

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ

Кухтін Сергій Михайлович

УДК 535.341:535.342:535.343:535.343.4

**МОДУЛЯЦІЙНА ЛАЗЕРНА СПЕКТРОСКОПІЯ
МЕТАНУ В ПОВІТРІ І ВОДІ**

01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Харківському національному університеті радіоелектроніки Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Мачехін Юрій Павлович,
Харківський національний університет радіоелектроніки
МОН України

Офіційні опоненти: доктор фізико–математичних наук, професор
Кокодій Микола Григорович,
Харківський національний фармацевтичний університет
МОЗ України;

доктор технічних наук, професор
Назаренко Леонід Андрійович,
Харківський національний університет міського
господарства імені О.М. Бекетова МОН України.

Захист відбудеться «29» жовтня 2019р. о 15-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.052.04 при Харківському національному університеті радіоелектроніки за адресою: 61166, м. Харків, просп. Науки, 14.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Харківського національного університету радіоелектроніки за адресою: 61166, м. Харків, просп. Науки 14

Автореферат розісланий «27» вересня 2019 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
канд. техн. наук, доц.

Є.А. Разумов-Фризюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи.

Запровадження ефективних методів реєстрації метану в широких діапазонах концентрацій у різноманітних середовищах принципово важливо у багатьох галузях. В атмосфері до таких слід віднести екологічний моніторинг, враховуючи, що метан належить до основних парникових газів з внеском глобальне потепління більш ніж 20% та є важливим індикатором біологічних процесів. Оскільки метан є вибухонебезпечним газом принциповим стає контроль в реальному часі викидів у вугільних шахтах, витоків на газопроводах, сховищах природного газу. Слід також вказати на необхідність вимірів концентрації метану для технологічних процесів промислових підприємств, що використовують метан як сировину.

Інший важливий напрямок – вимір концентрації розчиненого метану у воді, особливо акваторій, на шельфові райони яких припадає порядку 75 % розчиненого метану і 2% атмосферних викидів. Вимір розчиненого метану також має ключове значення для пошуку шельфових родовищ природного газу, а також дослідження формування і оцінки метангідратних покладів, які розглядаються, як перспективне джерело природного газу.

Абсорбційна спектроскопія і методи на її основі є одними з найбільш ефективних інструментів реєстрації газів, зокрема метану. Вони характеризуються високою чуттєвістю і безконтактністю. До найбільш розповсюджених належать пряма абсорбційна спектроскопія з використанням довгих оптичних шляхів поглинання, методи на основі внутрішньо-резонаторного поглинання, акустооптична спектроскопія, метод модуляційної лазерної спектроскопії.

Незважаючи на високу чутливість, деякі обмеження властиві цим методам, суттєво звужують область їхнього використання. До них слід насамперед віднести вузький діапазон концентрацій, що вимірюються (зазвичай надмалі концентрації), неможливість дистанційних вимірів, тривалий час відгуку, складність технічної реалізації, обмеження in-situ вимірів. Ефективних методів реєстрації розчиненого метану у водному середовищі на теперішній час не подано, незважаючи на спроби адоптації методів абсорбційної спектроскопії. Більшість поданих у літературі робіт пов'язані з вимірюваннями газоподібного метану, що виділяється з води шляхом адсорбції. Критичне значення в цьому випадку мають методики виділення метану, недоліки яких впливають на достовірності результатів вимірювань. Безпосереднє вимірювання розчиненого у воді метану спектроскопією комбінаційного розсіювання неефективно з точки зору мінімально визначених концентрацій.

Перспективним у цьому відношенні є метод лазерної модуляційної лазерної спектроскопії. З огляду на простоту реалізації, метод дозволяє домогтися високої чутливості, що на декілька порядків перевищує пряму абсорбційну спектроскопію з еквівалентними оптичними трасами. Він сумісний з багатопрхідними кюветами, дозволяє реалізувати дистанційні вимірювання через оптичне волокно в режимі реального часу.

Слід зазначити, що основним застосуванням методу модуляційної спектроскопії є вимірювання надмалих поглинань. Застосування його під час вимірювань порівняно великих поглинань в газових середовищах вивчено недостатньо.

Таким чином, удосконалення методу частотної модуляційної спектроскопії і його технічна реалізація для атмосферних і підводних вимірів у широкому діапазоні поглинань, є актуальним завданням.

Зв'язок з робочими темами і програмами

Дисертаційна робота виконана в рамках досліджень кафедри фізичних основ електронної техніки Харківського національного університету радіоелектроніки в межах виконання держбюджетних робіт Ф25.4/035 «Дослідження спектрів поглинання метан гідратів при високому тиску методом модуляційної лазерної спектроскопії». Частина робіт із застосуванням експериментального обладнання виконувалась згідно з договором №114 про науково-технічну співпрацю між інститутом сцинтиляційних матеріалів НАНУ та Харківським національним університетом радіоелектроніки в рамках проекту «Дослідження умов формування та оптимізації спектра випромінювання твердотілих чіп лазерів для практичного використання».

Мета і задачі досліджень

Теоретично і експериментально дослідити метод модуляційної лазерної спектроскопії в умовах реєстрації газових сумішей з метаном широкого діапазону поглинань. Сформулювати і оцінити можливість використання методу модуляційної лазерної спектроскопії для реєстрації розчиненого у воді метану.

Виходячи з мети роботи були поставлені такі **задачі**:

- Провести математичне моделювання методу модуляційної лазерної спектроскопії при реєстрації метану в широкому діапазоні поглинань $0,001 < \alpha < 1,5$ у випадку нерівномірності амплітудно-частотної характеристики лазера для лоренцевого і гаусового профілю лінії поглинання.
- Оцінити величини методичних похибок розрахунків і розробити методику визначення концентрації метану з мінімізованими похибками, що обумовлені як вибором розрахункових співвідношень, так і методами встановлення частоти лазера в резонанс поглинання.
- Розробити вимірювальний стенд для вивчення можливостей використання лазера з розподіленим зворотним зв'язком у складі вимірювальної системи для дистанційних вимірювань метану. Провести експериментальне дослідження поглинання метану на полосі $1,65 \mu$ методом вимірювання прямого поглинання і методом модуляційної лазерної спектроскопії у випадку великих поглинань.
- Встановити оптимальні умови застосування методу при реєстрації розчиненого метану в воді.

Об'єкт дослідження – процес вимірювання метану.

Предмет дослідження – методи та засоби лазерної спектроскопії.

Методи досліджень – у роботі використовуються розрахунково-теоретичні та чисельні методи досліджень, а саме методи чисельного моделювання, методи математичної фізики, методи експериментальних досліджень та обробки вимірювань.

Наукова новизна отриманих результатів

Вперше

1. Побудовано математичну модель модуляційної лазерної спектроскопії, що враховує довільну величину поглинання лазерного випромінювання і амплітудно-частотну характеристику лазерних діодів з розподіленим зворотним зв'язком.

2. Обґрунтовано метод встановлення частоти лазера на максимум поглинання для забезпечення найкращої точності вимірів.

3. Обґрунтовано методичні похибки методу модуляційної лазерної спектроскопії.

4. Отримав подальший розвиток метод модуляційної лазерної спектроскопії для детектування метану у воді.

Практичне значення отриманих результатів у тому, що на основі проведених у дисертаційній роботі досліджень:

– розроблено методику виміру концентрації метану в широких діапазонах поглинань з мінімізованими методичними похибками.

– розроблено вимірювальну систему на основі методу МЛС з використанням РЗЗ лазерного діоду та оптоволоконних оптичних ліній для дистанційних вимірів концентрації метану.

– розроблено конструкції газового фільтра для виділення метану з води, кювету для дослідження метангідратних сполук, а також методику розробки газогідратних родовищ за допомогою лазерного випромінювання.

– результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес кафедри фізичних основ електронної техніки для спецкурсів «Проектування та технологія виробництва оптоелектронного і лазерного обладнання», «Лазерна прикладна спектроскопія», «Оптоелектроніка».

Особистий внесок здобувача

Основні положення і результати, наведені в дисертації отримані автором самостійно. У роботах опублікованих у співавторстві, частина здобувача є основною. У роботах [1–5] вивчені особливості реєстрації метану і метангідратів і спосіб реалізації оптичних вимірювань концентрації розчиненого метану у підводних умовах; [6] – вивчено особливості взаємодії метану з водою при високих тисках та можливість застосування абсорбційної

спектроскопії для його детектування; [7] – розроблено експериментальний стенд для дослідження поглинання оптичного випромінювання водою в ближньому інфрачервоному діапазоні; [8] – запропоновано методику виміру спектрів за допомогою ПЗС лінійки; [9] – запропонована кювету для дослідження розчиненого метану; [10,11] – запропоновано спосіб розробки і виділення метану з метангідратних сполук за допомогою лазерного випромінювання; [12] – запропоновано спосіб виділення метану з суміші газів і пристрій для його реалізації; [13] – запропонована методика оцінки втрат інфрачервоного випромінювання в газах; [14,15] – вивчені особливості застосування лазерних діодів з розподіленим зворотнім зв'язком $1,65\ \mu$ для реєстрації метану методом модуляційної лазерної спектроскопії; [16] – проведено оцінку методу модуляційної лазерної спектроскопії при реєстрації метану в газових сумішах; [17] – проведено теоретичне і експериментальне дослідження методу модуляційної лазерної спектроскопії при реєстрації високих концентрацій метану в газових сумішах. Розроблено експериментальну вимірювальну установку з використанням волоконної лінії передачі оптичних сигналів.

Апробація результатів дисертаційної роботи

Основні положення і результати дисертаційної роботи обговорювалися на шести наукових міжнародних конференціях. У рамках подання роботи на міжнародному симпозіумі Winter College on Optics and Spectroscopy в інституті теоретичної фізики Трієст, Італія, робота відзначена нагородою в номінації "Innovation and Enterprise".

Публікації

Зміст дисертації подано в 17 наукових публікаціях, серед яких 6 статей (3 включені до міжнародної наукометричної бази SCOPUS), 3 – патенти на корисну модель, 1 – патент на винахід, 7 – в матеріалах конференцій.

Обсяг і структура дисертації.

Дисертація складається з переліку умовних позначень та скорочень, вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаної літератури та трьох додатків. Загальний обсяг дисертації становить 142 сторінки, із яких 124 – сторінки основного тексту. Перелік літератури включає 171 найменувань. Всього в дисертації 35 рисунків і 17 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі досліджень, показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено відомості про апробацію результатів, публікації, зміст і структуру дисертації.

У першому розділі проведено огляд найбільш ефективних методів абсорбційної лазерної спектроскопії метану і принципів побудови сучасних високочутливих вимірювальних систем на їхній основі. Позначено їхні характерні недоліки. У більшості випадків високочутливі вимірювання метану в атмосфері реалізуються із застосуванням прямої абсорбційної спектроскопії та довгих оптичних трас поглинання. Шляхом реалізації цього є використання багатопрхідних оптичних кювет, насамперед Уайта і Еріота. До недоліків цих пристроїв належать відносно невеликі довжини поглинань, складнощі фокусування оптичного проміню з великою кількістю відбиттів у комірці, температурний вплив на геометрію дзеркал. З метою мінімізації недоліків, притаманних багатопрхідним кюветам, знайшли застосування цільні кільцеві дзеркала й інтегруючі сфери. Враховуючи малі оптичні довжини поглинання в одиниці, десятки метрів, використання їх під час вимірювання надмалих поглинань недоцільне. Вимірювальні системи з відкритими оптичними трасами та лідари, унеможливають локалізацію вимірювань та піддаються впливу атмосферних факторів на достовірність вимірювань. З огляду на чутливість, високі показники 10^{-6} – 10^{-8} (одна частка на сто мільйонів) досягаються з використанням потужних джерел випромінювання на сильній полосі поглинання метану 3,3 мкм: частотно-різницевих схем, параметричних осциляторів і квантово-каскадних лазерів і довгих трас поглинання. Практичні значення чутливості більшості поширених вимірювальних систем метану із застосуванням прямої абсорбційної спектроскопії лежать в межах 10^{-3} .

Методи з використанням оптичних резонаторів, дозволяють реалізувати багатокілометрові оптичні траси поглинання з високою чутливістю реєстрації метану (10^{-10}), але придатні тільки для детектування дуже слабких піків поглинань. Незважаючи на наявність комерційно доступного обладнання для вимірів атмосферного метану, методи є переважно лабораторними, з огляду на високі вимоги до якості дзеркал та складності електронного обладнання.

Методи на основі акустооптичної спектроскопії мають довгу історію застосування, але тривалий час відгуку, неможливість дистанційних вимірів у реальному часі значно звужують область їх застосування. Слід також відзначити необхідність використання потужних лазерних джерел переважно на 3,31μ і 7,79μ та складних технік підсилення акустичного сигналу для отримання високих показників МОК (10^{-8} – 10^{-9}). У ближньому інфрачервоному діапазоні, чутливість методу зазвичай не перевищує 10^{-5} – 10^{-6} .

У розділі докладно розглянуто сучасний стан розвитку методів реєстрації розчиненого метану у воді. Слід зазначити, що значна частина вимірювань розчиненого метану проводиться шляхом забору проб з виділенням метану в лабораторних умовах. В літературі описано реалізацію неоптичних методів *in-situ* вимірювань за допомогою METS сенсорів, мас-спектрометрів з газовідокремлюючими мембранами, біосенсорів, що мають низьку ефективність, але широкого застосування вони не знайшли. Спроби адаптації методів оптичної спектроскопії для підводних вимірів розчиненого метану ведуться, але потребують безпосереднього вимірювання газоподібних середовищ. Це потребує герметичного обладнання і виділення метану з води, насамперед за допомогою еквілібраторів і гозовідокремлюючих мембран.

Використання цих пристроїв досить проблематичне, з огляду на тривалий час дифузії метану, впливу на ефективність процесу газовиділення та достовірності вимірів, таких факторів, як температури води, тиску, знос мембрани тощо. Використання еквілібраторів, становить ще більші труднощі через їхню складність, забезпечення циркуляції потоку рідини і газу. Більш того, еквілібратори, здатні працювати на великих глибинах тривалий час були представлені лише недавно.

Альтернативою в цьому відношенні, стала волоконна спектроскопія згасаючого поля, що має схожість з оптичними методами на основі газовідокремлюючих мембран. У таких системах використовуються гідрофобні полімери, для абсорбції метану, а спектральні вимірювання поглинання проводяться безпосередньо в полімерному хвилеводі з низьким коефіцієнтом поглинання в інфрачервоній області. У переважній більшості випадків для цих методів спостерігалася неприйнятно низька для вимірювань дифузія метану для існуючих полімерів, вкрай тривалий час адсорбції.

Спектроскопія комбінаційного розсіяння може застосовуватися для безпосереднього виміру розчинених газів, але має низьку чутливість, 10^{-3} моль/л, що значно вище фонових концентрацій багатих метаном акваторій. Слід зазначити кілька робіт присвячених вивченню метангідратних з'єднань, що мають високу концентрацію метану в своїй структурі. Перспективний метод гігантського комбінаційного розсіяння, що показує високі теоретичні характеристики на сьогоднішній день, в підводних вимірах не реалізований. Загальним недоліком спектроскопії комбінаційного розсіяння є складність використання і вкрай висока вартість обладнання.

Аналіз робіт за спектральними методами показав, що на сьогоднішній день вони є неприйнятними для практичного впровадження і ефективної роботи в підводних умовах.

Як альтернатива перерахованим вище спектральним методам запропоновано метод модуляційної лазерної спектроскопії. Встановлено ряд ключових переваг методу, що відкривають широкі перспективи використання в таких напрямках, як дистанційні вимірювання, вимірювання малих концентрацій в режимі реального часу, вимірювання розчиненого метану у воді. До основних переваг методу належать такі особливості: простота технічної реалізації; висока чутливість, що значно перевищує пряму абсорбційну спектроскопію для еквівалентних оптичних трас; сумісність з елементами волоконної оптики і доступних діодів у ближньому інфрачервоному діапазоні; сумісність з довгими оптичними трасами. Детально розглянуто схеми реалізації методу, поряд з факторами, що обмежують чутливість. Встановлено, що метод застосовується для реєстрації слабких поглинань $\alpha \leq 0.05$. Використання методу для реєстрації великих концентрацій і підводного застосування в літературі не знайдено.

Другий розділ присвячено спектральним особливостям реєстрації метану. Проаналізований спектр поглинання метану. Для метану частоти фундаментальних коливань приймають такі значення: $\nu_1(A_1)=3025,5 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(E)=1582 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3(F_2)=3156,8 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4(F_2)=1367,4 \text{ см}^{-1}$, наближено підкорюючись співвідношенню $\nu_1 \approx 2\nu_2 \approx \nu_3 \approx 2\nu_4$. Такий розподіл фундаментальних частот

призводить до появи поліад, що повторюються через інтервали $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$. Із зростанням номера поліади кількість дозволених вібраційних рівней швидко зростає, значно ускладнюючи спектр. Найбільш повно дані за спектром метану і інших атмосферних газів наведено в базі спектроскопічних даних HITRAN, яка включає систематично оновлюючі спектральні параметри.

З огляду на вібраційний характер коливань молекули метану, найбільш сильне поглинання припадає на середню і ближню інфрачервону частину спектра. З точки зору реєстрації метану абсорбційною спектроскопією можна виділити спектральні області, наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Полоси поглинання метану та максимальна сила ліній

λ , мкм	7,4-7,9	3,2-3,45	2,55-2,62	2,25-2,4	1,62-1,68	1,33-1,43
Сила лінії макс. см/мол	$>90 \cdot 10^{-21}$	$2 \cdot 10^{-19}$	$5 \cdot 10^{-22}$	$5 \cdot 10^{-21}$	$>1,2 \cdot 10^{-21}$	$>150 \cdot 10^{-24}$

У розділі проведено аналіз доступних лазерних джерел для спектральних досліджень метану. Розглянуто недоліки застосування газових лазерів He-Ne і DF, а також діодів на основі солей свинцю з структурами $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ або $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ на полосах поглинання метану ν_3 з центром на $3,31 \text{ мкм}$. Для He-Ne та діодів на основі солей свинцю характерна невисока вихідна потужність, крім того, останні потребують криогенних робочих температур. Робота з DF лазером значно ускладнена використанням фтору. Смуга на $7,7 \text{ мкм}$ досяжна СО лазерами, але з огляду на технічні обмеження і складності експлуатації робота з цим лазером не є ефективною. До недоліків застосування квантово-каскадних та міжзонно-каскадних лазерних діодів на полосах $2,3 \text{ мкм}$, $3,31 \text{ мкм}$, $7,79 \text{ мкм}$ належить висока ціна, несумісність з оптичним волокном для передачі оптичних сигналів на великі відстані. Використання частотно-різницевої схем і оптичних параметричних осциляторів на смугах $3,3 \text{ мкм}$, $7,79 \text{ мкм}$, $2,3 \text{ мкм}$ недоцільна, зважаючи на вкрай високу вартість і складності застосування. Перспективним є ближній інфрачервоний діапазон з наявними лазерними діодами з розподіленим зворотним зв'язком та розподіленими брегівськими дзеркалами. Дистанційні вимірювання, та вимірювання у воді з високим показником ослаблення оптичного сигналу потребують використання оптичного волокна, як середовища передачі оптичних сигналів. Обґрунтовано доцільність використання напівпровідникових лазерів з розподіленим зворотним зв'язком на $1,65 \text{ мкм}$, з огляду на наступні фактори: відповідність довжини хвилі смугі $2\nu_3$ поглинання метану, можливість передачі оптичних сигналів по кварцових оптичних волокнах з низьким ослабленням $0,2 \text{ дБ/км}$, потужність лазерних джерел такого типу може перевищувати 10 мВт в одномодовому режимі генерації, широкий діапазон плавної перебудови по довжині хвилі, широка доступність та низька вартість.

Третій розділ присвячений методу модуляційної лазерної спектроскопії. Проаналізовано характер і форму лінії поглинання. Встановлено, що основними чинниками, які впливають на інтенсивність і форму лінії поглинання, є тиск газової суміші, компонентний склад газової суміші і температура. Розглянуто основні теоретичні засади методу модуляційної лазерної спектроскопії.

Інтенсивність інфрачервоного випромінювання на частоті ν під час проходження крізь поглинаюче середовище з коефіцієнтом згасання $\alpha_0(\nu)$, концентрацією C , товщиною L описується законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$W = W_{0\text{лазер}} \exp(-\alpha) = W_{0\text{лазер}} \exp[-\alpha_0(\nu)CL], \quad (1)$$

де $W_{0\text{лазер}}$ – потужність випромінювання на вході в поглинаюче середовище; W – потужність випромінювання на виході з поглинаючого середовища; α – сумарний коефіцієнт загасання; $\alpha_0(\nu)$ – коефіцієнт загасання газу, що залежить від температури середовища T і тиску P ; C – концентрація газу; L – довжина оптичного шляху взаємодії випромінювання з середовищем.

Залежно від механізмів розширення, спектральна лінія може бути описана функцією Гауса або Лоренца.

$$\alpha_0(\nu) = \alpha_{\text{рез}} \cdot \exp\left[-\log_e 2((\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2)\right], \quad \alpha_0(\nu) = \alpha_{\text{рез}} \gamma^2 / [(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2], \quad (2)$$

де ν – частота лазерного випромінювання; ν_0 – центральна частота лінії поглинання, що відповідає максимуму поглинання; $\alpha_{\text{рез}}$ – коефіцієнт поглинання на центральній частоті; γ – напівширина лінії поглинання на половинчастотному рівні потужності. Функція Гауса описує стан газу при низькому тиску $< 0,1$ атм.

Ефект селективного поглинання лазерного оптичного випромінювання можна зареєструвати методом частотної модуляції. В цьому випадку частота лазерного випромінювання описується виразом $\nu = \nu_1 + \nu_m \cos(\Omega t)$, де ν_1 – не збуджена частота випромінювання лазера; ν_m – амплітуда девіації частоти випромінювання лазера; Ω – частота модуляції.

З урахуванням модульованої частоти лазерного джерела

$$\alpha_0(\beta, \delta, \nu) = \alpha_{\text{рез}} \cdot \exp\left[-\log_e 2(\beta + \delta \cos(x))^2\right]$$

$$\alpha_0(\beta, \delta, \nu) = \alpha_{\text{рез}} / [(\beta + \delta \cos(\Omega t))^2 + 1] = \alpha_{\text{рез}} / [(\beta + \delta \cos x)^2 + 1] \quad (3)$$

де $\beta = (\nu_1 - \nu_0) / \gamma$; $\delta = \nu_m / \gamma$; $x = \Omega t$.

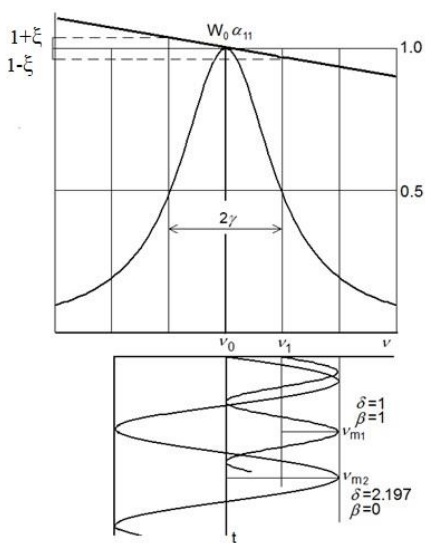


Рисунок 1 – Метод модуляційної лазерної спектроскопії

У випадку нерівномірності амплітудно – частотної модуляції лазерного джерела, її можна апроксимувати лінійною функцією.

$$W(\beta, \delta, \nu) = W_{0\text{лазер}} \alpha_{11}(\xi, x) \exp(-\alpha) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(n\Omega t) \quad (5)$$

де $a_{11}(\xi, x) = 1 - \delta \cdot \xi \cdot \cos(x)$.

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} W_{0\text{лазер}} \alpha_{11}(\xi, x) \exp[-\alpha(\beta, \delta, \nu)] \cos(nx) dx \quad (6)$$

Добуток $\xi\delta = m$ чисельно дорівнює коефіцієнту модуляції лазерного випромінювання m на інтервалі свіпіння, коефіцієнти a_n ряду Фур'є можуть бути обчислені за формулами Ейлера – Фур'є:

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} W_{0\text{лазер}} \alpha_{11}(\xi, x) \exp[-\alpha(\beta, \delta, v)] \cos(nx) dx \quad (7)$$

Як було показано, в разі малих втрат $\alpha = \alpha_0(v)CL \ll 1$ і сталості амплітудно-частотної характеристики лазерного випромінювання $W_{0\text{лазер}} = \text{const}$ ($\chi = 0$) визначення коефіцієнта поглинання газу $\alpha_{\text{розр}}$ (або, в нашому випадку, концентрації газу C) зводиться до вимірювання нульової і другої гармоніки і обчисленню $\alpha_{\text{розр}}$ за наближеною формулою (8), яка не залежить від вхідної потужності:

$$\alpha_{\text{розр}} = \frac{1}{K(\delta)} \frac{a_2}{a_0} = \frac{\delta^2 \sqrt{1+\delta^2}}{2(2+\delta^2 - \sqrt{1+\delta^2})} \frac{a_2}{a_0} \quad (8)$$

де a_2 і a_0 – друга і нульова гармоніки розв'язання (6). У випадку нерівномірності амплітудно-частотної характеристики може бути застосована формула (9).

$$\alpha_{\text{розр}} = \left[\frac{\delta^2 \sqrt{1+\delta^2}}{2(2+\delta^2 - 2\sqrt{1+\delta^2})} \right] \frac{\delta \xi a_2(\beta)}{a_1(\beta)} \quad (9)$$

де a_2 і a_1 – друга і перша гармоніки розкладання (6).

Для гаусових і лоренцових профілів за формулою (8) був проведений розрахунок загасання $\alpha_{\text{розр}}$ і дано оцінку залежності методичної похибки $\zeta(\%)$ ($\zeta = 1 - \alpha_{\text{розр}} / \alpha$) розрахунку коефіцієнта загасання від величини загасання α_i при $\beta = 0$ і відносних амплітудах свіпівування. Було показано, що методична похибка вимірювань у всьому діапазоні $\alpha = 0.05-1.5$ для кривих поглинання газу, відповідних розподілів Гауса і Лоренца не перевищує, відповідно, 8% та 5.1%, а мінімальні похибки не більше 2% і 1.2% забезпечуються при малій девіації частоти $\delta \sim 1$ і довжині вимірювальної кювети, за якою сумарні втрати α становлять близько 0.05–0.5.

Проаналізовано вплив амплітудно-частотної характеристики лазера для лоренцевої і гаусової ліній поглинання в газі на точність визначення розрахункових значень втрат. Для типових напівпровідникових лазерних діодів відповідного ІЧ діапазону відносна зміна потужності лазера ξ (рис. 1) на напівширині лінії поглинання γ може складати близько $\xi = 0.05-0.075$ ($\xi \sim 0.05$ – середнє значення для типових напівпровідникових лазерних діодів). Встановлено, що за наявності амплітудної модуляції, налаштуватися на максимум лінії поглинання з рівності нулю непарних гармонік не є можливим.

Проведено розрахунки залежностей методичної похибки $\zeta(\beta, \alpha, \delta, \xi)$ обчислення втрат $\alpha_{\text{розр}}$, виконані за наближеними формулами (8,9), від розлаштування частоти лазера β при значеннях сумарних втрат в газі $\alpha = 0.005 - 1.5$, амплітудах свіпівування $\delta = 1-3$ і значеннях неоднорідності амплітудно-частотної характеристики лазера $\xi = 0.075$, $\xi = 0.05$, $\xi = 0.005$. Результати розрахунків для лоренцового профілю α_0 наведені на рис. 2.

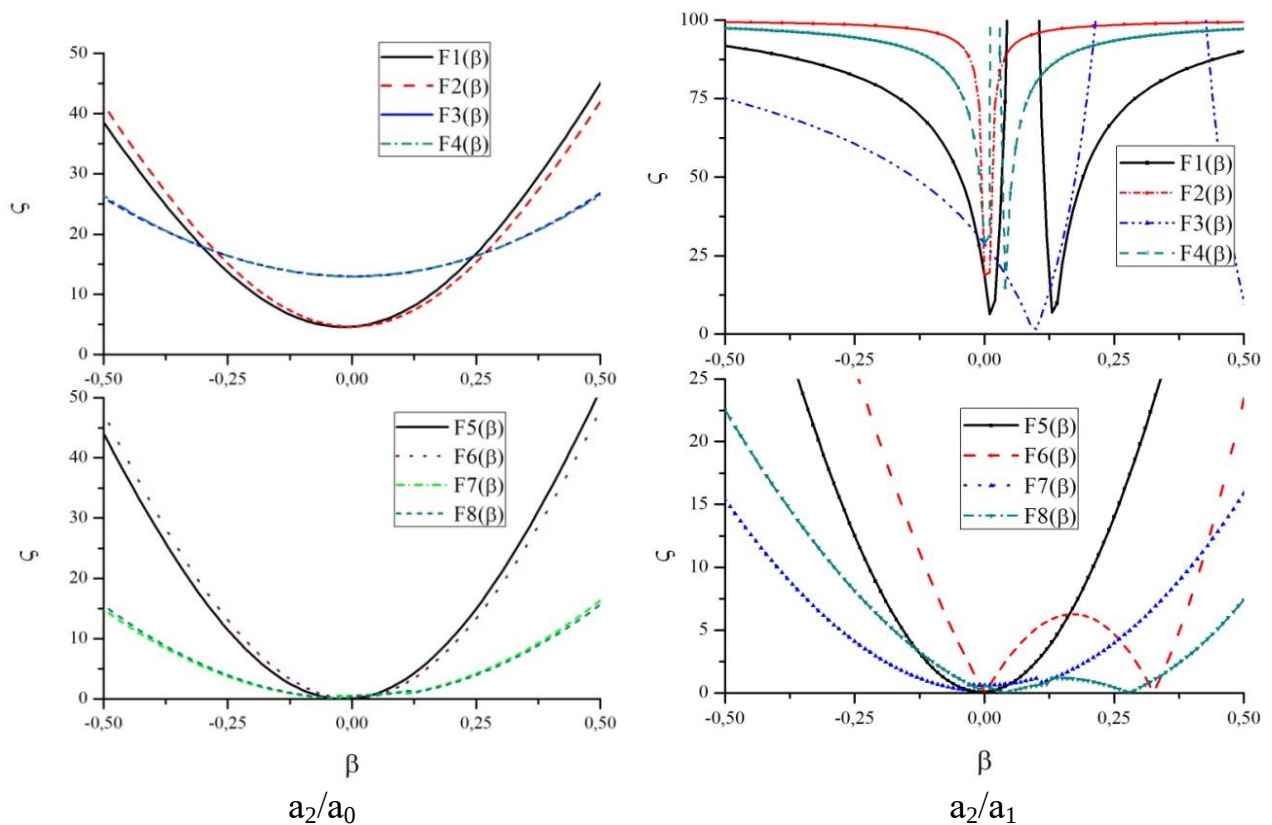


Рисунок 2 – Розрахункові залежності методичної похибки $\zeta(\beta, \alpha, \delta)$, розрахунку втрат $\alpha_{\text{розр}}$: F1($\alpha=1,5$; $\delta=1$; $\xi=0.075$), F2($\alpha=1,5$; $\delta=1$; $\xi=0.005$), F3($\alpha=1,5$; $\delta=2$; $\xi=0.075$), F4($\alpha=1,5$; $\delta=2$; $\xi=0.005$), F5($\alpha=0,005$; $\delta=1$; $\xi=0.075$), F6($\alpha=0,005$; $\delta=1$; $\xi=0.005$), F7($\alpha=0,005$; $\delta=2$; $\xi=0.075$), F8($\alpha=0,005$; $\delta=2$; $\xi=0.005$)

Показано вплив різних способів установки частоти лазера в резонанс поглинання середовища на методичну похибку $\zeta(\alpha, \delta, \xi)$ розрахунку втрат $\alpha_{\text{розр}}$. Розглядалися такі критерії настройки: а) з рівності нулю амплітуд непарних першої або третьої гармоніки ($\alpha_1(\beta)=0$, $\alpha_3(\beta)=0$); б) за максимумом потужності немодульованого сигналу на виході вимірювальної комірки ($dW(\beta, \delta)/d\beta=0$); в) за максимумом другої гармоніки ($da_2/da_0=0$). Результати розрахунків методичної похибки $\zeta(\alpha, \delta, \xi)$ за формулою 8 для лоренцового профілю наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Результати розрахунків методичної похибки $\zeta(\alpha, \delta, \xi)$

α_i		$\alpha=0.005$		$\alpha=0.05$		$\alpha=0.1$		$\alpha=0.5$		$\alpha=1$		$\alpha=1.5$	
		ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2
а) $a_1(\beta)=0$													
$\delta=1$	$\zeta_i\%$	нк	нк	нк	нк	нк	нк	6.2	12.4	4.1	5.9	5.3	2
$\delta=2$	$\zeta_2\%$	нк	нк	нк	нк	нк	нк	25	51	14	21	16	19
а) $a_3(\beta)=0$													
$\delta=1$	$\zeta_i\%$	0	-	0	0	0	0	1.2	1.2	2.9	3.4	4.8	5
$\delta=2$	$\zeta_2\%$	0	0	0	0	1	1	44.	44.	88.6	88.7	13	13
б) $dW(\beta, \delta) / d\beta = 0$													
$\delta=1$	$\zeta_i\%$	нк	нк	нк	нк	2	нк	2	2	3	3.1	4.8	4.8
$\delta=2$	$\zeta_2\%$	нк	нк	нк	нк	7	нк	4.2	4.2	8.5	8.5	13	13
в) $da_2 / d\beta = 0$													
$\delta=1$	$\zeta_i\%$	0	0	0	0	0	0	0	1.2	2.8	2.8	4.6	4.7
$\delta=2$	$\zeta_2\%$	0	0	0	0	1	1	4	4	8.5	8.5	13	13

Результати розрахунків методичної похибки $\zeta(\alpha, \delta, \xi)$ за формулою 9 для лоренцового профілю наведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Результати розрахунків методичної похибки $\zeta(\alpha, \delta, \xi)$

α_i δ_i		$\alpha = 0.005$		$\alpha = 0.05$		$\alpha = 0.1$		$\alpha = 0.5$		$\alpha = 1$		$\alpha = 1.5$	
		ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2
а) $\alpha_3(\beta) = 0$													
$\delta = 1$	$\zeta_i\%$	0	нк	1.8	1.9	4.1	4.2	19.6	19.6	38	38	54	54
$\delta = 2$	$\zeta_2\%$	0	0	1.8	1.9	3.6	3.7	16.6	16.6	30.5	30.5	42	42
б) $dW(\beta, \delta) / d\beta = 0$													
$\delta = 1$	$\zeta_i\%$	нк	нк	нк	нк	34	нк	42	41	31	32	23	22
$\delta = 2$	$\zeta_2\%$	нк	нк	нк	нк	43	нк	3.4	3.4	14	14	23	23
в) $da_2 / d\beta = 0$													
$\delta = 1$	$\zeta_i\%$	0.6	0	2	2	10	3	15.5	14.8	29.4	29.6	44.4	44
$\delta = 2$	$\zeta_2\%$	0	0	2	2	3	3	12.6	12.6	24.5	24	34.8	35

Встановлено, що для функції Лоренца використання співвідношення (8) більш переважно з точки зору забезпечення максимальної точності з $\zeta=13\%$ ($\alpha \approx 1.5$ і $\delta=2$) при налаштуванні частоти за максимумом другої гармоніки a_2 . Використання як критерій рівності $a_3 = 0$ дозволяє визначати концентрації при втратах до $\alpha=0.1$ з похибкою менше 1% при $\alpha = 0.1-1$ спостерігається зростання похибки до 88,7%. Використання співвідношення (9) доцільно проводити за рівністю $a_3 = 0$ в діапазоні $\alpha = 0,005-0,5$ з максимальною похибкою 19% і максимуму реєструється потужності $\alpha = 0.5-1,5$ з макс. $\zeta = 23\%$

Аналогічні розрахунки були проведені для гаусової форми лінії поглинання, що відповідають низькому тиску газової суміші. Для функції Гауса в ході використання співвідношення (8) найкращий результат спостерігається при налаштуванні за максимумом a_2 ($\delta = 1$) з максимумом $\zeta=2,6\%$ при $\alpha = 0.005$. Використання як критерій настройки $a_3 = 0$ дає похибку $\zeta = 10\%$ при $\alpha = 1.5$. Під час використання співвідношення (9) доцільно робити налаштування по $a_3 = 0$ ($\delta = 2$) $\alpha = 0.1$ і максимуму 2ї гармоніки при $\delta = 2$.

Четвертий розділ присвячений особливостям реєстрації розчиненого у воді метану. Проаналізовано гідрооптичні характеристики води. Для води найбільша прозорість спостерігається у видимій частині спектра. Мінімум припадає на $\lambda \approx 470$ нм ($\alpha \sim 0,018 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$), що пов'язано з відсутністю енергетичних переходів, за винятком вкрай слабких обертонів вищих порядків основних вібраційних коливань. Енергія електронних переходів у молекули води приходить на ультрафіолетову, а основних вібраційних і вібраційно-обертальних на ближню і середню ІК область, де коефіцієнт поглинання значно зростає. Щодо ближнього інфрачервоного діапазону, дані авторів за коефіцієнтом поглинання дещо різняться. З метою більш точного визначення величини молекулярного поглинання було розроблено вимірювальний стенд (рис. 3). За результатами вимірів на довжини хвилі 1,65 μ коефіцієнт поглинання дистильованої води за нормальних умов склав $\alpha=5,55 \text{ см}^{-1}$.

Слід зазначити, що для природних вод коефіцієнт поглинання може значно відрізнятися від молекулярного поглинання.

В природних водах спостерігається сильний вплив органічних речовин на коефіцієнт поглинання в діапазоні $\lambda = 200\text{--}300$ нм. В прибережних водах, озерах і річках, та для інших особливо мутних вод він може складати $1\text{--}10\text{ м}^{-1}$ у всьому видимому діапазоні. Для більшості морських акваторій починаючи з $\lambda = 700$ нм додаткове поглинання, що викликане жовтою речовиною дуже мало і може не враховуватися. Фітопланктон має максимуми поглинання $\lambda = 430$ і $\lambda = 680$ нм і в інфрачервоній області спектра прозорий. Таким чином виміри у воді в ближньому інфрачервоному діапазоні менше піддаються впливу на коефіцієнт поглинання типу вод.

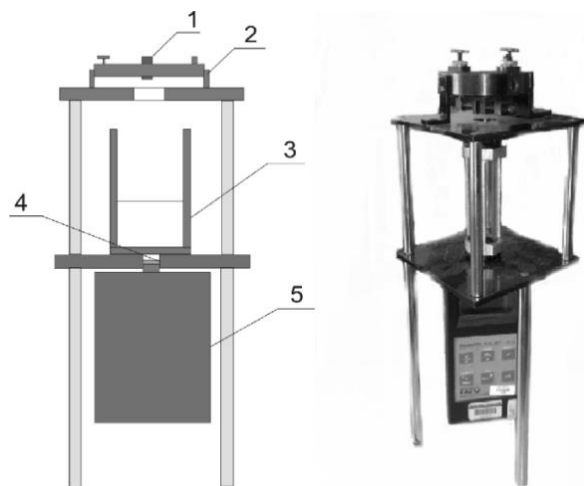


Рисунок 3 – Схема виміральної установки для вимірювання коефіцієнту поглинання води: 1 – коліматор Thorlabs 260с-FC; 2 – юстирувальний вузол; 3 – кювета; 4 – світлофільтр; 5 – оптичний тестер EXFO FOT-90

Проаналізовано вплив температури і солоності, оскільки ці параметри істотно позначаються на коефіцієнті поглинання води. На довжині хвилі $1,65\text{ }\mu\text{м}$, у діапазоні температур $0\text{--}20^\circ\text{C}$ і солоності $0\text{--}72$ г/л коефіцієнт поглинання води змінюється на $1,13\text{ см}^{-1}$, на $1,31\text{ }\mu\text{м}$ зміни менш виражені і

складають $0,141\text{ см}^{-1}$.

Окрім поглинання найбільший внесок в ослаблення оптичного сигналу робить розсіювання, що обумовлено сумою молекулярного розсіювання води і розсіювання суспензією. В ближньому інфрачервоному діапазоні ($1\text{--}2\text{ }\mu\text{м}$) молекулярне розсіювання зневажливо мало і лежить в межах $\sim 10^{-4}\text{--}10^{-6}\text{ м}^{-1}$. Щодо природних вод, точних даних по акваторій не існує. Узагальнюючи можна стверджувати, що для чистих океанських вод відносна частка молекулярного розсіювання в загальному розсіянні не перевищує $5\text{--}10\%$, в середньому по океанах становить $0,5\text{--}2,5\%$. Щодо ближнього ІЧ діапазону, для чистих океанічних вод слід очікувати мінімального розсіювання порядку $\beta \sim 4 \cdot 10^{-4}\text{ м}^{-1}$ і $2 \cdot 10^{-4}\text{ м}^{-1}$ для $\lambda = 1,31$ і $1,65\text{ }\mu\text{м}$ відповідно. Розсіювання в дуже чистій океанічній воді на цих довжинах хвиль додаватиме всього близько однієї тисячної частки відсотка в коефіцієнт загасання. Для середніх значень розсіювання суспензією по океанах, загасання сигналу зросте лише на $0,004\text{--}0,02\%$. Таким чином, розсіюванням випромінювання в ближньому інфрачервоному діапазоні в переважній більшості випадків можна знехтувати і враховувати тільки для дуже каламутних вод.

Розчинність метану у воді варіюється у великих межах і істотно залежить від температури, тиску і присутності розчинених солей. Загалом, для задач виявлення метану, слід вважати для прісних вод максимальну розчинність від $1,5 \cdot 10^{-3}$ до $0,23$ моль/л, для морських від 10^{-3} до $0,6$ моль/л. Що

стосується природних фонових концентрацій, в основному вони лежать в межах мікромоль /л.

Використання методу модуляційної лазерної спектроскопії в воді вимагає врахування крім поглинання метану, сильного поглинання води в ІК діапазоні. Поглинання на оптичній довжині L у цьому випадку буде сумою поглинань розчиненого метану і води $\alpha(\lambda)$ метан + $\alpha(\lambda)$ вода. При незначних змінах коефіцієнта поглинання води в діапазоні девіації частоти, його можна вважати незмінним і таким, що залежить тільки від довжини оптичного шляху L . Це дозволяє винести його за знак інтеграла:

$$a_n = \frac{1}{\pi} e^{-\alpha_{\text{води}} L} \int_0^{2\pi} P_0 [1 - \alpha(\beta, \delta, \nu)] \cos(n\Omega t) dt. \quad (10)$$

Таким чином, втрати пов'язані з водою будуть постійною базою. Незначні зміни форми гармонік, пов'язані зі зміною коефіцієнта поглинання води в межах області свіпінгання частоти незначно позначиться на формі гармонік.

Нижче наведено залежності положення максимумів других гармонік при реєстрації розчиненого метану для довжин хвиль 1,65 μ і 1,31 μ . На довжині хвилі 1,65 μ є яскраво виражений максимум 2-ї гармоніки, що спостерігається при оптичній довжині взаємодії $L=0,18$ см (рис.4,а). Для 1,31 він менш виражений і становить 0,54 см. На рис. 4,б наведено розрахункові залежності амплітуд других гармонік частотної модуляції при вимірах розчиненого метану у воді на довжинах хвиль 1,65 μ і 1,31 μ . Показано, що виміри на довжині хвилі 1,65 μ мають перевагу, оскільки амплітуда сигналу на порядок вище порівняно з 1,31 μ .

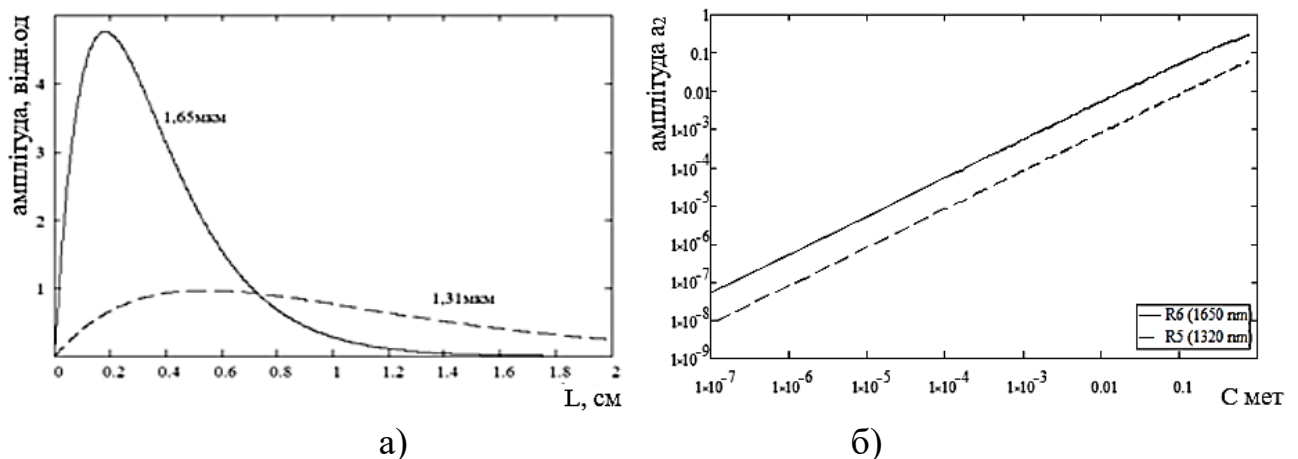


Рисунок 4 – (а) оптимальні довжини взаємодії, (б) амплітуди других гармонік від концентрації розчиненого метану

Визначено емпіричні співвідношення для оцінки концентрації розчиненого метану у воді. Розрахунок концентрації розчиненого метану можна проводити по відношенню другої гармоніки до нульової:

$$C = \frac{a_2}{a_0 \alpha_{\text{мет}} L \kappa_B} \quad (11)$$

де $\kappa_B = 0,0849$ – коефіцієнт пропорційності для $\alpha_B = 5,55 \text{ см}^{-1}$.

Розрахунок також можна проводити по:

$$C = \frac{m a_2}{a_1 \alpha_{\text{мет}} \kappa_v} \quad (12)$$

де $\kappa_v = 0,0695$ – коефіцієнт пропорційності для $\alpha_v = 5,55 \text{ см}^{-1}$. m – глибина модуляції.

П'ятий розділ присвячено експериментальним дослідженням смуги поглинання $2\nu_3$ метану.

Для досліджень методу модуляційної лазерної спектроскопії на смузі поглинання метану $2\nu_3$ було розроблено експериментальну установку на основі лазерного діода з розподіленим зворотним зв'язком $1,65 \mu \text{ LDI-HDFB-1650-10P}$ потужністю 10 мВт ($\eta = 1,4\text{--}1,2$). Живлення і модуляція потужності лазерного діода забезпечувалась за допомогою драйвера лазера Thorlabs FC280. Для забезпечення високої роздільної здатності по довжині хвилі і високої точності налаштування на максимум лінії поглинання було розроблено контролер струму на основі восьми-розрядного мікроконтролера ATMEGA-8. Це дало змогу добитися межі установки струму елемента Пельтьє $< 1 \text{ мА}$. Контроль температури кристалу лазера здійснювався за вбудованим термоспротивом. Лазерний модуль LDI-HDFB-1650-10P, контролер струму Пельтьє з блоком живлення, а також елементи охолодження були реалізовані на основі єдиного комплексу.

Оптична частина установки (рис.5, а) включала два коліматори з юстирувальними кріпленнями, рознесені на відстані 120 мм . Вихідний коліматор з'єднувався з лазерним джерелом одномодовим оптичним волокном, а вхідний – InGaAs PIN фотодетектором Thorlabs DET 01CFC. Для вимірювань використовувалася спеціально виготовлена кювета з розмірами: діаметр – $D = 25,4 \text{ мм}$, довжина – $L = 110 \text{ мм}$, обладнана герметичними клапанами для закачування газу.

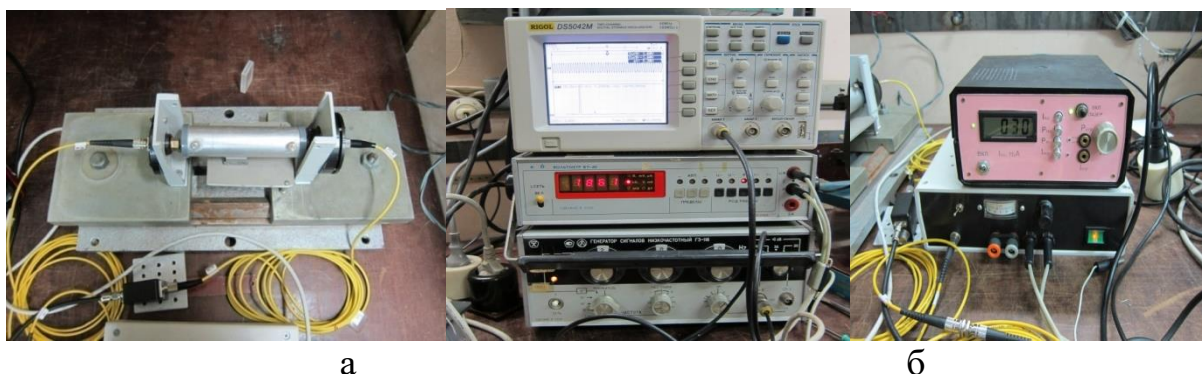


Рисунок 5 – (а) оптична частина вимірювальної системи, (б) оптико-електронна

Під час досліджень методу модуляційної лазерної спектроскопії та реєстрації гармонік частотної модуляції був задіяний двоканальний цифровий осцилограф RIGOL DS5042M з подальшою обробкою програмними засобами.

Загальна схема вимірювальної установки наведена на рис.6.

Вимірювання довжини хвилі та калібрування проводилися за допомогою двопроменевого спектрометра СФ-8, спеціально оснащеного вхідним коліматором для введення лазерного випромінювання. Для різних значень

струму накачки лазерного діоду ($I=30,50,70$ мА) були отримані залежності $\lambda(T)$ та побудовані функції середньоквадратичного відхилення (рис.7).

Розрахунок температурної перебудови довжини хвилі k_T (нм/С°) і перебудови по струму k_I (нм/мА) при $T=\text{const}$ здійснювався за співвідношеннями:

$$k_T = \frac{\lambda(T_1) - \lambda(T_2)}{\Delta T} \quad k_I = \frac{\lambda(I_2) - \lambda(I_1)}{\Delta I} \quad (12)$$

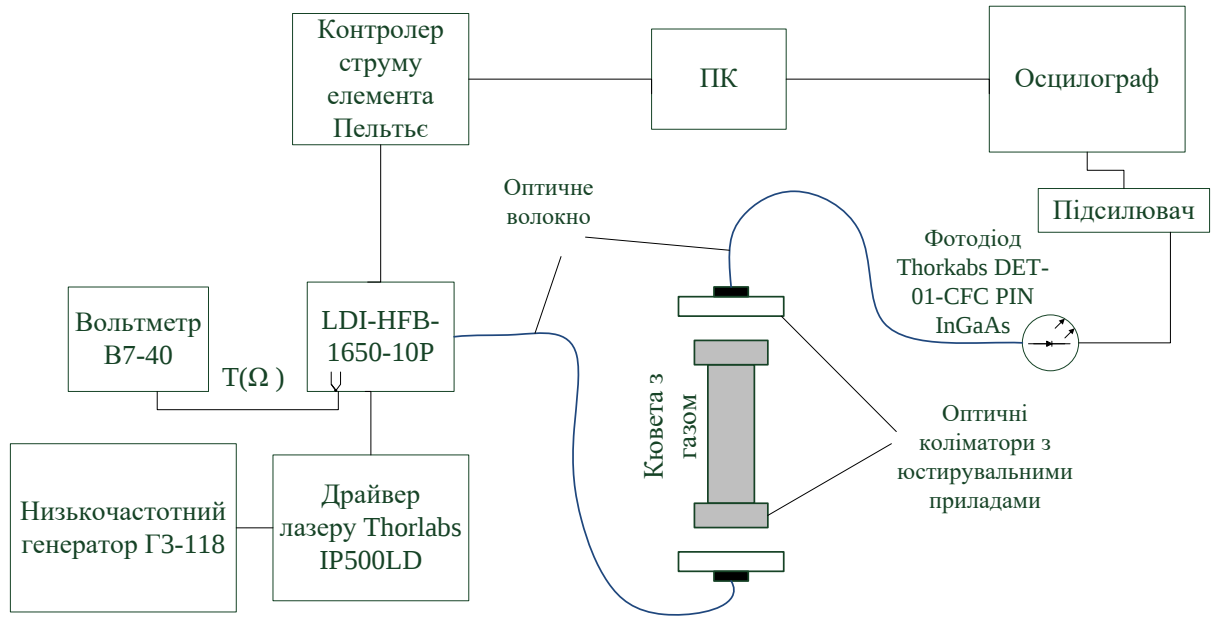


Рисунок 6 – Схема вимірювальної установки

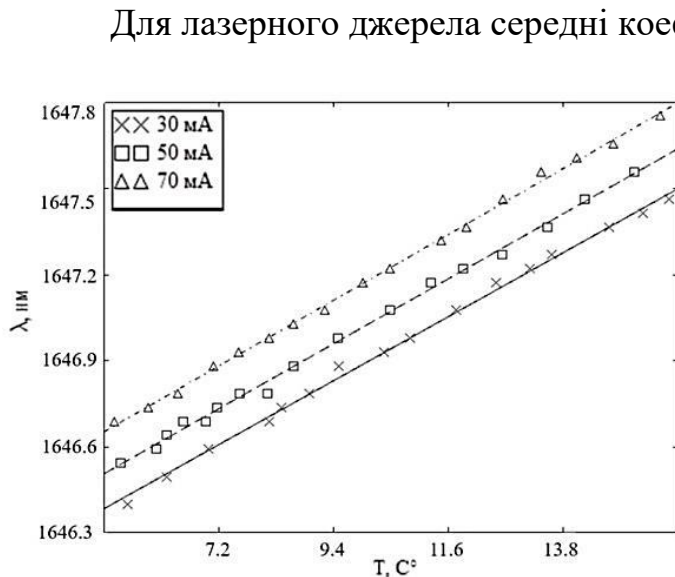


Рисунок 7 – температурна перебудова довжини хвилі лазерного діоду з розподіленим зворотнім зв'язком

Для лазерного джерела середні коефіцієнти перебудови за температурою і струмом склали відповідно $k_T \approx 0,101$ нм/С° і $k_I \approx 7,3 \cdot 10^{-3}$ нм/мА, що відповідає типовим значенням для діодів з розподіленим зворотним зв'язком.

Спектр поглинання метану в смузі $2\nu_3$ досліджувався на природному газі, масова частка якого досягає 92–98%. Для цих цілей застосовувався аналізатор спектру СФ–8 в двоканальному режимі зі стабілізацією вихідної потужності.

Дослідження проводилися при тиску $P=1$ атм і температурі газу $T=22$ С°. Спектри метану наведено на рис 8.

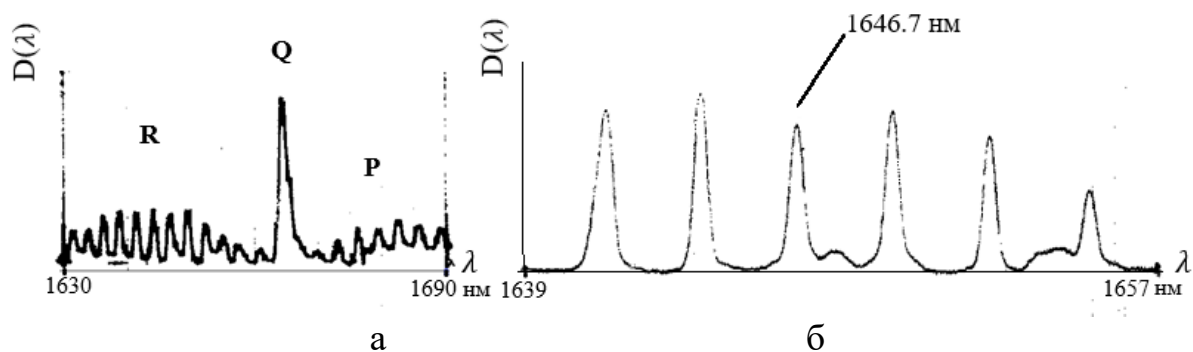


Рисунок 8 – Спектр поглинання метану виміряний на аналізаторі спектру СФ-8 (а) – полоса $2\nu_3$, (б) – R гілка полоси $2\nu_3$ з лінією R6 ($\lambda=1646.7$ нм)

Лінія (R6) смуги $2\nu_3$ метану була детально виміряна за допомогою лазерної вимірювальної системи в режимі виміру прямого поглинання (рис. 9). Вимірювання лінії поглинання проводилися по 75 точкам. Перебудова температури кристала лазера здійснювалося з кроком $0,05^\circ\text{C}$, забезпечуючи роздільну здатність $5 \cdot 10^{-3}$ нм ($0,0184 \text{ см}^{-1}$) в діапазоні $\lambda = 1646,511\text{--}1646,936$ нм.

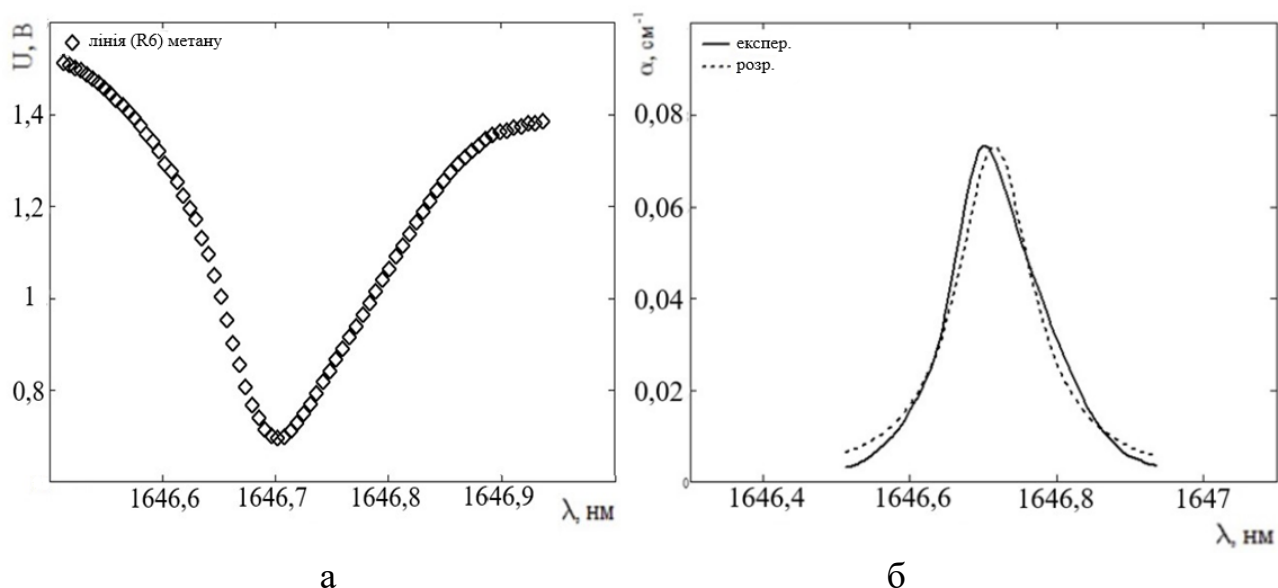


Рисунок 9 – (а) лінія R6 полоси $2\nu_3$, (б) апроксимація функції поглинання

Для експериментально дослідженої лінії поглинання метану (R6), напівширина на напіввисоті склала $\gamma = 0,063$ нм ($6,97 \text{ ГГц}$), коефіцієнт поглинання в центрі лінії ($\lambda \sim 1646,715$ нм) $\alpha_0 = 0,073 \text{ см}^{-1}$.

Дослідження природного газу методом модуляційної лазерної спектроскопії проводилися при атмосферному тиску 740 мм рт. ст. і температурі $T = 22^\circ\text{C}$. Кювета продувалася газом, після чого клапани закривалися, забезпечуючи її герметичність на час проведення досліджень. Для даних умов експерименту сумарний коефіцієнт загасання метану складав $\alpha = \alpha_0 CL = 0.803$. Результати вимірювань α для трьох (а, б, в) критеріїв настройки частоти на максимум поглинання в газі наведені в табл. 3, $\alpha_{\text{середн}}$ – середнє значення за трьома вимірами.

Таблиця 3 – Результати вимірів α .

a	a_2/a_0				a_2/a_1			
	$\delta=1$	$\zeta_i\%$	$\delta=2$	$\zeta_i\%$	$\delta=1$	$\zeta_i\%$	$\delta=2$	$\zeta_i\%$
$a_3(\beta)=0$								
$\alpha_{\text{теор}}(\alpha = 0.803)$	0.785	2.2	0.748	6.8	0.557	30.6	0.6	25.3
$\alpha_{\text{експеред}}$	0.770	4.1	0.736	8.3	0.573	29	0.591	26
$dW(\beta, \delta) / d\beta = 0$								
$\alpha_{\text{теор}}(\alpha = 0.803)$	0.781	2.8	0.748	6.8	1.089	35.6	0.722	10.1
$\alpha_{\text{серед}}$	0.766	4.6	0.736	8.3	1.277	59	0.716	10.8
$d\alpha_2 / d\beta = 0$								
$\alpha_{\text{теор}}(\alpha = 0.803)$	0.786	2.1	0.749	6.7	0.612	23.8	0.644	19.8
$\alpha_{\text{серед}}$	0.772	3.8	0.737	8.2	0.634	21	637	20.6

На основі експериментальних досліджень методу лазерної модуляційної спектроскопії встановлено наступне. Найменші похибки вимірювань забезпечуються при малих амплітудах свіпівування ($\delta \sim 1$) і урахуванню нульової і другої гармонік. Так, при налаштуванні частоти за критеріями (б, в) і (а – третя гармоніка) методична похибка ξ і лежить в межах, відповідно, 3.7 – 4.3%, 3.8–5.6%; 3.8–4.1%; ($\zeta_{\text{середн}}$ 4.1%, 4.6%, 3.8%, $\zeta_{\text{теор}} = 2.2\%$ 2.8%; 2.1%). Зростання похибки вимірювань ζ до $\sim 8.6\%$ спостерігається при збільшенні амплітуди свіпівування до $\delta = 2$.

Під час налаштування на максимум поглинання в газі за рівністю нулю першої гармоніки ξ зростає до 10.3% і 27.8% при $\delta_1 = 1$ і $\delta_2 = 2$.

Використання першої і другої гармонік недоцільно через велику величину похибок вимірювань. Так, навіть при малих амплітудах свіпівування ($\delta = 1$), в ході використання критеріїв (а, б, в) методичні похибки знаходяться в межах, відповідно, 9.6-44.9% ($\zeta_{\text{серед}}$ 29%, $\zeta_{\text{теор}} = 30.6\%$); 8.5-151% ($\zeta_{\text{серед}}$ 59%, $\zeta_{\text{теор}} = 35.6\%$). 2.1-40.6% ($\zeta_{\text{середн}}$ 21%, $\zeta_{\text{теор}} = 23.8\%$); Таким чином результати вимірювань концентрації (сумарних втрат) газу досить добре корелюють з результатами розрахунків наведеними в третьому розділі.

ВИСНОВКИ

1. Створено математичну модель методу модуляційної лазерної спектроскопії, що враховує вплив амплітудно-частотної характеристики випромінювання лазера $W_{\text{лазер}}(\nu)$ на точність розрахунку сумарних втрат α і концентрації газу C , а також її придатність для аналізу газових середовищ як з малим, так і великим поглинанням $0.005 \leq \alpha \leq 1.5$.
2. Встановлено вплив різних способів встановлення частоти лазера на максимум поглинання середовища і точність розрахунку втрат $\alpha_{\text{розр}}$ за наближеними формулами (8) і (9). Як критерії налаштування лазера на частоту максимуму поглинання обрані: 1) рівність нулю амплітуд непарних першої або третьої гармонік; 2) настройка за максимумом немодульованого сигналу на виході вимірювальної комірки; 3) настройка за максимумом

- другої гармоніки. Встановлено, що найменші похибки вимірювань забезпечуються при малих амплітудах свіпівування ($\delta \sim 1$) і урахування нульової і другої гармонік. Визначено оптимальні режими вимірювань.
3. Експериментально досліджено метод модуляційної лазерної спектроскопії при реєстрації метану при атмосферному тиску 740 мм рт. ст. і температурі $T = 22^\circ\text{C}$ при реєстрації високих концентрацій метану.
 4. На основі аналізу гідрооптичних властивостей води встановлено, що на довжині хвилі $1,65\text{ }\mu\text{m}$ в діапазоні температур $0\text{--}20^\circ\text{C}$ і солоності $0\text{--}72\text{ г/л}$ коефіцієнт поглинання води змінюється на $1,13\text{ см}^{-1}$ і потребує безпосереднього обліку при вимірах. Методом прямої лазерної абсорбційної спектроскопії виміряно коефіцієнт згасання дистильованої води за нормальних умов на довжині хвилі $1,65\text{ }\mu\text{m}$ $\alpha_v = 5,55\text{ см}^{-1}$, що уточнює дані попередніх дослідників.
 5. Розраховано оптимальні довжини вимірювань розчиненого метану у воді. Знайдено емпіричні співвідношення для оцінки концентрації розчиненого метану. Розраховано амплітуди других гармонік у разі реєстрації розчиненого метану для $\lambda = 1,65\text{ }\mu\text{m}$ і $\lambda = 1,31\text{ }\mu\text{m}$. Встановлено, що виміри на полосі $1,65\text{ }\mu\text{m}$ мають перевагу, з огляду на величину реєстрованого сигналу.
 6. Вперше запропоновано пристрій газового фільтра, а також методику виділення газоподібного метану з метангідратів за допомогою лазерного випромінювання. На дані пристрої отримані патенти.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Мачеїн Ю. П. Принцип глубоководной ИК спектроскопии метана и метаногидратов / Ю. П. Мачехин, С. М. Баченко, А. М. Негрийко, **С. М. Кухтин** // 1-я Международная конференция «Электронная компонентная база. Состояние и перспективы развития», 30 сентября–3 октября, Сборник научных трудов : –Харьков:ХНУРЭ. – 2008. – С. 227–229.
2. **Кухтин С. М.** Особенности трансформации пузырей метана в воде, влияющие на возможность регистрации метана в водных средах методами лазерной спектроскопии / С. М. Кухтин, Ю.П. Мачехин, А.А. Контарь // 2-я Международная конференция «Электронная компонентная база. Состояние и перспективы развития». Сб. науч. тр. – Харьков-Кацивели. 2009. – С. 61–63.
3. Мачехін Ю. П. Принцип дистанційного контролю наявності розчинених газів у водному середовищі / Ю. П. Мачехін, **С. М. Кухтін**, С. М. Баченко, А. М. Негрійко. // Морской гидро-физический журнал. – 2010. – №4. – С. 74–83. ISSN 0233–7584
4. **Kukhtin S. M.** Remote intelligent concentration measurements of gas dissolved in water / S. M. Kukhtin // J. Phys.: Conf. Ser. – 2010. – Vol.38, №1 – P. 7. ISSN 1742–6596
5. **Кухтин С. М.** Особенности обнаружения метана в воде с использованием лазерной модуляционной спектроскопии / С.М. Кухтин, Ю.П. Мачехин, А.А Контарь // Прикладная радиоэлектроника – 2011. – Т.11, №3.– С. 58–62 ISSN 1727-1290

6. Мачехін Ю. П. Взаємодія метану з водою при високих тисках та можливість його детектування методом абсорбційної спектроскопії / Ю. П. Мачехін, **С. М. Кухтін** // Функціональна база наноелектроніки, 30 сент. – 3 окт., Т.1, Сб. науч. тр.: Харьков. – 2011. – С. 109–112.

7. Мачехин Ю. П. Определение коэффициента поглощения воды на длине волны 1,65 мкм. / Ю. П. Мачехин, А. А. Контарь, **С. М. Кухтин** // Радиоэлектроника и молодежь в 21 веке.: тезисы доклада. – Харьков: ХНУРЕ, Ч.1, 19–20 марта 2010. – С.439

8. **Кухтин С.М.** Методика измерения оптических спектров с помощью ПЗС–линейки / С.М. Кухтин, В.А. Штителъман // 7-а Міжнародна – науково-технічна конференція. Метрологія та вимірювальна техніка, 12–14 жовтня, 12–14 жовтня 2010: наук. пр. конф. – Харків, 2010. – Том 2. – С. 75–78.

9. Пат. на корисну модель 44658 Україна, G01N 21/23. Кювета / Мачехін Ю. П., Контар О. Я., **Кухтін С.М.** – № у 200904351; заявл. 05.05.2009; опубл. 12.10.2009, Бюл. №19

10. Пат. на корисну модель 62423 Україна, E21B 43/24. Спосіб лазерної розробки газогідратних родовищ / Мачехін Ю. П., Контар О. Я., **Кухтін С. М.** – № а 2009132624; заявл. 18.02.2011; опубл. 25.08.2011, Бюл. №16

11. Пат. на корисну модель 59859 Україна, E21B 43/24. Спосіб лазерної розробки газогідратних родовищ / Мачехін Ю.П., Контар О. Я., **Кухтін С. М.** – № у 200913262; заявл. 21.12.2009; опубл. 10.06.2011, Бюл. №11

12. Пат. 99972 Україна, B01D 53/22. Спосіб виділення метану з суміші газів і пристрій для його реалізації / Контар О. Я., **Кухтін С. М.** – № а 201100774; заявл. 24.01.2011; опубл. 25.10.2012, Бюл. №10

13. **Kukhtin S. M.** Modulation laser spectroscopy method for IR-Radiation loses measurements in gases / S. M. Kukhtin, Y. P. Machekhin, E. I. Chernyakov // Sensor electronics and microsystem technologies. – 2014. – Vol.11., №2 – P. 31–39 ISSN 1815–7459

14. Modulation laser spectroscopy for dissolved gas detection. **S. Kukhtin.** 2013 LAMP Poster Presentation. «Winter College on Optics: Trends in laser development and multidisciplinary applications to science and industry, 4-15 February 2013: poster. – ICTP, Trieste-Italy – 2013. – P.1

15. **Кухтин С. М.** Лазерная абсорбционная спектроскопия метана с использованием 1,65 мкм РОС–лазерного диода / С. М. Кухтин, Ю. П. Мачехин. // 8-я международная научная конференция «Функциональная база наноэлектроніки», 28 сент. – 2 окт., Сб. науч. тр.: Харьков–Одесса – 2015. – С. 131–134

16. **Кухтин С. М.** Измерение потерь в газах методом модуляционной лазерной спектроскопии с прямым преобразованием Фурье / С. М. Кухтин. // Радиотехника. – 2013. – №175. – С. 58–62. ISSN 0485–8972

17. **Кухтин С. М.** Моделирование метода модуляционной лазерной спектроскопии для исследования газовых смесей на основе метана / С. М. Кухтин. // Журнал нано–та електронної фізики. – 2018. – Том.10., №3 – С. 06045–1 – 06045–6 ISSN 2077–6772

АНОТАЦІЯ

Кухтін С.М. Лазерна модуляційна спектроскопія метану в повітрі і воді.
– Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – «Фізика приладів, елементів і систем». Харківський національний університет радіоелектроніки.

Проведено аналіз методів абсорбційної спектроскопії метану в повітрі і воді. Виявлено їх обмеження і недоліки. Детально розглянуто метод лазерної модуляційної спектроскопії.

Проведено математичне моделювання методу МЛС для лазерного джерела з нерівномірністю частотно-амплітудної характеристики, що відповідає типовим РЗЗ лазерним діодам. Визначено методичні похибки для лоренцових і гаусових форм лінії поглинання при визначенні концентрації по відношенню другої до нульової і другої до першої гармонік розкладання ряду Фур'є. Визначено оптимальні способи настройки на максимум лінії поглинання в діапазоні поглинань $\alpha = 0,005\text{--}0,5$.

Детально розглянуто спектральні особливості водного середовища, включаючи поглинання, розсіювання і фактори, що впливають на ці параметри, а також розчинність метану, вплив температури і тиску на його розчинність. Проведено розрахунок оптимальних оптичних довжин поглинання в водному середовищі для 1,31 і 1,65 μ . Запропоновано співвідношення для визначення концентрації розчиненого у воді метану. Проведено розрахунок амплітуд других гармонік при реєстрації розчиненого метану.

Експериментально досліджено спектр смуги $2\nu_3$ метану. Розроблено експериментальну установку для дослідження методу МЛС. Проведено вимірювання лінії R6 смуги $2\nu_3$. Експериментально досліджено метод МЛС у випадку великих поглинань.

Проведено вимірювання загасання оптичного сигналу в воді на довжині хвилі 1,65 μ методом прямої лазерної спектроскопії.

Ключові слова: метан, спектр, поглинання, модуляція, вода, оптичне волокно, РЗЗ лазерний діод.

АННОТАЦИЯ

Кухтин С.М. Лазерная модуляционная спектроскопия метана в воздухе и воде. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.01 – «Физика элементов, приборов и систем». Харьковский национальный университет радиоэлектроники.

Проведен анализ методов абсорбционной спектроскопии метана в воздухе и воде. Определены их ограничения и недостатки. Детально рассмотрен метод модуляционной лазерной спектроскопии.

Проведено математическое моделирование метода МЛС для лазерного источника с неравномерностью частотно-амплитудной характеристики, соответствующей типичным РОС лазерным диодам. Определены значения методической погрешности для лоренцевой и гауссовой форм линии поглощения при определении концентрации по отношению второй к нулевой и второй к первой гармоник разложения ряда Фурье. Определены оптимальные способы настройки на максимум линии поглощения в диапазоне поглощений $\alpha = 0.005\text{--}0.5$.

Детально рассмотрены спектральные особенности водной среды, включая поглощение, рассеяние и факторы, влияющие на эти параметры, а также растворимость метана, влияние температуры и давления на его растворимость. Проведен расчет оптимальных оптических длин поглощения в водной среде для 1,31 и 1,65 μ . Предложены соотношения для определения концентрации растворенного в воде метана. Проведен расчет амплитуд вторых гармоник при регистрации растворенного метана.

Экспериментально исследован спектр полосы $2\nu_3$ метана. Разработана экспериментальная установка метода МЛС. Проведено измерение линии R6. Экспериментально исследован метод МЛС в случае больших поглощений.

Проведены измерения затухания оптического сигнала в воде на длине волны 1,65 μ методом прямой лазерной спектроскопии.

Ключевые слова: метан, спектр, поглощение, модуляция, вода, оптическое волокно, РОС лазерный диод.

ABSTRACT

Kukhtin S.M. Laser modulation spectroscopy of methane in the air and water. – Manuscript.

Thesis for candidate's degree of physical and mathematical sciences, discipline 01.04.01 – Physics of devices, components and systems. Kharkiv National University of Radioelectronics, Kharkiv, 2019.

This thesis accesses study of modulation laser spectroscopy method for methane detection in air mixtures with various attenuation and methane detection in water.

Mathematical modeling for LMS method is provided, including signal shapes calculation for laser sources with uneven frequency-amplitude characteristic (DFB

laser diodes), values of methodical uncertainty for Lorentzian and Gaussian line profiles and evaluation of optimal methods of laser frequency tuning on the absorption maximum in the range of absorptions $\alpha = 0.005-0.5$.

Spectral features of water and basic factors affecting parameters of absorption and scattering for natural waters as well as methane solubility in water are studied. Optimal optical path lengths in water for dissolved methane detection at $1.31\mu\text{m}$ and $1.65\mu\text{m}$ and relations for concentration calculation are evaluated.

Experimental research of MLS method was performed for the case of high absorptions using specially developed equipment. Experimental research also included measurements of $2\nu_3$ absorption band of methane, R(6) absorption line of methane and attenuation coefficient for water at 1.65μ .

Keywords: methane, spectrum, water, modulation, optical fibre, DFB laser diode