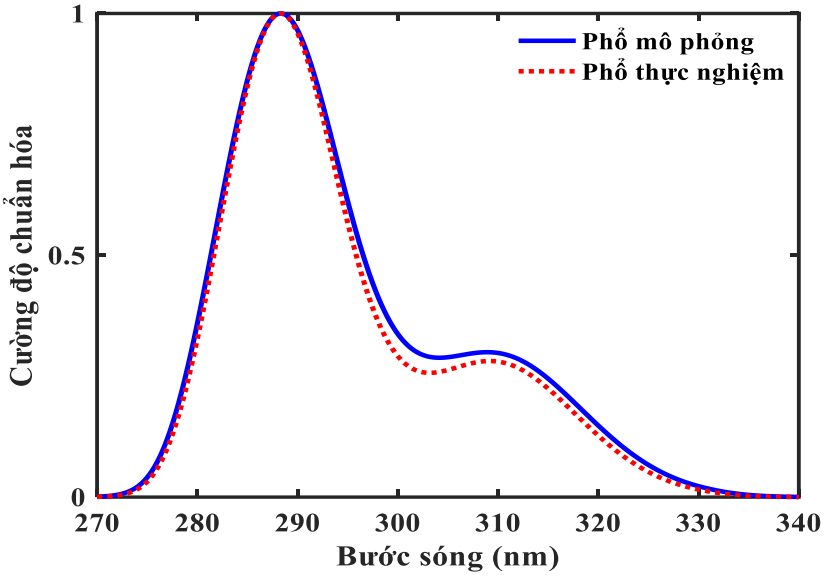
Hình 2.5. Hệ thực nghiệm laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng.

Sau khi hoàn thành quá trình lắp đặt và căn chỉnh, hệ laser UV Ce:LiCAF hoạt

động ổn định, tạo ra bức xạ laser UV phổ siêu rộng trong cấu hình không mode với chất lượng tốt. Hình ảnh hệ laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng được trình bày trong Hình 2.5. Hệ thực nghiệm được sử dụng để nghiên cứu các đặc trưng của chùm laser lối ra bao gồm: phát xạ phổ và xung, độ phân kỳ, độ ổn định năng lượng và hiệu suất chuyển năng lượng.

2.2.2.1. Đặc trưng phổ của laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode

Tăng dần năng lượng laser bơm, tại năng lượng bơm 10 mJ ở bước sóng 266 nm, laser hoạt động lối ra ổn định, năng lượng laser đo được là 0,2 mJ, phổ phát xạ siêu rộng của laser UV Ce:LiCAF thu được từ thực nghiệm là đường nét đứt, màu đỏ được trình bày trong Hình 2.6.



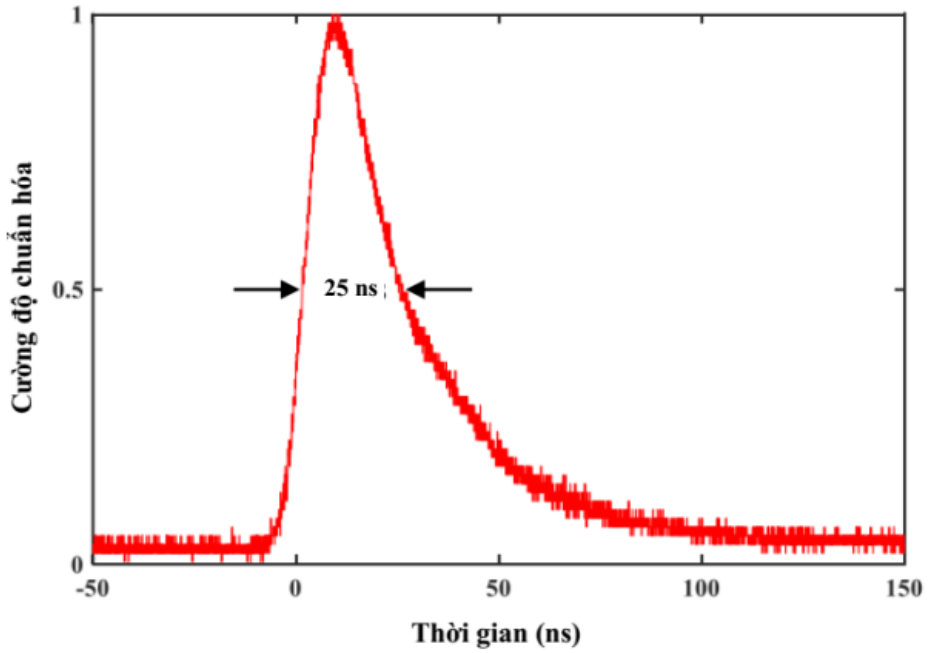
Hình 2.6. Phổ laser tử ngoại không mode Ce:LiCAF.

Hình 2.6 cho thấy phổ phát xạ laser thu được từ mô phỏng và thực nghiệm có sự tương đồng, từ đó có thể kết luận rằng, phổ phát xạ của laser UV Ce:LiCAF không mode trải dài trong khoảng từ 275 nm đến 330 nm, với hai đỉnh đặc trưng tại các bước sóng 288,5 nm và 310 nm. Kết quả này cho thấy phát xạ của laser không mode tạo ra phổ rộng hơn nhiều so với hệ laser UV Ce:LiCAF sử dụng cấu hình BCH Fabry - Perot (281 nm – 299 nm) [51] và hệ laser UV Ce:LiCAF sử dụng cấu hình BCH nội phản xạ toàn phần (280 nm – 300 nm) [52]. Điều này có thể được giải thích như sau, vì huỳnh quang chỉ đi qua tinh thể laser một lần nên không có sự chọn lọc mode trong quá trình khuếch đại. Kết quả này chứng tỏ Ce:LiCAF là môi trường hoạt chất có khả năng phát xạ UV phổ rộng tốt, phù hợp cho phát triển các nguồn laser UV phổ siêu rộng phục vụ các ứng

dụng quang phổ và giám sát môi trường. Với các tham số đầu vào được xác định dựa trên số liệu thực nghiệm. Có thể nhận thấy rằng phổ phát xạ thực nghiệm và mô phỏng của laser UV Ce:LiCAF không mode có sự tương đồng cao (Hình 2.6). Sự phù hợp tốt giữa kết quả mô phỏng và thực nghiệm cho thấy mô hình tính toán đã phản ánh chính xác các đặc trưng động học của quá trình phát xạ phổ siêu rộng trong môi trường Ce:LiCAF.

2.2.2.2. Đặc trưng xung của laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode

Đặc trưng thời gian của xung laser UV Ce:LiCAF đầu ra đã được khảo sát và trình bày trong Hình 2.7. Tại năng lượng bơm 10mJ, xung laser lối ra rộng 25 ns với biên dạng bất đối xứng rõ rệt với sườn trước dốc đứng và sườn sau bị kéo giãn dài hơn gần ba lần so với độ rộng 7 ns của xung laser bơm.



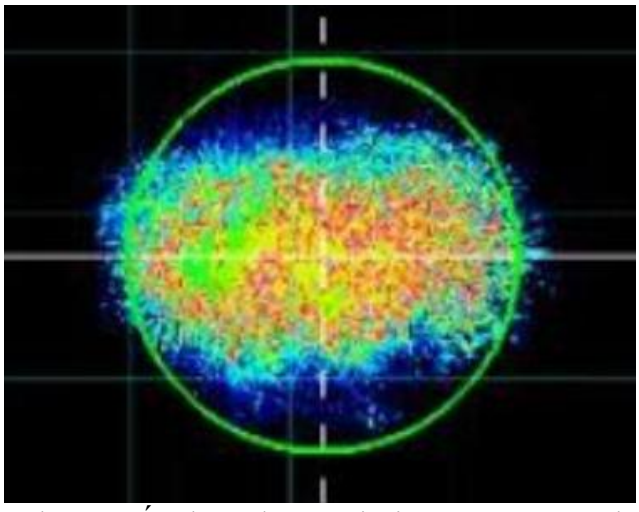
Hình 2.7. Xung laser ra tử ngoại Ce:LiCAF không mode.

Hiện tượng kéo giãn này, cùng với phần đuôi phát xạ kéo dài lên tới xấp xỉ 100 ns, phản ánh sự chi phối mạnh mẽ của thời gian sống huỳnh quang và các quá trình tái phân bố phát xạ trong việc định hình biên dạng xung đầu ra.

2.2.2.3. Độ phân kỳ của chùm laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode

Do không tồn tại BCH xác định mode không gian, chùm laser đầu ra là sự chồng chập của nhiều thành phần không gian khác nhau, làm tăng góc mở tổng thể của chùm tia và điều này làm giảm khả năng hội tụ và truyền xa của chùm tia. Do đó, việc đánh

giá độ phân kỳ của chùm tia laser đầu ra là rất quan trọng nhằm định hướng cho các ứng dụng tiếp theo. Độ phân kỳ của laser đầu ra được đánh giá bằng cách đo phân bố chùm tia sử dụng camera CCD WinCamD-UCD 12 của hãng DataRay tại các vị trí khác nhau trên đường truyền của laser, sau đó được xử lý trên phần mềm DataRay Image để xác định kích thước chùm theo hai trục chính X và Y. Kích thước chùm laser được xác định theo tiêu chuẩn FWHM nhằm đảm bảo tính nhất quán giữa các lần đo. Để giảm sai số, các điều kiện đo như thời gian phơi sáng, mức nền và căn chỉnh trục quang được giữ không đổi trong toàn bộ quá trình thực nghiệm. Hình ảnh mặt cắt chùm laser tại vị trí Z = 10 cm thu được từ CCD được trình bày trong Hình 2.8. Từ các giá trị đường kính chùm đo được tại những vị trí khác nhau, độ phân kỳ được xác định riêng cho hai trục X và Y thông qua sự biến thiên kích thước chùm theo khoảng cách lan truyền. Với hai vị trí đo liên tiếp cách nhau một khoảng Δz, độ phân kỳ toàn phần được xác định theo biểu thức [80 - 82]: $\theta = \Delta d/\Delta z$ trong đó, Δd là độ tăng của FWHM giữa hai vị trí đo liên tiếp. Giá trị độ phân kỳ được tính riêng cho từng khoảng đo và cho từng trục nhằm đánh giá mức độ đối xứng của chùm laser. Từ đó, các giá trị độ phân kỳ được tổng hợp để xác định giá trị trung bình và khoảng dao động của chùm theo từng phương. Kết quả đo cho thấy độ phân kỳ FWHM toàn phần trung bình của chùm laser theo trục X là 4,07 ± 0,30 mrad, theo trục Y là 2,50 ± 0,29 mrad. Như vậy, chùm laser đầu ra có dạng elip với độ phân kỳ theo trục X lớn hơn đáng kể so với trục Y.



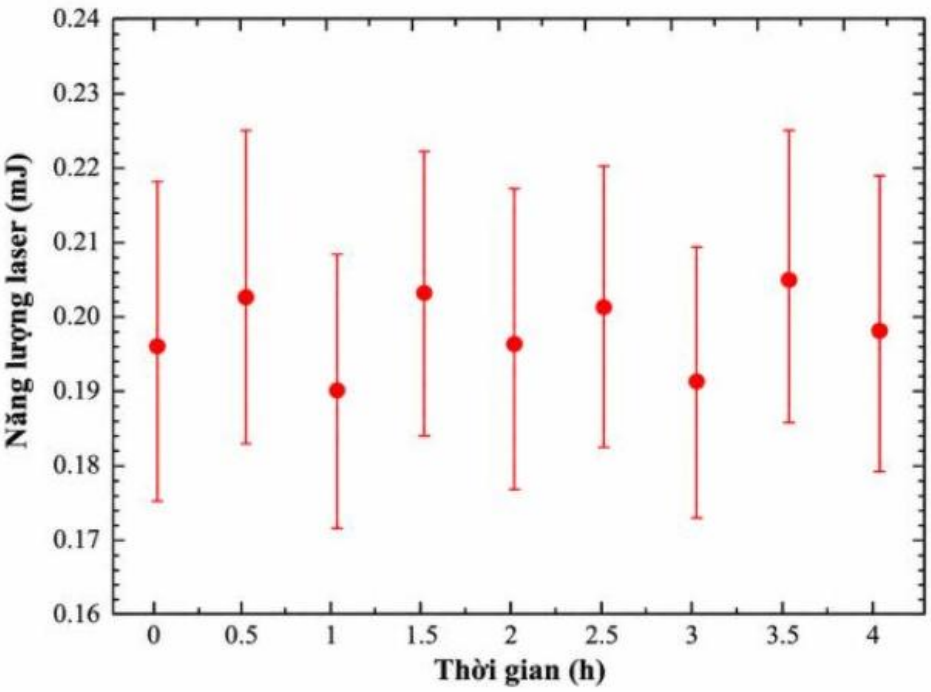
Hình 2.8. Hình ảnh mặt cắt chùm laser tại vị trí Z = 10 cm thu được từ CCD.

Độ phân kỳ của laser không mode được phát triển trong nghiên cứu này lớn hơn so với các hệ laser có BCH chất lượng cao [81, 82], các giá trị thu được vẫn nằm trong giới hạn phù hợp cho truyền dẫn chùm tia ở khoảng cách trung bình và ghép nối vào các

hệ quang học. Do đó, nguồn laser này hoàn toàn đáp ứng yêu cầu cho các ứng dụng thực tiễn, đặc biệt là các hệ đo và giám sát khí ô nhiễm dựa trên hấp thụ quang học chủ động.

2.2.2.4. Độ ổn định năng lượng của chùm laser UV Ce:LiCAF không mode

Độ ổn định năng lượng của xung laser là một thông số quan trọng, ảnh hưởng trực tiếp đến độ chính xác và độ tin cậy của các phép đo quang phổ hấp thụ, đặc biệt đối với các hệ đo DOAS [83]. Sự biến thiên năng lượng của xung laser bơm trong quá trình vận hành hệ DOAS có thể dẫn đến sự thay đổi cường độ nền của phổ đo, qua đó làm gia tăng sai số trong quá trình xác định nồng độ các chất khí ô nhiễm.



Hình 2.9. Đánh giá độ ổn định của năng lượng laser không mode.

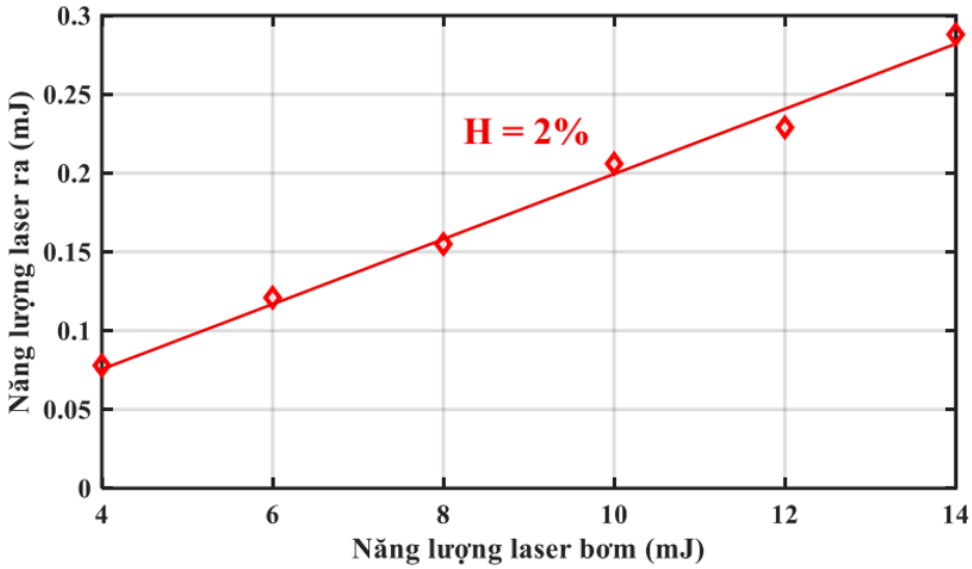
Vì vậy, độ ổn định năng lượng theo thời gian của hệ laser UV Ce:LiACF không mode phổ siêu rộng đã được đánh giá thông qua các phép đo thực nghiệm, kết quả được trình bày trên Hình 2.9. Kết quả cho thấy, khi năng lượng bơm được duy trì ở mức 10 mJ, năng lượng xung laser đầu ra đạt khoảng 0,2 ± 0,03 mJ và được duy trì tương đối ổn định trong suốt thời gian khảo sát 4 giờ. Từ kết quả đo, độ ổn định năng lượng của laser Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng được xác định vào khoảng ±3%, nằm trong giới hạn độ ổn định của laser bơm Nd:YAG do nhà sản xuất công bố. Điều này cho thấy hệ laser có khả năng duy trì năng lượng phát xạ ổn định trong thời gian dài, đồng thời đáp ứng tốt yêu cầu về độ ổn định của nguồn sáng trong các phép đo quang phổ hấp thụ. Với mức độ ổn định đạt được, hệ laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng có đủ

khả năng đáp ứng các yêu cầu về độ ổn định nguồn sáng cho các nghiên cứu và ứng dụng đo khí ô nhiễm bằng phương pháp DOAS.

2.2.2.5. Ảnh hưởng của năng lượng laser bơm lên năng lượng laser lối ra

Sự phụ thuộc của năng lượng laser UV đầu ra vào năng lượng kích thích từ nguồn bơm Nd:YAG ở bước sóng 266 nm đã được khảo sát. Kết quả thực nghiệm được trình bày trên Hình 2.10. Khi năng lượng laser bơm tăng từ 4 mJ đến 14 mJ, năng lượng laser đầu ra cũng tăng tương ứng. Trong khoảng năng lượng bơm từ 4 mJ đến 14 mJ, năng lượng laser đầu ra có sự phụ thuộc gần như tuyến tính vào năng lượng bơm và đạt giá trị cực đại khoảng 0,28 mJ tại năng lượng bơm 14 mJ.

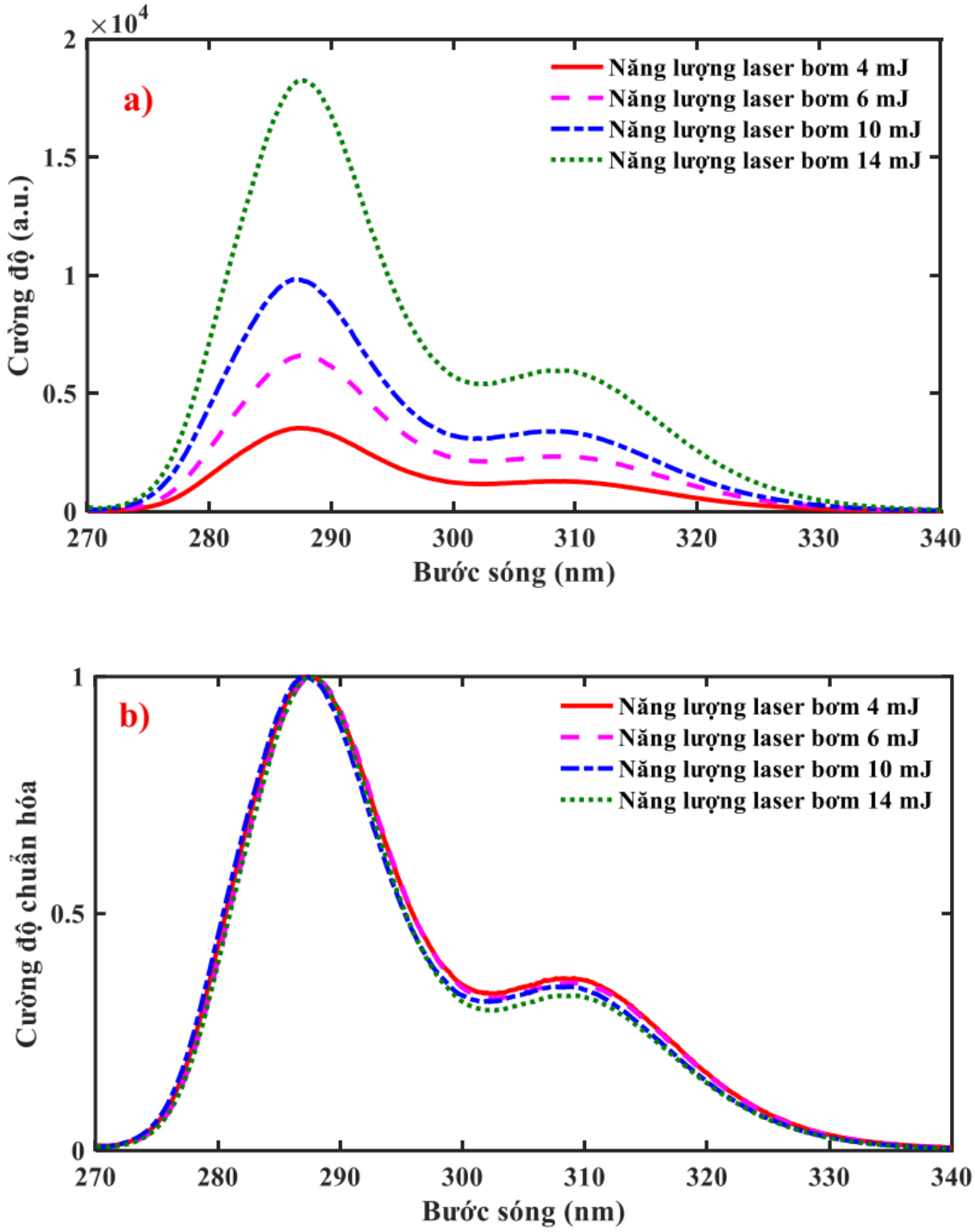
Với cấu hình laser không mode, hiệu suất chuyển đổi năng lượng laser đạt khoảng 2%. Giá trị này thấp hơn đáng kể so với hiệu suất của một số cấu hình BCH khác đã được nghiên cứu và công bố trước đây [49, 50]. Nguyên nhân chủ yếu là do trong cấu hình không mode được sử dụng, chùm laser chỉ được khuếch đại một lần khi truyền qua môi trường hoạt chất Ce. Do đó, mức độ tích lũy khuếch đại trong môi trường laser bị hạn chế, dẫn đến hiệu suất chuyển đổi năng lượng thấp hơn so với các cấu hình cho phép chùm laser truyền qua môi trường khuếch đại nhiều lần.



Hình 2.10. Sự phụ thuộc của năng lượng laser ra vào năng lượng của laser bơm.

Sự ảnh hưởng của năng lượng laser bơm lên đặc trưng phổ của laser lối ra cũng đã được nghiên cứu. Với việc thay đổi năng lượng laser bơm từ 4 mJ đến 14 mJ, phổ của laser lối ra được trình bày trên Hình 2.11. Kết quả chỉ ra rằng, khi tăng năng lượng laser bơm thì dạng phổ của laser lối ra hầu như không thay đổi. Như vậy, với việc sử dụng cấu laser không mode ta thấy rằng phổ phát xạ laser Ce:LiCAF thu được từ 275

nm – 330 nm và rộng hơn rất nhiều so với các cấu hình BCH khác đã được nghiên cứu trước đây [51, 52].



Hình 2.11. Sự phụ thuộc của phổ laser lối ra vào năng lượng laser bơm.

KẾT LUẬN CHƯƠNG 2

Trong Chương 2, luận án đã trình bày kết quả nghiên cứu động học và phát triển thực nghiệm hệ laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng. Trên cơ sở giải hệ phương trình tốc độ bằng phần mềm MATLAB, các đặc trưng động học và thông số phát xạ của laser đã được nghiên cứu bằng mô phỏng. Đồng thời, bằng thực nghiệm hệ laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng đã được phát triển thành công. Các đặc trưng về phổ, năng lượng, độ ổn định và độ phân kỳ của chùm tia cũng đã được đánh giá. Các kết quả chính đạt được như sau:

- ***Về nghiên cứu mô phỏng***: Động học phát laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng đã được nghiên cứu một cách chi tiết bằng phương pháp giải hệ phương trình tốc độ. Kết quả mô phỏng cho thấy bức xạ laser Ce:LiCAF có phổ phát xạ rộng, nằm trong khoảng bước sóng 270 – 340 nm, với hiệu suất laser đạt khoảng 2,2%.
- ***Về phát triển hệ thực nghiệm***: Hệ laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng đã được xây dựng và phát triển thành công. Với nguồn bơm là laser Nd:YAG phát hòa ba bậc bốn tại bước sóng 266 nm, tần số lặp 10 Hz và độ rộng xung 7 ns, phổ laser lối ra thu được trong khoảng 275 – 330 nm, với hiệu suất chuyển đổi quang–quang khoảng 2%. Năng lượng laser lối ra lớn nhất đạt khoảng 0,3 mJ khi năng lượng bơm là 14 mJ; độ ổn định năng lượng đạt khoảng ±3% tại năng lượng bơm 10 mJ.
- ***Về chất lượng chùm tia***: Độ phân kỳ của chùm laser lối ra sau hệ chuẩn trực đã được đánh giá. Kết quả đo cho thấy độ phân kỳ FWHM toàn phần trung bình theo trục X đạt 4,07 ± 0,30 mrad, trong khi theo trục Y đạt 2,50 ± 0,29 mrad, cho thấy chùm laser có độ phân kỳ tương đối nhỏ và chất lượng chùm tia phù hợp với mục đích sử dụng trong các hệ quang học tiếp theo. Tại năng lượng bơm 10mJ, xung laser lối ra rộng 25 ns.
- ***Về sự ảnh hưởng của năng lượng bơm***: Ảnh hưởng của năng lượng laser bơm đến đặc trưng phổ của laser lối ra đã được nghiên cứu bằng cả mô phỏng và thực nghiệm. Kết quả cho thấy, trong khoảng năng lượng bơm được khảo sát, thì năng lượng laser lối ra tăng khi năng lượng bơm tăng. Độ rộng và hình dạng của phổ phát xạ laser gần như không thay đổi khi ta tăng năng lượng của laser bơm. Kết quả này phù hợp với đặc trưng của cấu hình laser không mode, trong đó không

có cơ chế chọn lọc mode dọc trong BCH.

Như vậy, động học phổ của laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng đã được nghiên cứu tường minh bằng mô phỏng và phát triển thành công bằng thực nghiệm. Hệ laser này hoạt động tương đối ổn định với phổ phát xạ siêu rộng trong vùng UV. Các kết quả đạt được trong chương này là cơ sở quan trọng cho các nghiên cứu tiếp theo của luận án. Cụ thể, nguồn laser này sẽ được sử dụng làm nguồn tín hiệu cho hệ khuếch đại laser được trình bày trong Chương 3, đồng thời được sử dụng làm nguồn kích thích quang học trong hệ DOAS phục vụ nghiên cứu và quan trắc các khí ô nhiễm môi trường, điển hình là SO_2 và O_3 trong Chương 4.

CHƯƠNG 3. NGHIÊN CỨU VÀ PHÁT TRIỂN HỆ KHUẾCH ĐẠI LASER TỬ NGOẠI Ce:LiCAF KHÔNG MODE PHỔ SIÊU RỘNG

Trong Chương 2, một hệ laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng đã được phát triển thành công. Tuy nhiên, năng lượng laser đạt được còn tương đối thấp, dưới ngưỡng của nhiều ứng dụng, để mở rộng ứng dụng của hệ laser này thì việc phát triển bộ khuếch đại cho laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng là cần thiết. Trong chương này, bằng việc sử dụng mô hình khuếch đại đa bước sóng Frantz - Nodvik, động học khuếch đại các xung laser UV không mode phổ siêu rộng nhiều lần truyền qua tinh thể Ce:LiCAF sẽ được nghiên cứu. Ảnh hưởng của năng lượng laser bơm, laser tín hiệu, FWHM laser tín hiệu lên đặc trưng của laser sau khuếch đại cũng như hiệu ứng thu hẹp FWHM trong quá trình khuếch đại sẽ được nghiên cứu tường minh. Bằng thực nghiệm, hệ khuếch đại bốn lần truyền qua cho laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng cũng đã được phát triển.

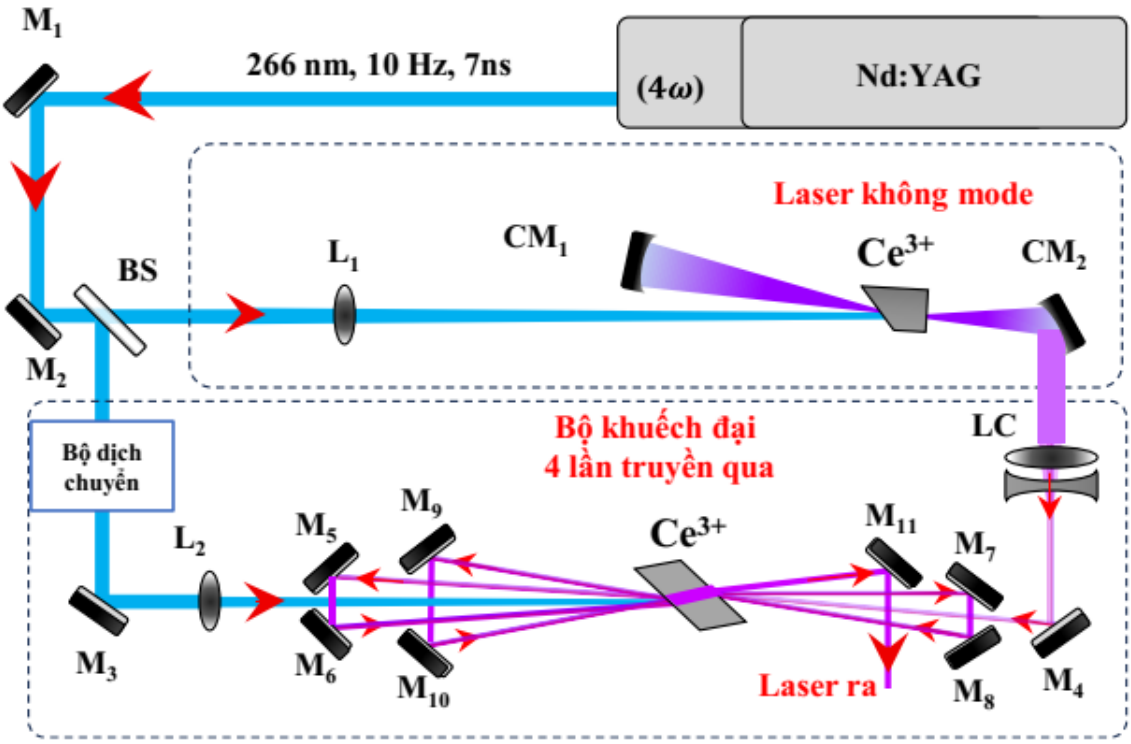
3.1. Động học khuếch đại các xung laser tử ngoại không mode phổ siêu rộng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF

3.1.1. Sơ đồ thiết kế hệ khuếch đại xung laser tử ngoại không mode phổ siêu rộng

Cấu tạo chính của hệ khuếch đại bao gồm nguồn laser bơm, bộ phát xung tín hiệu và bộ khuếch đại năng lượng. Trong đó, nguồn bơm cho cả bộ phát xung tín hiệu và bộ khuếch đại là laser Nd:YAG phát họa ba bậc bốn tại bước sóng 266 nm của hãng Lotis, với độ rộng xung bơm 7 ns và tần số lặp lại 10 Hz.

Để khuếch đại hiệu quả xung laser tín hiệu, việc lựa chọn số lần truyền qua phù hợp trong bộ khuếch đại là cần thiết. Với độ rộng xung laser bơm 7 ns, photon truyền trong chân không trong khoảng thời gian này có thể đi được quãng đường khoảng 2,1 m. Do đó, cấu hình khuếch đại cần được thiết kế sao cho thời gian xung laser tín hiệu truyền qua môi trường khuếch đại phù hợp với thời gian tồn tại của xung laser bơm, qua đó bảo đảm quá trình tương tác giữa laser tín hiệu và các ion Ce^{3+} nằm trên mức kích thích hiệu quả. Mặt khác, do chùm laser tín hiệu có độ phân kỳ tương đối lớn, việc lựa chọn cấu hình quang học phù hợp có vai trò quan trọng trong việc duy trì sự chồng chập tốt giữa chùm laser bơm và chùm laser tín hiệu trong tinh thể khuếch đại. Trên cơ sở các yêu cầu về thời gian tương tác và sự chồng chập không gian giữa hai chùm laser, trong nghiên cứu này, cấu hình khuếch đại bốn lần truyền qua được lựa chọn nhằm nâng cao

hiệu quả khuếch đại xung laser tín hiệu. Cấu hình quang học của hệ khuếch đại được trình bày trên Hình 3.1.



Hình 3.1. Sơ đồ thiết kế hệ khuếch đại các xung laser tử ngoại không mode phổ siêu rộng bốn lần truyền qua tinh thể Ce:LiCAF.

Laser bơm, sau khi phản xạ toàn phần trên hai gương M_1 và M_2, được chia thành hai phần nhờ tấm chia chùm BS. Phần truyền qua được sử dụng làm nguồn bơm cho bộ phát xung tín hiệu, phần phản xạ được sử dụng làm nguồn bơm cho bộ khuếch đại. Cấu tạo chi tiết của bộ phát xung tín hiệu đã được trình bày trong Chương 2. Laser tín hiệu sau khi phát ra được dẫn qua bộ chuẩn trực, được cấu tạo từ một thấu kính hội tụ có tiêu cự (f = 10) cm và một thấu kính phân kỳ có tiêu cự (f = -10) cm. Thiết kế để tâm phát xạ của tinh thể Ce:LiCAF trùng với tâm gương cầu CM_2 tạo ra chùm laser không mode gần như song song và làm giảm độ phân kỳ của chùm tia. Bộ chuẩn trực có thấu kính hội tụ trước, thấu kính phân kỳ sau làm hẹp và giảm tính không đối xứng của chùm tia không mode trước khi đưa vào hệ khuếch đại. Đây là những cải tiến quan trọng trong thiết kế của hệ khuếch đại các xung laser tử ngoại không mode phổ siêu rộng so với khuếch đại các xung laser tử ngoại xung hẹp trước đây. Sau khi được chuẩn trực, chùm laser tín hiệu có đường kính khoảng 1 mm và được dẫn vào bộ khuếch đại thông qua gương dẫn M_4. Tinh thể Ce:LiCAF có kích thước (10 x 10 x 20) mm, pha tạp 1% Ce^{3+}

và cắt góc Brewster được sử dụng làm môi trường khuếch đại. Chùm laser bơm tại bước sóng 266 nm, sau khi phản xạ bởi tấm chia chùm BS sẽ được hội tụ vào tinh thể khuếch đại nhờ thấu kính hội tụ có tiêu cự f_2 = 30 cm. Thấu kính hội tụ được đặt cách tinh thể khuếch đại khoảng 25 cm, tạo ra vết laser bơm trên bề mặt tinh thể có đường kính khoảng 2 mm. Để đạt được hiệu suất khuếch đại cao, việc đồng bộ thời gian giữa xung laser bơm và xung laser tín hiệu trong bộ khuếch đại đóng vai trò rất quan trọng. Vì vậy, laser bơm được dẫn qua bộ đồng bộ nhằm điều chỉnh thời gian đến của xung laser bơm tại tinh thể khuếch đại, qua đó bảo đảm sự chồng chập về thời gian giữa xung laser bơm và xung laser tín hiệu trong môi trường khuếch đại. Laser tín hiệu sau khi phản xạ trên gương dẫn M_4 được đưa vào tinh thể Ce:LiCAF và được khuếch đại lần thứ nhất. Sau lần khuếch đại thứ nhất, chùm laser tín hiệu được dẫn qua hai gương M_5 và M_6, sau đó quay trở lại tinh thể Ce:LiCAF để thực hiện lần khuếch đại thứ hai. Tương tự, xung laser sau lần khuếch đại thứ hai tiếp tục được dẫn qua hệ gương và quay trở lại tinh thể để thực hiện lần khuếch đại thứ ba. Quá trình này được lặp lại cho đến khi xung laser tín hiệu trải qua bốn lần khuếch đại. Sau bốn lần truyền qua tinh thể khuếch đại, chùm laser khuếch đại được dẫn ra ngoài qua gương M_{11}.

Trong khuếch đại laser, mức độ chồng chập giữa chùm laser bơm và chùm laser tín hiệu, hay nói cách khác là chiều dài khuếch đại hiệu dụng có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất của quá trình khuếch đại. Theo thiết kế, góc hợp bởi giữa chùm laser bơm và chùm laser tín hiệu trong 4 lần khuếch đại lần lượt là 5^o, 5^o, 10^o và 10^o, khi đó chiều dài khuếch đại hiệu dụng đạt giá trị lớn nhất ở hai lần khuếch đại đầu tiên, khi góc hợp giữa chùm laser bơm và chùm laser tín hiệu là nhỏ nhất. Chiều dài khuếch đại hiệu dụng này sẽ giảm xuống trong hai lần khuếch đại tiếp theo khi mà góc giữa chùm laser bơm và laser tín hiệu bị mở rộng. Chiều dài khuếch đại hiệu dụng có thể được xác định theo công thức [84]:

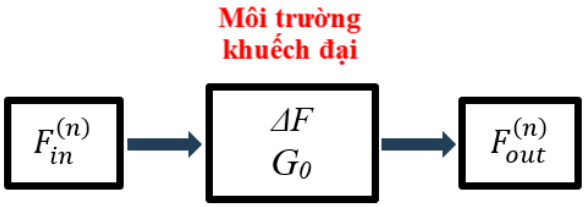
$$l' = l - \frac{1}{4a}\left[l - atan\left(\frac{\Psi}{2}\right)\right]^2 \frac{tan\left(\frac{\Psi}{2}\right)}{1 - tan\left(\frac{\Psi}{2}\right)}, \tag{3.1}$$

trong đó, l chiều dài tinh thể, a đường kính chùm bơm và Ψ góc giữa chùm laser bơm và chùm tín hiệu trong các lần khuếch đại.

3.1.2. Mô hình lý thuyết cho khuếch đại xung laser tử ngoại không mode

Trong khuếch đại laser, phương trình Frantz – Nodvik (1963) được sử dụng để đánh giá sự phụ thuộc của năng lượng laser sau khuếch đại vào năng lượng laser tín hiệu [85]. Tuy nhiên, mô hình ban đầu chủ yếu áp dụng cho xung gần đơn sắc và chưa xét đầy đủ sự phụ thuộc theo bước sóng, thời gian và không gian của quá trình khuếch đại. Vì vậy, nhiều nghiên cứu sau này đã tiến hành hiệu chỉnh phương trình Frantz – Nodvik nhằm mô tả chính xác hơn động học khuếch đại trong các hệ laser hiện đại. Các công trình của Peter Krötz và cộng sự đã mở rộng mô hình theo hướng biểu diễn được các đặc trưng phổ laser sau khuếch đại phụ thuộc vào bước sóng, trong khi Bingnan Shi và cộng sự bổ sung ảnh hưởng không gian – thời gian và trạng thái bão hòa phi tuyến cho hệ khuếch đại pico giây công suất cao [86 - 88]. Nghiên cứu của Alexander T. Coney và cộng sự tiếp tục ứng dụng mô hình này cho hệ Nd:YAG năng lượng cao [89].

Đối với laser UV phổ siêu rộng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF, việc hiệu chỉnh phương trình Frantz – Nodvik là cần thiết do phổ khuếch đại trải rộng, các tiết diện phát xạ và hấp thụ phụ thuộc mạnh theo bước sóng, dẫn đến các hiện tượng như thu hẹp phổ, dịch chuyển đỉnh phổ và cạnh tranh khuếch đại giữa các thành phần phổ. Ngoài ra, trong cấu hình khuếch đại nhiều lần truyền qua, phân bố phổ và năng lượng xung tiếp tục thay đổi sau mỗi lần khuếch đại. Do đó, phương trình Frantz – Nodvik cần được mở rộng theo hướng đa bước sóng và phụ thuộc thời gian để mô tả chính xác động học khuếch đại của laser UV phổ siêu rộng. Sơ đồ khối biểu diễn quá trình khuếch đại xung laser sử dụng phương trình Frantz – Nodvik được chỉ ra trên Hình 3.2.



Hình 3.2. Sơ đồ khối khuếch đại laser theo phương trình Frantz – Nodvik [85].

Trong đó, thông lượng laser sau khuếch đại tại một bước sóng λ_i là $F_{\text{out}}^{(n)}$ sẽ được xác định theo thông lượng laser tín hiệu $F_{in}^{(n)}$ và độ khuếch đại G_0. Sau mỗi lần khuếch đại, một phần năng lượng laser tích trữ ở trạng thái kích thích ΔF sẽ chuyển thành năng lượng laser sau khuếch đại đồng thời độ khuếch đại ban đầu và năng lượng tích trữ ở trạng thái kích thích sẽ giảm và được cập nhật lại. Đối với hệ khuếch đại nhiều lần truyền

qua thì thông lượng laser lối ra của lần trước sẽ là tín hiệu của lần khuếch đại sau. Giả sử tại lần khuếch đại thứ (n) xung tín hiệu đầu vào cỡ nano giây, được đặc trưng bởi thông lượng phổ $F_{in}^{(n)}(\lambda_i)$ tại lối vào bộ khuếch đại. Khi laser tín hiệu đi qua môi trường khuếch đại, hệ số khuếch đại một lần truyền qua được xác định bằng công thức [86, 87]:

$$G_0(\lambda_i) = \Gamma_s \sigma_e(\lambda_i) N_{2,0}^{(n)} l - \alpha(\lambda_i) l, \tag{3.2}$$

với $\sigma_e(\lambda_i)$ là tiết diện phát xạ; Γ_s tỉ lệ thuận với chiều dài khuếch đại hiệu dụng, là hệ số chồng chập không gian giữa chùm tín hiệu và vùng khuếch đại; l là chiều dài tinh thể; $\alpha(\lambda_i)$ là hệ số mất mát hiệu dụng; $N_{2,0}^{(n)}$ là nghịch đảo độ tích luỹ trong tinh thể trước khi xung tín hiệu vào. Thông lượng phổ lối ra $F_{out}^{(n)}(\lambda_i)$ sau mỗi lần lan truyền được xác định theo phương trình Frantz – Nodvik đa bước sóng là [86, 87]:

$$F_{\text{out}}^{(n)}(\lambda_i) = F_{\text{sat}}(\lambda_i) \ln\left[1 + \exp\big(G_0(\lambda_i)\big)\left(\exp\left[\frac{F_{\text{in}}^{(n)}(\lambda_i)}{F_{\text{sat}}(\lambda_i)}\right] - 1\right)\right], \tag{3.3}$$

trong đó thông lượng bão hòa $F_{sat}(\lambda_i)$ tại bước sóng λ_i được xác định bởi:

$$F_{sat}(\lambda_i) = \frac{hc/\lambda_i}{\sigma_e(\lambda_i)}. \tag{3.4}$$

Xét đến các mất mát trong mỗi lần truyền qua, bao gồm phản xạ của gương, suy hao quang học, thông lượng phổ thực tế $\tilde{F}_{\text{out}}^{(n)}(\lambda_i)$ sau lượt truyền thứ (n) được là:

$$\tilde{F}_{\text{out}}^{(n)}(\lambda_i) = T^{(n)}(\lambda_i) F_{\text{out}}^{(n)}(\lambda_i), \tag{3.5}$$

với $T^{(n)}(\lambda_i)$ có giá trị nằm trong khoảng $(0,1]$.

Do quá trình khuếch đại được thiết kế với bốn lần truyền qua xảy ra trong một xung bơm và thông lượng xung bơm lớn hơn nhiều lần so với thông lượng bơm bão hoà, nên môi trường được xem là hồi phục hoàn toàn giữa các lần khuếch đại. Khi đó, nghịch đảo độ tích lũy suy giảm chỉ do khuếch đại và được xác định theo năng lượng photon trích xuất khỏi môi trường theo công thức [86, 87]:

$$\Delta N_2^{(n)}(\lambda_i) = \frac{F_{\text{out}}^{(n)}(\lambda_i) - F_{\text{in}}^{(n)}(\lambda_i)}{hc/\lambda_i}. \tag{3.6}$$

Đối với lượt truyền thứ n, tổng thông lượng quang phổ tại tất cả các bước sóng $F_{\text{tot}}^{(n)}$ được tính bằng:

$$F_{\text{tot}}^{(n)} = \sum_i F_{\text{out}}^{(n)}(\lambda_i)\ \Delta\lambda. \tag{3.7}$$

Năng lượng xung laser $E^{(n)}$ và công suất trung bình $P_{\text{avg}}^{(n)}$ lối ra tương ứng tại tần số lặp lại f_{rep} lần lượt là:

$$\begin{aligned} E^{(n)} &= A_{\text{eff}} F_{\text{tot}}^{(n)}, \\ P_{\text{avg}}^{(n)} &= f_{\text{rep}} E^{(n)}. \end{aligned} \tag{3.8}$$

Đối với bộ khuếch đại 4 lần truyền qua, thông lượng phổ sau 4 lần khuếch đại được tính từ phương trình (3.3) với n = 1, 2, 3, 4, thông lượng của lần khuếch đại trước sẽ là tín hiệu của lần khuếch đại sau. Phương trình liên hệ giữa các lần khuếch đại là:

$$F_{\text{in}}^{(n+1)}(\lambda_i) = F_{\text{out}}^{(n)}(\lambda_i). \tag{3.9}$$

Tóm lại, phương trình (3.2) biểu diễn hệ số khuếch đại, phương trình (3.3) biểu diễn thông lượng laser sau mỗi lần khuếch đại, phương trình (3.6) biểu diễn sự suy giảm nghịch đảo độ tích luỹ sau mỗi lần khuếch đại. Do hệ số khuếch đại và thông lượng đầu ra của quá trình khuếch đại đều là một hàm theo bước sóng dẫn tới mô hình khuếch đại này không chỉ cho phép biểu diễn quá trình khuếch đại về mặt năng lượng của các xung laser mà còn cho biết đặc điểm phổ của quá trình khuếch đại.

Các thông số đầu vào của quá trình mô phỏng khuếch đại xung laser bằng phương trình Frantz – Nodvik bao gồm:

i) Laser bơm và laser tín hiệu: bước sóng, thông lượng, độ rộng phổ và độ rộng xung.

ii) Môi trường khuếch đại: tiết diện phát xạ $\sigma_e(\lambda)$ theo bước sóng, chiều dài khuếch đại.

iii) Hệ số mất mát trong một lần truyền T hay là tỉ lệ năng lượng laser còn lại sau khi trừ đi các mất mát tuyến tính do phản xạ không hoàn toàn trên các mặt gương và phản xạ trên bề mặt tinh thể, suy hao quang học và sai lệch chồng chập trong một lần truyền. Hệ số chồng chập không gian giữa chùm tín hiệu và vùng khuếch đại Γ_s.

Quá trình mô phỏng gồm ba bước:

Bước 1. Thông lượng laser tín hiệu đầu vào tại từng bước sóng được chia thành những lát cắt theo những khoảng thời gian bằng nhau *Δt.*

Bước 2. Các lát cắt này liên tục đi qua môi trường khuếch đại, năng lượng tích

trữ tại môi trường khuếch đại sẽ được trích suất theo các lát cắt và được được cập nhật sau mỗi lát cắt đi qua.

Bước 3. Thông lượng laser lối ra là tổng của các thông lượng thành phần sau quá trình khuếch đại.

3.1.3. Thông số sử dụng trong mô phỏng khuếch đại laser không mode

Các thông số sử dụng trong mô phỏng khuếch đại các xung laser UV sử dụng tinh thể Ce:LiCAF được lấy từ các linh kiện, thiết bị hiện có tại PTN Quang tử - Viện Vật lý và được trình bày chi tiết trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Các thông số linh kiện và thiết bị sử dụng trong mô phỏng khuếch đại.

Tinh thể khuếch đại Ce:LiCAF [46, 75]	
Kích thước tinh thể	10x10x20 mm
Nồng độ pha tạp ion Ce^{3+}	1 mol %, $5x10^{17}$ cm^{-3}
Thời gian sống huỳnh quang	25 ns
Thông lượng bão hòa tại bước sóng 266 nm	1,1 W/cm^2
Thông lượng bão hòa tại bước sóng 288,5 nm	1,2 W/cm^2
Tiết diện hấp thụ tại bước sóng 266 nm	$7,5x10^{-18}$ cm^2
Tiết diện phát xạ tại bước sóng 266 nm	$0,1x10^{-18}$ cm^2
Tiết diện hấp thụ tại bước sóng 288,5 nm	$0,4x10^{-18}$ cm^2
Tiết diện phát xạ tại bước sóng 288,5 nm	$9,8x10^{-18}$ cm^2
Laser bơm	
Bước sóng	266 nm
Độ bán rộng (FWHM)	0,1 nm
Độ rộng xung, τ	7 ns
Đường kính chùm bơm trên bề mặt tinh thể	2 mm
Hệ số truyền qua trong một lần khuếch đại	0,85
Góc giữa chùm laser bơm và laser tín hiệu cho các lần khuếch đại từ 1 đến 4	5^o, 5^o, 10^o, 10^o

Mô phỏng sẽ được thực hiện với số lát cắt của mỗi xung laser tín hiệu là 50 lát cắt. Bên cạnh đó, xung laser tín hiệu đến tinh thể khuếch đại trễ hơn xung bơm một khoảng thời gian 1,5 ns - thời gian đủ để môi trường khuếch đại đạt trạng thái bão hòa

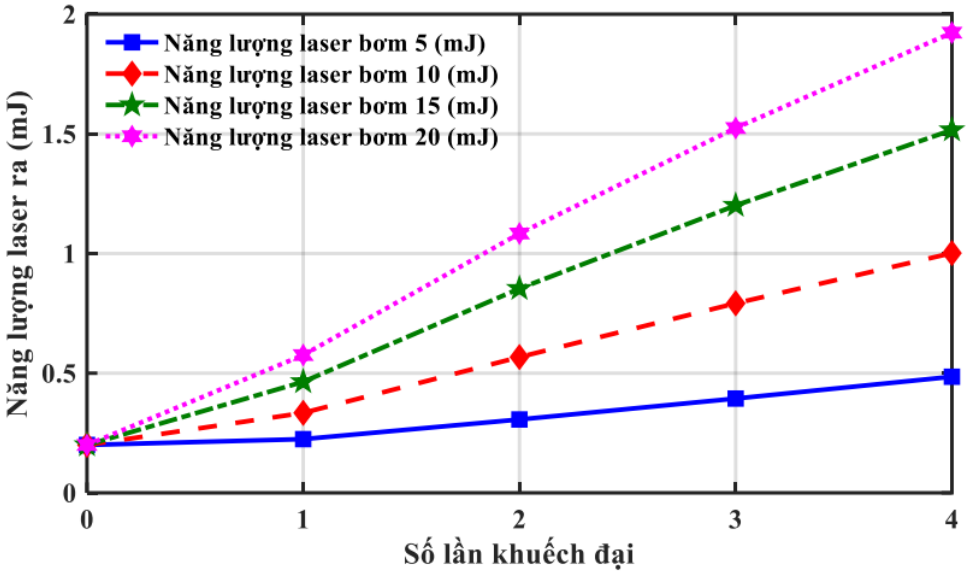
và bốn lần khuếch đại sẽ diễn ra trong thời gian của một xung bơm.

3.1.4. Động học khuếch đại xung laser tử ngoại không mode phổ siêu rộng

Để nghiên cứu các quá trình động học của bộ khuếch đại xung laser UV Ce:LiCAF, phương trình Frantz - Nodvik đã được giải bằng phần mềm Matlab với các thông số đầu vào được chỉ ra trên Bảng 3.1.

3.1.4.1. Ảnh hưởng của năng lượng laser bơm lên năng lượng laser lối ra

Để đánh giá ảnh hưởng của năng lượng laser bơm lên năng lượng laser sau khuếch đại, mô phỏng được thực hiện với các thông số của laser tín hiệu được giữ không đổi 0,2 mJ, trong khi năng lượng laser bơm lần lượt nhận các giá trị 5 mJ, 10 mJ, 15 mJ và 20 mJ. Kết quả trên Hình 3.3 cho thấy năng lượng laser lối ra tăng dần theo số lần khuếch đại đối với tất cả các mức năng lượng bơm khảo sát. Đồng thời, tại cùng một số lần khuếch đại, năng lượng laser bơm càng lớn thì năng lượng laser lối ra càng cao.



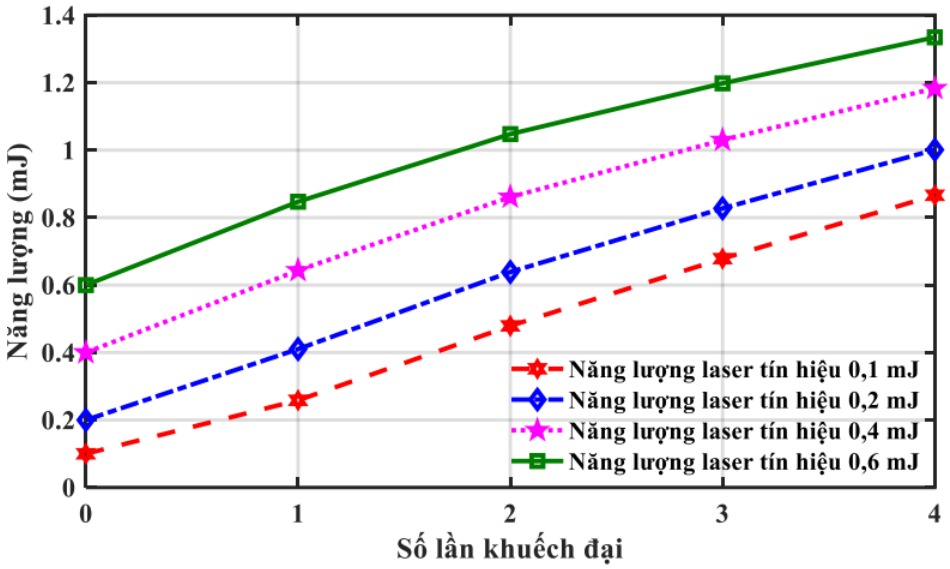
Hình 3.3. Ảnh hưởng của năng lượng bơm lên năng lượng laser sau khuếch đại.

Cụ thể, với năng lượng laser bơm 5 mJ, năng lượng laser sau bốn lần khuếch đại lần lượt đạt khoảng 0,22 mJ; 0,3 mJ; 0,39 mJ và 0,48 mJ. Khi năng lượng bơm tăng lên 10 mJ, năng lượng laser lối ra tương ứng sau bốn lần khuếch đại đạt khoảng 0,33 mJ; 0,56 mJ; 0,79 mJ và 1,0 mJ. Trong trường hợp năng lượng bơm lớn, 15 mJ thì năng lượng laser sau bốn lần khuếch đại lần lượt đạt khoảng 0,45 mJ; 0,85 mJ; 1,19 mJ và 1,5 mJ. Khi năng lượng laser bơm tăng lên đến giá trị trên 20 mJ thì năng lượng laser tăng chậm hơn, tương ứng 0,57 mJ; 1,08 mJ; 1,52 mJ và 1,92 mJ. Như vậy, việc tăng năng lượng laser bơm làm tăng năng lượng laser lối ra, nguyên nhân do năng lượng bơm

tăng, số ion Ce^{3+} được kích thích lên trạng thái trên nhiều hơn, dẫn đến hệ số khuếch đại của môi trường tăng và năng lượng laser sau khuếch đại tăng. Bên cạnh đó, có thể nhận thấy hệ số khuếch đại laser giảm dần theo số lần truyền qua đối với cả bốn trường hợp năng lượng bơm. Điều này phản ánh sự suy giảm của năng lượng tích trữ trong môi trường khuếch đại do đã bị trích xuất qua các lần truyền trước. Như vậy trong điều kiện trên, việc tăng năng lượng bơm dẫn tới tăng năng lượng laser lối ra sau khuếch đại. Tuy nhiên, việc tăng năng lượng laser bơm dẫn tới tăng nguy cơ xuất hiện các hiệu ứng bất lợi như khuếch đại phát xạ tự phát, hiệu ứng thấu kính nhiệt dẫn tới phá hủy tinh thể, do vậy trong các nghiên cứu tiếp theo năng lượng bơm được giữ không đổi ở mức 10 mJ.

3.1.4.2. Ảnh hưởng của năng lượng laser tín hiệu lên năng lượng laser lối ra

Để đánh giá ảnh hưởng của năng lượng laser tín hiệu lên năng lượng laser sau khuếch đại, mô phỏng được thực hiện với laser bơm và các đặc trưng phổ và thời gian của xung laser tín hiệu được giữ không đổi, trong khi năng lượng laser tín hiệu lần lượt nhận các giá trị 0,1 mJ; 0,2 mJ; 0,4 mJ và 0,6 mJ.



Hình 3.4. Ảnh hưởng của năng lượng laser tín hiệu lên năng lượng laser sau khuếch đại.

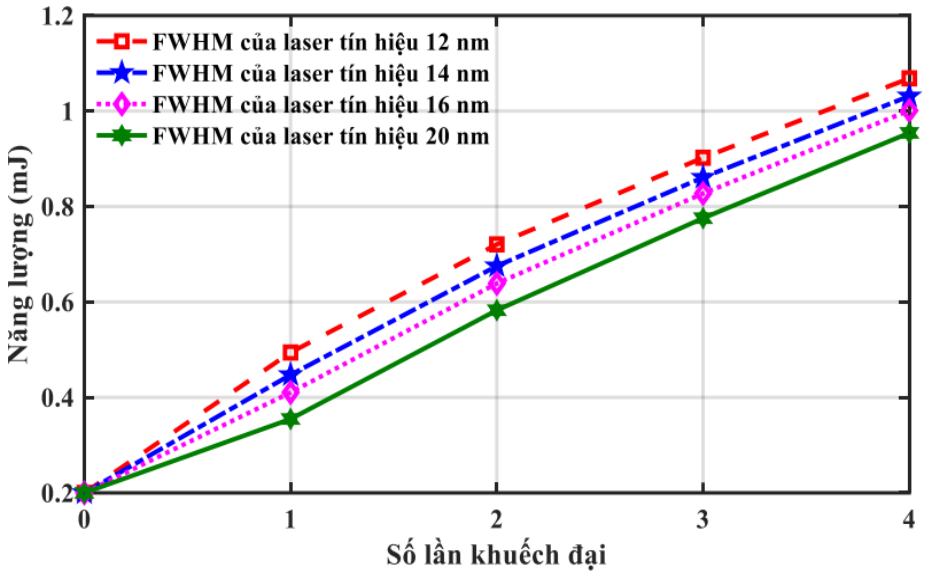
Kết quả được chỉ ra trên Hình 3.4 cho thấy năng lượng laser lối ra tăng dần theo số lần khuếch đại đối với tất cả các trường hợp khảo sát. Đồng thời, với cùng một số lần khuếch đại, năng lượng laser tín hiệu ban đầu càng lớn thì năng lượng laser sau khuếch đại thu được càng cao. Cụ thể, với năng lượng laser tín hiệu ban đầu 0,1 mJ, năng lượng laser sau bốn lần khuếch đại lần lượt đạt khoảng 0,26 mJ; 0,49 mJ; 0,69 mJ và 0,87 mJ.

Tương ứng với hệ số khuếch đại của từng lần truyền qua lần lượt là 2,60; 1,88; 1,41 và 1,26. Đối với trường hợp năng lượng laser tín hiệu ban đầu 0,2 mJ, năng lượng laser sau bốn lần khuếch đại tương ứng đạt khoảng 0,41 mJ; 0,64 mJ; 0,83 mJ và 1,00 mJ, với hệ số khuếch đại của từng lần truyền qua lần lượt là 2,05; 1,56; 1,30 và 1,20. Khi năng lượng laser tín hiệu tăng lên 0,4 mJ, năng lượng laser lối ra sau bốn lần khuếch đại lần lượt đạt khoảng 0,64 mJ; 0,86 mJ; 1,03 mJ và 1,18 mJ, tương ứng với hệ số khuếch đại là 1,60; 1,34; 1,20 và 1,15. Trong trường hợp năng lượng laser tín hiệu ban đầu lớn nhất, 0,6 mJ, năng lượng laser sau bốn lần khuếch đại lần lượt đạt khoảng 0,85 mJ; 1,05 mJ; 1,20 mJ và 1,34 mJ, tương ứng hệ số khuếch đại tương ứng là 1,42; 1,24; 1,14 và 1,12. Kết quả trên cho thấy năng lượng laser tín hiệu đầu vào có ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng trích xuất năng lượng của bộ khuếch đại. Khi năng lượng tín hiệu tăng, số photon ban đầu đi vào môi trường khuếch đại lớn hơn, dẫn tới năng lượng laser lối ra sau khuếch đại cũng tăng lên. Tuy nhiên, hệ số khuếch đại có xu hướng giảm khi năng lượng laser tín hiệu ban đầu tăng. Cụ thể, ở lần khuếch đại thứ nhất, hệ số khuếch đại giảm từ 2,60 đối với trường hợp tín hiệu 0,1 mJ xuống còn 1,42 đối với trường hợp tín hiệu 0,6 mJ. Xu hướng tương tự cũng được quan sát ở các lần khuếch đại tiếp theo. Bên cạnh đó, đối với từng giá trị năng lượng laser tín hiệu đầu vào, hệ số khuếch đại đều giảm dần theo số lần truyền qua. Điều này cho thấy khi tín hiệu đầu vào mạnh hơn, năng lượng dự trữ ở môi trường khuếch đại bị trích xuất lớn hơn, nghịch đảo độ tích lũy giảm nhanh hơn. Như vậy, khi tăng năng lượng laser tín hiệu đầu vào, năng lượng laser lối ra sau khuếch đại tăng lên, nhưng hệ số khuếch đại riêng của từng lần truyền qua lại giảm. Kết quả này cho thấy cần lựa chọn năng lượng laser tín hiệu đầu vào ở một giá trị phù hợp nhằm vừa bảo đảm năng lượng lối ra đủ lớn, vừa duy trì được hiệu suất khuếch đại cao và tránh làm môi trường khuếch đại bão hòa quá sớm.

3.1.4.3. Ảnh hưởng của độ bán rộng phổ laser tín hiệu lên năng lượng laser lối ra

Để đánh giá ảnh hưởng của FWHM laser tín hiệu lên năng lượng laser sau khuếch đại, mô phỏng được thực hiện với đỉnh phổ laser tín hiệu giữ không đổi tại bước sóng 288,5 nm, trong khi FWHM lần lượt nhận các giá trị 12 nm, 14 nm 16 nm và 20 nm. Kết quả nhận được trên Hình 3.5 cho thấy năng lượng laser lối ra tăng dần theo số lần khuếch đại đối với tất cả các trường hợp khảo sát. Tuy nhiên, tại cùng một số lần khuếch

đại, năng lượng laser lối ra thu được phụ thuộc vào FWHM của xung tín hiệu đầu vào.

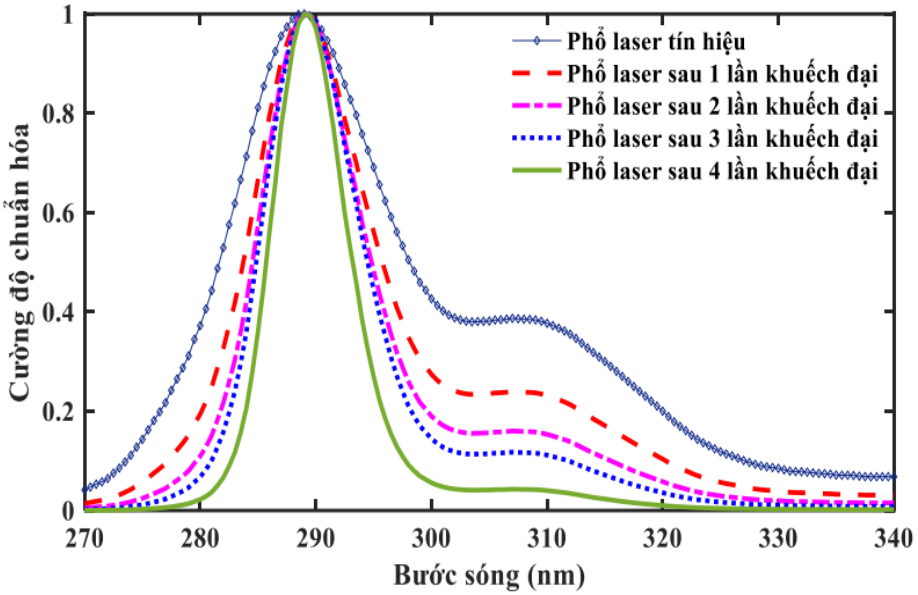


Hình 3.5. Ảnh hưởng của độ rộng phổ laser tín hiệu lên năng lượng laser sau khuếch đại.

Cụ thể, với phổ tín hiệu có độ rộng hẹp nhất, FWHM = 12 nm, năng lượng laser sau bốn lần khuếch đại đạt giá trị lớn nhất, xấp xỉ 1,07 mJ. Trong khi đó, với FWHM = 14 nm, năng lượng laser sau bốn lần khuếch đại đạt khoảng 1,03 mJ, còn với FWHM = 16 nm, giá trị này chỉ đạt khoảng 0,97 mJ và với FWHM = 20 nm, năng lượng laser sau bốn lần khuếch đại đạt giá trị bé nhất, xấp xỉ 0,9 mJ. Xu hướng tương tự cũng được quan sát ở các lần khuếch đại trung gian. Kết quả trên cho thấy khi FWHM của laser tín hiệu đầu vào tăng lên thì năng lượng laser sau khuếch đại có xu hướng giảm xuống. Điều này có thể được giải thích là do FWHM tín hiệu càng rộng thì năng lượng xung đầu vào càng được phân bố trên một dải bước sóng lớn hơn. Trong khi đó, môi trường Ce:LiCAF có hệ số khuếch đại phổ không đồng đều và đạt cực đại chủ yếu quanh vùng bước sóng 288,5 nm. Do đó, chỉ một phần phổ tín hiệu nằm gần đỉnh tiết diện phát xạ được khuếch đại mạnh, còn các thành phần phổ ở xa đỉnh khuếch đại hơn sẽ chịu hệ số khuếch đại nhỏ hơn. Kết quả là hiệu suất trích xuất năng lượng tổng thể của bộ khuếch đại giảm khi phổ tín hiệu đầu vào trở nên rộng hơn. Như vậy, FWHM của laser tín hiệu đầu vào là một thông số có ảnh hưởng đáng kể đến năng lượng laser lối ra của bộ khuếch đại. Trong điều kiện khảo sát, xung tín hiệu có FWHM hẹp hơn cho năng lượng lối ra lớn hơn sau cùng một số lần khuếch đại. Kết quả này cho thấy việc lựa chọn FWHM laser tín hiệu phù hợp là cần thiết nhằm tối ưu hiệu suất khuếch đại năng lượng của hệ laser UV phổ siêu rộng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF.

3.1.4.4. Phổ laser trong quá trình khuếch đại

Để khảo sát sự thay đổi của phổ laser trong quá trình khuếch đại, phổ laser tín hiệu và phổ laser sau từng lần khuếch đại đã được chuẩn hóa và biểu diễn trên Hình 3.6. Kết quả cho thấy, sau mỗi lần truyền qua bộ khuếch đại, đỉnh phổ chính của xung laser vẫn duy trì trong vùng bước sóng khoảng 288,5 nm, tuy nhiên FWHM giảm dần rõ rệt theo số lần khuếch đại. Cụ thể, phổ laser tín hiệu ban đầu có FWHM khoảng 16 nm. Sau lần khuếch đại thứ nhất, FWHM giảm xuống còn khoảng 14 nm; sau lần khuếch đại thứ hai còn khoảng 11 nm; sau lần khuếch đại thứ ba còn khoảng 9 nm; và sau lần khuếch đại thứ tư chỉ còn khoảng 7 nm.



Hình 3.6. Phổ laser sau từng lần khuếch đại.

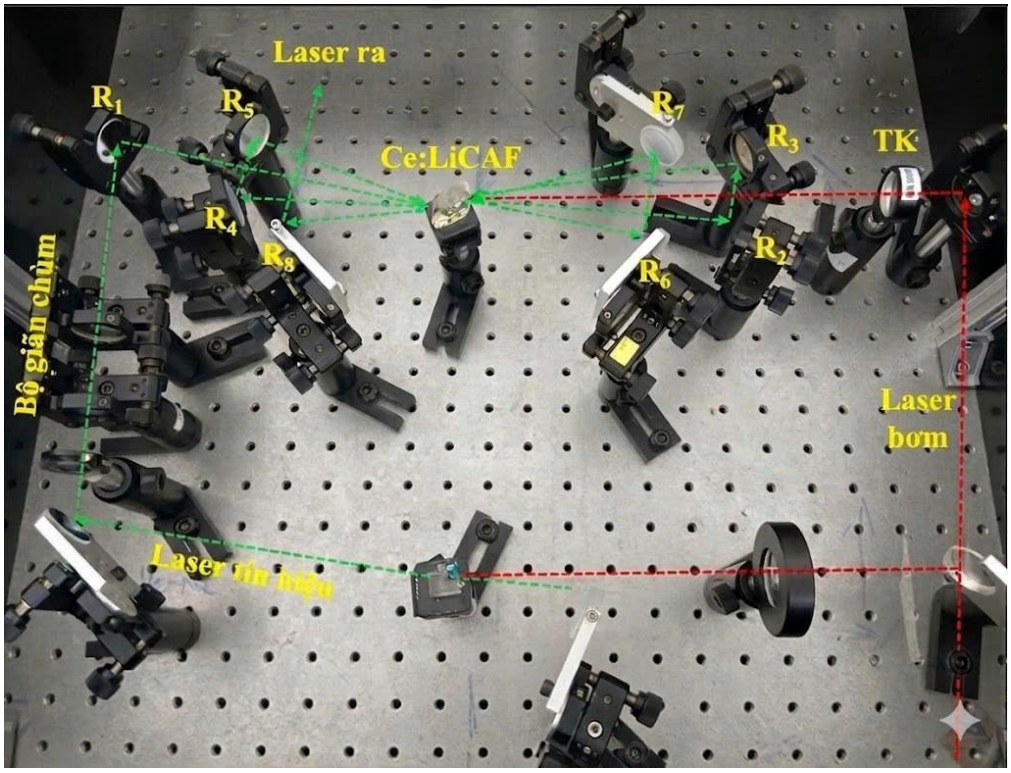
Kết quả biểu diễn trên Hình 3.6. cho thấy quá trình khuếch đại trong tinh thể Ce:LiCAF không diễn ra đồng đều trên toàn miền phổ của xung laser tín hiệu. Các thành phần phổ nằm gần vùng đỉnh phát xạ của môi trường khuếch đại, nơi tiết diện phát xạ đạt giá trị lớn nhất, được khuếch đại mạnh hơn so với các thành phần phổ nằm ở hai cánh. Do đó, năng lượng phổ ngày càng tập trung về vùng bước sóng trung tâm, dẫn đến hiện tượng thu hẹp FWHM sau mỗi lần khuếch đại. Bên cạnh sự giảm dần của FWHM, có thể nhận thấy biên độ tương đối của dải phổ yếu hơn quanh vùng 310 nm cũng suy giảm rõ rệt theo số lần khuếch đại. Điều này cho thấy hệ số khuếch đại tại vùng bước sóng dài lớn hơn 300 nm nhỏ hơn đáng kể so với vùng đỉnh phát xạ chính. Tuy nhiên, dải phổ này vẫn còn tồn tại sau bốn lần khuếch đại, chứng tỏ tại các bước sóng này môi trường Ce:LiCAF vẫn còn khả năng khuếch đại trong điều kiện bơm đã lựa chọn. Kết

quả trên Hình 3.6 khẳng định rằng trong cấu hình khuếch đại bốn lần truyền qua tinh thể Ce:LiCAF, hiện tượng thu hẹp FWHM xảy ra rõ rệt và tăng dần theo số lần khuếch đại. Kết quả này cũng cho thấy rằng mặc dù bộ khuếch đại cho phép nâng cao đáng kể năng lượng xung laser, nhưng đồng thời làm biến đổi đặc trưng phổ của xung tín hiệu đầu vào. Điều này có ý nghĩa quan trọng trong việc lựa chọn số lần truyền qua cũng như tối ưu cấu hình khuếch đại, đặc biệt đối với các ứng dụng yêu cầu đồng thời năng lượng cao và duy trì FWHM lớn của nguồn laser UV. Đây là cơ sở quan trọng để đánh giá giới hạn khuếch đại đối với nguồn laser UV phổ siêu rộng và đề xuất các giải pháp tối ưu hệ thực nghiệm.

3.2. Hệ khuếch đại laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng bốn lần truyền qua

3.2.1. Hệ thực nghiệm khuếch đại laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode

Dựa trên sơ đồ thiết kế đã được trình bày trong Hình 3.1, hệ khuếch đại các xung laser UV băng rộng bốn lần truyền qua sử dụng tinh thể Ce:LiCAF đã được phát triển và chỉ ra trên Hình 3.7.



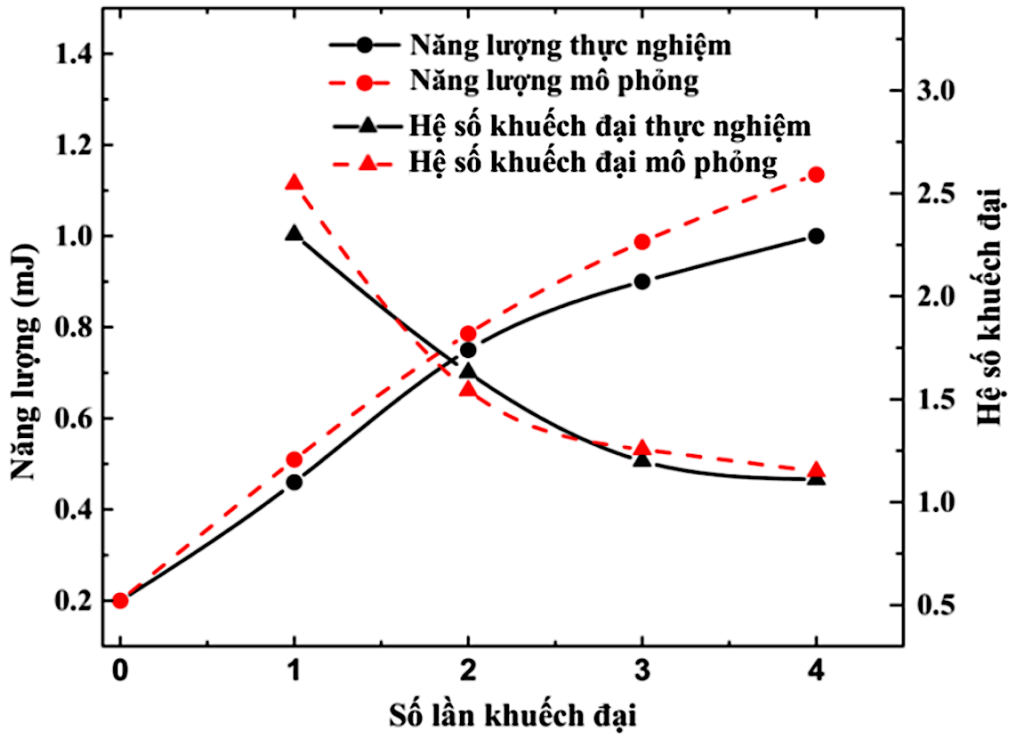
Hình 3.7. Hệ khuếch đại các xung laser tử ngoại không mode phổ siêu rộng bốn lần truyền qua tinh thể Ce:LiCAF.

Hệ laser UV Ce:LiCAF phổ siêu rộng đã được trình bày trong Mục 2.1 với dải bước sóng nằm trong khoảng từ 275 đến 330 nm, đỉnh phổ phát xạ tại bước sóng 288,5 nm và độ rộng xung là 25 ns được sử dụng làm laser tín hiệu. Sau khi đi qua bộ chuẩn trực, đường kính chùm laser là 1 mm và năng lượng là 0,2 mJ, chùm laser tín hiệu sau đó được đưa tới bộ khuếch đại thông qua các gương dẫn. Laser bơm cho hệ khuếch đại ở bước sóng 266 nm có năng lượng là 10 mJ, đường kính vết chùm bơm trên bề mặt tinh thể khuếch đại là 2 mm. Sau khi hoàn thành quá trình lắp đặt và căn chỉnh, hệ khuếch đại laser UV không mode phổ siêu rộng bốn lần truyền qua tinh thể Ce:LiCAF hoạt động ổn định. Hệ thực nghiệm được sử dụng để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo về đặc trưng phổ, xung, độ phân kỳ của chùm tia laser, độ ổn định năng lượng và hiệu suất chuyển năng lượng.

3.2.2. Đặc trưng về năng lượng trong quá trình khuếch đại

Các đặc trưng về năng lượng trong quá trình khuếch đại xung laser UV phổ siêu rộng đã được nghiên cứu. Xung tín hiệu có năng lượng ban đầu khoảng 0,2 mJ, sau bốn lần khuếch đại năng lượng laser lối ra đạt xấp xỉ 1,0 mJ, tương ứng với hệ số khuếch đại tổng khoảng 5. Chi tiết về năng lượng laser cũng như hệ số khuếch đại trong mỗi lần truyền qua được chỉ ra trên Hình 3.8. Kết quả thực nghiệm (đường màu đen) cho thấy, năng lượng laser lối ra sau mỗi lần khuếch đại lần lượt đạt khoảng 0,47 mJ; 0,75 mJ; 0,90 mJ và 1,00 mJ. Tương ứng với các giá trị này, hệ số khuếch đại ở lần truyền qua thứ nhất đạt khoảng 2,4, lần thứ hai là 1,6, lần thứ ba là 1,2 và lần thứ tư xấp xỉ 1,1. Kết quả trên cho thấy, năng lượng laser tăng dần sau mỗi lần khuếch đại, tuy nhiên hệ số khuếch đại có xu hướng giảm theo số lần truyền qua. Điều này được giải thích là do ở các lần khuếch đại đầu, năng lượng tích trữ trong môi trường hoạt chất còn lớn nên xung laser tín hiệu được khuếch đại mạnh. Khi số lần truyền qua tăng lên, một phần đáng kể năng lượng tích trữ đã được trích xuất, do đó hệ số khuếch đại giảm dần ở các lần truyền tiếp theo. Trong hệ khuếch đại laser Ce:LiCAF bốn lần truyền qua, chùm bơm 266 nm được giữ cố định, trong khi chùm tín hiệu được điều hướng bằng hệ gương để góc giữa chùm laser bơm và laser tín hiệu cho các lần khuếch đại từ 1 đến 4 lần lượt là 5^0, 5^0, 10^0 và 10^0. Việc tăng góc hợp giữa chùm tín hiệu và chùm bơm từ 5^0 lên 10^0 có thể làm thay đổi mức độ chồng chập không gian giữa chùm tín hiệu và vùng được bơm, dẫn đến thay đổi hệ số khuếch đại. Tuy nhiên, do hệ số khuếch đại vẫn giảm giữa các lượt có cùng

góc hợp, không thể xem sự thay đổi góc là nguyên nhân duy nhất. Ảnh hưởng này có thể trở nên đáng kể khi kết hợp với độ phân kỳ của chùm tín hiệu và sự phân bố không đồng đều của mật độ nghịch đảo tích lũy trong tinh thể. Hơn thế nữa, bằng việc áp dụng mô hình Frantz – Nodvik đa bước sóng cho hệ khuếch đại với các thông số đầu vào lấy từ thực nghiệm, năng lượng laser sau từng lần khuếch đại theo mô phỏng (đường màu đỏ trên Hình 3.8) cũng đã được xác định. Kết quả mô phỏng cho thấy, năng lượng laser lối ra sau mỗi lần khuếch đại lần lượt đạt khoảng 0,50 mJ; 0,78 mJ; 0,98 mJ và 1,12 mJ, trong khi hệ số khuếch đại tương ứng là khoảng 2,8; 1,5; 1,2 và 1,1.

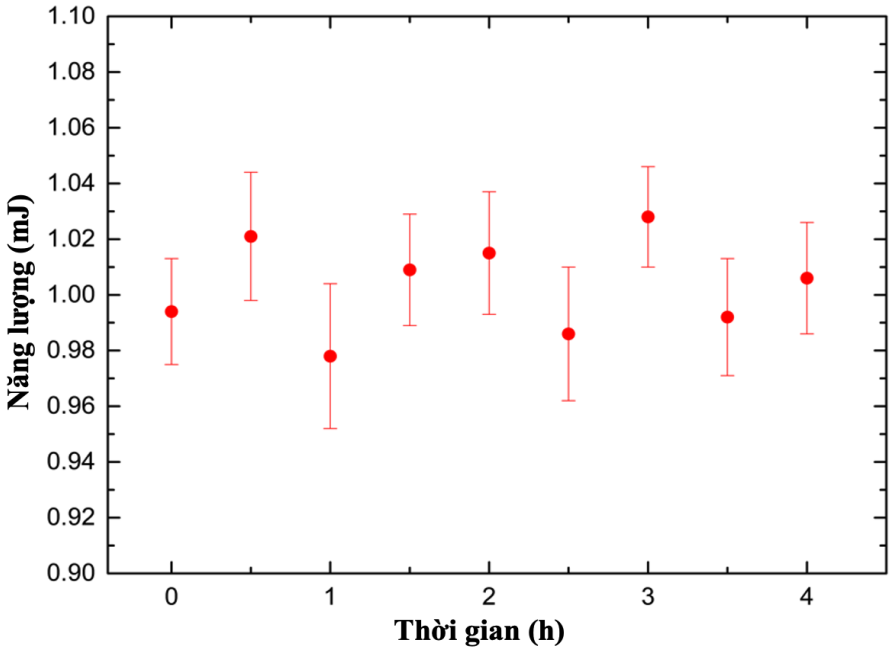


Hình 3.8. Thay đổi năng lượng và hệ số khuếch đại laser sau mỗi lần truyền qua.

Nhìn chung, có sự phù hợp tốt giữa kết quả thực nghiệm và mô phỏng, với sai lệch chủ yếu trong khoảng 10%. Sự sai khác nhỏ giữa thực nghiệm và mô phỏng có thể xuất phát từ các yếu tố như tổn hao trên các linh kiện quang học, sự không đồng đều của vùng bơm, sai lệch trong quá trình căn chỉnh quang học cũng như mức độ chồng chập giữa chùm laser bơm và chùm laser tín hiệu trong tinh thể chưa hoàn toàn tối ưu. Tuy nhiên, sự phù hợp tốt giữa hai kết quả cho thấy mô hình lý thuyết được sử dụng là phù hợp trong việc mô tả động học khuếch đại của xung laser UV trong cấu hình bốn lần truyền qua. Ta thấy rằng, sau mỗi lần khuếch đại, hệ số khuếch đại có xu hướng giảm dần, từ 2,8 ở lần khuếch đại thứ nhất xuống còn 1,2 ở lần khuếch đại thứ tư. Nguyên nhân chủ yếu được cho là do độ phân kỳ của chùm laser tín hiệu tương đối lớn, khiến

sự chồng chập giữa chùm laser bơm và chùm laser tín hiệu trong tinh thể khuếch đại giảm đáng kể sau mỗi lần truyền qua. Để khắc phục hạn chế này, cần bổ sung thêm hệ chuẩn trực chùm laser tín hiệu trong cấu hình khuếch đại nhằm duy trì sự chồng chập tốt giữa chùm laser bơm và chùm laser tín hiệu qua các lần truyền qua tiếp theo. Ngoài ra, hệ số khuếch đại tổng sau bốn lần truyền qua chỉ đạt khoảng 5, thấp hơn so với một số kết quả đã được công bố trước đây. Nguyên nhân một phần có thể là do hệ thống hiện tại chỉ sử dụng một nguồn laser bơm cho cả bộ phát và bộ khuếch đại, dẫn đến năng lượng laser bơm dành cho quá trình khuếch đại chưa đủ lớn [53, 72].

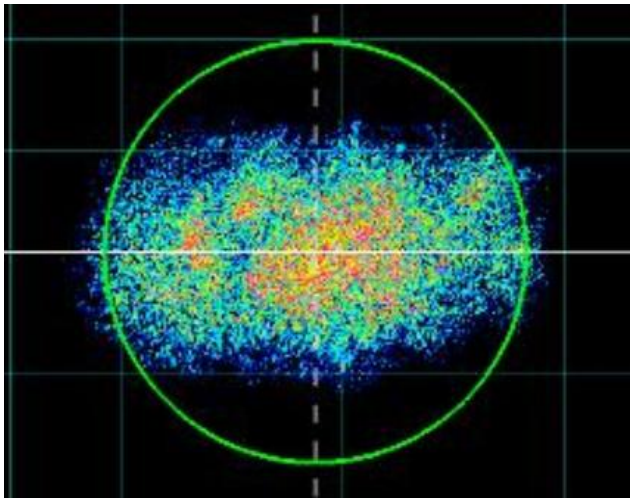
Độ ổn định năng lượng của laser sau khuếch đại cũng đã được khảo sát và chỉ ra trên Hình 3.9. Năng lượng xung laser được ghi nhận theo thời gian trong điều kiện hệ hoạt động ổn định, trong đó mỗi điểm dữ liệu tương ứng với giá trị năng lượng trung bình thu được trong một khoảng thời gian đo xác định. Các phép đo được thực hiện liên tục trong 4 giờ với chu kỳ lấy mẫu 30 phút, nhằm đánh giá độ lặp lại của nguồn laser.



Hình 3.9. Đánh giá độ ổn định của năng lượng laser sau khuếch đại.

Tại mỗi thời điểm khảo sát, giá trị trung bình và độ lệch chuẩn của năng lượng xung được sử dụng để phân tích độ ổn định ngắn hạn của nguồn. Kết quả đo cho thấy năng lượng xung laser duy trì ổn định quanh giá trị trung bình xấp xỉ 1 mJ, tương ứng với công suất trung bình khoảng 10 mW, trong toàn bộ khoảng thời gian khảo sát. Độ lệch chuẩn của năng lượng tại các thời điểm đo nằm trong khoảng từ 0,018 mJ đến 0,027 mJ, tương ứng với mức dao động tương đối khoảng 2 – 3%. Độ phân kỳ của chùm laser

lối ra cũng đã được đánh giá và hình ảnh chùm tia laser được ghi lại như trên Hình 3.10. Kết quả đo cho thấy độ phân kỳ FWHM toàn phần trung bình của chùm laser theo trục X là 4,87 ± 0,35 mrad, theo trục Y là 3,01 ± 0,31 mrad. Như vậy, chùm laser sau bốn lần khuếch đại có dạng elip, với độ phân kỳ theo trục lớn lớn hơn rõ rệt so với trục nhỏ. Kết quả này cho thấy chùm laser không đối xứng hoàn toàn theo phương ngang và phương thẳng đứng, đồng thời phản ánh sự khác biệt về đặc trưng lan truyền theo hai trục chính của chùm bức xạ. Độ phân kỳ FWHM toàn phần trung bình của chùm laser tín hiệu theo trục X là 4,07 ± 0,30 mrad, theo trục Y là 2,50 ± 0,29 mrad.



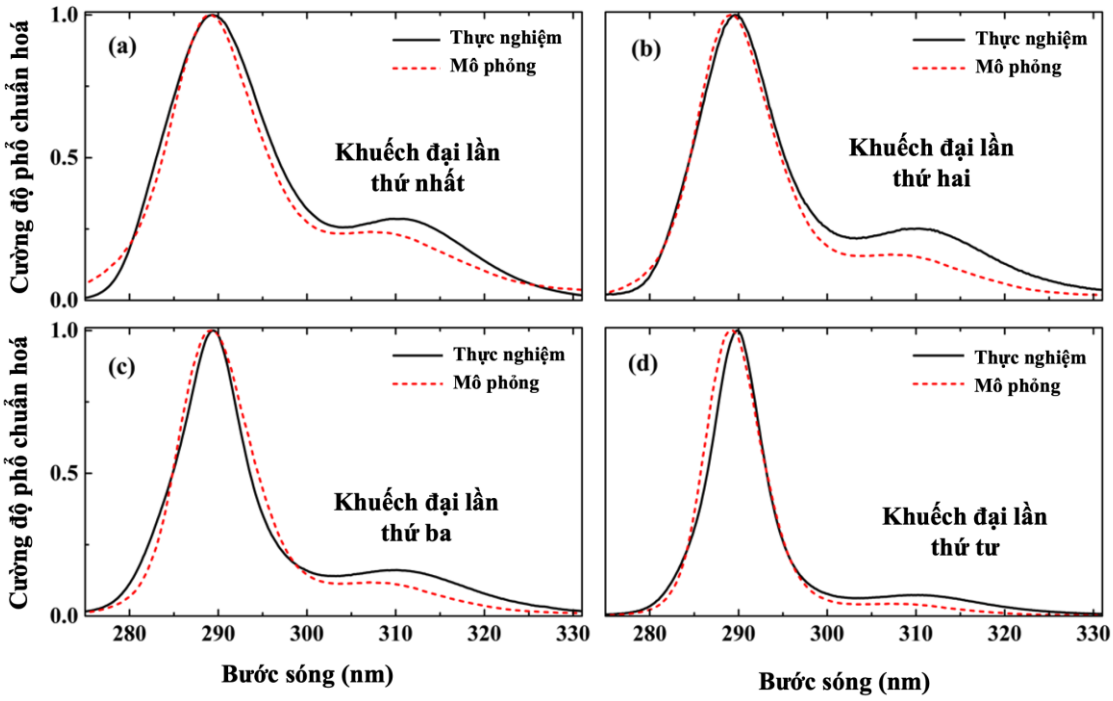
Hình 3.10. Hình ảnh mặt cắt chùm laser thu được từ CCD camera.

Sau 4 lần khuếch đại, độ phân kỳ FWHM toàn phần trung bình của chùm laser khoảng 4,78 ± 0,30 mrad theo trục X và 3,01 ± 0,31 mrad theo trục Y.

3.2.3. Đặc trưng về phổ trong quá trình khuếch đại

Các đặc trưng về phổ trong quá trình khuếch đại xung laser UV phổ siêu rộng cũng đã được nghiên cứu và chỉ ra trên Hình 3.11, trong đó phổ laser sau từng lần khuếch đại thu được từ thực nghiệm (đường liền màu đen) được so sánh với kết quả mô phỏng (đường nét đứt màu đỏ). Kết quả cho thấy, sau mỗi lần khuếch đại, phổ laser vẫn duy trì cấu trúc hai dải phát xạ đặc trưng gồm một dải phát xạ chính chiếm ưu thế tại vùng bước sóng ~288,5 nm và một dải yếu hơn ở bước sóng ~310 nm. Quá trình khuếch đại phổ còn đồng thời xuất hiện hiện tượng thu hẹp FWHM sau khuếch đại và sự dịch chuyển nhỏ của dải phổ phát xạ chính. Với FWHM laser tín hiệu là 16 nm, FWHM laser thu được sau lần khuếch đại thứ nhất bị thu hẹp xuống còn ~14 nm, sau lần khuếch đại thứ hai là 11 nm, sau lần khuếch đại thứ ba là 9 nm và sau 4 lần khuếch đại là 7 nm. Điều

này được giải thích, đối với các hệ khuếch đại các xung laser phổ siêu rộng có hệ số khuếch đại phụ thuộc mạnh vào bước sóng, phần năng lượng tích trữ sẽ được trích suất nhiều hơn cho bước sóng xung quanh đỉnh phổ phát xạ và sẽ giảm dần về phải sườn phổ.



Hình 3.11. Kết quả mô phỏng phổ (đường nét đứt màu đỏ) và thực nghiệm (đường liền màu đen) từ hệ khuếch đại các xung laser tử ngoại không mode.

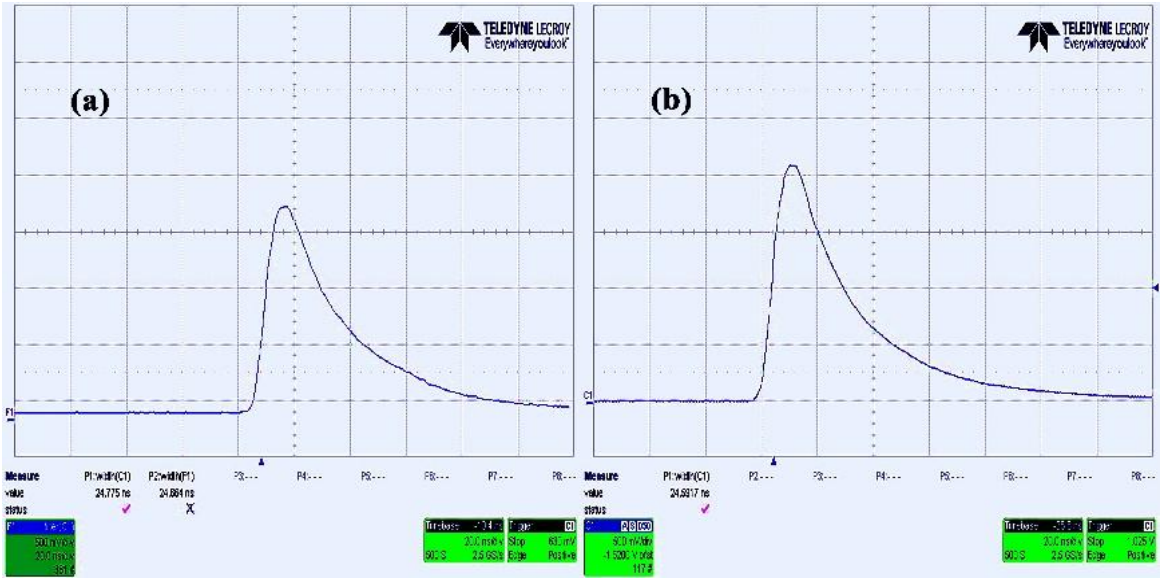
Hiện tượng thu hẹp FWHM là đặc trưng điển hình của quá trình khuếch đại trong môi trường có hệ số khuếch đại phụ thuộc bước sóng [95, 96]. Các kết quả thực nghiệm và mô phỏng bằng mô hình Frantz – Nodvik đa bước sóng cũng cho thấy sự phù hợp tốt với nhau. Mô hình Frantz – Nodvik đa bước sóng đã mô phỏng được xu hướng thu hẹp FWHM, các giá trị FWHM thu được từ mô phỏng sai khác không quá 1 nm so với thực nghiệm, qua đó cho thấy các tiết diện phát xạ phụ thuộc bước sóng và hệ số mất mát được sử dụng trong mô hình đã phản ánh sát với đặc trưng về phổ trong hệ khuếch đại thực nghiệm. Bên cạnh hiện tượng thu hẹp FWHM, một sự dịch nhỏ của dải phổ chính cũng được ghi nhận. Phổ laser tín hiệu có bước sóng đỉnh tại $\lambda_{peak} \approx 288{,}5$ nm, sau 4 lần khuếch đại đã dịch lên khoảng 289,8 nm. Hiện tượng này có thể được giải thích bởi sự phụ thuộc của bước sóng vào các mất mát trong quá trình truyền dẫn xung laser tín hiệu. Độ phản xạ của các gương phủ nhôm sử dụng trong hệ thực nghiệm tăng dần trong khoảng bước sóng từ 275 nm đến 300 nm. Do đó, các thành phần phổ ở phía bước sóng dài hơn 288,5 nm chịu mất mát nhỏ hơn so với các thành phần ở phía bước sóng ngắn,

dẫn đến sự ưu tiên khuếch đại nhẹ về phía bước sóng dài. Trong mô phỏng, hiệu ứng dịch đỉnh phổ do sự phụ thuộc của hệ số phản xạ gương vào bước sóng được biểu diễn thông qua thành phần mất mát α(λ). Kết quả là hiện tượng dịch đỉnh phổ trong quá trình khuếch đại đã được ghi nhận bằng cả thực nghiệm và lý thuyết, các kết quả thực nghiệm và lý thuyết cho thấy sự thống nhất cao với nhau. Kết quả trên Hình 3.11 còn cho thấy cường độ của dải phổ yếu hơn trong vùng bước sóng quanh 310 nm giảm dần khi xung laser lan truyền qua bộ khuếch đại. Tuy nhiên, ngay cả sau bốn lần truyền qua, dải phổ này vẫn chưa biến mất hoàn toàn. Kết quả đó cho thấy tại các bước sóng dài hơn, hệ số khuếch đại thuần của môi trường vẫn còn mang giá trị dương trong điều kiện năng lượng bơm đã lựa chọn. Kết quả mô phỏng cũng biểu diễn đúng xu hướng suy giảm của dải phổ quanh 310 nm, mặc dù mức suy giảm tính toán được lớn hơn một chút so với thực nghiệm. Sự tồn tại của dải phổ quanh 310 nm sau quá trình khuếch đại khẳng định rằng nguồn laser sau khi được nâng công suất vẫn duy trì được cấu trúc phổ rộng hai dải đặc trưng. Đây là một ưu điểm quan trọng của nguồn laser tử ngoại Ce:LiCAF phổ siêu rộng, đặc biệt đối với các ứng dụng trong quang phổ hấp thụ UV phổ rộng và kỹ thuật DOAS.

3.2.4. Đặc trưng về thời gian của xung laser trong quá trình khuếch đại

Để khảo sát đặc trưng thời gian của xung laser trong bộ khuếch đại nhiều lần truyền qua, dạng xung của laser tín hiệu không mode và laser sau bốn lần khuếch đại đã được ghi nhận bằng đầu thu quang tốc độ cao kết hợp với máy hiện sóng số, kết quả được chỉ ra trên Hình 3.12. Kết quả cho thấy xung laser tín hiệu ban đầu có FWHM xấp xỉ 25 ns. Sau bốn lần khuếch đại, độ rộng xung laser lối ra hầu như không thay đổi và vẫn duy trì ở mức khoảng 25 ns. Như vậy, trong cấu hình khuếch đại bốn lần truyền qua tinh thể Ce:LiCAF, quá trình khuếch đại chủ yếu làm tăng năng lượng xung laser mà không gây ra sự biến dạng đáng kể về mặt thời gian. Trong điều kiện khuếch đại hiện tại, hiệu ứng bão hòa khuếch đại tuy làm suy giảm dần hệ số khuếch đại theo số lần truyền qua, nhưng chưa đủ mạnh để gây ra hiện tượng tái định hình xung theo thời gian. Môi trường khuếch đại chủ yếu tác động lên biên độ và phổ của xung laser, trong khi đặc trưng thời gian của xung vẫn được bảo toàn. Điều này là phù hợp với chế độ phát xạ không mode của nguồn laser Ce:LiCAF, trong đó độ rộng xung chịu chi phối chủ yếu bởi động học phát xạ tự phát được khuếch đại và thời gian sống huỳnh quang hiệu dụng của môi trường hoạt chất. Quá trình khuếch đại bằng phát xạ kích thích chủ yếu làm

tăng số photon và năng lượng của xung tín hiệu, nhưng không gây ra sự ảnh hưởng đáng kể đến thời gian tồn tại của xung, thời gian xung truyền qua, hình dạng và độ rộng xung được duy trì tương đối ổn định.



Hình 3.12. a) Xung laser tín hiệu, b) Xung laser sau bốn lần khuếch đại.

Việc độ rộng xung laser sau khuếch đại gần như không thay đổi so với xung laser tín hiệu là một kết quả có ý nghĩa quan trọng. Điều đó cho thấy bộ khuếch đại nhiều lần truyền qua không làm suy giảm đáng kể chất lượng thời gian của xung laser, đồng thời cho phép nâng cao năng lượng xung mà vẫn duy trì được dạng xung ban đầu. Đây là một ưu điểm của hệ khuếch đại laser UV phổ siêu rộng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF, đặc biệt đối với các ứng dụng yêu cầu đồng thời năng lượng xung cao và tính ổn định về đặc trưng thời gian của bức xạ laser. Các thông số chính đặc trưng của xung laser tín hiệu cũng như xung laser sau bốn lần khuếch đại đã được khảo sát và trình bày trên Bảng 3.2.

Bảng 3.2. Thông số xung laser tín hiệu và xung laser sau bốn lần khuếch đại.

Thông số	**Xung laser tín hiệu**	**Xung laser sau khuếch đại**
Năng lượng (mJ)	0,2	1,0
Bước sóng đỉnh (nm)	288,5	288,5
Dải bước sóng (nm)	275 - 330	275 - 330
Độ rộng xung (ns)	25	25
Thăng giáng năng lượng	< 3%	< 3%

KẾT LUẬN CHƯƠNG 3

Trong chương 3, việc nghiên cứu và phát triển hệ khuếch đại bốn lần truyền qua cho laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng đã được thực hiện thành công, các kết quả chính đạt được như sau:

- ***Về nghiên cứu mô phỏng***:

  - Động học khuếch đại laser UV Ce:LiCAF phổ siêu rộng không mode đã được nghiên cứu một cách chi tiết bằng cách giải phương trình Frantz–Nodvik mở rộng. Phổ và năng lượng laser sau từng lần khuếch đại đã được đánh giá. Kết quả cho thấy, sau bốn lần khuếch đại, phổ laser có sự ưu tiên khuếch đại tại vùng bước sóng 288,5 nm; tuy nhiên, độ rộng phổ gần như không thay đổi, vẫn duy trì trong khoảng từ 270 đến 330 nm.

  - Sự phụ thuộc của năng lượng laser lối ra sau từng lần khuếch đại vào năng lượng laser bơm và năng lượng laser tín hiệu đầu vào cũng đã được nghiên cứu một cách tường minh. Năng lượng laser lối ra lớn nhất đạt khoảng 1,92 mJ khi năng lượng laser bơm 20 mJ và năng lượng xung tín hiệu trước khi đưa vào bộ khuếch đại là 0,2 mJ. Kết quả cho thấy năng lượng laser lối ra có xu hướng tăng gần tuyến tính theo năng lượng laser bơm. Điều này cho thấy, có thể thu được năng lượng laser ra sau khuếch đại lớn hơn bằng cách tăng năng lượng của laser bơm.

- ***Về phát triển hệ thực nghiệm***:

  - Hệ khuếch đại bốn lần truyền qua cho laser UV không mode phổ siêu rộng sử dụng tinh thể Ce:LiCAF được bơm bằng hòa ba bậc bốn của laser Nd:YAG, đã được phát triển thành công.

  - Năng lượng laser sau bốn lần khuếch đại đạt 1 mJ khi năng lượng xung tín hiệu đầu vào 0,2 mJ và năng lượng laser bơm là 10 mJ. Phổ laser siêu rộng sau từng lần khuếch đại cũng đã được đánh giá. Kết quả cho thấy, sau bốn lần khuếch đại phổ laser có sự ưu tiên khuếch đại tại vùng bước sóng 288,5 nm; tuy nhiên, độ rộng phổ gần như không thay đổi, vẫn duy trì trong khoảng từ 270 đến 330 nm.

  - Các đặc trưng của laser sau khuếch đại cũng đã được đánh giá, bao gồm độ ổn định năng lượng, độ phân kỳ chùm tia và độ rộng xung. Kết quả cho thấy laser sau khuếch đại có độ ổn tốt và nằm trong giới hạn so với độ ổn định của laser bơm. Chùm tia sau khuếch đại có độ rộng xung gần như không thay đổi nhưng độ phân kỳ lại tăng lên so với chùm tia tín hiệu trước khi đưa vào bộ khuếch đại.

CHƯƠNG 4. ỨNG DỤNG NGUỒN LASER TỬ NGOẠI KHÔNG MODE PHỔ SIÊU RỘNG TRONG NGHIÊN CỨU KHÍ Ô NHIỄM

Như đã biết, các khí ô nhiễm độc hại như SO_2 và O_3 có phổ hấp thụ mạnh trong vùng UV. Do vậy, trong chương này, bằng việc phát triển hệ DOAS sử dụng nguồn laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng làm nguồn kích, khí ô nhiễm chuẩn SO_2 được sử dụng để kiểm chuẩn hệ đo và khí O_3 sẽ được khảo sát động học phân hủy trong PTN với quang trình L = 50 cm.

4.1. Hệ thực nghiệm và phương pháp xử lý dữ liệu DOAS

Để đánh giá khả năng ứng dụng của laser UV không mode phổ siêu rộng trong quan trắc khí ô nhiễm, trước hết cần xây dựng một hệ thực nghiệm phù hợp và sử dụng một quy trình xử lý dữ liệu có cơ sở rõ ràng.

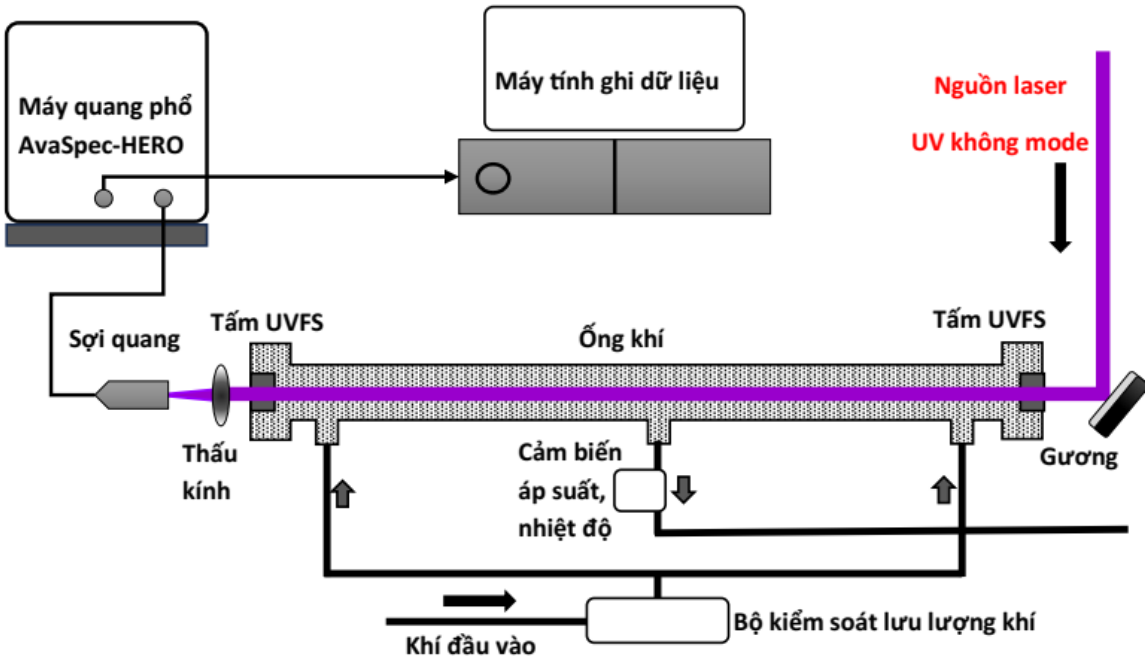
Yêu cầu đối với nguồn laser UV làm nguồn kích cho hệ DOAS nghiên cứu SO_2 và O_3, nguồn laser UV sử dụng làm nguồn kích cho hệ DOAS phục vụ nghiên cứu khí SO_2 và O_3 phải đáp ứng đồng thời các yêu cầu về vùng bước sóng, công suất phát, độ ổn định công suất và độ ổn định bước sóng nhằm bảo đảm độ nhạy, độ chính xác và khả năng vận hành ổn định của hệ đo. Khác với các phép đo hấp thụ quang thông thường, DOAS xác định nồng độ khí dựa trên các cấu trúc hấp thụ vi sai đặc trưng của phân tử trong phổ truyền qua. Do đó, chất lượng và độ ổn định của nguồn sáng có ảnh hưởng trực tiếp đến tỷ số tín hiệu trên nhiễu và độ tin cậy của quá trình xử lý, phân tích phổ. Đối với SO_2, vùng phổ UV khoảng 300 – 330 nm thường được sử dụng trong các hệ DOAS do SO_2 có cấu trúc hấp thụ vi sai rõ trong vùng này; các nghiên cứu thực nghiệm đã sử dụng các cửa sổ phổ khoảng 307,5 – 319 nm và 312 – 326 nm để xác định SO_2. Đối với O_3, vùng 280 – 290 nm, cũng như một số vùng bước sóng lớn hơn tùy cấu hình thiết bị, có thể được sử dụng để xác định nồng độ thông qua đặc trưng hấp thụ UV của O_3. Vì vậy, đối với hệ đo đồng thời SO_2 và O_3, nguồn kích cần có khả năng cung cấp bức xạ trong vùng UV phù hợp với các cửa sổ phổ được lựa chọn hoặc có khả năng điều chỉnh bước sóng [98 - 100].

Về công suất, nguồn laser cần bảo đảm cường độ bức xạ tại đầu thu đủ lớn để đạt tỷ số tín hiệu trên nhiễu cần thiết trong điều kiện đường truyền quang và độ truyền qua thực tế của hệ thống. Các nghiên cứu gần đây cho thấy đối với hệ DOAS nghiên

cứu trong điều kiện phòng thí nghiệm hoặc đường truyền quang không quá dài, công suất quang ở mức vài mW có thể đáp ứng yêu cầu về tín hiệu đo. Việc lựa chọn công suất cần bảo đảm tín hiệu tại đầu thu không bị bão hòa và hạn chế các ảnh hưởng do ánh sáng tạp, phi tuyến đầu thu và các hiệu ứng quang hóa không mong muốn trong vùng UV. Độ ổn định công suất là yêu cầu quan trọng đối với nguồn laser của hệ DOAS. Trong phép đo DOAS, phổ hấp thụ được xác định thông qua sự thay đổi tương đối của cường độ bức xạ trước và sau khi truyền qua môi trường khí. Vì vậy, sự dao động của công suất nguồn nguồn kích theo thời gian có thể tạo ra biến thiên giả trong phổ đo, làm suy giảm khả năng phân biệt tín hiệu hấp thụ vi sai của SO_2 và O_3, đặc biệt khi cần xác định nồng độ khí ở mức thấp. Do đó, nguồn laser UV dùng cho DOAS cần có độ ổn định năng lượng tốt, ưu tiên ở mức khoảng ±3–5% hoặc tốt hơn; đối với các phép đo yêu cầu độ nhạy cao, mức ổn định ±1–3% là mong muốn [98 - 101].

4.1.1. Hệ thực nghiệm đo nồng độ khí ô nhiễm

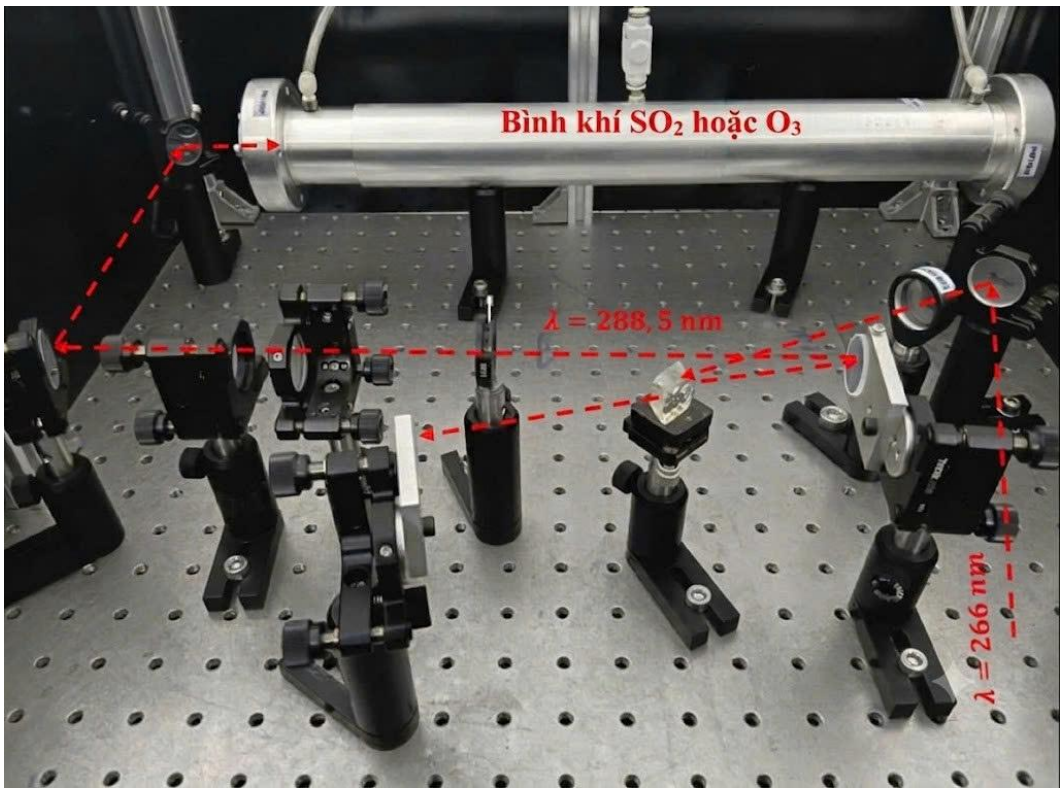
Hệ DOAS trong nghiên cứu này được xây dựng theo nguyên lý hấp thụ quang học chủ động. Sơ đồ nguyên lý hệ DOAS được trình bày trên Hình 4.1.



Hình 4.1. Sơ đồ thiết kế tổng thể hệ đo khí hấp thụ sử dụng laser tử ngoại Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng.

Về cấu hình, hệ DOAS bao gồm ba thành phần chính: (1) laser kích thích, (2) ống khí và (3) hệ thống thu tín hiệu và xử lý dữ liệu. Nguồn laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng được dẫn vào ống chứa khí qua cửa sổ thứ nhất bằng một

gương phẳng có hệ số phản xạ cao trong vùng UV ở góc 45^0. Ống khí được chế tạo bằng hợp kim nhôm có đường kính 6 cm, chiều dài 50 cm. Để có thể kiểm soát và ổn định khí liên tục trong quá trình đo, ống khí được thiết kế có hai van nạp và một van xả. Hai tấm thạch anh UV (WG 40530-UV, Thorlabs) phủ chống phản xạ trong vùng bước sóng 245 – 400 nm, truyền qua trên 99,5 % ở bước sóng laser kích thích được sử dụng làm cửa sổ của ống khí. Ống chứa khí luôn được kiểm soát áp suất và nhiệt độ trong suốt quá trình thực nghiệm. Laser kích thích đi qua ống khí, bị hấp thụ một phần bởi khí ô nhiễm, phần bức xạ laser còn lại ra khỏi cửa sổ thứ hai và được thu bởi MQP (AvaSpec-HSC1024×58TEC-EVO).



Hình 4.2. Hệ thực nghiệm đo khí ô nhiễm.

Sau khi hoàn thành quá trình lắp đặt và căn chỉnh, hệ DOAS sử dụng laser UV không mode phổ siêu rộng làm nguồn kích hoạt động ổn định. Hình ảnh hệ thực nghiệm kiểm chuẩn khí SO_2 và đo khí O_3 được trình bày trên Hình 4.2. Hệ thực nghiệm được sử dụng để tiến hành để kiểm chuẩn khí SO_2 từ nhà cung cấp khí và đo nồng độ khí O_3 được tạo ra từ máy tạo khí O_3 trong PTN với quang trình L = 50 cm.

4.1.2. Phương pháp DOAS và quy trình xử lý dữ liệu

Phương pháp DOAS được lựa chọn do có khả năng tách các cấu trúc hấp thụ hẹp của phân tử khí ra khỏi nền phổ biến thiên chậm theo bước sóng. Nhờ đó, nồng

độ khí có thể được xác định với độ chọn lọc và độ tin cậy cao. Về bản chất, phương pháp DOAS được xây dựng trên định luật Beer – Lambert mô tả sự suy giảm cường độ ánh sáng khi truyền qua môi trường hấp thụ. Ký hiệu $I_0(\lambda)$ là cường độ phổ chuẩn ban đầu khi ánh sáng truyền qua môi trường không có bất kỳ loại khí hấp thụ nào và $I(\lambda)$ là cường độ phổ hấp thụ sau khi ánh sáng truyền qua môi trường khí, thì có thể viết:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left[-\sum_i \sigma_i(\lambda) N_i L - \tau_b(\lambda)\right] \quad (4.1)$$

trong đó $\sigma_i(\lambda)$ là tiết diện hấp thụ của thành phần khí thứ i, N_i là mật độ phân tử của thành phần khí đó, L là chiều dài quang trình hấp thụ, còn $\tau_b(\lambda)$ là thành phần suy hao nền biến thiên chậm theo bước sóng, bao gồm ảnh hưởng của đường truyền quang học, suy hao không chọn lọc và các thành phần nền phổ khác [16].

Lấy logarit tự nhiên hai vế của biểu thức trên, thu được:

$$\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \sum_i \sigma_i(\lambda) N_i L + \tau_b(\lambda) \quad (4.2)$$

Đại lượng ở vế trái là mật độ quang $D(\lambda)$ (*optical density*- hay còn gọi là độ sâu quang học - *optical depth*-trong luận án này được thống nhất cách gọi là mật độ quang), phản ánh tổng mức hấp thụ và suy hao trên từng bước sóng. Tuy nhiên, trong DOAS, mục tiêu không phải là khai thác toàn bộ mật độ quang học này mà là tách ra phần cấu trúc hấp thụ hẹp theo bước sóng của từng phân tử khí. Vì vậy, các tiết diện hấp thụ và phổ mật độ quang học thường được tách thành hai phần: một phần biến thiên chậm và một phần biến thiên nhanh theo bước sóng. Thành phần biến thiên chậm chính là phần "vi sai", mang thông tin đặc trưng của khí cần khảo sát [16].

Trong phân tích, thành phần nền biến thiên chậm theo bước sóng thường được mô tả gần đúng bằng một hàm đa thức nền $P(\lambda)$, có dạng:

$$P(\lambda) = a_0 + a_1\lambda + a_2\lambda^2 + \cdots + a_n\lambda^n \quad (4.3)$$

trong đó $a_0, a_1, \ldots, a_n$ là các hệ số của đa thức, còn n là bậc của đa thức nền được lựa chọn phù hợp với vùng phổ phân tích và đặc điểm của dữ liệu thực nghiệm. Về mặt nguyên lý, sau khi mô tả được thành phần nền chậm này, phổ mật độ quang vi sai được xác định theo biểu thức:

$$D'(\lambda) = D(\lambda) - P(\lambda) \tag{4.4}$$

Khi đó, $D'(\lambda)$ chứa các cấu trúc hấp thụ hẹp đặc trưng cho khí mục tiêu và là đại lượng được sử dụng trong quá trình khớp phổ theo phương pháp DOAS. Trên cơ sở biểu thức của phổ mật độ quang vi sai, bài toán DOAS được đưa về việc biểu diễn $D'(\lambda)$ dưới dạng tổ hợp tuyến tính của các tiết diện hấp thụ vi sai chuẩn [16].

Gọi $\sigma_i'(\lambda)$ là tiết diện hấp thụ vi sai của thành phần khí thứ i và $S_i = N_i L$ là mật độ cột của thành phần khí đó trong quãng đường truyền quang, thì phương trình DOAS trong dạng vi sai có thể viết dưới dạng gần đúng như sau:

$$D'(\lambda) = \sum_i \sigma_i'(\lambda) S_i + R(\lambda) \tag{4.5}$$

trong đó $D'(\lambda)$ là mật độ quang vi sai thực nghiệm sau khi đã loại bỏ nền biến thiên chậm, còn $R(\lambda)$ là phần sai số còn lại hay gọi là phổ dư. Bài toán DOAS trở thành bài toán khớp tuyến tính hoặc gần tuyến tính giữa phổ hấp thụ vi sai thực nghiệm và tổ hợp tuyến tính của các tiết diện hấp thụ vi sai chuẩn [16, 62]. Trong thực tế phân tích phổ, ngoài các tiết diện hấp thụ của khí mục tiêu, mô hình khớp còn có thể bao gồm thêm một số tham số hiệu chỉnh như đa thức nền bậc thấp còn sót lại, thành phần offset hoặc các tham số hiệu chỉnh sai lệch bước sóng. Tuy nhiên, về bản chất, các tham số này chỉ đóng vai trò hỗ trợ để cải thiện chất lượng phép khớp, còn đại lượng vật lý chính cần truy hồi vẫn là mật độ cột S_i của khí hấp thụ [62, 63], sau khi thu được mật độ cột S_i từ quá trình phân tích DOAS, có thể xác định mật độ phân tử theo:

$$N_i = \frac{S_i}{L} \tag{4.6}$$

Từ đó, nồng độ khí theo phần mol hoặc theo đơn vị ppm được xác định thông qua phương trình khí lý tưởng. Ký hiệu P là áp suất tuyệt đối trong ống khí, T là nhiệt độ khí và k_B là hằng số Boltzmann, thì phần mol của khí thứ i được xác định bởi:

$$x_i = \frac{N_i}{N_{tot}} = \frac{S_i}{L} \cdot \frac{k_B T}{P} \tag{4.7}$$

và nồng độ theo ppm được tính theo:

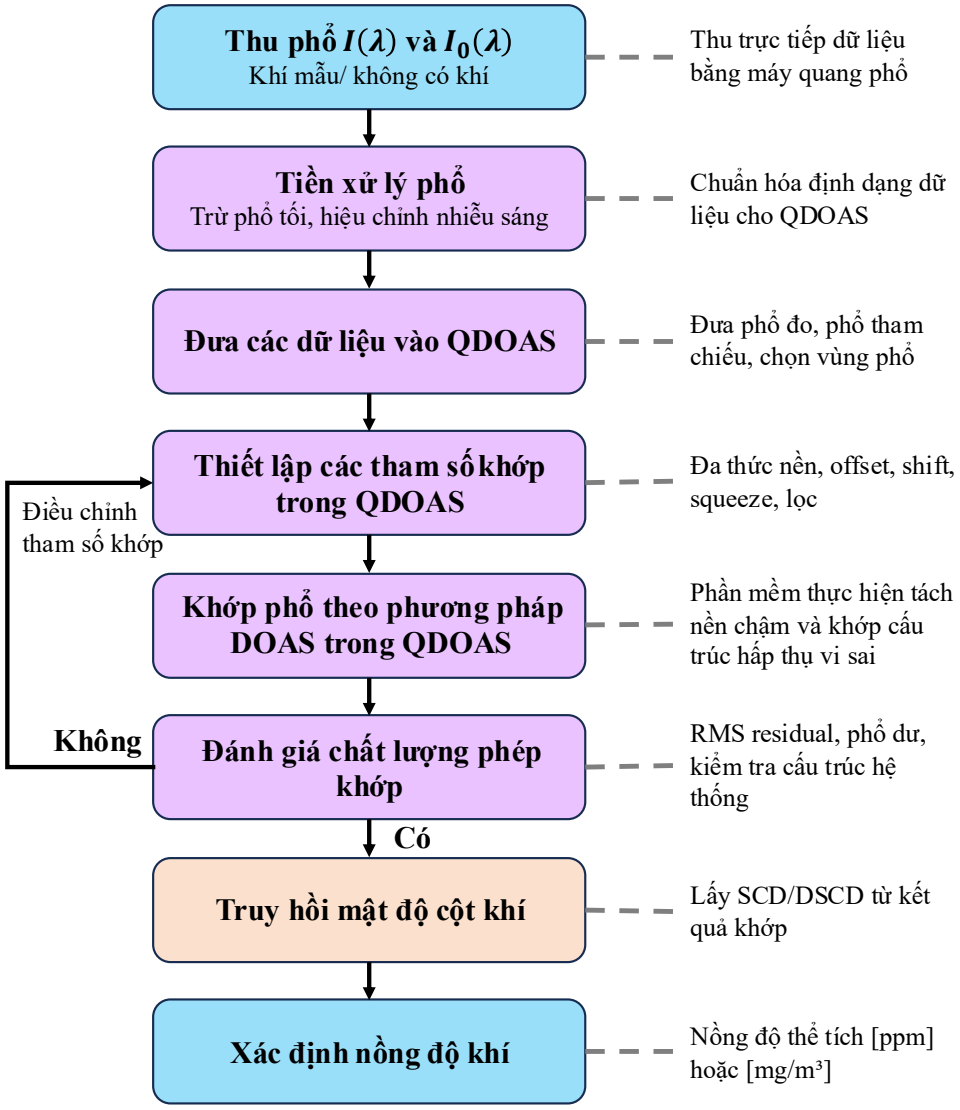
$$C_i(\text{ppm}) = x_i \times 10^6 \tag{4.8}$$

Trong biểu thức trên, cần sử dụng hệ đơn vị nhất quán giữa S_i, L, P và T. Đây

là bước chuyển đổi quan trọng từ đại lượng quang phổ thu được sau quá trình khớp sang đại lượng vật lý có ý nghĩa định lượng đối với khí khảo sát [16].

Quy trình phân tích và xử lý dữ liệu phổ hấp thụ theo QDOAS

Quy trình phân tích dữ liệu được xây dựng trên cơ sở lý thuyết của phương pháp DOAS và phần mềm QDOAS do BIRA-IASB phát triển. Phần mềm là công cụ cho phép thực hiện truy hồi DOAS từ các phổ đo trong vùng UV–VIS trên nhiều nền tảng hệ điều hành. Phần mềm cho phép thiết lập cửa sổ phân tích, lựa chọn tiết diện hấp thụ, phổ tham chiếu, đa thức nền chậm và các tham số hiệu chỉnh cần thiết cho quá trình khớp phổ [56, 57].



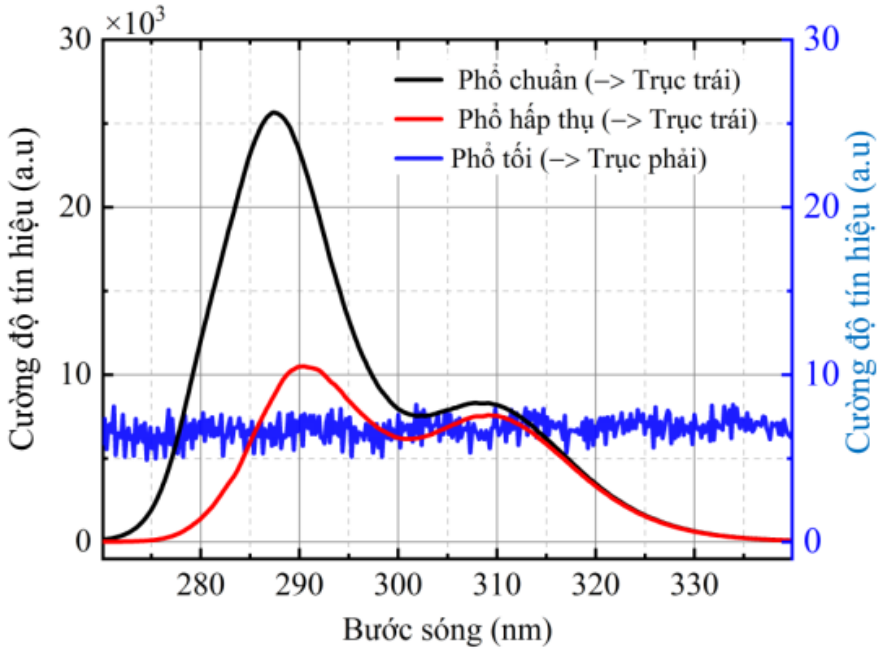
Hình 4.3. Sơ đồ quy trình xử lý dữ liệu phổ hấp thụ sử dụng công cụ hỗ trợ QDOAS theo phương pháp DOAS.

Toàn bộ quá trình này được thiết kế để phù hợp với hệ đo sử dụng nguồn laser UV không mode, MQP AvaSpec-HSC1024×58TEC-EVO, đồng thời bảo đảm tận

dụng được ưu điểm của phương pháp DOAS trong việc tách hấp thụ vi sai [16, 62].

Bước 1. Thu nhận và ghi nhận dữ liệu đầu vào

Phổ thu được từ hệ thực nghiệm được phân loại thành ba nhóm cơ bản gồm phổ chuẩn (phổ laser kích thích đưa vào ống khí), phổ hấp thụ (phổ laser sau khi đi qua ống khí có chứa khí ô nhiễm) và phổ tối (phổ khi ngăn hoàn toàn ánh sáng đi vào detector của máy quang phổ). Các phổ được lưu dưới dạng dữ liệu gồm bước sóng và cường độ tương ứng, làm cơ sở cho các bước xử lý tiếp theo trong QDOAS [16, 62, 63]. Phổ chuẩn, phổ tối sử dụng trong phân tích cần được thu lại sau khoảng 30 phút của mỗi lần thực hiện thu dữ liệu. Khi tiến hành phân tích dữ liệu sẽ sử dụng phổ chuẩn, phổ tối tương ứng với các phổ hấp thụ thu trong khoảng thời gian trên. Trên Hình 4.4 biểu diễn một tệp dữ liệu ví dụ của phổ chuẩn (đường màu đen), phổ hấp thụ khí (đường màu đỏ) với trục cường độ tín hiệu bên trái và phổ tối (đường màu xanh) với trục cường độ tín hiệu bên phải. Tín hiệu phổ chuẩn đạt đỉnh ở khoảng 25×10^3 a.u. Tín hiệu này có mức cường độ nằm ở vùng tối ưu trung bình so với ngưỡng bão hòa của cảm biến máy quang phổ ($\sim 65 \times 10^3$ a.u) và đủ lớn để giảm thiểu nhiễu thống kê [16, 62].



Hình 4.4. Dữ liệu phổ chuẩn, phổ hấp thụ và phổ tối thu được từ hệ thực nghiệm.

Bước 2. Tiền xử lý dữ liệu phổ

Để hạn chế ảnh hưởng của nhiễu nền điện tử và tín hiệu tối của cảm biến, phổ tối được dùng để hiệu chỉnh cho cả phổ chuẩn và phổ hấp thụ trước khi thực hiện

phân tích. Bên cạnh đó, dữ liệu phổ được kiểm tra và chuẩn hóa về định dạng nhằm bảo đảm phù hợp với yêu cầu nhập liệu của phần mềm QDOAS, trong đó các cột dữ liệu bước sóng và cường độ phải được sắp xếp nhất quán. Đây là bước chuẩn bị cần thiết để bảo đảm rằng dữ liệu thực nghiệm có thể được sử dụng trực tiếp trong cùng một quy trình xử lý phổ, tránh sai lệch do khác biệt về định dạng hoặc do các thành phần nhiễu nền chưa được loại bỏ đầy đủ [62].

Bước 3. Nhập dữ liệu phổ vào QDOAS và lựa chọn vùng phân tích

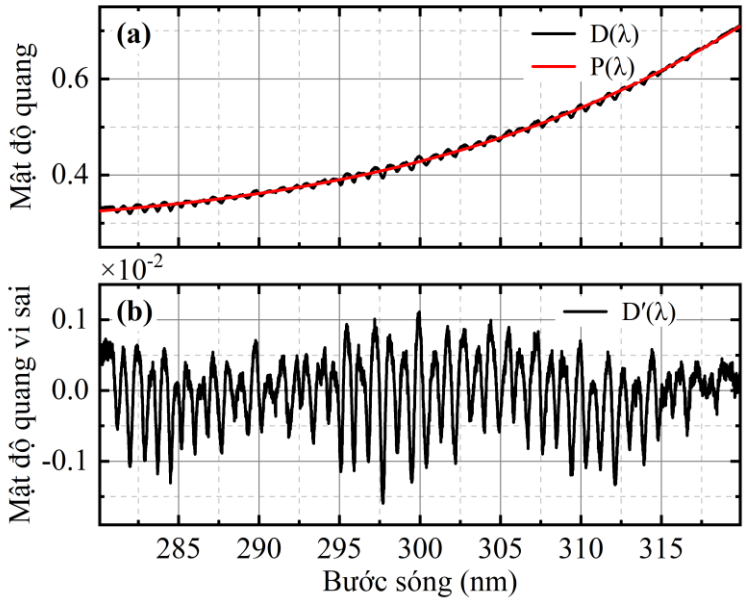
Sau khi hoàn tất bước tiền xử lý, các phổ đã hiệu chỉnh được đưa vào phần mềm QDOAS để tiến hành phân tích. Trong bước này, phổ chuẩn được sử dụng làm phổ tham chiếu, còn phổ hấp thụ là phổ đo cần truy hồi thông tin khí. Đồng thời, vùng bước sóng dùng cho phép phân tích cũng được lựa chọn trong QDOAS trên cơ sở phù hợp với dải phát xạ hữu ích của nguồn laser UV không mode và vùng hấp thụ đặc trưng của khí khảo sát. Việc lựa chọn cửa sổ phổ có ý nghĩa quan trọng vì nó ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng tách cấu trúc hấp thụ vi sai của khí mục tiêu khỏi nền phổ và đến độ nhạy của phép đo. Do đó, bước này không chỉ mang tính thao tác nhập dữ liệu mà còn là bước thiết lập điều kiện phân tích phù hợp với hệ thực nghiệm của luận án [62, 63].

Bước 4. Thiết lập các tham số phân tích và khai báo phổ đối chứng trong QDOAS

Trong QDOAS, tiết diện hấp thụ chuẩn của khí mục tiêu và các thành phần liên quan được khai báo để sử dụng trong phép khớp phổ. Đồng thời, các tham số phân tích như bậc đa thức nền, các tham số dịch bước sóng, co giãn bước sóng và các hiệu chỉnh phụ trợ khác cũng được thiết lập trong cùng môi trường phần mềm. Về bản chất, đây là bước xây dựng mô hình phân tích phù hợp với dữ liệu thực nghiệm. Việc lựa chọn các tham số này cần dựa trên đặc điểm của vùng phổ khảo sát, độ phân giải của hệ đo và đặc trưng tín hiệu thu được từ MQP. Do đó, mặc dù QDOAS thực hiện việc xử lý và khớp phổ, người phân tích vẫn đóng vai trò quyết định trong việc lựa chọn cấu hình tham số thích hợp để bảo đảm kết quả truy hồi có ý nghĩa vật lý và đạt độ tin cậy cao.

Ví dụ cho bước 4 được biểu diễn bằng đồ thị a), b) trên Hình 4.5. Đồ thị a), mật độ quang thực nghiệm $D(\lambda)$ được xác định từ phổ chuẩn và phổ đo khi có khí (đường đen mấp mô). Ngoài thông tin hấp thụ của khí, phổ hấp thụ này còn chứa các

thành phần nền biến thiên chậm như tán xạ Rayleigh, tán xạ Mie và đặc tính dao động chậm của hệ thống. Thành phần nền được xấp xỉ bằng hàm đa thức $P(\lambda)$ (đường trơn màu đỏ). Sau khi trừ hàm đa thức nền khỏi phổ hấp thụ thực nghiệm, thu được phổ hấp thụ vi sai $D'(\lambda)$ như đồ thị b). Có thể thấy phổ sau khi xử lý dao động quanh giá trị không và không còn xu thế biến thiên chậm theo bước sóng, cho thấy thành phần nền đã được loại bỏ, chỉ còn lại chủ yếu các cấu trúc hấp thụ hẹp đặc trưng của khí được khảo sát. Việc lựa chọn bậc đa thức cần phù hợp với độ rộng vùng phổ phân tích. Nếu bậc đa thức quá thấp, nền phổ có thể chưa được loại bỏ hết; nếu quá cao, một phần cấu trúc hấp thụ thật của khí có thể bị triệt tiêu theo. Vì vậy, trong quá trình xử lý cần lựa chọn vùng phổ và bậc đa thức sao cho phần phổ dư sau khớp không còn cấu trúc hệ thống rõ rệt [16, 62].



Hình 4.5. Minh họa quy trình tách phổ mật độ quang vi sai: a) Phổ mật độ quang thực nghiệm D(λ) và đa thức nền P(λ), b) Phổ mật độ quang vi sai D'(λ) sau khi đã loại bỏ thành phần biến thiên nhanh.

Bước 5. Thực hiện phép khớp phổ theo phương pháp DOAS bằng QDOAS

Trên cơ sở dữ liệu phổ và các tham số đã thiết lập, QDOAS thực hiện quá trình xử lý phổ theo phương pháp DOAS. Trong quá trình này, các bước xử lý phổ cốt lõi như xây dựng đại lượng hấp thụ, loại bỏ nền chậm và khớp phổ vi sai được thực hiện thống nhất trong cùng một quy trình phân tích của phần mềm, thay vì tách rời thành các bước tính toán độc lập bên ngoài.

Bước 6. Đánh giá chất lượng phép khớp DOAS

Chất lượng kết quả được đánh giá thông qua phổ tính toán, phổ dư và giá trị RMS residual do QDOAS cung cấp. Một phép khớp được coi là đạt yêu cầu khi phổ tính toán bám sát phổ thực nghiệm, còn phổ dư chỉ dao động nhỏ quanh giá trị 0 và không còn cấu trúc hệ thống rõ rệt. Nếu phổ dư còn xuất hiện các cấu trúc đặc trưng theo bước sóng, điều đó cho thấy mô hình phân tích chưa hoàn toàn phù hợp; khi đó cần xem xét và điều chỉnh lại các tham số trong QDOAS như cửa sổ phổ, bậc đa thức nền, offset hoặc các tham số hiệu chỉnh bước sóng. Bước đánh giá chất lượng phép khớp nhằm kiểm tra kết quả cuối cùng và là cơ sở để tối ưu quy trình phân tích, bảo đảm rằng các giá trị truy hồi được sử dụng ở bước sau có độ tin cậy [16, 62].

Bước 7. Truy hồi mật độ cột khí từ kết quả phân tích

Kết quả trực tiếp của phép khớp phổ trong QDOAS là các đại lượng truy hồi của khí khảo sát, trong đó quan trọng nhất là mật độ cột trên quãng đường truyền quang. Đồng thời, phần mềm cũng cung cấp sai số khớp tương ứng, cho phép đánh giá sơ bộ độ ổn định của giá trị truy hồi.

Bước 8. Chuyển đổi từ mật độ cột sang nồng độ khí

Từ giá trị mật độ cột truy hồi được bởi QDOAS, nồng độ khí trong ống được xác định thông qua chiều dài quang trình của ống khí và các điều kiện nhiệt độ, áp suất trong quá trình đo. Trong hệ thực nghiệm của luận án, chiều dài quang trình được giữ cố định là 50 cm, trong khi áp suất và nhiệt độ được theo dõi trong quá trình thí nghiệm, nhờ đó việc chuyển đổi từ mật độ cột sang nồng độ khí có thể được thực hiện một cách nhất quán cho toàn bộ tập dữ liệu. Đây là bước cuối cùng để đưa kết quả từ đại lượng quang phổ thu được qua phép khớp về đại lượng vật lý có ý nghĩa định lượng đối với khí khảo sát, như nồng độ theo ppm hoặc theo các đơn vị nồng độ thể tích tương ứng. Từ các phân tích trên, quy trình xử lý dữ liệu cụ thể được sử dụng trong luận án có thể tóm tắt theo các bước sau:

Bảng 4.1. Quy trình xử lý dữ liệu.

TT	Nội dung thực hiện	Ghi chú
1	Thu nhận và ghi nhận dữ liệu đầu vào	Ghi phổ chuẩn trước và sau mỗi phiên làm việc với phổ hấp thụ sau khoảng thời gian dưới 30 phút trong cùng điều kiện

2	Tiền xử lý dữ liệu phổ	Trừ phổ tối, chuẩn hóa dữ liệu phù hợp với QDOAS
3	Nhập dữ liệu phổ vào QDOAS và lựa chọn vùng phân tích	Chọn vùng phổ phù hợp với khí khảo sát
4	Thiết lập các tham số phân tích và khai báo phổ đối chứng trong QDOAS	Đa thức nền, shift, squeeze, offset...
5	Thực hiện phép khớp phổ theo phương pháp DOAS bằng QDOAS	Phần mềm tự xử lý và truy hồi
6	Đánh giá chất lượng phép khớp DOAS	Kiểm tra phổ khớp, phổ dư và giá trị RMS residual
7	Truy hồi mật độ cột khí từ kết quả phân tích	Lấy SCD hoặc DSCD
8	Chuyển đổi mật độ cột sang nồng độ khí	Dựa trên chiều dài quang trình, nhiệt độ và áp suất

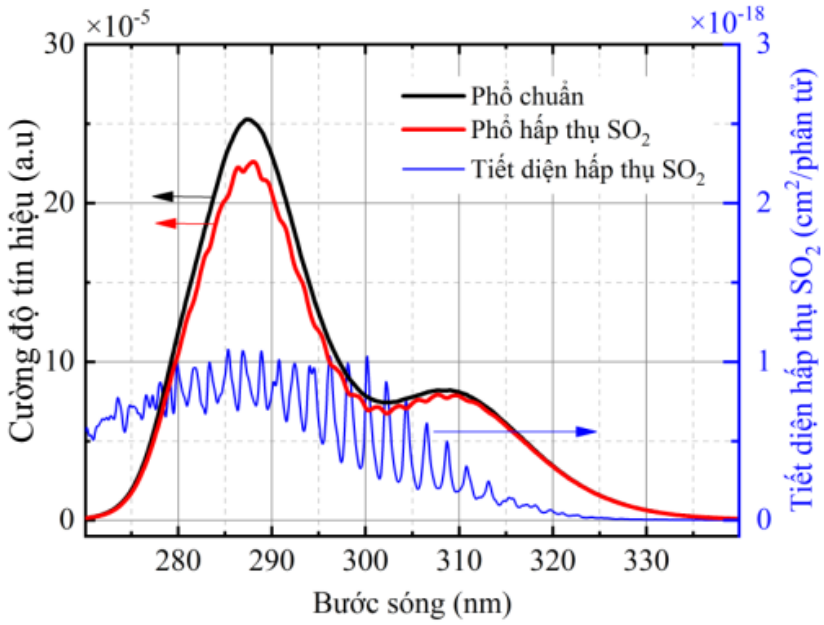
Với quy trình này, phần xử lý dữ liệu vừa bám sát cơ sở lý thuyết của phương pháp DOAS, vừa phù hợp với cấu hình thực nghiệm cụ thể của hệ đo sử dụng laser UV không mode băng siêu rộng đã được xây dựng. Đây là cơ sở trực tiếp để triển khai phân tích dữ liệu với mục đích kiểm chuẩn hệ sử dụng khí chuẩn SO_2 ở Mục 4.2 và khảo sát khí O_3 từ bộ tạo khí ở Mục 4.3.

4.2. Kiểm chuẩn hệ đo bằng khí chuẩn SO_2

Kiểm chuẩn hệ đo DOAS nhằm đánh giá độ chính xác của phép đo nồng độ khí thông qua mẫu khí chuẩn. Khí chuẩn SO_2 có nồng độ danh định 100 ppm ($\pm$ 2%), được chứng nhận đạt tiêu chuẩn ISO 6141, hãng sản xuất AirLiquide, đơn vị cung cấp Oxymecie Việt Nam. Việc lựa chọn SO_2 làm khí kiểm chuẩn xuất phát từ hai cơ sở chính: Thứ nhất, SO_2 là khí có tiết diện hấp thụ mạnh trong vùng UV, đặc biệt trong miền bước sóng phù hợp với dải phát xạ của nguồn laser UV không mode sử dụng trong hệ đo [92]; Thứ hai, sử dụng khí chuẩn có nồng độ đã biết cho phép đánh giá khả năng đáp ứng của hệ, kiểm tra tính đúng đắn của quy trình xử lý phổ và làm cơ sở để xác định độ tin cậy của kết quả đo nồng độ khí bằng hệ thực nghiệm [16].

4.2.1. Phân tích dữ liệu đo khí chuẩn SO_2

Khí chuẩn SO_2 được đưa vào ống khí với lưu lượng 3 lít/phút. Thời gian lưu thông liên tục 5 phút. Sau đó, giảm lưu lượng về 1 lít/phút. Khi cảm biến áp suất ổn định, chỉ số áp suất lúc này là 1030 hPa, cảm biến nhiệt độ có chỉ số là 24°C. Hình 4.6 biểu diễn phổ chuẩn (đường màu đen), phổ hấp thụ thu được khi đo khí chuẩn SO_2 (đường màu đỏ) cùng với phổ tiết diện hấp thụ chuẩn của SO_2 (đường màu xanh) của Danielache et al. (2008) tại 293 K từ cơ sở dữ liệu MPI-Mainz sử dụng trong phân tích [92].



Hình 4.6. Phổ chuẩn, phổ hấp thụ thu được khi đo khí chuẩn SO_2 và phổ tiết diện hấp thụ chuẩn của SO_2 [92] dùng trong phân tích.

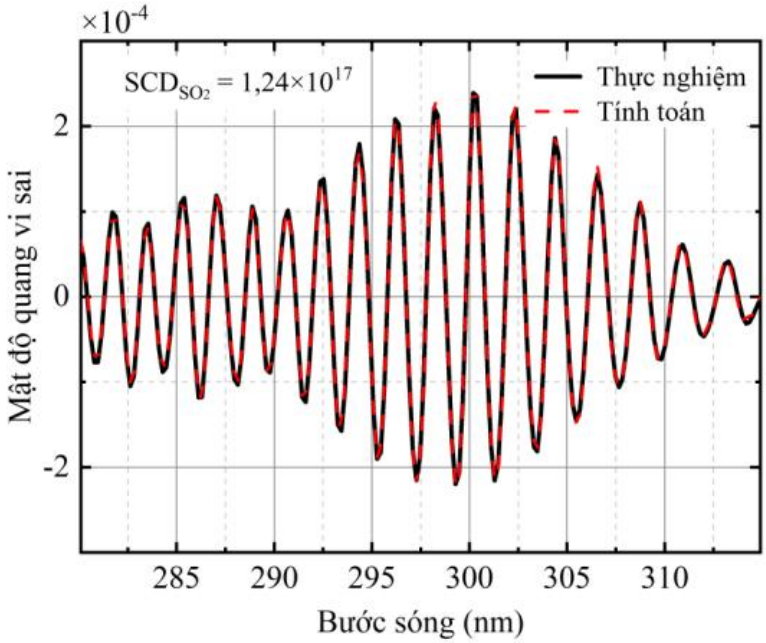
Trên cơ sở dữ liệu các phổ đầu vào, phép khớp phổ được thực hiện trong phần mềm QDOAS với khí mục tiêu là SO_2, các tham số cơ bản và điều kiện khớp phổ áp dụng được trình bày trong Bảng 4.2.

Bảng 4.2. Một số tham số và kết quả chính của phép khớp phổ bằng QDOAS đối với khí chuẩn SO_2.

Tham số	**Áp dụng/Kiểu**	**Giá trị**
RMS residual	Có	$4{,}01223 \times 10^{-6}$
Số vòng lặp	< 20	3

Tham số	Áp dụng/Kiểu	Giá trị
Mật độ cột SO_2	Có	$1{,}241 \times 10^{17}$ phân tử.cm^{-2}
Sai số mật độ cột SO_2	Có	$6{,}461 \times 10^{14}$ phân tử.cm^{-2}
Lọc băng thông thấp	Gaussian	3
Lọc băng thông cao	Gaussian	1
Hàm slit	Gaussian	0.4
Bậc đa thức nền	Có	0
Vùng phổ phân tích	Liên tục	280-315 nm
Dịch bước sóng của phổ hấp thụ	Có	$1{,}048 \times 10^{-3}$
Co giãn bước sóng của phổ hấp thụ	Có	$3{,}456 \times 10^{-3}$

Hình 4.7 trình bày kết quả khớp phổ vi sai trong vùng bước sóng phân tích từ 280-315 nm. Phổ tính toán bám sát phổ thực nghiệm trên toàn miền bước sóng khảo sát, đồng thời tái hiện các dao động hấp thụ hẹp đặc trưng của khí SO_2.

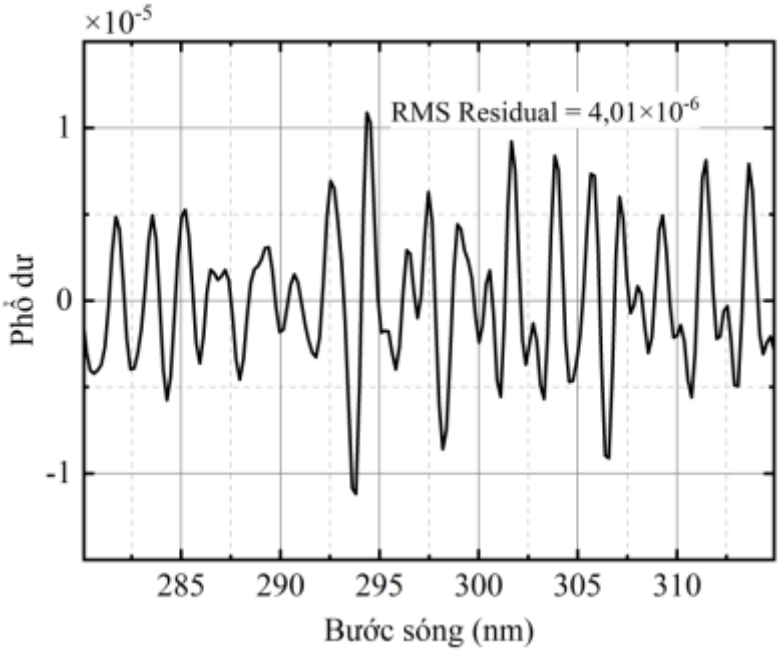


Hình 4.7. Kết quả khớp phổ vi sai khí chuẩn SO_2 bằng phần mềm QDOAS.

Từ phép khớp này, mật độ cột xiên của SO_2 được xác định là $1{,}241 \times 10^{17}$ phân tử.cm^{-2}. Với sai số của phép khớp là $6{,}461 \times 10^{14}$ phân tử.cm^{-2}.

Hình 4.8 biểu diễn phổ dư sau khớp. Phổ dư dao động quanh giá trị 0, với biên độ cỡ 10^{-5}, không còn biểu hiện cấu trúc hệ thống rõ rệt theo bước sóng. Giá trị của phổ dư RMS residual $= 4{,}01 \times 10^{-6}$ thể hiện phần sai khác còn lại giữa phổ đo và phổ tính toán chủ yếu mang tính dao động ngẫu nhiên. Đây là một chỉ báo quan trọng cho thấy cấu hình phép khớp đã phù hợp, đồng thời kết quả truy hồi mật độ cột SO_2 có độ tin cậy tốt đối với hệ đo thực nghiệm được xây dựng [16, 62, 63].

Từ giá trị mật độ cột tính được sau phép khớp, nồng độ SO_2 trong ống khí được xác định theo các biểu thức (4.6)-(4.8) Mục 4.1.2 [16]. Với chiều dài quang trình $L = 50$ cm, trong điều kiện thí nghiệm chỉ số $P \approx 1030$ hPa và $T \approx 24°C$, nồng độ SO_2 theo ppm: $C_{SO_2} \approx 99$ ppm. Từ sai số mật độ cột truy hồi của tệp dữ liệu này suy ra sai số nồng độ của phép đo xấp xỉ: $\Delta C_{SO_2} \approx 0{,}52$ ppm. Như vậy, kết quả phép đo có thể biểu diễn gần đúng là: $C_{đo} = 99 \pm 0{,}52$ ppm. Kết quả thu được trong mục này đồng thời là cơ sở thực nghiệm để tiếp tục đánh giá độ chính xác và độ tin cậy của hệ đo ở Mục 4.2.2 [16, 62, 63].



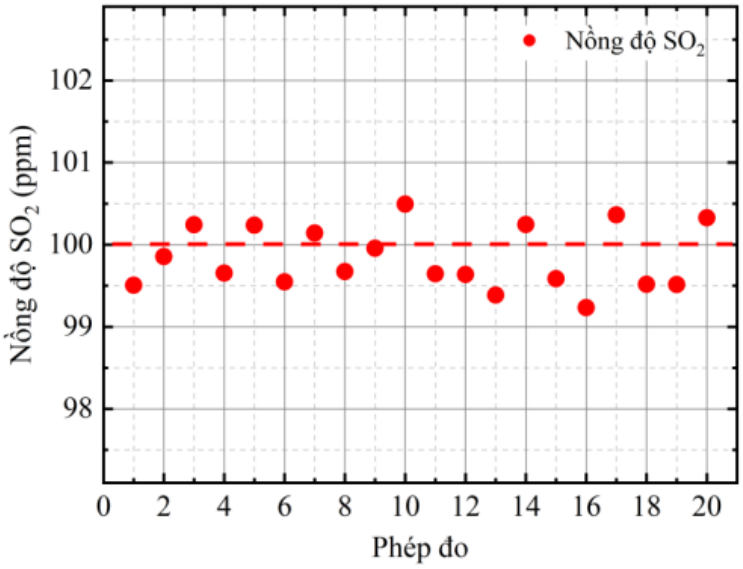
Hình 4.8. Phổ dư sau khớp đối với khí chuẩn SO_2.

4.2.2. Đánh giá độ chính xác và tin cậy của hệ đo

Trên cơ sở các kết quả phân tích phổ đối với khí chuẩn SO_2 đã trình bày ở Mục 4.2.1, độ chính xác và độ tin cậy của hệ đo được đánh giá thông qua hai nhóm tiêu chí chính: So sánh giá trị giữa nồng độ khí chuẩn truy hồi từ thực nghiệm và nồng độ danh định của khí chuẩn (100 ± 2 ppm); độ lặp lại kết quả truy hồi nồng độ qua nhiều

tệp dữ liệu thu. Ngoài ra, phổ dư và giá trị RMS residual được sử dụng như một chỉ báo bổ sung để đánh giá chất lượng mỗi phép khớp phổ trong QDOAS.

Thí nghiệm được thực hiện lặp lại 20 lần trong các điều kiện đo giống nhau. Các phép đo này thực hiện ở các thời điểm khác nhau. Nồng độ SO_2 truy hồi từ từng tập phổ sử dụng cùng một cấu hình tham số phân tích trong QDOAS. Kết quả thống kê của 20 phép đo được trình bày trên Hình 4.9. Giá trị nồng độ truy hồi nằm trong khoảng từ 99,2 - 100,5 ppm, sai số của mỗi phép đo đều nhỏ hơn 1 ppm. Các giá trị này nằm hoàn toàn trong giới hạn sai số chứng nhận của khí chuẩn 100 ± 2 ppm. Điều này phản ánh hai đặc điểm quan trọng của hệ đo: Thứ nhất, phổ hấp thụ thu được từ hệ quang và máy quang phổ có độ ổn định tốt để quy trình xử lý DOAS truy hồi được các giá trị nhất quán giữa các lần đo. Thứ hai, cấu hình tham số phân tích đã lựa chọn trong QDOAS là phù hợp và không gây ra sự dao động lớn của kết quả truy hồi.



Hình 4.9. Kết quả thống kê nồng độ SO_2 truy hồi được từ 20 phép đo lặp lại với khí chuẩn 100 ppm.

Phổ dư sau quá trình khớp phổ của 20 phép đo (đại diện Hình 4.8 mục 4.2.1) cho thấy sai khác giữa phổ hấp thụ thực nghiệm và phổ tính toán dao động quanh 0 trong toàn bộ vùng bước sóng 283 – 313 nm. Giá trị RMS residual dao động từ $10^{-6} - 10^{-5}$, chứng tỏ phần sai khác còn lại sau khớp là rất nhỏ. Phổ dư không thể hiện rõ cấu trúc hấp thụ còn sót lại của SO_2, quá trình hiệu chỉnh bước sóng, xử lý nền phổ được thực hiện ổn định. Một số dao động cục bộ ở mức 10^{-5} có thể liên quan đến nhiễu phổ, sai khác nhỏ về độ phân giải phổ hoặc sự không hoàn toàn trùng khớp giữa điều kiện đo và phổ tiết diện tham chiếu, các sai khác này không gây ảnh hưởng đáng

kể đến quá trình truy hồi mật độ cột. Kết hợp với kết quả đo lặp lại khí chuẩn 100 ppm nằm trong khoảng 99,2 – 100,5 ppm, có thể khẳng định hệ đo DOAS cho khả năng định lượng SO_2 ổn định và phù hợp với sai số chứng nhận của khí chuẩn. Ngoài việc đánh giá độ chính xác và tin cậy, từ sai số lớn nhất trong các phép đo truy hồi của mật độ cột SO_2 là 1 ppm cũng có thể ước lượng sơ bộ khả năng phát hiện nồng độ thấp nhất của hệ đo. Nếu lấy tiêu chuẩn phát hiện ở mức 3σ (σ là sai số phép đo), giới hạn phát hiện (LOD) sơ bộ của hệ đo đối với SO_2 có thể ước lượng [102, 103]:

$$LOD_{3\sigma} \approx 3 \times 1 = 3 \text{ ppm}.$$

Nếu lấy tiêu chuẩn định lượng ở mức 10σ, giới hạn định lượng (LOQ) xấp xỉ:

$$LOQ_{10\sigma} \approx 10 \times 1 = 10 \text{ ppm}.$$

Các giá trị này mới mang tính ước lượng sơ bộ trong điều kiện đo hiện tại, nhưng cho thấy hệ đo còn có khả năng phát hiện SO_2 ở nồng độ thấp hơn đáng kể so với nồng độ chuẩn 100 ppm. Từ các phân tích trên, có thể rút ra rằng hệ đo sử dụng laser UV không mode băng siêu rộng kết hợp với khớp phổ bằng QDOAS cho kết quả định lượng SO_2 có độ chính xác và độ tin cậy tốt trong điều kiện PTN. Sự phù hợp giữa nồng độ truy hồi và nồng độ danh định của khí chuẩn, sự phân bố tập trung của 20 phép đo lặp lại quanh giá trị 100 ppm, cùng với chất lượng phép khớp thể hiện qua RMS residual nhỏ và phổ dư không còn cấu trúc hệ thống là những minh chứng nhất quán cho nhận định này. Kết quả kiểm chuẩn hệ đo trên khí chuẩn SO_2 vì vậy là cơ sở thực nghiệm quan trọng để tiếp tục áp dụng hệ đo cho khảo sát khí O_3 từ bộ tạo khí ở Mục 4.3.

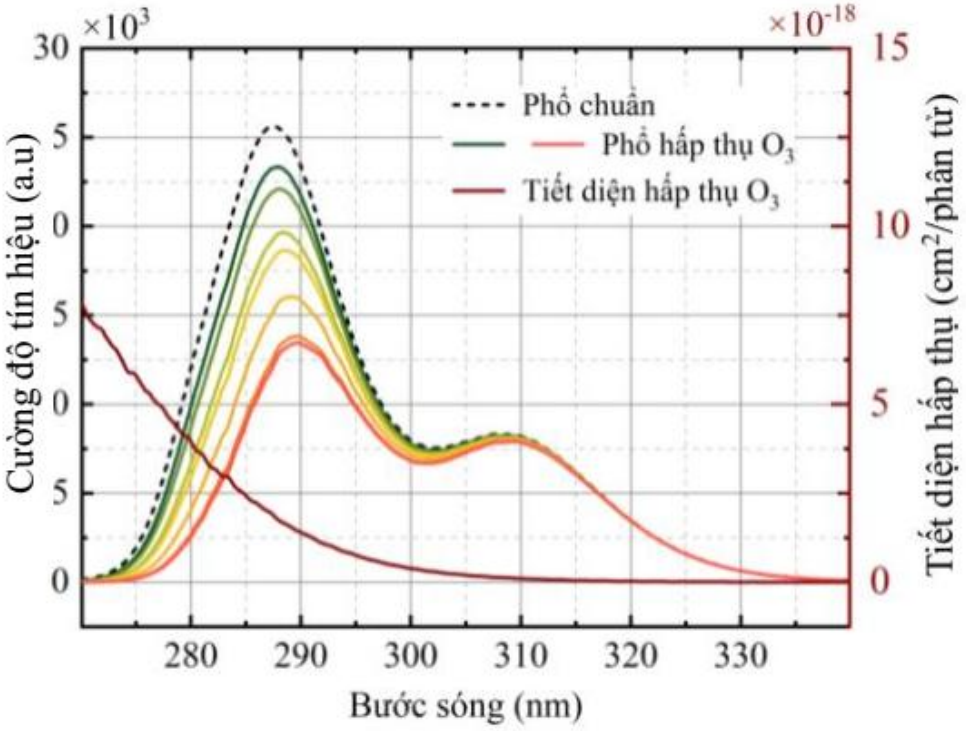
4.3. Khảo sát nồng độ khí O_3

Sau khi hệ đo đã được kiểm chuẩn bằng khí chuẩn SO_2 và cho kết quả truy hồi phù hợp với nồng độ danh định, bước tiếp theo là khảo sát khả năng ứng dụng hệ thực nghiệm đối với khí O_3 sinh ra từ bộ tạo khí. Khảo sát động học phân hủy khí nhằm theo dõi sự biến đổi nồng độ khí theo thời gian trong quá trình phân hủy. Khác với trường hợp SO_2, ở đây mục tiêu không còn là so sánh kết quả với một khí chuẩn có nồng độ được chứng nhận sẵn, mà là đánh giá khả năng phát hiện, phân tích và theo dõi sự biến thiên nồng độ của O_3 do bộ tạo khí sinh ra trong điều kiện PTN. Vì vậy, trọng tâm của mục này là xem xét đặc điểm phổ hấp thụ của O_3 trong vùng làm việc của hệ đo, chất lượng phép khớp phổ, và khả năng truy hồi nồng độ O_3 từ dữ liệu thực nghiệm [16, 93]. Trong thí nghiệm này, bộ tạo khí O_3 được cấp khí với lưu lượng 1

lít/phút, lưu thông liên tục khoảng 10 phút sau đó dừng cấp khí và tiến hành thu dữ liệu. O_3 là loại khí kém bền vững, có tính oxy hóa mạnh. Ở điều kiện trong ống khí, khí O_3 sẽ tự phân tách thành O_2 và giảm nồng độ dần theo thời gian. Dữ liệu phổ hấp thụ được thu sau khoảng 10 - 15 phút mỗi lần. Kết quả thu được trong mục này sẽ góp phần đánh giá tính linh hoạt của hệ đo khi chuyển từ bài toán kiểm chuẩn với khí chuẩn sang bài toán khảo sát khí sinh ra thực nghiệm.

4.3.1. Phân tích dữ liệu đo khí O_3

Trong phép đo nồng độ O_3 bằng phương pháp DOAS, cần loại trừ thành phần suy giảm tự nhiên của phổ chuẩn để không lẫn vào tín hiệu hấp thụ của O_3. Để bảo đảm độ tin cậy, cần kiểm soát sự biến thiên năng lượng và phổ chuẩn giữa các lần đo, đồng thời sử dụng quy trình hiệu chỉnh nền và khớp phổ phù hợp. Như vậy, thành phần suy giảm tự nhiên của phổ chuẩn không được nhận diện như tín hiệu hấp thụ O_3 chỉ dựa trên độ giảm cường độ, mà được loại trừ thông qua phép so sánh phổ chuẩn và phổ truyền qua.



Hình 4.10. Phổ chuẩn, phổ hấp thụ và phổ tiết diện hấp thụ của O_3 dùng trong phân tích [94].

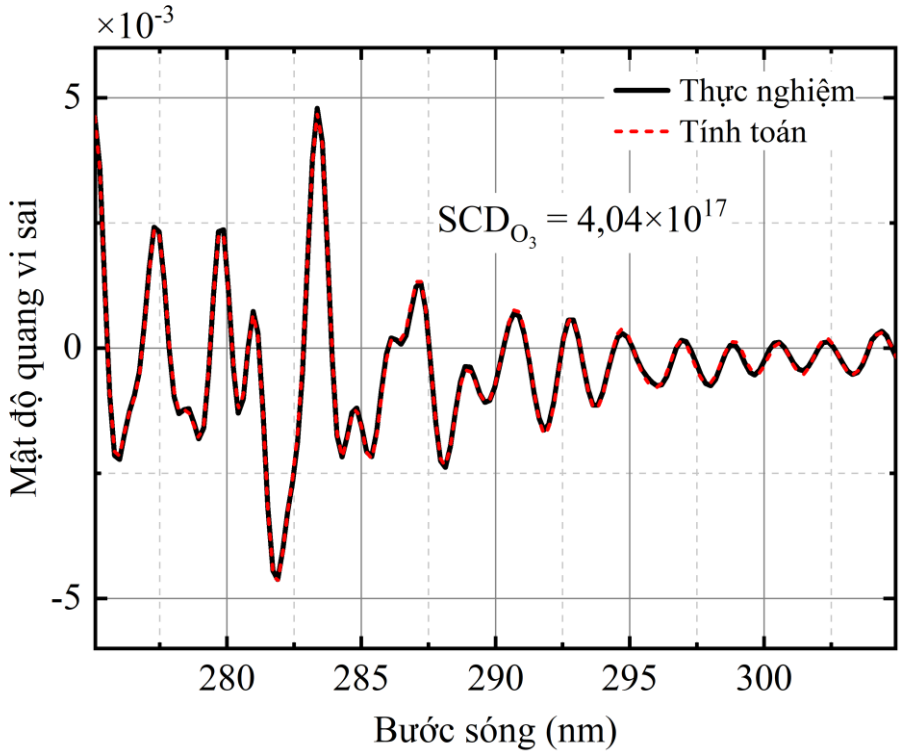
Hình 4.10 biểu diễn phổ chuẩn, phổ hấp thụ và phổ tiết diện hấp thụ O_3 của Bogumil et al. (2003) tại nhiệt độ 293K sử dụng trong phân tích [94]. Sự tương ứng

giữa tín hiệu đo và phổ tiết diện hấp thụ chuẩn là cơ sở để truy hồi mật độ cột O_3 từ dữ liệu thực nghiệm [16, 62, 93]. Trên cơ sở các phổ đầu vào và phổ tiết diện hấp thụ chuẩn của O_3, phép khớp phổ được thiết lập trong phần mềm QDOAS với khí mục tiêu là O_3 [63, 93]. Cửa sổ phổ dùng để phân tích O_3 được lựa chọn trong vùng 275 – 305 nm, là vùng vừa nằm trong dải phát xạ hữu ích của nguồn laser UV không mode, vừa thể hiện rõ đặc trưng hấp thụ mạnh của O_3. Việc lựa chọn cửa sổ phổ này có ý nghĩa quan trọng vì nếu cửa sổ quá gần rìa phổ phát xạ của nguồn, tín hiệu thu được có thể suy giảm đáng kể; ngược lại, nếu chọn vùng phổ có nền biến thiên mạnh hoặc cường độ tín hiệu yếu thì chất lượng phép khớp sẽ bị ảnh hưởng. Do đó, vùng phổ phân tích được chọn sao cho vẫn duy trì được tín hiệu đủ mạnh, cấu trúc hấp thụ của O_3 đủ rõ và phổ dư sau khớp không còn cấu trúc hệ thống đáng kể [16, 62, 93].

Bảng 4.3. Một số tham số và kết quả chính của phép khớp phổ bằng QDOAS đối với khí O_3 của phép đo tại thời điểm bắt đầu.

Tham số	**Áp dụng/Kiểu**	**Giá trị**
RMS residual	Có	$5{,}89 \times 10^{-5}$
Số vòng lặp	< 20	3
Mật độ cột O_3	Có	$4{,}04 \times 10^{17}$ phân tử.cm^{-2}
Sai số mật độ cột O_3	Có	$2{,}97 \times 10^{15}$ phân tử.cm^{-2}
Lọc băng thông thấp	Gaussian	3
Lọc băng thông cao	Gaussian	1
Hàm slit	Gaussian	0.4
Bậc đa thức nền	Có	0
Vùng phổ phân tích	Liên tục	275-305 nm
Dịch bước sóng của phổ hấp thụ	Có	$2{,}5 \times 10^{-2}$
Co giãn bước sóng của phổ hấp thụ	Có	$4{,}456 \times 10^{-3}$

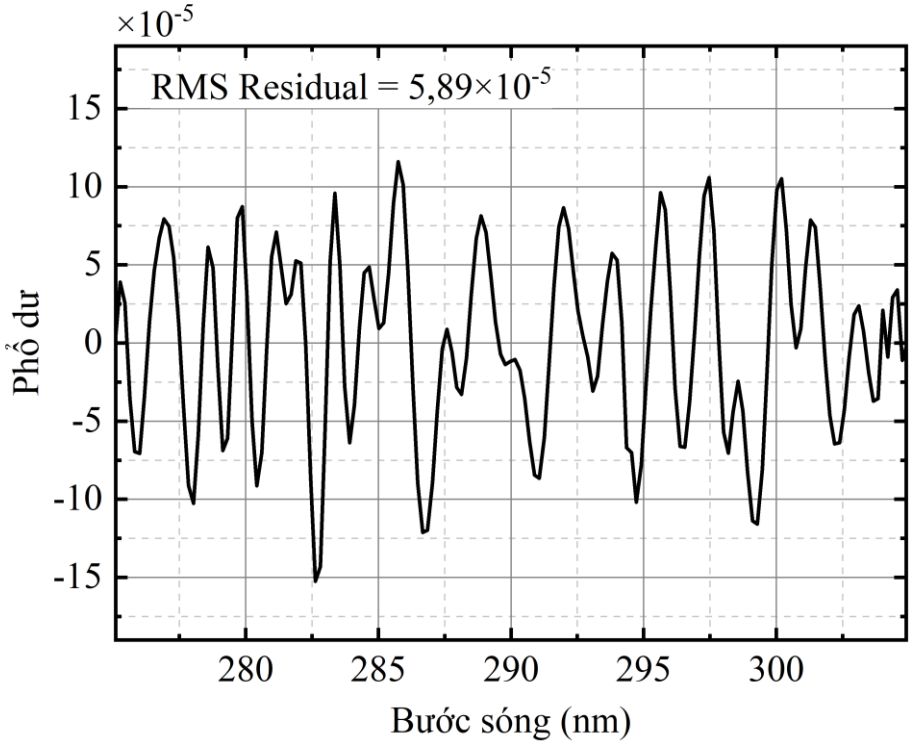
Kết quả phép khớp phổ vi sai đối với O_3 được trình bày ở Hình 4.11. Phổ tính toán bám sát phổ thực nghiệm trong toàn bộ cửa sổ phân tích, tái hiện được các cấu trúc hấp thụ đặc trưng của O_3 trong vùng UV.



Hình 4.11. Kết quả khớp phổ vi sai đối với khí O_3 bằng phần mềm QDOAS.

Điều này cho thấy mô hình phân tích lựa chọn trong QDOAS là phù hợp với dữ liệu đo và với đặc trưng phổ của khí mục tiêu. Kết quả xử lý cho thấy phép khớp hội tụ sau 3 vòng lặp, giá trị mật độ cột truy hồi được là 4,04 $\times 10^{17}$ phân tử.cm^{-2}, sai số tương ứng là 2,97$\times 10^{15}$ phân tử.cm^{-2}.

Hình 4.12 trình bày phổ dư sau phép khớp phổ. Phổ dư sau khớp phổ O_3 dao động quanh đường 0 trong vùng bước sóng phân tích. Giá trị RMS residual đạt $5{,}89 \times 10^{-5}$, lớn hơn so với phép đo khí chuẩn trước đó, phản ánh phần sai khác còn lại sau khớp cao hơn. Phổ dư không thể hiện xu hướng lệch nền rõ rệt hoặc sai lệch đơn điệu theo bước sóng, mà chủ yếu là các dao động cục bộ quanh 0. Điều này cho thấy phép khớp vẫn ổn định, mặc dù có thể còn chịu ảnh hưởng của nhiễu phổ, sai khác nhỏ về hiệu chỉnh bước sóng, độ phân giải phổ hoặc sự không hoàn toàn phù hợp giữa phổ tiết diện tham chiếu và điều kiện đo thực nghiệm.



Hình 4.12. Phổ dư sau khớp đối với khí O_3.

Từ giá trị mật độ cột do QDOAS truy hồi, nồng độ O_3 theo ppm: $C_{O_3} \approx 327{,}75$ ppm. Tương ứng, sai số của nồng độ đo được xấp xỉ 2,45 ppm. Như vậy, trong điều kiện vận hành đang xét, phép đo đầu tiên cho kết quả: $C_{O_3} = 328 \pm 2{,}45$ ppm.

4.3.2. Kết quả khảo sát nồng độ khí O_3

Do O_3 là khí kém bền, có tính oxy hóa mạnh và dễ phân hủy trong điều kiện thực nghiệm, sự suy giảm nồng độ theo thời gian là đặc điểm vật lý quan trọng cần được xem xét khi phân tích kết quả.

Bảng 4.4. Kết quả khảo sát khí O_3 theo thời gian.

TT	**Thời điểm (phút)**	**Nồng độ C (ppm)**	**±Δc (ppm)**	**Chỉ số tín hiệu/nhiễu (SNR)**	**RMS**
1	Bắt đầu	327,75	± 2,45	133,8	$5{,}89\times10^{-5}$
2	~5	306,99	± 2,64	116,3	$5{,}79\times10^{-5}$
3	~20	225,70	± 2,82	82,1	$5{,}57\times10^{-5}$

4	~35	149,42	± 2,92	51,2	$5{,}37\times10^{-5}$
5	~50	123,99	± 2,89	42,9	$5{,}33\times10^{-5}$
6	~65	68,04	± 2,85	23,9	$5{,}26\times10^{-5}$
7	~80	52,80	± 2,83	18,7	$5{,}22\times10^{-5}$
8	~90	36,68	± 2,79	13,1	$5{,}17\times10^{-5}$
9	~100	13,19	± 2,80	4,7	$5{,}13\times10^{-5}$

Bảng 4.4 trình bày nồng độ O_3 truy hồi, sai số của mỗi phép đo, SNR và RMS residual tại các thời điểm khác nhau sau khi dừng cấp khí. Các giá trị RMS residual nằm trong khoảng $5{,}13 \times 10^{-5}$ đến $5{,}97 \times 10^{-5}$. Khoảng biến thiên này tương đối hẹp, cho thấy quá trình khớp phổ O_3 bằng QDOAS ổn định trong toàn bộ chuỗi đo. Giá trị RMS residual của phép đo đại diện ở thời điểm đầu là $5{,}89 \times 10^{-5}$, lớn hơn so với trường hợp SO_2, cho thấy phần sai khác còn lại sau khớp phổ O_3 cao hơn. Phổ dư sau khớp vẫn dao động quanh đường 0 và không thể hiện xu hướng lệch nền đơn điệu rõ rệt, nên kết quả khớp vẫn có thể được xem là ổn định đối với mục tiêu truy hồi O_3 trong vùng phổ 275 – 305 nm.

Tại thời điểm bắt đầu ghi nhận, nồng độ O_3 đạt 327,75 ppm. Sau khoảng 5 phút, nồng độ giảm nhẹ xuống 306,99 ppm. Từ thời điểm khoảng 20 phút trở đi, sự suy giảm thể hiện rõ hơn, và chỉ còn 13,19 ppm sau khoảng 100 phút. Xu hướng này phù hợp với đặc tính không bền của O_3 trong ống. Khi không còn dòng O_3 mới bổ sung vào ống khí, lượng O_3 đã tạo ra đã bị phân hủy theo thời gian. Vì vậy, có thể nhận định rằng trong điều kiện vận hành của hệ đo, thời gian bán rã hiệu dụng của O_3 nằm trong khoảng 25 – 30 phút. Giá trị này không nên hiểu là chu kỳ bán rã nội tại tuyệt đối của O_3, mà là chu kỳ bán rã thực nghiệm trong cấu hình ống khí cụ thể, bao gồm đồng thời ảnh hưởng của phân hủy O_3, tương tác bề mặt, thể tích lưu khí và điều kiện trao đổi khí của hệ.

Sai số nồng độ truy hồi của mỗi phép đo nằm trong khoảng 2,45 - 2,92 ppm. Giá trị này biến thiên không lớn trong toàn bộ chuỗi đo, trong khi nồng độ O_3 giảm mạnh theo thời gian. Vì vậy, sai số tương đối tăng dần khi nồng độ giảm. Ở thời điểm bắt đầu, với $C = 327{,}75$ ppm và $\Delta C = 2{,}45$ ppm, sai số tương đối chỉ khoảng $0{,}75\%$. Ngược lại, ở thời điểm sau khoảng 100 phút, với $\mathrm{C} = 13{,}19$ ppm và $\Delta C = 2{,}80$ ppm,

sai số tương đối tăng lên khoảng 21%. Điều này cho thấy hệ đo có độ tin cậy định lượng tốt ở vùng nồng độ trung bình và cao, nhưng khi nồng độ O_3 giảm xuống thấp, kết quả cần được đánh giá kèm theo sai số và chỉ số tín hiệu trên nhiễu SNR. Chỉ số SNR cũng thể hiện rõ xu hướng này. SNR giảm từ 133,8 ở thời điểm bắt đầu và cuối cùng còn 4,7 tại thời điểm sau khoảng 100 phút. Trong khoảng nồng độ từ khoảng 36,68 ppm trở lên, SNR vẫn lớn hơn 10, cho thấy kết quả định lượng còn tương đối tin cậy. Với điểm đo thấp nhất 13,19 ppm, SNR vẫn lớn hơn 3, nên hệ vẫn phát hiện được O_3, nhưng độ tin cậy định lượng đã giảm rõ rệt.

Từ sai số nồng độ trong bảng, có thể ước lượng sơ bộ khả năng phát hiện nồng độ thấp của hệ đo đối với O_3. Nếu sử dụng tiêu chuẩn phát hiện 3σ, với sai số nồng độ đặc trưng khoảng 2,8 ppm, LOD ước lượng là:

$$LOD \approx 3 \times 2{,}8 \approx 8{,}4 \text{ ppm}.$$

Nếu sử dụng tiêu chuẩn định lượng 10σ, LOQ ước lượng là:

$$LOQ \approx 10 \times 2{,}8 \approx 28 \text{ ppm}.$$

Như vậy, kết quả đo nồng độ O_3 trong nghiên cứu này cho thấy giới hạn phát hiện là khoảng 8,4 ppm và giới hạn đo là khoảng 28 ppm. Do sai số ΔC trong bảng dao động từ 2,45 - 2,92 ppm, có thể xem giới hạn phát hiện lý thuyết của hệ đối với O_3 trong điều kiện đo này nằm xấp xỉ 7,4 - 8,8 ppm, còn giới hạn định lượng nằm xấp xỉ 24,5 - 29,2 ppm. So sánh với thực nghiệm, điểm đo thấp nhất 13,19 ppm cao hơn giới hạn phát hiện lý thuyết. Tuy nhiên, giá trị này thấp hơn giới hạn định lượng 10σ, nên không nên xem đây là vùng định lượng có độ tin cậy cao. Ngược lại, các điểm đo từ 36,68 ppm trở lên đều cao hơn giới hạn định lượng ước lượng và có SNR lớn hơn 10, do đó có thể được xem là vùng định lượng đáng tin cậy hơn của hệ trong cấu hình thực nghiệm hiện tại.

Các công bố gần đây về quan trắc khí ô nhiễm bằng phương pháp DOAS cho thấy khả năng phát hiện và định lượng SO_2 và O_3 đã được độ nhạy đạt đến mức ppb. Đối với SO_2, LOD được báo cáo trong khoảng 4 – 12 ppb, trong khi LOD đạt khoảng 20 ppb [104 - 105]. Đối với O_3, các hệ đo có độ nhạy cao có thể đạt LOQ nằm trong khoảng 19,6 – 29,4 ppm [106 - 108]. Các kết quả này cho thấy các kỹ thuật quang phổ, đặc biệt là UV/DOAS, có khả năng đáp ứng yêu cầu phát hiện các chất ô nhiễm khí ở nồng độ rất thấp. Tuy nhiên, các giá trị LOD và LOQ phụ thuộc vào chiều dài quang học, độ phân giải phổ, tỷ số tín hiệu trên nhiễu, công suất nguồn, thời gian tích

phân và thuật toán xử lý phổ. Do đó, các giá trị nêu trên cần được xem xét trong mối tương quan với điều kiện thực nghiệm của từng hệ đo. Bên cạch đó, các phương pháp đo khác có thể đạt giới hạn thấp hơn, cỡ ppt [109 - 110].

Ngưỡng phát hiện của hệ DOAS sử dụng nguồn laser UV Ce:LiCAF phổ siêu rộng được phát triển trong luận án đạt khoảng 3 ppm đối với SO_2 và 8,4 ppm đối với O_3. Đối với SO_2, sai số của hệ DOAS nhỏ hơn 2% so với nồng độ chuẩn của khí hiệu chuẩn do nhà cung cấp cung cấp. Kết quả này cho thấy nguồn laser UV phổ siêu rộng có khả năng đáp ứng yêu cầu về độ ổn định và độ nhạy của phép đo khí ô nhiễm bằng phương pháp DOAS. So với các nghiên cứu trước đây sử dụng laser tử ngoại Ce:LiCAF có độ rộng phổ hẹp khoảng 2 nm cho nghiên cứu khí ô nhiễm, việc sử dụng nguồn laser có phổ rộng cho phép thu nhận đồng thời thông tin hấp thụ trên một khoảng bước sóng rộng, qua đó khai thác được nhiều đặc trưng hấp thụ của các phân tử khí. Điều này có tiềm năng nâng cao độ nhạy của phép đo và cải thiện độ chính xác trong quá trình xác định nồng độ các chất khí ô nhiễm [111].

So với các nghiên cứu DOAS trên thế giới, giá trị này chưa phải là thấp nhất. Nhiều hệ DOAS sử dụng laser công suất lớn hơn, quang trình từ vài trăm mét đến vài kilomet và đầu thu có độ nhạy cao có thể đạt ngưỡng phát hiện ở mức ppb đến vài chục ppb. Tuy nhiên, việc so sánh trực tiếp chỉ dựa trên LOD và LOQ là chưa hoàn toàn phù hợp vì điều kiện đo rất khác nhau. Trong luận án này, mục tiêu chính là phát triển và chứng minh khả năng ứng dụng nguồn laser Ce:LiCAF phổ siêu rộng vào hệ DOAS. Hệ đo được thực hiện trong phòng thí nghiệm với quang trình ngắn (50 cm), công suất laser còn hạn chế và phổ có độ rộng lớn để đo đồng thời nhiều khí. Trong điều kiện đó, việc đạt ngưỡng phát hiện khoảng 3 ppm đối với SO_2 và 8,4 ppm đối với O_3 đã chứng minh tính khả thi của hệ DOAS sử dụng nguồn laser UV phổ rộng Ce:LiCAF. Trong tương lai, khi tăng năng lượng laser, mở rộng quang trình hấp thụ lên hàng chục hoặc hàng trăm mét bằng hệ phản xạ đa lần hoặc đo ngoài thực địa, đồng thời tối ưu bộ thu và thời gian tích phân, LOD và LOQ có thể giảm từ đơn vị ppm xuống mức hàng trăm ppb hoặc thấp hơn.

4.4. Đánh giá khả năng ứng dụng và hướng phát triển

4.4.1. Đánh giá khả năng ứng dụng của hệ đo

Các kết quả trình bày ở Mục 4.2 và Mục 4.3 cho thấy hệ đo sử dụng nguồn

laser UV không mode băng siêu rộng có khả năng ứng dụng tốt trong bài toán phân tích khí hấp thụ trong vùng tử ngoại. Kiểm chuẩn hệ đo sử dụng khí chuẩn SO_2 đã cho kết quả truy hồi phù hợp với nồng độ danh định, đồng thời phép khớp phổ trong QDOAS cho phổ dư nhỏ và không còn cấu trúc hệ thống rõ rệt. Điều này cho thấy cấu hình quang học, hệ thu phổ và quy trình xử lý dữ liệu đã được xây dựng phù hợp cho phép đo hấp thụ khí trong điều kiện PTN. Kết quả khảo sát O_3 cho thấy cùng một hệ thực nghiệm và cùng quy trình xử lý DOAS có thể được áp dụng cho một khí khác ngoài SO_2. Hệ đo không chỉ phát hiện được O_3 do bộ tạo khí sinh ra mà còn theo dõi được sự suy giảm nồng độ O_3 theo thời gian trong ống khí.

Về phương diện kỹ thuật, hệ đo có một số ưu điểm đáng chú ý: nguồn laser UV không mode có dải phát xạ 275 – 330 nm phù hợp với vùng hấp thụ mạnh của SO_2 và O_3, nhờ đó có thể sử dụng cho các phép đo khí trong vùng tử ngoại mà không cần thay đổi nguồn sáng; cấu hình ống khí dài 50 cm cho phép kiểm soát tốt chiều dài quang trình, điều kiện khí và thời gian lưu khí, thuận lợi cho kiểm chuẩn và khảo sát trong PTN; việc sử dụng QDOAS giúp chuẩn hóa quy trình xử lý, cho phép thiết lập thống nhất các tham số phân tích và đánh giá trực tiếp chất lượng phép khớp thông qua phổ dư và RMS residual.

Từ các kết quả trên, có thể thấy hệ đo đã đáp ứng được ba yêu cầu cơ bản của một hệ phân tích khí trong PTN: có khả năng phát hiện tín hiệu hấp thụ đặc trưng của khí mục tiêu, có khả năng truy hồi nồng độ với độ tin cậy tốt và có thể áp dụng cho nhiều loại khí hấp thụ trong cùng một vùng phổ. Đây là cơ sở quan trọng để xem xét khả năng mở rộng ứng dụng của hệ đo với các khí khác có hấp thụ trong vùng tử ngoại. Tuy nhiên, khả năng ứng dụng hiện tại của hệ đo vẫn chủ yếu phù hợp với điều kiện PTN. Việc sử dụng ống khí giúp kiểm soát tốt điều kiện đo nhưng cũng đồng nghĩa với việc hệ chưa được kiểm chứng trong các điều kiện ngoài môi trường, nơi cường độ nguồn, nhiễu nền, thành phần khí hỗn hợp có thể thay đổi phức tạp hơn. Vì vậy, ở giai đoạn này, hệ đo được đánh giá là phù hợp và hiệu quả cho nghiên cứu thử nghiệm, kiểm chuẩn và khảo sát khí trong môi trường có kiểm soát, đồng thời có tiềm năng để tiếp tục phát triển theo hướng mở rộng phạm vi ứng dụng thực tế.

4.4.2. Hướng phát triển hệ thực nghiệm

Trước hết, cần tiếp tục hoàn thiện nguồn phát laser theo hướng nâng cao độ ổn

định năng lượng xung, độ ổn định phổ phát xạ và độ lặp lại theo thời gian. Đây là yêu cầu quan trọng vì trong các phép đo hấp thụ, sự ổn định của nguồn sáng ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng phổ thu được và đến độ chính xác của kết quả truy hồi nồng độ khí. Khi nguồn laser làm việc ổn định hơn, chất lượng của phổ chuẩn và phổ hấp thụ sẽ được cải thiện, qua đó giảm nhiễu nền và nâng cao độ tin cậy của phép khớp DOAS. Hệ quang và hệ thu phổ cần được tối ưu thêm để tăng tỷ số tín hiệu trên nhiễu. Trong nghiên cứu hiện tại, hệ đo đã cho kết quả tốt đối với SO_2 và O_3 trong điều kiện PTN, nhưng khi mở rộng sang các nồng độ thấp hơn hoặc các khí có hấp thụ yếu hơn, yêu cầu về chất lượng tín hiệu sẽ trở nên khắt khe hơn.

Cần mở rộng khả năng phân tích đối với nhiều loại khí hơn trong vùng tử ngoại, hoặc cho các trường hợp hỗn hợp nhiều khí hấp thụ đồng thời. Hướng phát triển này có ý nghĩa quan trọng vì nó cho phép khai thác tốt hơn ưu thế băng phổ rộng của nguồn laser UV không mode. Cần thực hiện thêm các phép đo kiểm chuẩn ở nhiều mức nồng độ khác nhau để đánh giá đầy đủ hơn các đặc trưng của hệ đo như độ tuyến tính, giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng và độ lặp lại trong dải nồng độ rộng. Trong chương này, hệ mới được kiểm chuẩn trực tiếp với khí chuẩn SO_2 ở một mức nồng độ xác định. Vì vậy, việc mở rộng sang các mức nồng độ khác sẽ giúp hoàn thiện hơn cơ sở định lượng của hệ và tạo điều kiện để đánh giá đầy đủ năng lực đo của hệ trong các tình huống thực tế hơn.

Cần nghiên cứu mở rộng hệ từ cấu hình ống khí trong PTN sang các cấu hình đo có quãng đường truyền dài hơn. Cấu hình hiện tại phù hợp cho nghiên cứu cơ sở, kiểm chuẩn và khảo sát trong điều kiện được kiểm soát. Tuy nhiên, để hướng tới ứng dụng thực tế trong quan trắc môi trường, hệ cần được phát triển theo hướng đo trên quãng đường truyền mở hoặc kết hợp với các cấu hình phản xạ quang học nhằm tăng chiều dài tương tác và đưa phép đo ra ngoài điều kiện PTN. Đây là bước phát triển quan trọng để đánh giá khả năng ứng dụng thực sự của nguồn laser UV không mode trong các hệ đo khí môi trường.

Cuối cùng, về mặt xử lý dữ liệu, tiếp tục tối ưu quy trình phân tích trong QDOAS và chuẩn hóa các tham số lựa chọn cho từng loại khí khảo sát. Việc xác định cửa sổ phổ tối ưu, bậc đa thức nền phù hợp, các tham số hiệu chỉnh bước sóng và tiêu chí đánh giá chất lượng phép khớp sẽ giúp nâng cao tính ổn định của quá trình truy hồi. Đồng thời, khi số lượng dữ liệu đo tăng lên, việc xây dựng quy trình xử lý bán

tự động hoặc tự động kết hợp với học máy, học sâu cũng sẽ là một hướng cần thiết để nâng cao hiệu quả khai thác hệ đo. Như vậy, hướng phát triển của hệ thực nghiệm trong giai đoạn tiếp theo không chỉ dừng ở việc hoàn thiện từng thành phần riêng lẻ, mà còn hướng tới nâng cao đồng thời chất lượng nguồn sáng, hiệu suất hệ quang, khả năng xử lý dữ liệu và phạm vi ứng dụng của toàn bộ hệ đo. Trên cơ sở đó, hệ đo sử dụng laser UV không mode băng siêu rộng có tiềm năng tiếp tục được phát triển thành một công cụ phân tích khí hấp thụ có giá trị cho cả nghiên cứu trong PTN và các ứng dụng quan trắc môi trường về sau.

KẾT LUẬN CHƯƠNG 4

Trong chương này, bằng việc sử dụng nguồn laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng làm nguồn kích, hệ DOAS đã được phát triển nhằm nghiên cứu và quan trắc các khí ô nhiễm SO_2 và O_3. Các kết quả chính đạt được như sau:

- Đã phát triển thành công hệ DOAS trong PTN với quang trình hấp thụ 50 cm sử dụng nguồn laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng (275 nm đến 330 nm) làm nguồn kích.
- Đã ứng dụng thành công hệ DOAS để kiểm chuẩn khí SO_2. Kết quả cho thấy, khi sử dụng nguồn laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng làm nguồn kích, nồng độ SO_2 xác định được là 99,7 ± 1 ppm, phù hợp với nồng độ của khí chuẩn do nhà sản xuất cung cấp (100 ppm ± 2%).
- Đã sử dụng hệ DOAS để nghiên cứu sự biến thiên liên tục của nồng độ O_3 theo thời gian. Kết quả cho phép xác định nồng độ O_3 nhỏ nhất mà hệ DOAS có khả năng phát hiện trong điều kiện thực nghiệm là khoảng 13,2 ppm.

Các kết quả trên cho thấy, cùng một hệ thực nghiệm DOAS sử dụng nguồn laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng làm nguồn kích có khả năng nghiên cứu và quan trắc nhiều loại khí có các dải hấp thụ nằm trong vùng tử ngoại. Đây là cơ sở quan trọng cho việc phát triển nguồn laser UV phổ siêu rộng ứng dụng trong các hệ DOAS đa khí, đặc biệt đối với các chất ô nhiễm khí quyển như SO_2 và O_3.

.

KẾT LUẬN CHUNG

Luận án đã thực hiện thành công việc nghiên cứu từ cơ sở lý thuyết, mô phỏng, phát triển thực nghiệm hệ nguồn và khuếch đại laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng đến ứng dụng nguồn laser này để kiểm chuẩn khí ô nhiễm SO_2, đo nồng độ khí ô nhiễm O_3 bằng phương pháp DOAS. Các kết quả chính đạt được như sau:

- Dựa trên hệ phương trình tốc độ, động học phát xạ của laser Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng đã được nghiên cứu tường minh.
- Bằng thực nghiệm, hệ laser Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng đã được phát triển thành công, phổ laser lối ra có dải bước sóng từ 275 nm đến 330 nm, năng lượng xung đầu ra đạt khoảng 0,3 mJ, hiệu suất chuyển đổi khoảng 2%, độ ổn định năng lượng khoảng ±3% và độ phân kỳ của chùm tia khoảng 4,07 mrad.
- Bằng việc sử dụng phương trình Frantz – Nodvik mở rộng, động học khuếch đại laser UV phổ siêu rộng đã được nghiên cứu tường minh.
- Hệ khuếch đại laser Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng bốn lần truyền qua đã được phát triển thành công. Kết quả mô phỏng và thực nghiệm cho thấy năng lượng laser được khuếch đại từ khoảng 0,2 mJ lên gần 1 mJ sau bốn lần truyền qua tinh thể, tương ứng hệ số khuếch đại khoảng 5 lần.
- Hệ DOAS sử dụng nguồn laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng đã được phát triển thành công trong PTN với quang trình hấp thụ 50 cm. Kết quả kiểm chuẩn bằng khí chuẩn SO_2 nồng độ $100{,}0 \pm 2$ ppm cho giá trị truy hồi 99,7 ± 1 ppm. Đối với khí O_3 từ bộ tạo khí, hệ đo không chỉ phát hiện và truy hồi được nồng độ O_3 mà còn theo dõi được quá trình suy giảm nồng độ theo thời gian. Nồng độ O_3 giảm từ khoảng 327,75 ppm ở thời điểm bắt đầu xuống còn 13,2 ppm sau khoảng 100 phút, phản ánh rõ đặc tính kém bền của O_3 trong điều kiện ống khí. Kết quả này cho thấy cùng một hệ thực nghiệm và cùng quy trình xử lý DOAS có thể được áp dụng cho nhiều khí hấp thụ khác nhau trong vùng UV.

Như vậy, kết quả nghiên cứu đạt được có thể khẳng định rằng nguồn laser UV Ce:LiCAF không mode phổ siêu rộng đã phát triển là một nguồn sáng có nhiều tiềm năng ứng dụng không chỉ cho các nghiên cứu trong PTN mà cả những nghiên cứu thực tiễn. Đồng thời mở ra triển vọng ứng dụng trong các hệ quan trắc môi trường quang học, đo từ xa khí ô nhiễm và các phương pháp quang phổ UV độ nhạy cao trong tương lai.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

Luận án có những đóng góp mới như sau:

- Thiết kế và xây dựng thành công cấu hình laser toàn rắn Ce:LiCAF không mode phát trực tiếp bức xạ phổ siêu rộng (275 – 330 nm) với hiệu suất quang - quang ~ 2%, năng lượng đạt 0,3 mJ mà không cần các quá trình phi tuyến phức tạp (như nhân tần số hay sợi quang tinh thể tạo siêu liên tục).
- Xây dựng và kiểm chứng thực nghiệm mô hình Frantz – Nodvik đa bước sóng bốn lần truyền qua, năng lượng xung lên ~ 1,0 mJ.
- Ứng dụng nguồn laser UV không mode phổ siêu rộng làm nguồn kích cho hệ DOAS để kiểm chuẩn thành công khí SO_2 và theo dõi động học phân hủy thực tế của O_3 trong PTN với quang trình 50 cm.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN LUẬN ÁN

Công bố bài báo trên tạp chí quốc tế

1. **Quan Minh Le**, Tu Xuan Nguyen, Diep Van Nguyen, Kieu Anh Thi Doan, Bich Thi Vu, Anh Le Ngoc, Minh Hong Pham, Nobuhiko Sarukura, Hung Nguyen Dai, *Development of an ultrawide-band modeless Ce:LiCAF ultraviolet laser for SO_2 detection using differential optical absorption spectroscopy*. Vol. **594**, 2025, **Optics Communications**, pp. 132323.

Công bố bài báo trên tạp chí quốc gia

1. Nguyen Xuan Tu, Nguyen Van Diep, **Le Minh Quan**, D.T. Kieu Anh, Le Ngoc Anh, Nobuhiko Sarukura, and Pham Hong Minh, *Numerical and experimental study of an ultrabroadband modeless Ce:LiCAF ultraviolet laser: multiwavelength dynamics and power amplification.* Vol. **36**, 2026, **Communications in Physics**, pp. 205 - 218.

Hội nghị quốc gia và quốc tế

1. **Lê Minh Quân**, Nguyễn Văn Điệp, Nguyễn Xuân Tú, Phạm Đức Tú, Trần Đức Minh, Phạm Văn Dương, Phùng Việt Tiệp, Nguyễn Thị Nhung, Đặng Hồng Lưu, Nguyễn Thị Khánh Vân, Đoàn Hoài Sơn, Vũ Thị Bích, Phạm Hồng Minh, *Nghiên cứu động học laser UV phổ rộng Ce:LiCAF sử dụng buồng cộng hưởng có hệ số phản xạ gương thay đổi theo bước sóng*, **Những tiến bộ trong Quang học, Quang tử, Quang phổ và Ứng dụng XIII. ISBN: 978-604-357-381-7**, 2025, pp. 498-502.
2. **Lê Minh Quân**, Nguyễn Văn Điệp, Nguyễn Xuân Tú, Phạm Văn Dương, Lê Hồng Việt, Lê Ngọc Anh, Phạm Đức Tú, Vũ Dương, Vũ Thị Bích, Phạm Hồng Minh. *Nghiên cứu và phát triển hệ laser UV phổ siêu rộng cho ứng dụng trong nghiên cứu khí ô nhiễm*, **Tuyển tập báo cáo Hội nghị khoa học kỷ niệm 50 năm thành lập Viện Hàn lâm**. **ISBN: 978-604-357-359-6**, 2025, pp. 250 - 256**.**
3. **Le Minh Quan**, Nguyen Van Diep, Nguyen Xuan Tu, Tran Duc Minh, Doan Thi Kieu Anh, Pham Duc Tu, Pham Hong Minh, *Characterization of ultraviolet all-solid-state modeless Ce:LiCAF laser*, **CASEAN-9**. **ISBN: 978-604-357-473-9**, 2025, pp. 359 - 363**.**
4. Diep Van Nguyen, Tu Xuan Nguyen, **Le Minh Quan**, Hieu Minh Do, Kieu Anh Thi Doan, Nguyen Thi Nhung, Le Hong Viet, Dang Thi Vui & Minh Hong Pham. *Spectral dynamics of ultra-broadband laser generation and amplification using Ce:LiCAF crystal*, **CASEAN-9**. **ISBN: 978-604-357-473-9**, 2025, pp. 258 – 292.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] David L. Elliott, *Ultraviolet Laser Technology and Applications*, **Academic Press**, 2014.

[2] Zhuo Zhang, Yongji Yu et al, *Development of all-solid-state ultraviolet lasers,* **Journal of Laser Applications**. Vol. **36**, 2024, pp. 041202(1 - 29).

[3] David M. Brown, C. Russell Philbrick et al, *Long-path supercontinuum absorption spectroscopy for measurement of atmospheric constituents*, **Optics Express**. Vol. **16**, 2008, pp. 8457 - 8471.

[4] He Xu, Zongfu Jiang et al, *Optimization of SGSF parameters in DOAS measurement using supercontinuum source*, **Rapid Communications**. Vol. **13**, 2019, pp. 182 - 187.

[5] Jiuying Chen, Zhenyu Xu et al, *Measurement of CO_2 concentration at high-temperature based on tunable diode laser absorption spectroscopy*, **Infrared Physics & Technology**. Vol. **80**, 2017, pp. 131 – 137.

[6] Liu Long, Wen-qiang Xie, Xiao-tao Yang, *Measurement of H_2O concentration by tunalbe laser absorption spectroscopy technique with a Tm:YAP solid-state laser*, **Optik**. Vol. **127**, 2016, pp. 8277 – 8280.

[7] Vishnu Radhakrishna, Ryan J. Tancin, and Christopher S. Goldenstein, *Broadband ultrafast-laser-absorption imaging in the ultraviolet for spatiotemporally resolved measurements of temperature and CN*, **Applied Physics Letters**. Vol. **121**, 2022, pp. 031105 (1 - 7).

[8] Konugolu Venkata Sekar, Antonio Piferi et al, *Broadband (550–1350 nm) diffuse optical characterization of thyroid chromophores*, **Scientific Reports**. Vol. **8**, 2018, pp. 10015 (1 - 8).

[9] Chetan Poudel and Clemens F. Kaminski, *Supercontinuum radiation in fluorescence microscopy and biomedical imaging applications*, **Journal of the Optical Society of America B**. Vol. **36**, 2019, pp. A139-A153.

[10] Luca Giannoni, Ilias Tachtsidis et al, *A hyperspectral imaging system for mapping haemoglobin andcytochrome-c-oxidase concentration changes in the exposed*

cerebral cortex, **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**. Vol. **27**, 2021, DOI: 10.1109/JSTQE.2021.3053634.

[11] Peh Chiong Teh, Kim Ho Yeap et al, *Novel Detection of Heavy Metals in Water using Supercontinuum Broadband Laser Source*, **Asia Communications and Photonics Conference**. DOI: 10.1364/ACPC.2015.AS4I.7.

[12] Jingsong Li, Horst Fischer et al, *Simultaneous atmospheric CO, N_2O and H_2O detection using a single quantum cascade laser sensor based on dual-spectroscopy techniques*, **Sensors and Actuators B**. Vol. **231**, 2016, pp. 723 – 732.

[13] Pinliang Dong, et al, *Lidar remote sensing and applications*, **CRC Press**, 2018**.**

[14] Bruce Napier, Piotr Warzybok et al, *Ultra-broadband infrared gas sensor for pollution detection: the TRIAGE project*, **Journal of Physics: Photonics**. Vol **3**, 2021, pp. 031003 (1 - 7).

[15] Gabriel Rodriguez Gutierrez, Alvaro Ortiz Perez, and Stefan Palzer, *Integrated, Selective, Simultaneous Multigas Sensing Based on Nondispersive Infrared Spectroscopy-Type Photoacoustic Spectroscopy*, **ACS Sensors**. Vol. **9**, 2024, pp. 23 - 28.

[16] Ulrich Platt, Jochen Stutz, *Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Applications*, **Springer in English**. 2008.

[17] Zhaolun Cui, Hao Wang et al. *Real-Time Measurement of SO_2 , H_2S, and CS_2 Mixed Gases Using Ultraviolet Spectroscopy and a Least Squares Algorithm*, **Applied Spectroscopy**. Vol. **75**, 2021, pp. 265 - 273.

[18] Yibiao Yang, Guanyu Lin et al. *Study on the concentration retrieval of SO_2 and NO_2 in mixed gases based on the improved DOAS method*, **Royal Society of Chemistry, RSC Advances**. Vol. **13**, 2023, pp. 19149 (1 - 9).

[19] Kun Duan, Wei Ren et al. *Quantum cascade laser absorption sensor for in-situ, real-time and sensitive measurement of high-temperature SO_2 and SO_3*, **Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. Vol. **309**, 2024, pp. 123864 (1 - 7).

[20] Jiaqi Liu, Bin Zhou et al. Measurement report: *Six-year DOAS observations reveal post-2020 rebound of ship SO_2 emissions in a Shanghai port despite low-sulfur*

fuel policies, **Atmospheric Chemistry and Physics**. Vol. **25**, 2025, pp. 13849 – 13862.

[21] William J. Tango, Richard N. Zare et al, *Spectroscopy of K2 Using LaserInduced Fluorescence*, **The Journal of Chemical Physics**. Vol. **49**, 1968, pp. 4264 – 4268.

[22] Wubin Weng, Zhongshan Li et al, *Quantitative SO_2 Detection in Combustion Environments Using Broad Band Ultraviolet Absorption and Laser-Induced Fluorescence*, **Analytical Chemistry**. Vol. **91**, 2019, pp. 10849 − 10855.

[23] Pamela S. Rickly, Andrew W. Rollins et al, *Improvements to a laser-induced fluorescence instrument for measuring SO_2: impact on accuracy and precision*, **Atmospheric Measurement Techniques**. Vol. **14**, 2021, pp. 2429 – 2439.

[24] Anthony Okeefe, David A. G. Deacon, *Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources*, **Review of Scientific Instruments**. Vol. **59**, 1989, pp. 2544 - 2551.

[25] Yukai Ai, Chuji Wang et al, *Cavity ringdown spectroscopy of nitric oxide in the ultraviolet region for human breath test*, **Journal of Breath Research**. Vol. **14**, 2020, pp. 037101(1 - 12).

[26] Xiaoyan Liu, Renzhi Hu et al, Compact, *Fast Cavity Ring-Down Spectroscopy Monitor for Simultaneous Measurement of Ozone and Nitrogen Dioxide in the Atmosphere*, **Atmosphere**. Vol. **13**, 2022, pp. 2106(1 - 11).

[27] H. Loukil, P. Guillot et al, *Experimental study of optical emission in the DBD excimer lamp containing a mixture of neon xenon*, **Optik**. Vol. **269**, 2022, pp. 169910(1 - 7).

[28] Mohammad Al Ktash, Marc Brecht et al, *UV Hyperspectral Imaging with Xenon and Deuterium Light Sources: Integrating PCA and Neural Networks for Analysis of Different Raw Cotton Types*, **Journal of Imaging**. Vol. **10**, 2024, pp. 310(1 - 17).

[29] Caihong Dai, Yihang Xie et al, *Spectral irradiance primary scale realization and characterization of deuterium lamps from 200 to 400 nm*, **Applied Optics**. Vol. **59**, 2020, pp.8494 - 8504.

[30] P. Migliozzi, C.M. Mollo and A. Simonell, *A scanning device for spatial quantum efficiency measurements of photomultipliers tubes*, **Journal of Instrumentation**. Vol. **19**, 2024, pp. 1 - 13.

[31] Yue Fu, Zichen Zhang et al, *Optical Second Harmonic Generation of Low-Dimensional Semiconductor Materials*, **Nanomaterials**. Vol. **14**, 2024, pp. 662(1 - 36).

[32] Pavel Malevich, J. Hauer et al, *Generation of ultrabroadband phase-locked pulse pairs in the ultraviolet by achromatic SHG, Conference*: 2019 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe & European Quantum Electronics Conference. DOI:10.1109/CLEOE-EQEC.2019.8872231, 2019.

[33] E. Keil, Pavel Malevich, and J. Hauer, *Achromatic frequency doubling of supercontinuum pulses for transient absorption spectroscopy*, **Optics Express**. Vol. **29**, 2021, pp. 39042 (1 - 13).

[34] Zhaoyu Ma, Shilie Pan et al, *Ultraviolet Nonlinear Frequency Conversion of Solid-State Lasers in 200-400 nm Spectral Region*, **Laser & Photonics Reviews**. Vol. **20**, 2026, pp. e01629(1 - 20).

[35] R. R. Alfano and S. L. Shapiro, *Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses*, **Physical Review Letters**. Vol. **24**, 1970, pp. 592(1 - 5).

[36] A. Ermolov, P. St.J. Russell et al, *Supercontinuum generation in the vacuum ultraviolet through dispersive-wave and soliton-plasma interaction in noble-gas-filled hollow-core photonic crystal fiber*, **Physical Review A**. Vol. **92**, 2015, pp. 033821(1 - 7).

[37] Huanhuan Liu, Fufei Pang et al, *Recent development of flat supercontinuum generation in specialty optical fibers*, **Opto-Electronic Advances**. Vol. **2**, 2019, pp. 180020 (1 - 7).

[38] Vincent Wanie, Francesca Calegari et al, *Ultraviolet supercontinuum generation using a differentially-pumped integrated glass chip*, **Journal of Physics: Photonics**. Vol. **6**, 2024, pp. 025005(1 - 13).

[39] Paul Ewart, *A modeless, variable bandwidth, tunable laser*, **Optics Communications**. Vol. **55**, 1985, pp. 124 - 126.

[40] K. A. Stankov, *Laser Resonator with Ultrabroad Longitudinal Mode Spacing*, **Applied Physics**. Vol. **40**, 1986. pp. 103 - 105.

[41] Jean-Paul Pique and Sébastien Farinotti, *Efficient modeless laser for a mesospheric sodium laser guide star*, **Journal of the Optical Society of America B**. Vol. **20**, 2003, pp. 2093 - 2101.

[42] Michael Soo, Nick Glumac, *Ultraviolet Absorption Spectroscopy in Optically Dense Fireballs Using Broadband Second-Harmonic Generation of a Pulsed modeless Dye Laser*, **Applied Spectroscopy**. Vol. **68**, 2014, pp. 517 - 524.

[43] Mikhael Myara, Arnaud Garnache et al, *Highly coherent modeless broadband VECSEL*, **Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers**. Vol. **10087**, 2017, pp. 100870A(1 - 14).

[44] Mark A. Dubinskii, Stella L. Korableva et al, *Active Medium for All-Solid-State Tunable UV Laser*, **Advanced Solid State Lasers**. Vol. **15**, 1993, pp. 195 - 198.

[45] C. D. Marshall, B. H. T. Chai et al, *Ultraviolet laser emission properties of Ce-doped $LiSrAlF_6$ and $LiCaAlF_6$*, **Journal of the Optical Society of America B**. Vol. **11**, 1994, pp. 2054-2065.

[46] D.W. Coutts, A.J.S. McGonigle, *Cerium-doped fluoride lasers*, **IEEE Journal of Quantum Electronics**. Vol. **40**, 2004, pp. 1430 - 1440.

[47] Eduardo Granados, David Coutts et al, *Mode-locked deep ultraviolet Ce:LiCAF laser*, **Japanese Journal of Applied Physics**. Vol. **34**, 2009, pp. 1660 - 1662.

[48] Viktor A. Fromzel, Russell DeYoung et al, Tunable, *Narrow Linewidth, High Repetition Frequency Ce:LiCAF Lasers Pumped by the Fourth Harmonic of a Diode-Pumped Nd:YLF Laser for Ozone DIAL Measurements*, **Advances in Optical and Photonic Devices, INTECH, Croatia**. ISBN 978-953-7619-76-3, 2010, pp. 352(101 - 116).

[49] Minh Hong Pham, Hung Dai Nguyen et al, *Tunable narrow linewidth picoseconds pulses from a single grating gain-switched Ce:LiCAF laser*, **Laser Physics**. Vol. **28**, 2018, pp. 085802 (1 - 5).

[50] Diep Van Nguyen, Minh Hong Pham et al, *Tunable dual wavelength and narrow linewidth laser using a single solid-state gain medium in a double Littman resonator*, **Optics Communications**. Vol. **496**, 2021, pp. 127131(1 – 10).

[51] Pham Van Duong, Pham Hong Minh et al, *Development of short pulse broadband and tunable narrow- linewidth ultraviolet lasers using Ce:LiCAF crystal*, **Communications in Physics**. Vol. **29**, 2019, pp. 341 - 349.

[52] Arita Ren, Pham Hong Minh et al, *A High Q-factor, Easy-to-use, Broadband Ce:LiCAF Laser Cavity Based on Total Internal Reflection*, **Communications in Physics**. Vol. **26**, 2017, pp. 245 - 249.

[53] Shingo Ono, Tsuguo Fukuda et al, *High-energy, all-solid-state, ultraviolet laser power-amplifier module design and its output-energy scaling principle*, **Applied Optics**. Vol. **41**, 2002, pp. 7556 - 7560.

[54] Pham Hong Minh, Nguyen Dai Hung et al, *Possibility of generation and amplification to high power of ultraviolet Ce:LiCAF laser short pulses*, **Communications in Physics**. Vol. **24**, 2014, pp. 89 - 100.

[55] Diep Van Nguyen, Minh Hong Pham et al, *Theoretical and experimental study of ultraviolet broadband laser amplification using Ce:LiCAF crystal*, **Optics Communications**. Vol. **530**, 2023, pp. 129165(1 - 10).

[56] Connor B. Stauffer and John Tat, *Toxic Effects of Sulfur Dioxide: A Review*, **Toxics**. Vol. **14**, 2026, pp. 100.(1 – 17).

[57] A. W. E. Hodgson, P. Jacquinot and P. C. Hauser, *Electrochemical Sensor for the Detection of SO_2 in the Low-ppb Range*, **Analytical Chemistry**. Vol. **71**, 1999, pp. 19616.(1 – 11).

[58] Feng Tang, Hua Fang et al, *Determination of sulfur dioxide (SO_2) in insulating gas using plasma emission gas chromatography*, **Journal of Physics: Conference Series**. Vol. **3032**, 2025, pp. 012032.(1 – 7).

[59] I. V. Nikolaev, V. F. Chirkin et al, *Atmospheric ozone concentration measurement by UV light-emitting diode radiation absorption*, **Bulletin of the Lebedev Physics Institute**. Vol. **40**, 2013, pp. 36 – 41.

[60] Rachid Laref, Maryam Siadat et al, *Field Nitrogen Dioxide and Ozone Monitoring Using Electrochemical Sensors with Partial Least Squares Regression*, **Chemistry Proceedings**. Vol. **5**, 2021, pp. 61(1 – 5).

[61] Kjell Thomas Klasson, Angela B. Walker et al, *Research Note: Measurement of Ozone via an Indirect Gas Chromatography Method*, **Ozone: Science and Engineering**. Vol. **25**, 2003, pp. 155 - 158.

[62] Thomas Danckaert, Jonas Vlietinck et al, *QDOAS Software User Manual,* **Royal Belgian Institute for Space Aeronomy, Brussels**, 2017.

[63] Fayt, Jonas et al, *QDOAS trace gas retrieval software (Version all)*, **Royal Belgian Institute for Space Aeronomy, Brussels**, 2024.

[64] Jan-Marcus Nasse, Ulrich Platt et al, *Recent improvements of long-path DOAS measurements: impact on accuracy and stability of short-term and automated long-term observations*, **Journal of Optical Technology**. Vol. **12**, 2019, pp. 4149–4169.

[65] Jieshu Zou, Fei Wang, *Simultaneous measurement of SO_2 and NO_2 concentration using an optical fiber-based LP-DOAS system*, **Chinese Optics Letters**. Vol. **18**, 2020, pp. 021201(1 - 6).

[66] Mui Viet Luong, Peter Schwerdtferger et al, *First-principles calculations of electronic and optical properties of $LiCaAlF_6$ and $LiSrAlF_6$ crystals as VUV to UV solid-state laser materials*, Optical Materials. Vol. 65, 2017, pp. 15-20.

[67] Toshihiko Shimizu, Kohei Yamanoi et al, *High pressure band gap modification of LiCaAlF6*, **Appl. Phys. Lett**. Vol. **110**, 2017, pp. 141902(1- 10).

[68] V V Semashko, A V Lovchev et al, *Z-scan technique to study gain properties of optically pumped media*, **Laser Physics Letters**, Vol. **15**, 2018, pp.035702(1 - 12).

[69] A.A. Shavelev, V.V. Semashko et al, *Single crystals with advanced laser properties $LiCaAlF_6:Ce^{3+}$ grown by Bridgman technique*, **Journal of Crystal Growth**. Vol. **485**, 2018, pp. 73–77.

[70] Duong Van Pham, Minh Hong Pham at al, *Studying the Nonlinear Optical Properties of Fluoride Laser Host Materials in the Ultraviolet Wavelength Region*, **Appl. Sci**. Vol.**12**, 2022, pp.372(1 – 9).

[71] Adam Sharp, David W. Coutts et al, *Generation of sub-100 fs ultraviolet pulses from a Kerr-lens mode-locked Ce:LiCAF laser*, **Applied Optics**. Vol. **60**, 2021, pp. 8316-8320.

[72] Luận án tiến sĩ Nguyễn Văn Điệp, *Nghiên cứu động học khuếch đại xung laser tử ngoại 280-320 nm và định hướng ứng dụng trong quan trắc môi trường*, **Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam**, (2023).

[73] P. Flamant, Rate equations for dye lasers: comment on the spiking phenomenon, Optics Communications. Vol. 25, 1978, pp. 247 - 250.

[74] Nguyen Van Hao, Nguyen Dai Hung et al, *Numerical investigations of laser diode endpumped solid-state Cr:LiSAF lasers passively Q-switched with Cr:YSO crystal*, **Communication in Physics**. Vol. **24**, 2014, pp. 71 - 84.

[75] Marilou Cadatal-Raduban, Nobuhiko Sarukura et al, *Ultrashort Pulse Generation in Ce:LiCAF Ultraviolet Laser*, **Numerical Simulations in Engineering and Science, London, W_1W_5PF, United Kingdom**. 2018, pp. 135-162.

[76] Renpeng Yan, Haobo Xu and Xudong Li, *Computation and Verification of Spatial Rate Equations for an Electro-Optically Q-Switched Laser-Diode Side-Pumped Nd:YAG Laser*, **Applied Sciences**. Vol. **13**, 2023, pp. 5410(1 - 13).

[77] Chao Wei, Du Wang et al, *Modeling on a multi-level rate equation model and rovibrational relaxations of HBr-filled hollow-core fiber lasers*, **Optics Express**. Vol. **32**, 2024, pp. 30713 - 30723.

[78] Chana Goren, Shaul Pearl et al, Amplified Spontaneous Emission in Slab Amplifiers, IEEE Journal of Quantum Electronics. Vol. 42, 2006, pp. 1239 – 1247.

[79] Drew A. Copeland, Amplified Spontaneous Emission (ASE) Models and Approximations for Thin-Disk Laser Modeling, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. Vol. 8599, 2013, pp. 1 – 24.

[80] A. E. Siegman, *Defining, measuring, and optimizing laser beam quality*, **Laser Resonators and Coherent Optics: Modeling, Technology, and Applications**. Vol. **1868**, 1993, pp. 2 - 12.

[81] Thomas F. Johnston, *Beam propagation (M^2) measurement made as easy as it gets: the four-cuts method*, **Applied Optics**. Vol. **37**, 1998, pp. 4840 - 4850.

[82] Lucas Hofer, Milan Krstajić and Robert P. Smith, *Measuring laser beams with a neural network*, **Applied Optics**. Vol. **61**, 2022, pp. 1924-1929.

[83] Lyubomir Lazov, Tsanko Karadzhov, *Methods for Measuring Laser Power*, **Proceedings of the 13th International Scientific and Practical Conference**. Vol. **3**, 2021, pp. 173-180.

[84] Pham Hong Minh, Nguyen Dai Hung et al, *Spectral and temporal characteristics of picosecond quenching cavity solid-state dye lasers*, **International Workshop on Photonics and Applications**, ISBN: 978-604-913-578, 2014.

[85] L. M. Frantz and J. S. Nodvik, Theory of pulse propagation in a laser amplifier, **Journal of Applied Physics**. Vol. **34**, 1963, pp. 2346 – 2349.

[86] Peter Kroetz, R. J. Dwayne Miller et al, *Numerical study of spectral shaping in high energy Ho:YLF amplifiers*, **Optics Express**. Vol. **24**, 2016, pp. 9905-9921.

[87] Peter Krötz, R. J. D. Miller et al, *Study on laser characteristics of Ho:YLF regenerative amplifiers: Operation regimes, gain dynamics, and highly stable operation points*. **Applied Physics B**. Vol. **123**, 2017, pp. 126(1 - 17).

[88] Bingnan Shi, Baitao Zhang et al, *Modified Frantz-Nodvik equation and numerical simulation of a high-power Innoslab picosecond laser amplifier*, **Optics Express**. Vol. **30**, 2022, pp. 11026-11035.

[89] Alexander T Coney, Ian Elder et al, *High-energy Q-switched Nd:YAG oscillator and amplifier development for large-mode, low-alignment sensitivity applications*, **Laser Physics Letters**. Vol. **19**, 2022, pp. 085001(1 - 7).

[90] Karsten Schuhmann, Aldo Antognini et al, *Multi-pass amplifiers with self-compensation of the thermal lens*, **Applied Optics**. Vol. **55**, 2018, pp. 10323-10333.

[91] Christoph Kern, Ulrich Platt et al, *Applicability of light-emitting diodes as light sources for active differential optical absorption spectroscopy measurements*, **Applied Optics**. Vol. **45**, 2006, pp. 2077 – 2088.

[92] Sebastian Oscar Danielache, Naohiro Yoshida et al, *High-precision spectroscopy of ^{32}S, ^{33}S, and ^{34}S sulfur dioxide: Ultraviolet absorption cross sections and isotope effects*, **Journal of Geophysical Research - Atmospheres**. Vol. **113**, 2008, pp . D17314(1 - 14).

[93] Sinead O'Keeffe, Carol Fitzpatrick and Elfed Lewis, *An optical fibre based ultra violet and visible absorption spectroscopy system for ozone concentration monitoring*, **Sensors and Actuators B: Chemical**. Vol. **125**, 2007, pp. 372–378.

[94] K. Bogumil, J.P. Burrows et al, *Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230–2380 nm region*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Vol. **157**, 2003, pp. 167–184.

[95] Barbara Wellmann, David W. Coutts et al, *Linewidth narrowing of a tunable mode-locked pumped continuous-wave Ce:LiCAF laser*, **Optics Letters**. Vol. **40**, 2015, pp.3065(1 - 4).

[96] Penghua Ji, Yuxin Leng et al, *Suppressing the spectral gain-narrowing effect of high-gain Ti:Sapphire amplifiers by a novel polarization-encoded filter*, **Optics Communications**. Vol. **495**, 2021, pp.127086(1 - 5).

[97] Yanxin Li, Xuewen Shu et al, *Modeless Raman fiber laser*, **Optica**. Vol. **10**, 2023, pp. 1037 - 1043.

[98] Håkan Axelsson, Mats Rudin et al, *Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) Measurements of Ozone in the 280-290 nm Wavelength Region*, **Applied Spectroscopy**. Vol. **44**, 1990, pp. 1654 - 1658.

[99] D. J. Brassington, *Sulfur dioxide absorption cross-section measurements from 290 nm to 317 nm*, **Applied Optics**. Vol. **20**, 1981, pp. 3774 – 3779.

[100] Zoë Y. W. Davis1 and Robert McLaren, *Recommendations for spectral fitting of SO_2 from miniature multi-axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS) measurements*, **Atmospheric Measurement Techniques**. Vol. **13**, 2020, pp. 3993 – 4010.

[101] Bo Peng, Ye Tao et al, *Study on two-stage concentration detection algorithm based on UV-DOAS: For mixed gas of NO and SO_2*, **Journal of Molecular Spectroscopy**. Vol. **413 – 414**, 2025, pp. 112057(1 - 8).

[102] Alankar Shrivastava, Vipin B. Gupta, Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods, **Chronicles of Young Scientists**. Vol. **2**, 2011, pp. 21 - 25.

[103] International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use (ICH), *ICH Harmonised Guideline Q2(R2)*: **Validation of Analytical Procedures, Geneva, Switzerland**, 2023.

[104] Bo Peng, Yongcai Guo et al, *Temperature-compensated ppb-level sulfur dioxide detection system based on Fourier transform ultraviolet differential optical absorption spectrum method*, **Sensors and Actuators B: Chemical**. Vol. **312**, 2020, pp. 127988(1 - 8).

[105] Jie Gao, Bentian Fu et al, *An online trace gas detection system for multi-component atmospheric pollutants based on ultraviolet differential optical absorption spectroscopy combined with convolutional attention neural network*, **Sensors and Actuators B: Chemical**. Vol. **441**, 2025, pp. 138057(1 - 11).

[106] Xiangguang Ji, Thomas Wagner et al, *Ozone profiles without blind area retrieved from MAX-DOAS measurements and comprehensive validation with multi-platform observations*, **Remote Sensing of Environment**. Vol. **284**, 2023, pp. 113339(1 - 24).

[107] Yuanyuan Qian, Fuqi Si et al, *Retrieval of tropospheric ozone profiles using ground-based MAX-DOAS*, **Science of The Total Environment**. Vol. **857**, 2023, pp. 159341(1 - 8).

[108] Yuanyuan Qian, Yuhan Luo et al, *Ground-Based MAX-DOAS Observations of Tropospheric Ozone and Its Precursors for Diagnosing Ozone Formation Sensitivity*, **Remote Sensing**. Vol. **17**, 2025, pp. 658(1 - 14).

[109] Ryan Thalman, Jaron C. Hansen et al, *Detection of Sulfur Dioxide by Broadband Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy (BBCEAS)*, **Sensors**. Vol. **22**, 2022, pp. 2626(1 - 15).

[110] Anthony Puga and Azer Yalin, *Ozone Detection via Deep-Ultraviolet Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy with a Laser Driven Light Source*, **Sensors**. Vol. **23**, 2023, pp. 4989(1 - 15).

[111] Minh Hong Pham, Trung Van Dinh et al, *Development of broadband ultraviolet pulsed laser using Ce:LiCAF crystal to determine SO_2 gas concentration by differential absorption spectroscopy*, **Communications in Physics**. Vol. **34**, 2024, pp. 11 - 18.

PHỤ LỤC

A. Tiết diện hấp thụ và phát xạ của Ce:LiCAF

270.0	5.2076	0.0851
270.5	5.0396	0.0798
271.0	4.8636	0.0817
271.5	4.4673	0.0982
272.0	4.1236	0.1148
272.5	3.9495	0.1442
273.0	3.7531	0.1885
273.5	3.4546	0.2495
274.0	3.1351	0.3008
274.5	3.0412	0.4037
275.0	2.4242	0.5335
275.5	2.3611	0.7046
276.0	2.3051	0.8479
276.5	1.9059	1.1039
277.0	1.7660	1.4339
277.5	1.6908	1.6755
278.0	1.5382	2.1138
278.5	1.3802	2.6067
279.0	1.2535	3.1555
279.5	1.1621	3.5421
280.0	1.0925	4.131
280.5	1.0085	4.7439
281.0	0.9007	5.3474
281.5	0.8025	5.7516
282.0	0.7402	6.3557
282.5	0.6981	6.9338
283.0	0.6513	7.4582
283.5	0.5979	7.7906
284.0	0.5506	8.2876
284.5	0.5158	8.6395

285.0	0.4898	9.0518
285.5	0.4681	9.4164
286.0	0.4462	9.7137
286.5	0.4204	9.9152
287.0	0.3871	9.993
287.5	0.3446	10.0524
288.0	0.3009	9.9897
288.5	0.2671	9.9249
289.0	0.2520	9.7822
289.5	0.2522	9.5034
290.0	0.2606	9.3173
290.5	0.2703	8.9767
291.0	0.2768	8.5861
291.5	0.2779	8.1703
292.0	0.2713	7.7438
292.5	0.2551	7.446
293.0	0.2313	7.0031
293.5	0.2055	6.5962
294.0	0.1833	6.1845
294.5	0.1702	5.9103
295.0	0.1669	5.542
295.5	0.1695	5.3083
296.0	0.1737	4.9715
296.5	0.1754	4.6892
297.0	0.1721	4.4237
297.5	0.1652	4.1824
298.0	0.1567	4.0481
298.5	0.1489	3.869
299.0	0.1437	3.7014
299.5	0.1418	3.5745
300.0	0.1422	3.5028
300.5	0.1439	3.4286

301.0	0.1458	3.3791
301.5	0.1471	3.3576
302.0	0.1478	3.3337
302.5	0.1478	3.3282
303.0	0.1472	3.3407
303.5	0.1461	3.3797
304.0	0.1443	3.4129
304.5	0.1425	3.4493
305.0	0.1408	3.4777
305.5	0.1399	3.5282
306.0	0.1401	3.5572
306.5	0.1419	3.6045
307.0	0.1457	3.6423
307.5	0.1517	3.665
308.0	0.1589	3.6651
308.5	0.1661	3.662
309.0	0.1719	3.6794
309.5	0.1752	3.6623
310.0	0.1748	3.6414
310.5	0.1709	3.5893
311.0	0.1648	3.532
311.5	0.1574	3.4994
312.0	0.1501	3.4178
312.5	0.1441	3.3192
313.0	0.1398	3.2302
313.5	0.1377	3.134
314.0	0.1375	3.011
314.5	0.1394	2.9335
315.0	0.1434	2.8096
315.5	0.1494	2.6774
316.0	0.1568	2.5441
316.5	0.1649	2.4627

317.0	0.1725	2.3354
317.5	0.1788	2.2078
318.0	0.1831	2.074
318.5	0.1849	1.9856
319.0	0.1837	1.8625
319.5	0.1829	1.7351
320.0	0.1775	1.619
320.5	0.1586	1.5079
321.0	0.1449	1.4329
321.5	0.1308	1.3251
322.0	0.1177	1.2275
322.5	0.1069	1.134
323.0	0.0986	1.0706
323.5	0.0926	0.9836
324.0	0.0885	0.9054
324.5	0.0862	0.8327
325.0	0.0852	0.7647
325.5	0.0852	0.7188
326.0	0.0857	0.6563
326.5	0.0861	0.6043
327.0	0.0858	0.5489
327.5	0.0849	0.5004
328.0	0.0838	0.4686
328.5	0.0833	0.4259
329.0	0.0843	0.3864
329.5	0.0876	0.3512
330.0	0.0931	0.3202
330.5	0.0894	0.2998
331.0	0.0768	0.2725
331.5	0.0649	0.2468
332.0	0.0625	0.2206
332.5	0.0688	0.2001

333.0 0.0631 0.190

333.5 0.0649 0.1697

334.0 0.0637 0.1567

334.5 0.0629 0.1389

335.0 0.0675 0.1267

335.5 0.0586 0.1315

336.0 0.0449 0.1267

336.5 0.0308 0.1184

337.0 0.0177 0.1157

337.5 0.0069 0.1117

338.0 0.0086 0.1267

338.5 0.0026 0.1236

339.0 0.0085 0.1184

339.5 0.0062 0.1157

340.0 0.0052 0.1117

B. Chương trình mô phỏng động học

```
function dy=Ce1nano276(t,y)
 global q1 N1 sig Lc tau1 m n tip Ipeak;
t1=10;tip1=tip^2;m1=m+1;c=(t-t1)^2;
Ib=Ipeak*exp(-4*log(2)*c/tip1);
 m1=m+1;
 I=y(2:m1);
 dy1=Ib+(sum(sig(:,1).*I))*(N1-y(1))-(sum(sig(:,2).*I)+1./tau1)*y(1);
 dy2=[];
 for j=1:m
 a=Γs(sig(j,2)*y(1)-sig(j,1)*(N1-y(1)));
T1=1e+10*(Lc*(n-1))/3;
dy2=[dy2;(1*Lc*a-q1-1)*y(j+1)/T1+sig(j,2)/ max(sig(j,2))-(1e-8)*y(1)];
end;
dy=[dy1;dy2];
clc;
clear;
```

```
close all;
 x=270:0.05:340;
y=spline(sigv(:,1),sigv(:,2),x);
z=spline(sigv(:,1),sigv(:,3),x);
sig1=[x' y' z'];
[m,c1]=size(sig1);
m1=m+1;
sig2=sig1(:,1);
sig=1e-18*[sig1(:,2),sig1(:,3)];
emiss=sig1(:,1);
clear sig1;
global q1 N1 sig Lc tau1 m n emiss to tip Ipeak;
   N1=5e18;
   Lc=2;
   R=1;
   tau=25;
   n=1.41;
   to=20;
   tip=7;
   %PumpEnergy = 10
PEj=[4 6 8 10 12 14];
for j=1:length(PEj);
PumpEnergy=PEj(j)
Epump=[];
Eout=[];
anpha=3;
l=Lc;
h=6.62606957E-34;
c=3e10;
vetbom=0.01;
lambda=266E-7;
AA=pi*vetbom.^2*l;
```

```
Ipeak=((PumpEnergy*1e6)/tip)*lambda*(1-exp(anpha*l))./(1E9*h*c*pi*vetbom.^2);
    f1=[];
    Ln=[];
    tau1=tau;
    q1=-log(R);
   f=zeros(m+1,1);
   y1=[];
   x1=[];
  for j=1:1:to
  [x y]=ode45('Ce1nano276',[j-1 j],f);
   f=y(end,:)';
    y1=[y1;y];
    x1=[x1;x];
   clear x y ;
end;
tg1=x1;
tg2=y1;
    Max=max(y1);
   MaxI=max(Max);
   [h,c]=size(y1);
   MaxY1=max(y1);
   a1=[x1(1);x1;x1(end)];
   INTP1=[];
for i=1:m
    a2=[0;y1(:,i+1);0];
    INT1=polyarea(a1,a2);
    INTP1=[INTP1;INT1];
    clear a2;
end;
    f1=[f1;INTP1];
    [mIN,nIN]=size(INTP1);
    INTENSITY=max(INTP1);
```

```
    [mx1,nx1]=size(x1);
   INT11=[];
for i=1:mx1
    c=[];
    a3=[sig2(1,1);sig2;sig2(end,1)];
    c=y1(i,2:m1);
    b=c';
    a4=[b(1,1);b;b(end,1)];
    IN=polyarea(a3,a4);
    INT11=[INT11;IN];
    a4=[];
end;
  tg1=max(INT11);
   XX=x1;
   t1=10;tip1=tip.^2;m1=m+1;c=(XX-t1).^2;
   YY= exp(-4*log(2)*c/tip1);
   h=6.62606957E-34; % j.s;
  c=3e10;  % cm/s
  E=INTP1*h*c./(1e-7*sig2);
   a3=[sig2(1,1);sig2;sig2(end,1)];
  a4=[0;E;0];
  IN=polyarea(a3,a4)*1000 ;
  OutEnergy=round(IN * 0.7 * (pi * vetbom.^2) * 1000, 2)
  Epump(j) = PumpEnergy;
  Eout(j)  = OutEnergy;
  end;
 Epump = [4 6 8 10 12 14]
figure(1);
plot(Epump, Eout, '-o', ...
    'LineWidth', 2, ...
    'MarkerSize', 8, ...
    'MarkerFaceColor', 'r');
```

```
 Nlam = length(sigv(:,1)');
PumpEnerg = [4 6 8 10 12 14];
 %PumpEnerg = [4 8 10 14];
 Np   = length(PumpEnerg);
 spectra_raw = zeros(Nlam, Np);
 base_spectrum = (1e-18 * sigv(:,3))';
 for k = 1:Np
 scale_k = PumpEnerg(k) / max(PumpEnerg);
spectra_raw(:,k) = base_spectrum * scale_k;
end;
figure(1349); clf;
hold on; grid on;
colors = jet(Np);
 for k = 1:Np
 plot(sigv(:,1)', spectra_raw(:,k), ...
       'Color', colors(k,:), ...
       'LineWidth', 2, ...
       'DisplayName', sprintf('E_{pump}=%.2f mJ', PumpEnerg(k)));
end
 xlabel('Wavelength (nm)','FontSize', 12);
ylabel('Intensity (a.u.)','FontSize', 12);
title('Emission Spectrum vs Pump Energy','FontSize', 12);
legend('show');
box on;
spectra_norm = spectra_raw ./ max(spectra_raw, [], 1);
 figure(13490);
clf;
hold on;
grid on;
colors = jet(Np);
for k = 1:Np
    plot(sigv(:,1), spectra_norm(:,k), ...
```

```
    'Color', colors(k,:), ...
    'LineWidth', 2, ...
    'DisplayName', sprintf('E_{pump} = %.2f mJ', PumpEnerg(k)));
end
xlabel('Wavelength (nm)', 'FontSize', 12);
ylabel('Normalized Intensity (a.u.)', 'FontSize', 12);
title('Normalized Emission Spectra vs Pump Energy', 'FontSize', 12);
legend('show');
```

C. Chương trình mô phỏng khuếch đại

```
clear all; clc; close all; format long
sigmas(:,1)=sig(:,1);
sigmas(:,2)=1e-22*sig(:,2);
sigmas(:,3)=1e-22*sig(:,4);
figure(1);
plot(sigmas(:,1), sigmas(:,2),'r','linewidth',2)
beta0=0.5;
beta1= 7.4997/(7.4997+0.117);
beta2= 0.2671/(0.2671+5.621);
eg0=beta0*(sigmas(:,2)+ sigmas(:,3))- sigmas(:,3);
eg1=beta1*(sigmas(:,2)+ sigmas(:,3))- sigmas(:,3);
eg2=beta2*(sigmas(:,2)+ sigmas(:,3))- sigmas(:,3);
y=sigmas(:,1)*0;
wavelength_P=linspace(264,268,100);
Abs_pump=spline(sigmas(:,1),sigmas(:,2),wavelength_P);
Ems_pump=spline(sigmas(:,1),sigmas(:,3),wavelength_P);
PP=[(1e-9*wavelength_P)', Abs_pump', Ems_pump'];
sigmas_pump=PP;
wavelength_S=linspace(270,340,7000);
Abs_seed=spline(sigmas(:,1),sigmas(:,2),wavelength_S);
Ems_seed=spline(sigmas(:,1),sigmas(:,3),wavelength_S);
SS=[(1e-9*wavelength_S)', Abs_seed', Ems_seed'];
sigmas_seed=SS;
```

```
p_inv_start=0.0455;
N_pump_slices=50;
N_seed_slices=50;
Number_of_single_passes=4;
N_gain_ion_density=5*10^23;
T_losses=0.9;
h=6.62606957*10^(-34);
c=3*10^8;
tau_gain=25*(10^-9);
length_crystal=0.02;
a=0.002;
anpha=[5 5 10 10]*pi/180;
length_amply=length_crystal-1/(4*a)*((length_crystal-
    a*tan(anpha/2)).^2).*tan(anpha/2)./(1-tan(anpha/2))
Pump_energy=0.10; % J
%hhhjj=[0.06 0.08  0.1 0.12];
%for jj=1:length(hhhjj);
%Pump_energy=hhhjj(jj);
pump_time=0.1;  % s
pump_time_pulse=7*10^-9;    %
radius_laser_and_pump_mode=0.001; % m
radius_laser_and_seed_mode=0.0005; % m
Pump_fluence=Pump_energy*pump_time/(radius_laser_and_pump_mode^2*pi);
FWHM_Gauss_pump=7*10^-9; % m
sigma_gauss_pump=FWHM_Gauss_pump/50;
lambda_0=266*10^-9; % m
delta_lambda_pump=sigmas_pump(2,1)-sigmas_pump(1,1);
norm_spectral_pump=0.48/(sqrt(2*pi)*sigma_gauss_pump)*exp((-
    (sigmas_pump(:,1)-lambda_0).^2)/(2*sigma_gauss_pump^2));
Spectral_Pump_pump=norm_spectral_pump*Pump_fluence*delta_lambda_pump;   %
    Spectral pump pulse fluence
```

```
[p_inv_out_pump,J_pulse_out_pump,p]=Sub_function_slice_fluence1(Spectral_Pump
    _pump,N_pump_slices,...
pump_time_pulse,p_inv_start,sigmas_pump,tau_gain,h,c,N_gain_ion_density,length_c
    rystal,T_losses);
ppp=p_inv_out_pump;
Seed_energy=0.2*(10^-3);
%ttyjj=[0.1*(10^-3) 0.2*(10^-3) 0.4*(10^-3) 0.6*(10^-3)];
%for jj=1:length(ttyjj);
%Seed_energy=ttyjj(jj);
seed_pulse_duration=3*(10^-9);
F_seed=Seed_energy/(radius_laser_and_seed_mode^2*pi);
FWHM_Gauss_seed=16*10^-9;  % m
%mnmnjj=[12*10^-9 14*10^-9 16*10^-9 20*10^-9];  % m
%for jj=1:length(mnmnjj);
%FWHM_Gauss_seed=mnmnjj(jj);
sigma_gauss=FWHM_Gauss_seed/50;
lambda_0=288.5*10^-9;
delta_lambda_seed=sigmas_seed(2,1)-sigmas_seed(1,1);
norm_spectral_seed=0.48/(sqrt(56*pi)*sigma_gauss)*exp((-(sigmas_seed(:,1)-
    lambda_0).^2)/(2*sigma_gauss^2));
J_pulse_in=norm_spectral_seed*F_seed*delta_lambda_seed;
J_seed_spectrum_normalized=J_pulse_in/max(J_pulse_in);
xxx=norm_spectral_seed*F_seed*delta_lambda_seed/max(norm_spectral_seed*F_see
    d*delta_lambda_seed);
JJJ_pulse_in= (SS(:,2)/(max(SS(:,2))))*(max(J_pulse_in));
FWHM=[];
for j=1:Number_of_single_passes j
[p_inv_out_seed(j),J_pulse_out(:,j)]=Sub_function_slice_fluence1(JJJ_pulse_in,N_see
    d_slices,...
   seed_pulse_duration,ppp,sigmas_seed,tau_gain,h,c,N_gain_ion_density,...
   length_amply(j),T_losses);
 JJJ_pulse_in=J_pulse_out(:,j);
```

```
 E_pulse_energy(j)=sum(J_pulse_out(:,j),1)*(radius_laser_and_seed_mode^2);
p_inv_out_pump(j+1)=p_inv_out_seed(j);
 J_spectrum_after_each_single_pass(j,:)=JJJ_pulse_in/max(JJJ_pulse_in);
JJ_spectrum_after_each_single_pass(j,:)=JJJ_pulse_in;
z11=J_spectrum_after_each_single_pass(j,:);
x01=sigmas_seed(:,1)*10^9;
for w= 1:length(z11)
if z11(w)>=0.5
xxx5=x01(w);
ZZ1=z11(w);
buocsongphattrai=(xxx5);
break;
end
end
for w=1:length(z11)
if z11(w)<=0.5 & x01(w)>xxx5
xxx6=x01(w);
ZZ2=z11(w);
buocsongphatphai=(xxx6);
break;
end
end
FWHM_PHO=(buocsongphatphai- buocsongphattrai);
FWHM=[FWHM (FWHM_PHO+1.0)];
 end
E_out=[Seed_energy E_pulse_energy];    % j nang luong laser ra
GG=[ E_out(2)/E_out(1) E_out(3)/E_out(2) E_out(4)/E_out(3) E_out(5)/E_out(4)];
anpha=[ppp p_inv_out_seed];
figure(2);
plot(sigmas_seed(:,1)*10^9,J_seed_spectrum_normalized,'r',
      sigmas_seed(:,1)*10^9,JJJ_pulse_in/max(J_pulse_in),'b','linewidth',2)
figure(3);
```

```
plot(sigmas_seed(:,1)*10^9,sigmas_seed(:,2)/max(sigmas_seed(:,2)),'r',
    sigmas_seed(:,1)*10^9,JJJ_pulse_in/max(JJJ_pulse_in),'b','linewidth',2)
figure(4);
plot(sigmas_seed(:,1)*10^9,J_spectrum_after_each_single_pass,
    sigmas_seed(:,1)*10^9,sigmas_seed(:,2)/max(sigmas_seed(:,2)))
figure(5);
plot(sigmas_seed(:,1)*10^9,JJ_spectrum_after_each_single_pass,
    sigmas_seed(:,1)*10^9,sigmas_seed(:,2))% pho laser
figure(6);
plot([0:1:Number_of_single_passes],E_out*1000,'linewidth',2); hold on
FWHM=[1e9*FWHM_Gauss_seed, FWHM];
figure(7);
plot([0:1:Number_of_single_passes],FWHM,'linewidth',2); hold on
```