

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет Електронної та біомедичної інженерії
(повна назва)

Кафедра Фізичних основ електронної техніки
(повна назва)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
Пояснювальна записка

рівень вищої освіти другий (магістерський)

ДЕТЕКТУВАННЯ ПАРНИКОВИХ ГАЗІВ МЕТОДОМ
АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ
(тема)

Виконав:
студент 2 курсу, групи ФТОІм-22-1
Суліма Є.В.
(прізвище, ініціали)

Спеціальність 152 Метрологія та інформаційно-
вимірювальна техніка
(код і повна назва спеціальності)

Тип програми освітньо-професійна
(освітньо-професійна або освітньо-наукова)

Освітня програма «Фотоніка та
оптоінформатика»
(повна назва освітньої програми)

Керівник ст. викл. каф. ФОЕТ Кухтін С.М.
(посада, прізвище, ініціали)

Допускається до захисту

Зав. кафедри _____
(підпис)

Гнатенко О.С.
(прізвище, ініціали)

2024 р.

Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет Електронної та біомедичної інженерії
(повна назва)
Кафедра Фізичних основ електронної техніки
(повна назва)
Рівень вищої освіти другий (магістерський)
Спеціальність 152 Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка
(код і повна назва)
Тип програми освітньо-професійна
(освітньо-професійна або освітньо-наукова)
Освітня програма «Фотоніка та оптоінформатика»
(повна назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедри _____
(підпис)

« _____ » _____ 20 ____ р.

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

студентові Сулімі Євгенію Валерійовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Детектування парникових газів методом абсорбційної спектроскопії

затверджена наказом університету від « 03 » листопада 2023 р. № 1285 Ст

2. Термін подання студентом роботи до екзаменаційної комісії 23 січня 2024 р.

3. Вихідні дані до роботи _____

Загальна інформація про спектроскопію; відомості про абсорбційну спектроскопію та її різновиди; спектральні властивості парникових газів; графіки залежності оптичної потужності від довжини поглинання; графіки залежності амплітуд першої, другої та третьої гармоніки від розстроювання.

4. Перелік питань, що потрібно опрацювати в роботі _____

1 Розглянути базову інформацію стосовно спектроскопії.

2 Дослідити основні засади абсорбційної спектроскопії та її види.

3. Провести огляд розповсюджених парникових газів та їх фізичних властивостей.

4. Виконати розрахунки залежності оптичної потужності від довжини поглинання та залежності амплітуд першої, другої та третьої гармоніки від розстроювання.

5. Перелік графічного матеріалу із зазначенням креслеників, схем, плакатів, комп'ютерних ілюстрацій
Демонстраційний матеріал – 16 слайдів.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів роботи	Терміни виконання етапів роботи	Примітка
1	Інформаційно-тематичний пошук та огляд літературних джерел, що стосуються відомостей стосовно спектроскопії	01.09.23–30.09.23	Виконано
2	Дослідження фізичних явищ, які використовуються в абсорбційній спектроскопії	01.10.23–14.10.23	Виконано
3	Огляд спектральних властивостей розповсюджених парникових газів та методів абсорбційної спектроскопії для їх детектування	16.10.23–30.11.23	Виконано
4	Проведення розрахунків оптичної потужності та амплітуд гармонік	05.12.23–15.12.23	Виконано
5	Оформлення пояснювальної записки	17.12.23–03.01.24	Виконано
6	Оформлення графічних та демонстраційних матеріалів	04.01.24–16.01.24	Виконано
7	Проходження нормоконтролю і отримання рецензії	18.01.24–19.01.24	Виконано
8	Проходження перевірки на плагіат	20.01.24–21.01.24	Виконано
9	Підготовка та захист кваліфікаційної роботи	22.01.24–24.01.24	

Дата видачі завдання 01 вересня 2023 р.

Студент _____
(підпис)

Керівник роботи _____ ст. викл. каф. ФОЕТ Кухтін С.М.
(підпис) (посада, прізвище, ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка кваліфікаційної роботи: 61 с., 23 рис., 3 табл.,
16 джерел.

СПЕКТРОСКОПІЯ, АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ,
МОДУЛЯЦІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ, ПАРНИКОВІ ГАЗИ, МЕТАН,
ВУГЛЕКИСЛИЙ ГАЗ, СПЕКТР ПОГЛИНАННЯ

Об'єкт дослідження – абсорбційна спектроскопія.

Метою кваліфікаційної роботи є дослідження фізичних основ та видів абсорбційної спектроскопії та її застосування для детектування парникових газів в атмосфері Землі, проведення розрахунків оптичної потужності та амплітуд гармонік.

Метод дослідження – теоретичний.

Для досягнення мети в роботі поставлено та вирішено наступні завдання.

1. Провести огляд фізичних основ абсорбційної спектроскопії та їх різновидів для детектування парникових газів.

2. Проаналізувати спектральні характеристики розповсюджених парникових газів.

3. Дослідити залежості оптичної потужності від довжини поглинання парникових газів та залежності амплітуд гармонік від розстроювання.

ABSTRACT

Explanatory note of the qualification work: 65 pp., 23 figures, 3 tables, 16 sources.

SPECTROSCOPY, ABSORPTION SPECTROSCOPY, MODULATION SPECTROSCOPY, GREENHOUSE GASES, METHANE, CARBON DIOXIDE, ABSORPTION SPECTRUM

The object of research is absorption spectroscopy.

The research method is theoretical.

The purpose of the qualification work is to study the physical foundations and types of absorption spectroscopy and its application for the detection of greenhouse gases in the Earth's atmosphere, to calculate the optical power and harmonic amplitudes.

To achieve this goal, the following tasks were set and solved.

1. Review the physical foundations of absorption spectroscopy and its varieties for greenhouse gas detection.
2. Analyse the spectral characteristics of common greenhouse gases.
3. Study the dependence of optical power on the absorption length of greenhouse gases and the dependence of harmonic amplitudes on the detuning.

ЗМІСТ

Вступ	7
1 Огляд відомостей про спектроскопію	8
1.1 Основні теоретичні відомості про спектроскопію	8
1.2 ІЧ-спектроскопія.....	9
1.3 ІЧ-спектроскопія з перетворенням Фур'є.....	12
1.4 Раманівська спектроскопія.....	13
1.5 Ультрафіолетова спектроскопія	17
1.6 Спектроскопія на основі налаштовуваного діодного лазера	19
2 Детектування парникових газів за допомогою абсорбційної спектроскопії ...	22
2.1 Абсорбційна спектроскопія	22
2.1.1 Базові поняття	22
2.1.2 Функції форми лінії поглинання.....	25
2.1.3 Вилучення параметрів газу з вимірювань лінії поглинання	29
2.1.4 Спектр поглинання газів	31
2.2 Відомості про парникові гази	35
2.2.1 Діоксид вуглецю	36
2.2.2 Метан.....	37
2.2.3 Оксид азота	39
2.3 Види спектроскопії для детектування газів	41
2.3.1 Фотоакустична спектроскопія	41
2.3.2 Довгохвильова диференціальна оптична абсорбційна спектроскопія ..	45
3 Розрахунок температурних параметрів волоконної решітки Брегга	50
3.1 Розрахунок ліній поглинання та оптичної потужності для парникових газів.....	50
3.2 Метод модуляційної спектроскопії	53
Висновки.....	59
Перелік джерел посилання	60
Додаток А Демонстраційний матеріал.....	62

ВСТУП

Абсорбційна спектроскопія – це потужний аналітичний метод, який широко використовується в наукових дослідженнях і в промисловості для кількісного аналізу речовин на основі поглинання ними електромагнітного випромінювання. Цей метод ґрунтується на принципі, що молекули поглинають певні довжини хвиль світла, що призводить до переходів між енергетичними рівнями. Вимірюючи інтенсивність поглинутого світла як функцію довжини хвилі, можна отримати цінну інформацію про молекулярний склад, концентрацію і структуру досліджуваного зразка.

Одне з важливих застосувань абсорбційної спектроскопії полягає у виявленні та моніторингу парникових газів, що є важливим для розуміння та пом'якшення наслідків зміни клімату. Парникові гази мають характерні смуги поглинання в інфрачервоній області електромагнітного спектра. Це робить абсорбційну спектроскопію особливо придатною для аналізу парникових газів. Цей метод дозволяє точно визначати концентрацію парникових газів навіть на низьких рівнях. Неруйнівний характер абсорбційної спектроскопії робить її ідеальним інструментом для безперервного моніторингу в режимі реального часу викидів парникових газів з різних джерел, включаючи промислові об'єкти, транспорт і природні екосистеми.

Використання абсорбційної спектроскопії для виявлення парникових газів має кілька переваг над альтернативними методами. По-перше, вона пропонує високу чутливість і селективність, що дозволяє виявляти мізерні концентрації цільових газів серед складних сумішей. Крім того, абсорбційна спектроскопія дозволяє проводити дистанційне зондування, уможливорюючи вимірювання на місці та в складних умовах.

Метою даної кваліфікаційної роботи є дослідження основ абсорбційної спектроскопії її типів, огляд фізичних властивостей найрозповсюдженіших парникових газів та проведення розрахунків ліній поглинання парникових газів та процесів модуляційної спектроскопії.

1 ОГЛЯД ВІДМОСТЕЙ ПРО СПЕКТРОСКОПІЮ

1.1 Основні теоретичні відомості про спектроскопію

Спектроскопія – це термін, який описує взаємодію речовини з електромагнітним випромінюванням. Існує кілька форм взаємодії: поглинання, випромінювання, дифракція, імпеданс, резонанс і непружне розсіювання випромінювання. Тому спектроскопія використовується для характеристики та виявлення речовини (атомів, молекул і ядер) на основі отриманих спектрів і після їх взаємодії з випромінюванням. Електромагнітний спектр – це діапазон частот електромагнітного випромінювання і відповідних їм довжин хвиль та енергій фотонів. На рисунку 1.1 показано схематичне зображення електромагнітного спектру разом з молекулярними процесами, які можуть відбуватися в кожній області, наприклад, обертання, вібрація, електронне збудження, розрив зв'язків та іонізація.

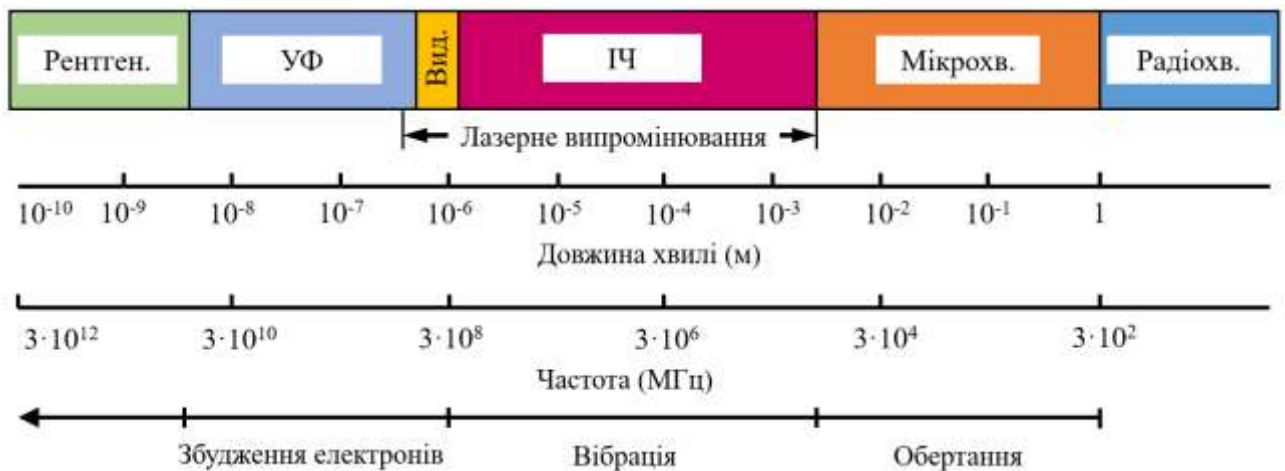


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення електромагнітного спектру разом з молекулярними процесами

Спектроскопія включає генерацію, маніпуляцію та виявлення електромагнітного випромінювання (наприклад, світла, рентгенівських променів

або радіохвиль) і подальшу інтерпретацію отриманих спектрів для отримання уявлення про природу і поведінку досліджуваних речовин (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Основні види абсорбційної спектроскопії

Область електро-магнітного спектру	Вид спектроскопії
Рентгенівська	Рентгенівська спектроскопія
Видимий ультрафіолет	Ультрафіолетова спектроскопія
ІЧ-випромінювання	ІЧ-спектроскопія
	Раманівська спектроскопія
Мікрохвильова	Мікрохвильова спектроскопія
Радіохвильова	Спектроскопія електронного спінового резонансу
	Спектроскопія ядерного магнітного резонансу

1.2 ІЧ-спектроскопія

Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія – одна з найпоширеніших і найуживаніших спектроскопічних методик. Поглинаючі групи в інфрачервоній області поглинають в певному діапазоні довжин хвиль. Піки поглинання в цій області зазвичай гостріші порівняно з піками поглинання в ультрафіолетовій і видимій областях. Таким чином, ІЧ-спектроскопія може бути дуже чутливою для визначення функціональних груп у зразку, оскільки різні функціональні групи поглинають різні частоти ІЧ-випромінювання. Крім того, кожна молекула має характерний спектр. Молекулу можна ідентифікувати, порівнюючи її пік поглинання з базою даних спектрів. ІЧ-спектроскопія дуже корисна для ідентифікації та структурного аналізу різноманітних речовин, включаючи як органічні, так і неорганічні сполуки. Вона також може бути використана для якісного і кількісного аналізу складних сумішей подібних сполук [1].

Як показано на рисунку 1.1, область спектру, що простягається від діапазону довжин хвиль майже 10^{-3} м (мікрохвильовий діапазон) до 780 нм (видимий діапазон), позначений як інфрачервона (ІЧ) область. Простягаючись від червоного краю видимого діапазону до 1 мм на шкалі довжин хвиль, ІЧ-випромінювання було вперше виявлено сером Вільямом Гершеліном у ХІХ столітті, коли він відчув підвищення температури у видимій зоні, а потім з видимої зони за її межами, що незабаром було визначено як ІЧ-область.

Подібно до ситуації в ультрафіолетовому діапазоні, інфрачервоне випромінювання невидиме для людського ока. Як показано на шкалі довжин хвиль на рисунку 1.1, ІЧ-випромінювання має більшу довжину хвилі порівняно з видимим діапазоном. Відповідно, оскільки електромагнітні випромінювання поширюються у вакуумі з постійною швидкістю, яка дорівнює швидкості світла ($c = 2,997 \times 10^8$ м/с), частота ІЧ-випромінювання є нижчою порівняно з частотою видимого світла, застосовуючи формулу:

$$v = c/\lambda, \quad (1.1)$$

де v – частота світла;

c – швидкість світла;

λ – довжина хвилі світла.

Це, в свою чергу, означає, що енергія, пов'язана з ІЧ-випромінюванням, менша за енергію видимого світла і більша за енергію мікрохвиль.

Відповідно, володіючи енергією, здатною ініціювати молекулярні коливання, ІЧ-випромінювання діє, викликаючи повторювані коливання положень атомів навколо їхніх зв'язків, в той час як вся молекула перебуває в безперервному поступальному і обертальному русі. Оскільки положення молекули в просторі можна описати трьома декартовими координатами: x , y і z , ця молекула матиме три ступені свободи (3 CC) у своєму русі. Отже, і для нелінійної молекули з N атомами $CC = 3N$. Нормальні моди коливань для такої молекули можуть бути отримані після виключення CC для поступального і

обертального рухів і дорівнюють $3N-6$. Оскільки обертання лінійної молекули навколо осі зв'язку не супроводжується зміною енергії і, отже, не може спостерігатися, число внутрішніх рухів буде $3N-5$.

За великим рахунком, коливальна спектроскопія – це загальна назва для опису вимірювань, що включають як інфрачервону (ІЧ), так і раманівську спектроскопію (РС). Як підхід, коливальна спектроскопія використовується для вимірювання молекулярних коливань, що виникають внаслідок поглинання світла/фотонів. Таким чином, поглинання енергії E , що відповідає частоті коливань ν , спричиняє молекулярні коливання через зміну дипольного моменту. Обидва методи дають спектральні замальовки, які виражають хімічний темперамент зразка.

Загальновідомі два основні режими коливань: розтягнення і згинання. Подальша класифікація типів рухів включатиме два режими розтягування: симетричний та антисиметричний. Згинальні коливання включають чотири типи рухів: гойдання, ножиці, виляння і скручування (рис. 1.2).

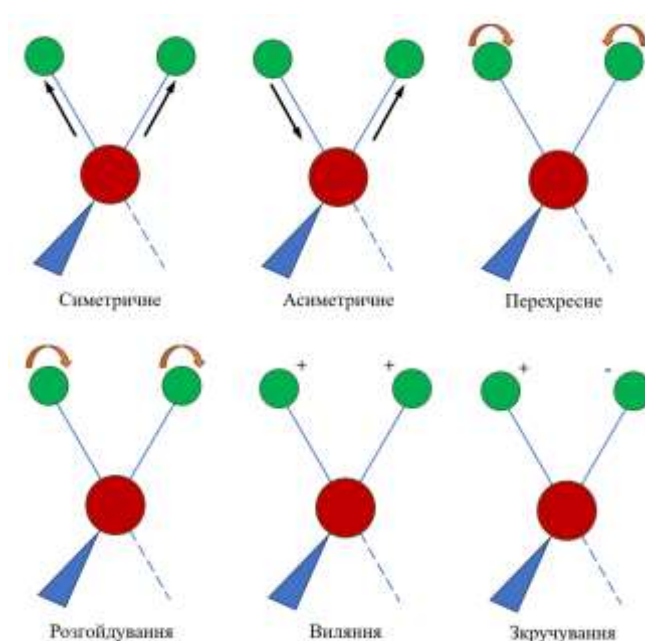


Рисунок 1.2 – Види молекулярних коливань

Загалом, на виникнення тієї чи іншої форми коливань впливає чимало факторів. Загалом, сама форма коливань є одним з таких факторів, наприклад, згинання потребує менше енергії порівняно з розтягуванням, а отже, є більш реалістичним. Іншою проблемою є міцність зв'язку, де одинарний зв'язок слабший порівняно з подвійним, який, у свою чергу, слабший за потрійний. Тому одинарний зв'язок потребує менше енергії і з'являється при меншій довжині хвилі (δ). Маса атомів є ще одним фактором, який враховує, що важчі атоми будуть коливатися повільніше порівняно з легшими атомами.

1.3 ІЧ-спектроскопія з перетворенням Фур'є

Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є (ІСПФ) – це метод спектроскопії, який використовує математичний метод перетворення Фур'є для аналізу довжин хвиль, поглинених матеріалами. Замість того, щоб освітлювати зразок монохроматичним променем світла, цей метод освітлює його променем, що містить багато частот світла одночасно, і вимірює, яка частина цього променя поглинається зразком. Потім промінь модифікується так, щоб він містив іншу комбінацію частот, що дає другу точку даних. Цей процес швидко повторюється багато разів протягом короткого проміжку часу. Згодом комп'ютер бере всі ці дані і працює в зворотному напрямку, щоб зробити висновок про поглинання на кожній довжині хвилі [2].

Звичайний ІЧ-Фур'є спектрометр складається з джерела, інтерферометра, відсіку для зразка, детектора, підсилювача, АЦП і комп'ютера. Джерело генерує випромінювання, яке проходить через інтерферометр і потрапляє на детектор. Потім сигнал підсилюється і перетворюється в цифровий за допомогою підсилювача і аналого-цифрового перетворювача відповідно. Зрештою, сигнал передається на комп'ютер, в якому здійснюється перетворення Фур'є. На рисунку 1.3 наведена структурна схема ІЧ-Фур'є спектрометра.

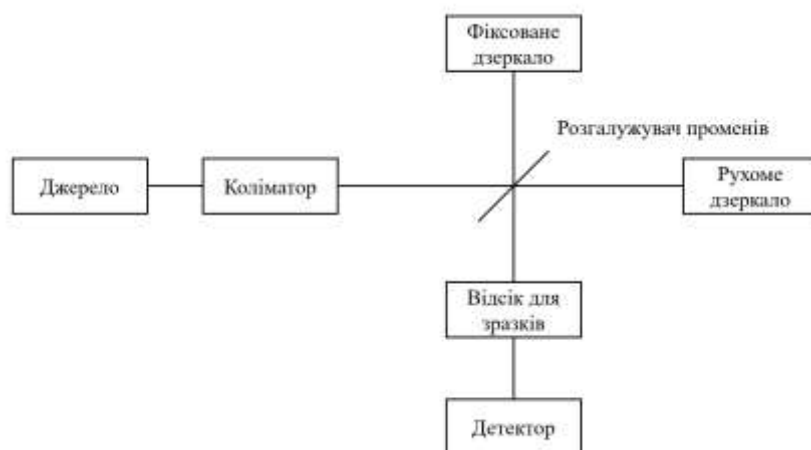


Рисунок 1.3 – Структурна схема ІЧ-Фур'є спектрометра

1.4 Раманівська спектроскопія

Раманівська спектроскопія – це аналітичний метод, який застосовується для якісного та кількісного аналізу неорганічних, органічних та біологічних систем. У раманівській спектроскопії спектри завжди отримують шляхом опромінення зразка потужним джерелом лазерного монохроматичного випромінювання видимого або ближнього інфрачервоного діапазону, а спектр розсіяного випромінювання вимірюють під кутом 90° за допомогою відповідного спектрометра. Випромінювання в спектрах комбінаційного розсіювання може бути трьох типів: стоксове розсіювання, антистоксове розсіювання і релєєвське розсіювання. Релєєвське розсіювання має довжину хвилі, яка точно відповідає довжині хвилі джерела збудження, і є більш інтенсивним, ніж стоксове і антистоксове розсіювання. Так само антистоксівські лінії менш інтенсивні, ніж стоксівські.

Якщо енергія падаючого фотона недостатньо велика, щоб збудити молекулу з основного стану в найнижчий електронний стан, молекула буде збуджена до деякого умовного стану між цими двома станами. Але електрон цієї збудженої молекули не може довго перебувати у такому стані і повинен негайно повернутися в основний стан. Тепер, якщо електрон повертається у

свій початковий стан (в даному випадку в основний), довжина хвилі випромінюваного фотона буде такою ж, як і довжина хвилі падаючого фотона. Цей тип розсіювання відомий як релєївське розсіювання. З іншого боку, електрон також може перейти в умовний стан, відмінний від того, в якому він збуджений, що призводить до різниці в енергії між випромінюваним і падаючим фотонами, а отже, до зсуву довжини хвилі (а отже, і до зсуву енергії) випромінюваного фотона порівняно з падаючим фотоном. Це явище називається комбінаційним розсіюванням. Якщо енергія випромінюваного фотона менша за енергію падаючого фотона, цей процес розсіювання називається стоксівським розсіюванням. Коли падаючий фотон має більшу енергію порівняно з випромінюваним, він називається антистоксовим розсіюванням (рис. 1.4) [3].

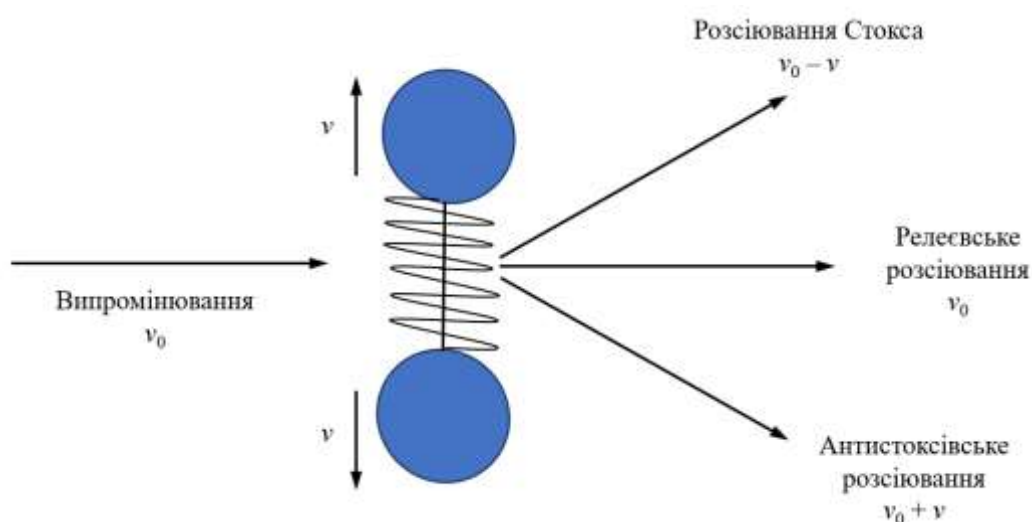


Рисунок 1.4 – Молекулярні коливання та комбінаційне розсіювання світла

Під час релєївського розсіювання:

- електрон збудженої молекули збуджується до будь-якого умовного стану;
- електрон збудженої молекули релаксує назад до свого початкового стану;

– фотон пружно розсіюється, залишаючи молекулу з початковою енергією (без будь-якої зміни енергії).

Під час розсіювання Стокса:

– електрон збудженої молекули збуджується до будь-якого умовного стану;

– електрон збудженої молекули релаксує назад до більш високого коливального стану, ніж він мав спочатку;

– фотон вилітає з енергією $h\nu - \Delta E$ і непружно розсіюється.

Під час антистоксового розсіювання:

– електрон збудженої молекули виходить з коливально збудженого стану;

– електрон збудженої молекули збуджується до будь-якого умовного стану;

– електрон збудженої молекули релаксує назад до нижчого коливального стану, ніж був спочатку;

– фотон вилітає з енергією $h\nu + \Delta E$, і розсіюється надпружно.

Рисунок 1.5 ілюструє відмінності між релеевським, стоксовим і антистоксовим розсіянням з квантово-механічної точки зору.



Рисунок 1.5 – Релеевське розсіювання, стоксівське розсіювання та антистоксове розсіювання

Релеєвське розсіювання є найпоширенішим переходом, оскільки в цьому випадку не відбувається жодних змін у коливальному стані молекули. Через недостатню інтенсивність сигналу при антистоксівському розсіюванні і через відсутність вимог до фільтрації, що усуває фотони з енергією падаючого випромінювання і вище, в раманівських вимірюваннях, як правило, використовується тільки стоксівське розсіювання. Антистоксів перехід є найменш поширеним, оскільки він вимагає, щоб молекула перебувала у коливально збудженому стані до того, як на неї падає фотон. Раманівська спектроскопія спостерігає зміну енергії між падаючим і розсіяним фотонами, пов'язану зі стоксівським і антистоксівським переходами. Це зазвичай вимірюється як зміна хвильового числа (cm^{-1}) від джерела світла, що падає. Оскільки раманівський метод вимірює зміну хвильового числа, вимірювання можна проводити за допомогою джерела з будь-якою довжиною хвилі; однак найчастіше використовується ближнє інфрачервоне і видиме випромінювання. Фотони з ультрафіолетовою довжиною хвилі також можуть працювати, але вони, як правило, спричиняють фоторозкладання зразка.

У той час як ІЧ-спектроскопія вивчає зміни дипольних моментів, раманівська спектроскопія вивчає зміни поляризованості молекулярних зв'язків, яка є мірою деформації певного зв'язку в електричному полі. Взаємодія фотонів з молекулою може викликати деформацію електронної хмари молекули. Ця деформація відома як зміна її поляризованості. Цей фактор суттєво залежить від того, наскільки легко електрони у зв'язку можуть зміщуватися, викликаючи тимчасові диполі. Коли у зв'язку є велика концентрація вільних електронів, поляризованість також велика, і група або молекула матиме інтенсивний сигнал комбінаційного розсіювання. Через це комбінаційне розсіювання зазвичай більш чутливе до молекулярної структури молекули, а не до конкретної функціональної групи, як в ІЧ-спектроскопії. Молекулярні зв'язки мають специфічні енергетичні переходи, при яких відбувається зміна поляризованості, що призводить до виникнення активних мод комбінаційного розсіювання. Наприклад, молекули, які містять зв'язки між

однойдерними атомами, такі як C – C, S – S і N ≡ N зв'язки, зазнають зміни поляризованості при взаємодії з ними фотонів (це приклади зв'язків, які призводять до виникнення активних спектральних смуг комбінаційного розсіювання, але не будуть видимими або важко видимими в ІЧ-спектроскопії).

Раманівська спектроскопія використовується для вивчення низькочастотних мод атомних і молекулярних систем деяких зразків. Такі низькі частоти припадають в основному на діапазон енергій, пов'язаних з обертальними, коливальними і електронними переходами, що відбуваються в цих системах. Спираючись на принципи комбінаційного розсіювання, раманівська спектроскопія зазвичай використовує лазери у видимому, ближньому інфрачервоному або ближньому ультрафіолетовому діапазоні. Падаючі фотони від лазера взаємодіють з атомами і молекулами в зразку, що призводить до зміни довжини хвилі (тобто енергетичного зсуву) непружно розсіяних фотонів, які потім дають інформацію про різні низькочастотні моди систем в зразку за допомогою раманівського спектра. Оскільки кожен атом і молекула мають власний спектр комбінаційного розсіювання, його можна використовувати для визначення атомної або молекулярної структури, що може бути використано для ідентифікації елементів або сполук, присутніх у досліджуваному зразку. Спектр комбінаційного розсіювання зазвичай будується в термінах енергетичного зсуву відносно лінії збудження, а не абсолютної довжини хвилі, оскільки саме енергія цього зсуву є значущою.

1.5 Ультрафіолетова спектроскопія

Ультрафіолетова спектроскопія використовується для отримання спектрів поглинання сполуки в розчині або у вигляді твердого тіла. Спектроскопічно спостерігається поглинання світлової енергії або електромагнітного випромінювання, яке збуджує електрони з основного стану в перший синглетний збуджений стан сполуки або матеріалу. Ультрафіолетова область електромагнітного спектра охоплює 1,5 – 6,2 еВ, що відповідає діапазону

довжин хвиль від 800 нм до 200 нм. Закон Біра-Ламберта (1.2) є принципом, що лежить в основі абсорбційної спектроскопії. Для однієї довжини хвилі:

$$A = \varepsilon bc, \quad (1.2)$$

де A – поглинання;

ε – молярне поглинання сполуки або молекули в розчині ($M^{-1}cm^{-1}$);

b – довжина пробігу кювети або тримача зразка (см);

c – концентрація розчину (M).

Усі ці системи мають джерело світла, тримач зразка і детектор, але деякі з них мають фільтр для вибору однієї довжини хвилі за раз. Однопроменева система (рис. 1.6, а) має фільтр або монохроматор між джерелом і зразком для аналізу однієї довжини хвилі за раз. Двопроменева система (рис. 1.6, б) має одне джерело і монохроматор, а також розгалужувач і серію дзеркал, які спрямовують промінь на еталонний зразок і зразок, що аналізується, що дозволяє отримати більш точні результати. На відміну від цього, в синхронній установці (рис. 1.6, в) немає монохроматора між зразком і джерелом, натомість він має детектор з діодною матрицею, що дозволяє одночасно визначати поглинання на всіх довжинах хвиль [4].

УФ-спектроскопічні дані можуть дати якісну і кількісну інформацію про певну сполуку або молекулу. Незалежно від того, чи потрібна кількісна або якісна інформація, важливо використовувати референтну комірку для обнулення приладу для розчинника, в якому знаходиться сполука. Для отримання кількісної інформації про сполуку необхідно відкалібрувати прилад, використовуючи відомі концентрації досліджуваної сполуки в розчині з тим самим розчинником, що й невідомий зразок. Якщо необхідна інформація є лише доказом того, що сполука міститься в аналізованому зразку, калібрувальна крива не потрібна, однак, якщо виконується дослідження деградації або реакції, і потрібна концентрація сполуки в розчині, калібрувальна крива необхідна.

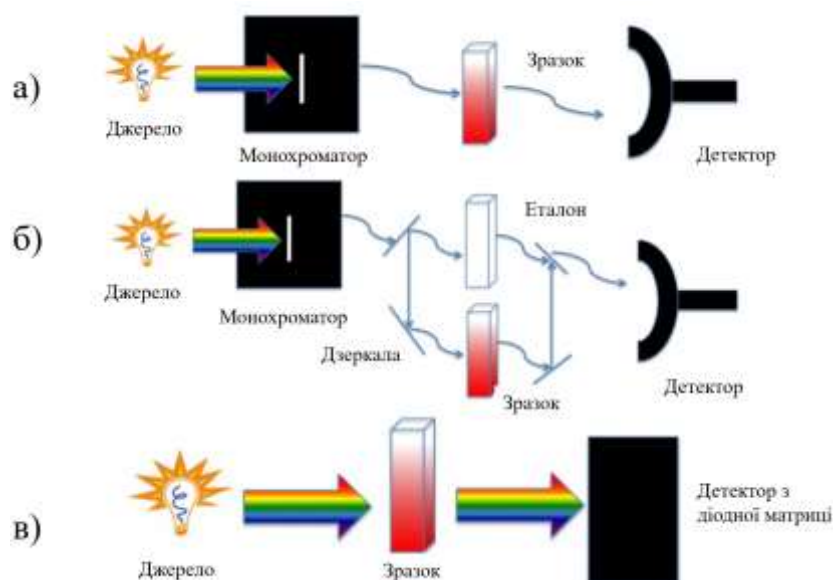


Рисунок 1.6 – Системи для ультрафіолетової спектроскопії

1.6 Спектроскопія на основі налаштовуваного діодного лазера

Спектроскопія на основі налаштовуваного діодного лазера (СОНДЛ) – це метод вимірювання концентрації газів (метану, водяної пари тощо) в газовій суміші, що базується на характеристиці діодного лазера з розподіленим зворотнім зв'язком з вузькою шириною лінії і стійкістю. Це дає можливість отримати спектроскопію лінії поглинання однієї молекули в характерній області спектра поглинання [5].

Основна увага приділяється одній лінії поглинання в спектрі поглинання певного виду, що становить інтерес. Датчики СОНДЛ зазвичай використовують здатність лазера до швидкого перестроювання для модуляції довжини хвилі, змушуючи його рухатися вперед і назад через лінію поглинання з точною частотою модуляції. Коли вузькосмугове світло проходить через газову комірку, закон Бугера-Ламберта описує точний взаємозв'язок між інтенсивністю інфрачервоного світла і концентрацією газу, як і в інфрачервоному газовому датчику:

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu})e^{(-\alpha(\tilde{\nu})L)} = I_0(\tilde{\nu})e^{(-\sigma(\tilde{\nu})NL)}, \quad (1.3)$$

де $I(\tilde{\nu})$ – інтенсивність випромінювання після проходження ним відстані L через середовище;

$I_0(\tilde{\nu})$ – початкова інтенсивність випромінювання;

$\alpha(\tilde{\nu}) = \sigma(\tilde{\nu})N$ – поглинання середовища;

$\sigma(\tilde{\nu})$ – переріз поглинання речовини, що поглинає;

N – густина частинок поглинаючої речовини.

Більшість газоподібних матеріалів мають характерне оптичне поглинання, особливо в середньому інфрачервоному діапазоні (від 2 мкм до 25 мкм). Оптичні відбитки різних газів зробили спектральне поглинання унікальним методом газового аналізу. У СОНДЛ діодний лазер випромінює світло з чітко визначеною, але регульованою довжиною хвилі над характерними лініями поглинання цільового газу на шляху лазерного променя. Це спричиняє зменшення інтенсивності вимірюваного сигналу, яке можна виявити за допомогою фотодіода (рис. 1.7).

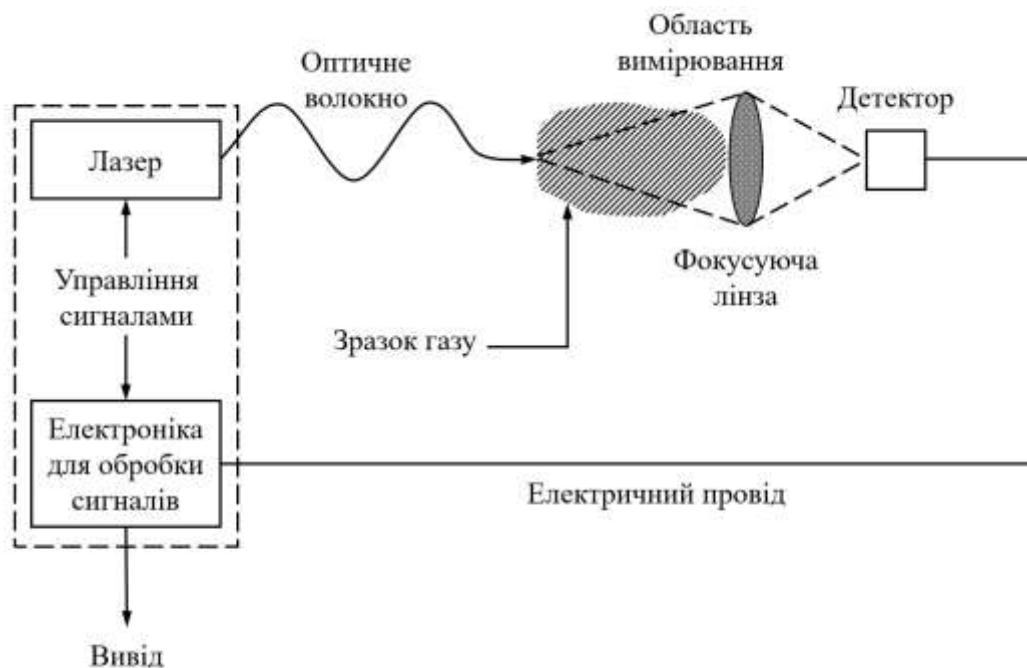


Рисунок 1.7 – Приклад СОНДЛ системи для виявлення газу

Переваги:

1. СОНДЛ широко використовується для виявлення атмосферних слідів газів завдяки своїй високій чутливості, високій селективності та швидкому часу спрацьовування;

2. метод СОНДЛ використовує компактний одномодовий діодний лазер, що швидко налаштовується в цікавому діапазоні довжин хвиль для виконання функції спектроскопії, може подолати недолік ІСПФ, особливо в польових он-лайн додатках, де потрібна швидка реакція;

3. сумісність з оптичними волокнами для оптичного зв'язку, що полегшує реалізацію багатоточкового дистанційного зондування;

4. ширина лінії лазерного випромінювання вужча за ширину лінії поглинання газу. Це можна порівняти з методами поглинання в ближній інфрачервоній області, які використовують широкосмугові джерела і вимірюють поглинання від декількох ліній в досить широкому діапазоні частот. СОНДЛ, таким чином, пропонує перевагу селективності для цільового слідового газу за відсутності спектральних перешкод від інших фонові газу.

2 ДЕТЕКТУВАННЯ ПАРНИКОВИХ ГАЗІВ ЗА ДОПОМОГОЮ АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

2.1 Абсорбційна спектроскопія

2.1.1 Базові поняття

В абсорбційній спектроскопії пучок електромагнітного випромінювання проходить крізь зразок. Більша частина випромінювання проходить крізь зразок без втрати інтенсивності. Однак на певних довжинах хвиль інтенсивність випромінювання послаблюється. Цей процес ослаблення називається поглинанням.

Існує дві загальні вимоги до поглинання аналітом електромагнітного випромінювання: По-перше, повинен існувати механізм, за допомогою якого електричне або магнітне поле випромінювання взаємодіє з аналітом. По-друге, енергія фотона $h\nu$ повинна точно дорівнювати різниці енергій ΔE між двома квантованими енергетичними станами аналізованої речовини.

Для опису поглинання світла молекулами газу використовують кілька параметрів. Слід почати з визначення перерізу поглинання для однієї молекули газу, де молекула розглядається як така, що має ефективну площу (σ) для захоплення або поглинання фотона з пучка інтенсивності $I(x,y)$, як показано на рисунку 2.1.

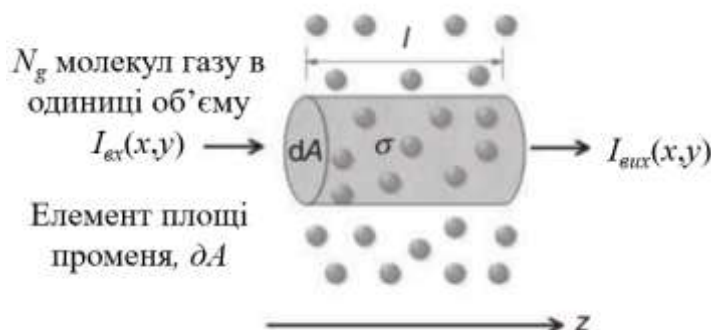


Рисунок 2.1 – Параметри молекули що використовуються в законі Бугера-Ламберта

Розглядаючи площу поперечного перерізу $dA = dxdy$, ймовірність захоплення або поглинання фотона молекулою дорівнює σ/dA . На короткій довжині dz у напрямку поширення промінь зіткнеться з молекулами газу $N_g dAdz$, і швидкість поглинання фотонів або зміна інтенсивності променя буде, таким чином, становити [6]:

$$dI(x, y) = -I(x, y) \left(\frac{\sigma}{dA} \right) (N_g dAdz) = -I(x, y) \sigma N_g dz, \quad (2.1)$$

де N_g – густина молекул цільового газу (кількість в одиниці об'єму), припускаючи, що густина однорідна в поперечній площині (x, y) і вздовж напрямку пучка, z .

Потужність пучку становить $P = \iint I(x, y) dxdy$ і, отже, інтегрування (2.1) приводить до закону Бугера-Ламберта для переданої потужності, $P_{вих}$, після довжини шляху (l) на якому відбувається взаємодія пучка з газом:

$$P_{вих} = P_{ex} e^{-\sigma N_g l}, \quad (2.2)$$

де P_{ex} - потужність падаючого пучка.

Як показано на рисунку 2.2, переріз поглинання, σ , залежить від оптичної частоти (ν), тиску газу (p) і температури (T), і може бути записаний як $\sigma(\nu, p, T) = S(T)\phi(\nu, p, T)$, де $\phi(\nu, p, T)$ описує функцію форми лінії, а S – це лінійна сила на молекулу, визначена за допомогою:

$$S(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\nu, p, T) d\nu. \quad (2.3)$$

Числову густину, N_g , у (2.2) можна виразити через мольну частку або парціальний тиск цільового газу, використовуючи закон ідеального газу і закон Дальтона:

$$p = \left(\frac{n}{V}\right)RT = \left(\frac{n_1 + n_2 + \dots + n_i}{V}\right)RT = p_1 + p_2 + \dots + p_i, \quad (2.4)$$

де n – загальна кількість молей;

n_i – кількість молей кожного зі складових газів;

p_i – парціальний тиск кожного зі складових газів.

Таким чином, числову густину цільового газу можна записати як:

$$N_g = N_A \left(\frac{n_g}{V}\right) = \frac{pX_g}{k_B T} = \frac{p_g}{k_B T}, \quad (2.5)$$

де N_A – число Авогадро,

k_B – стала Больцмана ($k_B = R / N_A$);

p – загальний тиск газу;

n_g – кількість молей;

p_g – парціальний тиск;

X_g – мольна частка цільового газу ($X_g = n_g / n$).

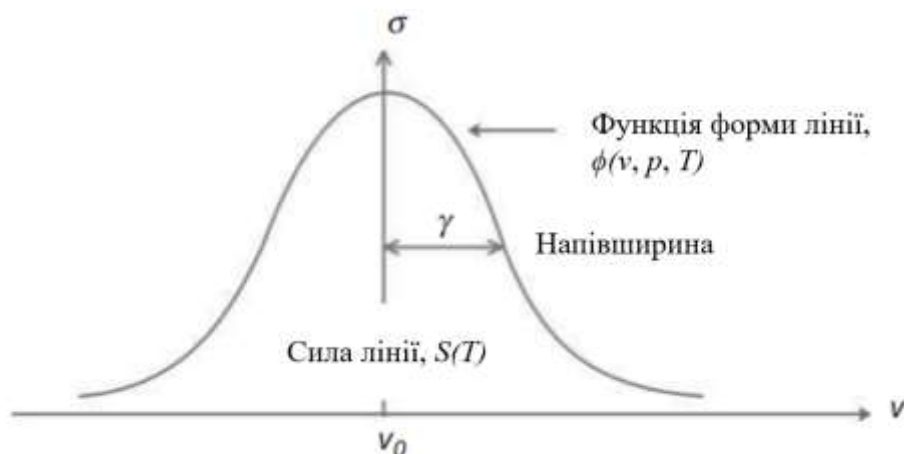


Рисунок 2.2 – Типовий переріз поглинання молекули газу та пов'язані з ним параметри

Звідси закон Бугера-Ламберта можна записати як:

$$P_{вих} = P_{вх} e^{-S'(T)\phi(\nu, p, T) p X_g l} = P_{вх} e^{-S'(T)\phi(\nu, p, T) p_g l}, \quad (2.6)$$

де $S'(T) = S(T) / (k_B T)$.

Іншим часто використовуваним параметром є коефіцієнт поглинання (α), де переріз поглинання або сила лінії для однієї молекули множиться на N_0 наступним чином:

$$\alpha(\nu, p, T) = N_0 \sigma(\nu, p, T) = N_0 S(T) \phi(\nu, p, T), \quad (2.7)$$

де N_0 – молекулярна густина при нормальній температурі (T_0) та тиску (p_0).

Тоді діє закон Бугера-Ламберта:

$$P_{вих} = P_{вх} e^{-\alpha C l}, \quad (2.8)$$

де C – концентрація цільового газу;

2.1.2 Функції форми лінії поглинання

Функція форми лінії поглинання, $\phi(\nu, p, T)$, для газів визначається трьома механізмами уширення лінії, а саме: природним (або часовим) уширенням, доплерівським уширенням і зіштовхувальним (або тиском) уширенням.

Поглинання фотонів відбувається, коли електрон, атом або молекула піднімається з нижчого на вищий енергетичний рівень. Однак, відповідно до принципу невизначеності $\Delta E \Delta t \geq h$, рівні мають невизначеність у своїй енергії, що призводить до невеликого діапазону оптичних частот, в якому відбувається поглинання. Подібно до експоненціального спаду спонтанного випромінювання світла від низхідних переходів, який описується функцією Лоренца в частотній

області, форма ліній поглинання від природного розширення також описується нормованою функцією Лоренца з природною напівшириною (γ_n). Природне розширення являє собою межу різкості спектральної лінії, але не буде розглядатися тут далі, оскільки для більшості практичних застосувань ширина лінії визначається доплерівським ефектом або ефектом розширення під дією тиску, як обговорюється нижче.

Випадковий тепловий рух молекул газу означає, що оптична частота, яку "бачить" молекула, зміщується через ефект Доплера. Зсув частоти буде додатним або від'ємним залежно від того, чи z -компонент молекулярної швидкості (v_z) спрямований у протилежному або в тому ж напрямку, що й поширення променя вздовж осі z . Зсув частоти задається величиною:

$$\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = \frac{v_z}{c}, \quad (2.9)$$

де ν_0 – центральна частота переходу.

Кількість молекул газу з компонентою швидкості між v_z та $v_z + dv_z$ задається одновимірним розподілом Максвелла-Больцмана:

$$N(v_z)dv_z = N_T \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_B T}} dv_z, \quad (2.10)$$

де N_T – це загальна кількість молекул;

m – молекулярна маса.

Підставивши $v_z = (c/\nu_0)(\nu - \nu_0)$ і $dv_z = (c/\nu_0)d\nu$ з (2.9) в (2.10) і, оскільки поглинена потужність в діапазоні від ν до $\nu + d\nu$ буде пропорційна кількості молекул в діапазоні від v_z до $v_z + dv_z$, отримаємо нормалізовану гауссову форму лінії для доплерівського розширення як:

$$\phi_G(\nu, T) = \frac{1}{\gamma_D \sqrt{\pi}} e^{-\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}}, \quad (2.11)$$

з напівшириною $1/e$:

$$\gamma_D = \nu_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}} \cong \frac{1,29 \cdot 10^2}{\lambda_0} \sqrt{T}, \quad (2.12)$$

де M – молекулярна маса в а.о.м.

Напівширина-напівмаксимум лінійної ширини становить $\gamma_{\text{ншнм}} = \gamma_D \sqrt{\ln(2)}$. Зазвичай, для CO_2 при довжині хвилі поглинання ≈ 2 мкм, з $M = 44$ і $T \approx 300$ К, $\gamma_{\text{ншнм}} \approx 0,14$ ГГц.

Молекули газу піддаються випадковим зіткненням, і коли молекули наближаються одна до одної під час зіткнень, їхні енергетичні рівні збурюються, кожен рівень на різну величину. Отже, частота поглинання фотонів під час зіткнення відрізнятиметься від незбуреної ситуації, що призведе до зіткнутого розширення лінії поглинання. З простого аналізу можна було б очікувати, що розширення лінії залежатиме від швидкості зіткнень або обернено пропорційно від середнього часу (τ_3) між зіткненнями. У свою чергу, швидкість зіткнень буде пропорційна до перерізу зіткнень (σ_3), загальної густини молекул, $N_D = p/k_B T$ і середньої молекулярної швидкості ($\bar{v} = \sqrt{8k_B T / \pi m}$). Звідси:

$$\frac{1}{\tau_c} \approx \sigma_c N_D \bar{v} = \sigma_c p \sqrt{\frac{8}{\pi m k_B T}}. \quad (2.13)$$

Зіткнення призводить до нормалізованої форми лоренцевих ліній вигляду:

$$\phi_{\Pi}(\nu) = \left(\frac{1}{\pi \gamma_c} \right) \left(1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_c} \right)^2 \right)^{-1}, \quad (2.14)$$

де, з (2.13), напівширина буде мати залежність від тиску і температури у вигляді:

$$\gamma_c = \gamma_0 \frac{p}{p_0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^n, \quad (2.15)$$

де γ_0 – напівширина при нормальній температурі і тиску;

n – температурний індекс.

Однак розширення буде залежати від того, чи відбуваються зіткнення між молекулами одного виду (саморозширення під дією газу-мішені), чи перехресне розширення від молекул різних видів. Загальне розширення може бути апроксимоване як зважена сума ефектів саморозширення і перехресного розширення. Наприклад, для газу-мішені в повітрі:

$$\gamma_c \cong \frac{\{p_g \gamma_{0s} + (p - p_g) \gamma_{0a}\}}{p_0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^n, \quad (2.16)$$

де γ_{0s} – саморозширена півширина при при нормальній температурі і тиску;

γ_{0a} – розширена повітрям півширина при при нормальній температурі і тиску;

p_g – парціальний тиск цільового газу.

Ширина доплерівської лінії залежить лише від температури, тоді як розширення під тиском залежить від тиску і обернено пропорційно від температури. При нормальній температурі і тиску ширина лінії, розширена тиском, зазвичай має порядок декількох геггерц і переважає над доплерівським розширенням. Однак при нижчих тисках і вищих температурах, коли ширина ліній, зумовлена тиском і доплерівським

розширенням, є порівнянню, форма лінії може бути описана згорткою нормалізованої гауссової і лоренцевої форм ліній:

$$\phi_V(\nu - \nu_0) = \left(\left(\frac{1}{\gamma_D \sqrt{\pi}} \right) e^{\left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D} \right)^2} \right) \times \left(\left(\frac{1}{\pi \gamma_c} \right) \left(1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_c} \right)^2 \right)^{-1} \right). \quad (2.17)$$

Ця функція згортки також нормалізована і може бути записана як:

$$\phi_V(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\gamma_D \sqrt{\pi}} V(x, a), \quad (2.18)$$

де $V(x, a)$ – функція Фойгта, визначається інтегралом:

$$V(x, a) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-u^2}}{a^2 + (x - u)^2} du, \quad (2.19)$$

де $x = (\nu - \nu_0)/\gamma_D$, $a = \gamma_c/\gamma_D$.

2.1.3 Вилучення параметрів газу з вимірювань лінії поглинання

Вимірювання напівширини, γ , і глибини центру лінії, d_c , лінії поглинання дає інформацію про концентрацію, тиск або температуру газу. У ситуаціях, де домінує доплерівське розширення, температуру цільового газу можна однозначно визначити за шириною лінії, використовуючи (2.12). Нормована глибина лінії з доплерівським розширенням з (2.6) і (2.11) дорівнює:

$$d_c = \left(\frac{I_{in} - I_{out}}{I_{in}} \right)_{\nu=\nu_0} = 1 - \exp \left(-S'(T) \frac{p_g l}{\gamma_D \sqrt{\pi}} \right) \cong S'(T) \frac{p_g l}{\gamma_D \sqrt{\pi}}, \quad (2.20)$$

що дає $p_g \cong (\sqrt{\pi} \gamma_D d_c) / \{S'(T)l\}$, і це наближення застосовується для малих поглинань.

Отже, знаючи силу лінії і довжину газової комірки, можна визначити парціальний тиск (або концентрацію цільового газу) за вимірними глибиною і шириною лінії, але не можна отримати інформацію про загальний тиск газу, якщо присутні інші гази.

Якщо домінуючим є зіштовхувальне розширення, то нормованою глибиною профілю Лоренца з (2.6) і (2.14) є глибина профілю Лоренца, визначена за формулами (2.6) і (2.14):

$$d_c = \left(\frac{I_{in} - I_{out}}{I_{in}} \right)_{v=v_0} = 1 - \exp\left(-S'(T) \frac{p_g l}{\pi \gamma_c} \right) \cong S'(T) \frac{p_g l}{\pi \gamma_c}, \quad (2.21)$$

що дає $p_g \cong (\pi \gamma_c d_c) / \{S'(T)l\}$.

Отже, парціальний тиск (або концентрацію цільового газу) можна визначити з вимірної глибини і ширини лінії, знаючи міцність лінії і довжину газової комірки.

Однак ширина лінії залежить як від тиску, так і від температури для профілів Лоренца і Фойгта, як показано в (2.16), а отже, для визначення тиску і температури потрібна додаткова інформація. Для цього можна використати той факт, що сила лінії, яка визначається (2.3) як площа під розподілом поглинання в перерізі, є функцією лише температури і не залежить від ширини лінії. Це пояснюється тим, що механізми розширення поширюють функцію розподілу ймовірності поглинання на ширший діапазон частот, але загальна інтегральна ймовірність залишається незмінною для тієї самої числової густини газу-мішені.

Отже, якщо одночасно вимірювати ширину (γ_1 і γ_2) і нормовану глибину (d_{c1} і d_{c2}) двох сусідніх ліній поглинання одного виду, то, оскільки концентрація

газу і довжина комірки однакові для обох ліній, відношення сил ліній можна обчислити з (2.20) або (2.21) для малого поглинання як:

$$\frac{S'_1(T)}{S'_2(T)} = \frac{S_1(T)}{S_2(T)} = \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \left(\frac{d_{c1}}{d_{c2}} \right). \quad (2.22)$$

Це відношення інтенсивності ліній, яке є чистою функцією температури, можна відкалібрувати за температурою для двох конкретних ліній поглинання і використовувати для вимірювання температури газу. Для цієї процедури, очевидно, краще вибрати дві лінії, в яких зміна інтенсивності ліній з температурою суттєво відрізняється.

Насамкінець зазначимо, що високошвидкісні потоки газу можна контролювати за ефектом Доплера на центральному положенні лінії поглинання. Якщо лінія поглинання контролюється двома променями, одним паралельним і одним ортогональним до напрямку потоку газу, то зсув, $\Delta\nu_0$, в положенні центру лінії між двома вимірюваннями просто пов'язаний зі швидкістю потоку газу (V_g):

$$\Delta\nu_0 = (V_g / c)\nu_0. \quad (2.23)$$

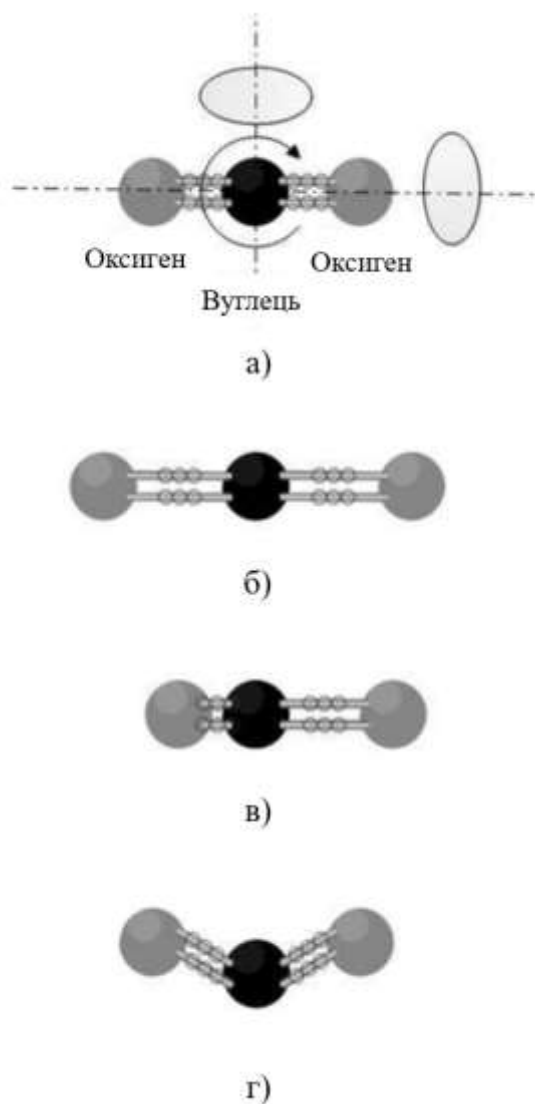
2.1.4 Спектр поглинання газів

Лінії поглинання виникають внаслідок збудження обертальних і коливальних станів молекул газу та електронних переходів між орбіталями відповідних атомів. Як і у випадку електронних переходів, обертальні та коливальні стани квантуються, породжуючи дискретний набір енергетичних рівнів і ліній поглинання. У широкому розумінні, енергетичне розділення обертальних рівнів відповідає мікрохвильовій області, коливальних переходів – середній ІЧ-області, а електронних переходів – області довжин хвиль < 1 мкм. Однак, можна побачити як обертальні, так і коливальні переходи мають

важливе значення для спектра поглинання в ближній ІЧ-області. Двохатомні молекули, що містять два атоми одного типу, такі як O_2 або H_2 , не зазнають змін електричного дипольного моменту при обертанні або вібрації, тому не мають ні оберतालних, ні коливальних спектрів, а їхні спектральні особливості, що становлять інтерес, виникають внаслідок електронних переходів.

Молекула може бути збуджена до оберतालних станів через взаємодію коливального електричного поля випромінювання з електричним дипольним моментом молекули. Отже, існування чистого спектра оберतालних ліній залежить від того, чи має молекула постійний дипольний момент. Симетричні лінійні молекули, такі як CO_2 , і високосиметричні сферичні молекули, такі як CH_4 , не мають постійного електричного дипольного моменту і, отже, не мають чистого спектру оберतालних ліній в мікрохвильовій області. Однак, як обговорюється нижче, спектри ліній обертання для цих молекул можуть з'являтися в комбінації з коливальними станами.

При описі молекулярного обертання зручно розглядати три основні осі обертання, що проходять через центр ваги молекули. Ключовим фактором у визначенні енергетичних станів обертання і, отже, спектра оберतालних ліній є момент інерції, пов'язаний з кожною віссю, який, у свою чергу, залежить від форми і симетрії молекули. Для двоатомних газів, таких як CO , і лінійних молекул, таких як CO_2 (рис. 2.3, а), момент інерції для обертання навколо осі зв'язку приблизно дорівнює нулю, тоді як обертання навколо двох інших ортогональних осей має такий самий момент інерції, тому ці молекули мають тільки одну серію ліній обертого поглинання. Високосиметричні сферичні молекули, такі як CH_4 , мають, у першому наближенні, однаковий момент інерції для всіх трьох головних осей, тому також мають одну серію ліній обертання (хоча існує тонка структура, яку можна спостерігати при низькому тиску). Більшість молекул мають три різні моменти інерції, наприклад, H_2O , SO_2 , NO_2 і тощо, тому мають три основні серії спектрів ліній обертання і комбінаційні серії від обертання навколо більш ніж однієї осі.



а) три осі обертання; б) мода симетричного розтягування;
в) мода антисиметричного розтягування; г) мода згинання.

Рисунок 2.3 – Обертання і вібрація молекули CO_2

У простій моделі зв'язок між атомами молекули можна розглядати як пружину, що підкоряється закону Гука, а коливання молекули – як систему маса-пружина, що утворює простий гармонійний осцилятор. Згідно з правилами квантової механіки, дозволені енергетичні стани осцилятора квантуються згідно з:

$$E_n = (v + 1/2)hf_0, \quad (2.24)$$

де f_0 – класична частота коливань;

$$v = 0, 1, 2.$$

Реальна поведінка молекулярних зв'язків відрізняється від простої моделі закону Гука, і коливання краще описувати як ангармонійний осцилятор, як показано на рисунку 2.4, з квантованими енергетичними станами:

$$E_n = (v + 1/2) hf_a(1 - x_a(v + 1/2)), \quad (2.24)$$

де f_a – характерна частота,

x_a – коефіцієнт ангармонійності.

Відстань між енергетичними станами вже не є рівномірною і дозволені переходи регулюються правилом відбору, $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$. Однак імовірність великих стрибків мала і при нормальних температурах заселеність станів з $v = 1$ невелика, тому основними коливальними переходами, що становлять інтерес, є фундаментальний, перший і другий обертони, що відповідають n , яке змінюється від $0 \rightarrow 1, 0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3$, відповідно, зі зменшенням ймовірності та сили лінії. Фундаментальний перехід $0 \rightarrow 1$, як правило, знаходиться в середній ІЧ-області для газів, тоді як ближня ІЧ-область, що відповідає першому і другому обертонам, дає лінії поглинання, які на два або більше порядків слабші за фундаментальні. Зауважте, що при високій температурі переходи зі стану $v = 1$ (відомого як коливальна гаряча смуга) можуть стати важливими.

Наведене вище обговорення в принципі стосується кожного моди коливань молекули. Загалом, молекула, що містить N атомів, може зазнавати $3N - 6$ мод коливань ($3N - 5$ для лінійних молекул). Це включає в себе $N - 1$ рух розтягування зв'язків, а решта є рухами згинання. Звичайно, мода коливань повинна викликати зміну дипольного моменту молекули, щоб вона могла взаємодіяти зі збуджуючим випромінюванням; наприклад, мода симетричного розтягування лінійної молекули CO_2 (рис. 2.3, б) не призводить до появи

коливальних ліній поглинання, на відміну мод антисиметричного розтягування (рис. 2.3, в).

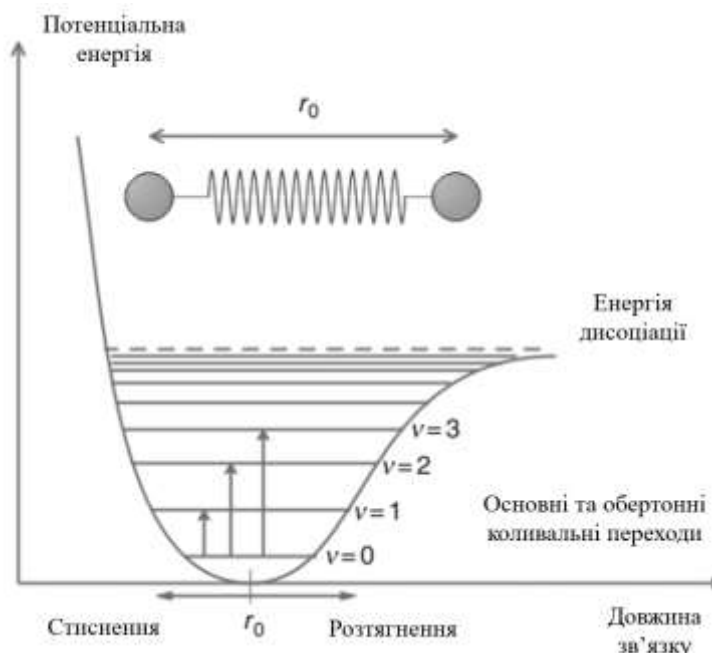


Рисунок 2.4 – Енергетичні рівні антигармонічного осцилятора

Крім чистих коливальних мод, молекула може збуджуватися в суперпозиції коливальних мод, що дають коливальні енергетичні рівні, які відповідають комбінаційним і різницеvim смугам. Наприклад, якщо ν_2 представляє (двічі вироджену) коливальну моду CH_4 на довжині хвилі, яка дорівнює $\approx 6,5$ мкм, а ν_3 представляє (тричі вироджену) моду асиметричного розтягування яка дорівнює $\approx 3,3$ мкм, то перший обертон, $2\nu_3$, дає лінії поглинання біля 1,66 мкм, а комбінація, $\nu_2 + 2\nu_3$, дає лінії біля 1,33 мкм.

2.2 Відомості про парникові гази

Парникові гази (ПГ) – це газоподібні складові атмосфери, як природні, так і антропогенні, які поглинають і випромінюють енергію на певних довжинах хвиль у спектрі випромінювання земної поверхні [7].

До найпоширеніших парникових газів належать [8]:

– діоксид вуглецю (CO_2);

- метан (CH_4);
- оксид азота (N_2O).

2.2.1 Діоксид вуглецю

Діоксид вуглецю – це хімічна сполука з хімічною формулою CO_2 . Він складається з молекул, кожна з яких має один атом вуглецю, ковалентно подвійно зв'язаний з двома атомами кисню. Він знаходиться в газоподібному стані при кімнатній температурі. У повітрі вуглекислий газ прозорий для видимого світла, але поглинає інфрачервоне випромінювання, діючи як парниковий газ.

Симетрія молекули вуглекислого газу є лінійною і центросиметричною в її рівноважній геометрії. Довжина зв'язку вуглець-кисень у вуглекислому газі становить 116,3 пм, що помітно менше, ніж приблизно 140 пм для типового одинарного зв'язку С-О, і менше, ніж для більшості інших функціональних груп з декількома зв'язками С-О, таких як карбоніли. Оскільки молекула є центросиметричною, вона не має електричного дипольного моменту.

Як лінійна триатомна молекула, CO_2 має чотири моди коливань, як показано на рисунку 2.5. У симетричній та антисиметричній модах розтягування атоми рухаються вздовж осі молекули. Існує дві моди вигину, які є виродженими, тобто мають однакову частоту і однакову енергію через симетрію молекули. Коли молекула торкається поверхні або стикається з іншою молекулою, обидва моди вигину можуть відрізнитися за частотою, оскільки взаємодія для цих двох мод є різною. Деякі з коливальних мод спостерігаються в ІЧ-спектрі: антисиметрична мода розтягування при хвильовому числі 2349 см^{-1} (довжина хвилі 4,25 мкм) і вироджена пара мод вигину при 667 см^{-1} (довжина хвилі 15 мкм). Симетрична мода розтягування не створює електричного диполя, тому не спостерігається в ІЧ-спектроскопії, але виявляється з використанням раманівської спектроскопії при 1388 см^{-1} (довжина хвилі $\lambda = 7,2 \text{ мкм}$) (рис.2.6) [9].

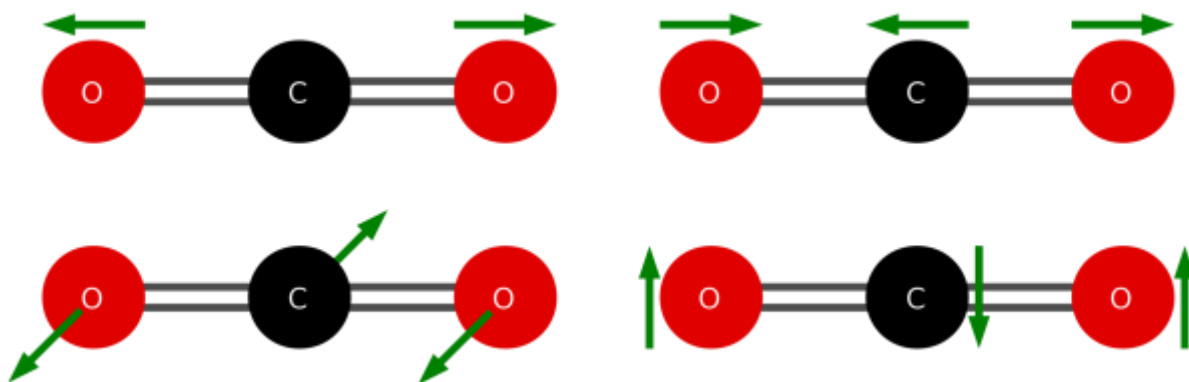


Рисунок 2.5 – Моді коливань молекули діоксиду вуглецю

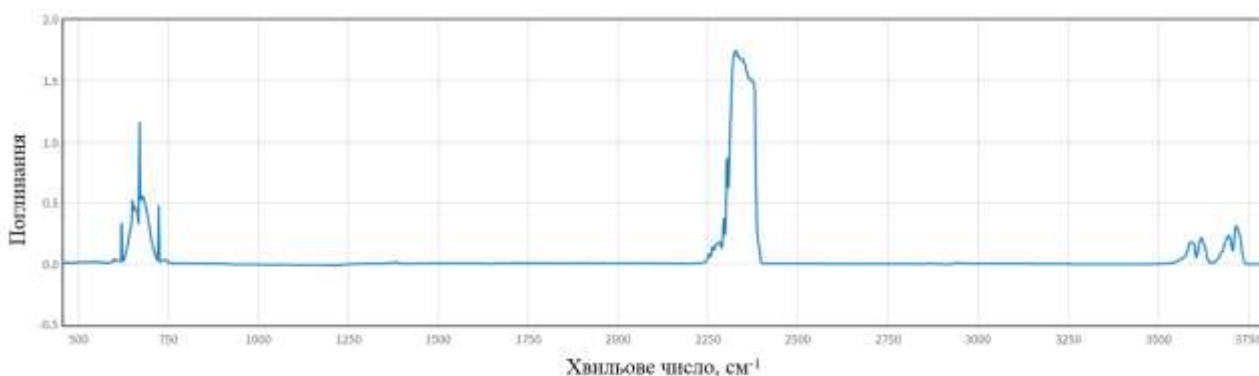


Рисунок 2.6 – Спектр поглинання CO₂ в ІЧ-діапазоні

2.2.2 Метан

Метан – безбарвний без запаху горючий газоподібний вуглеводень з хімічною формулою CH₄, який є продуктом біологічного розкладу органічних речовин і карбонізації вугілля.

Молекула CH₄ містить дев'ять внутрішніх ступенів свободи, які згруповані в чотири різні нормальні коливання: ν_1 , ν_2 , ν_3 і ν_4 . Зображення нормальних коливань CH₄ показано на рисунку 2.7. Симетричний розтяг (ν_1) невироджений, симетричний вигин ν_2 – двократно вироджений, антисиметричний розтяг (ν_3) і вигин (ν_4) – трикратно вироджені. Моді ν_4 і ν_3

активні в ІЧ-діапазоні і обидві мають симетрію F_2 . Початки смуг для ν_4 і ν_3 становлять $1306,2 \text{ см}^{-1}$ і $3020,3 \text{ см}^{-1}$, відповідно. Ядра водню коливаються вздовж однієї з декартових координат і їхній рух врівноважується зміщенням ядра вуглецю таким чином, що центр мас молекули не зміщується [10].

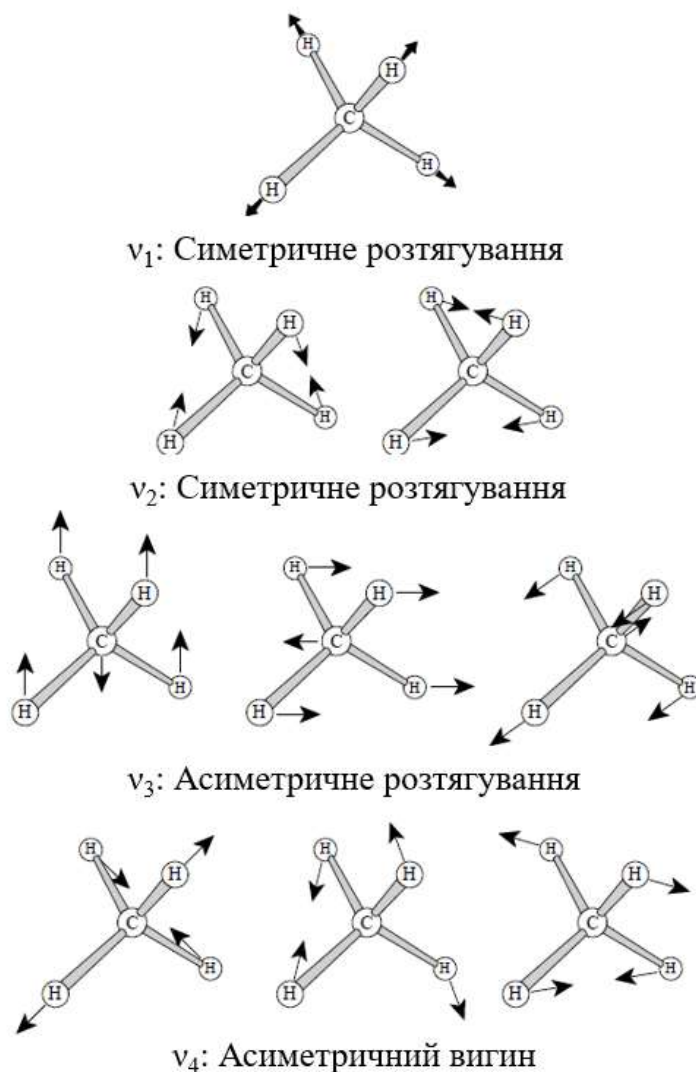


Рисунок 2.7 – Моді коливань метана

Коливання ν_2 є симетричним вигином (початок смуги = $1523,8 \text{ см}^{-1}$), в якому ядра водню рухаються по поверхні сфери, що проходить через чотири кути правильного тетраедра. Два ядра водню наближаються одне до одного, в той самий час два інші ядра водню наближаються одне до одного на однакову величину. Ця мода є подвійно виродженим і має E -симетрію. Ядро вуглецю не

бере участі в русі, і під час коливань не відбувається зміни дипольного моменту, тому мода ν_2 є ІЧ-неактивною. Перший обертон цієї моди слабо резонує з інтенсивною лінією комбінаційного розсіювання ν_1 .

У нормальній моді ν_1 ядра водню коливаються у фазі вздовж осі С-Н зв'язку. ν_1 має симетрію A_1 і є неактивною в ІЧ-діапазоні, але активною в комбінаційному розсіянні. Центр його смуги лежить біля 2917 см^{-1} . Це нормальна мода, що цікавить нас у нашій роботі. Обертальні константи коливальних станів ν_1 становлять $B\nu_1 = 5.25$ і $D\nu_1 = 1,7 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Правила вибору обертання, що відповідають раманівському переходу, знайдено не з теорії груп, а з того факту, що кожен фотон, який руйнується або створюється, змінює кутовий момент на ± 1 . Оскільки в раманівському процесі з молекулою взаємодіють два фотони, то допустимі зміни для J становлять $\Delta J = 0, \pm 2$. Спектр поглинання метану показаний на рисунку 2.8.

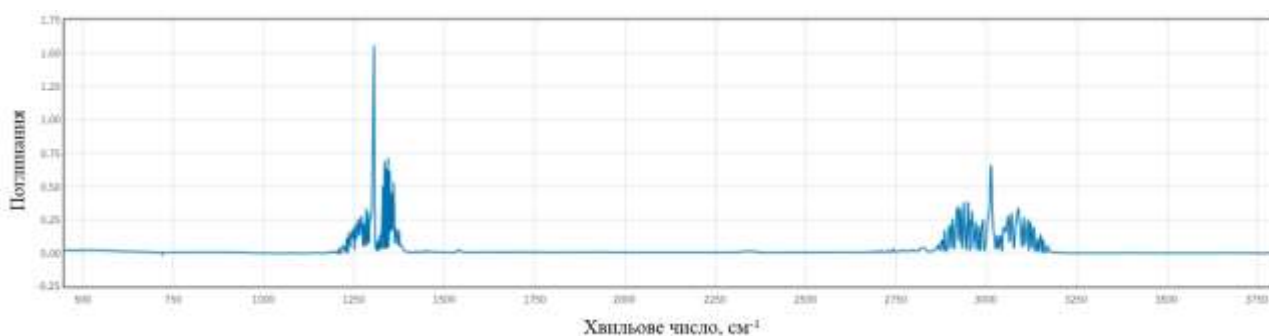


Рисунок 2.8 – Спектр поглинання метану

2.2.3 Оксид азота

Оксид азоту (N_2O), хімічна сполука, що складається з двох атомів азоту та одного атома кисню, є лінійною триатомною молекулою. Він належить до класу хімічних сполук, відомих як оксиди, що характеризуються наявністю атомів кисню, пов'язаних з іншими елементами.

У молекулярній структурі атоми азоту та кисню утворюють два азотно-кисневі зв'язки, в результаті чого утворюється лінійне розташування з кутом зв'язку приблизно 180° . Молекула демонструє три основні коливальні моди: симетричне розтягнення, асиметричне розтягнення і вигин, які є фундаментальними для її спектроскопічної поведінки і хімічних властивостей (рис. 2.9). N_2O має три основні інфрачервоні активні смуги поглинання: $\nu_1 = 1285 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 589 \text{ см}^{-1}$ і $\nu_3 = 2224 \text{ см}^{-1}$ [11]. Газ має обертони фундаментальних смуг поглинання та коливальні переходи в ближній інфрачервоній області від 1 мкм до 2 мкм. Спектр поглинання оксиду азота представлений на рисунку 2.10.

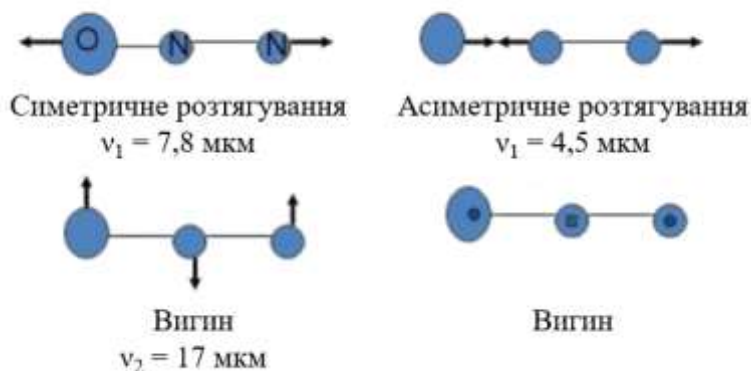


Рисунок 2.9 – Види коливань оксиду азота

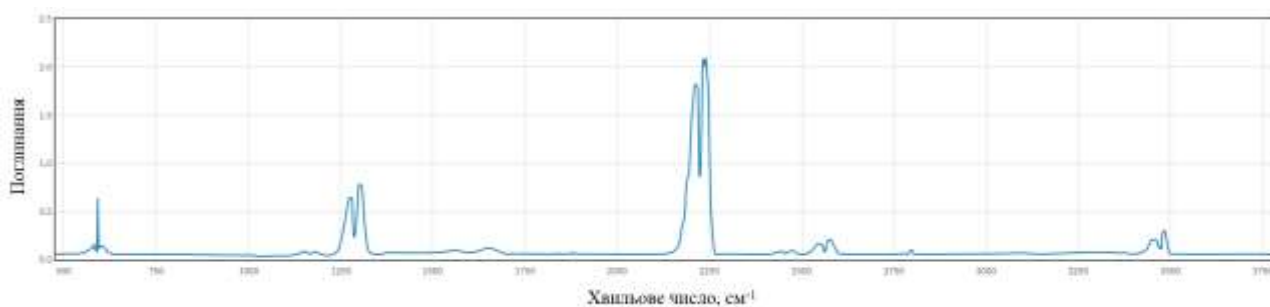


Рисунок 2.10 – Спектр поглинання оксиду азота

2.3 Види спектроскопії для детектування газів

Для детектування парникових газів в атмосферів використовують фотоакустичну спектроскопію та довгохвильову диференціальну оптичну абсорбційну спектроскопію (ДДОАС).

2.3.1 Фотоакустична спектроскопія

Фотоакустична спектроскопія – це чутливий метод вимірювання малих поглинань, який в основному застосовується, коли потрібно виявити мізерні концентрації молекулярних видів у присутності інших компонентів під високим тиском. Прикладом може слугувати виявлення штучних забруднюючих газів в атмосфері. Його основний принцип можна підсумувати наступним чином: Лазерний промінь проходить через поглинаючу комірку (рис. 2.11). Якщо лазер налаштований на поглинаючий молекулярний перехід $E_i \rightarrow E_k$, частина молекул з нижнього рівня E_i збуджується на верхній рівень E_k . При зіткненнях з іншими атомами або молекулами в комірці ці збуджені молекули можуть передати свою енергію збудження ($E_k - E_i$) повністю або частково в поступальну, обертальну або коливальну енергію партнерів по зіткненню. У стані теплової рівноваги ця енергія випадковим чином розподіляється на всі ступені свободи, що призводить до збільшення теплової енергії, а разом з нею і до підвищення температури та тиску при незмінній густині в комірці.

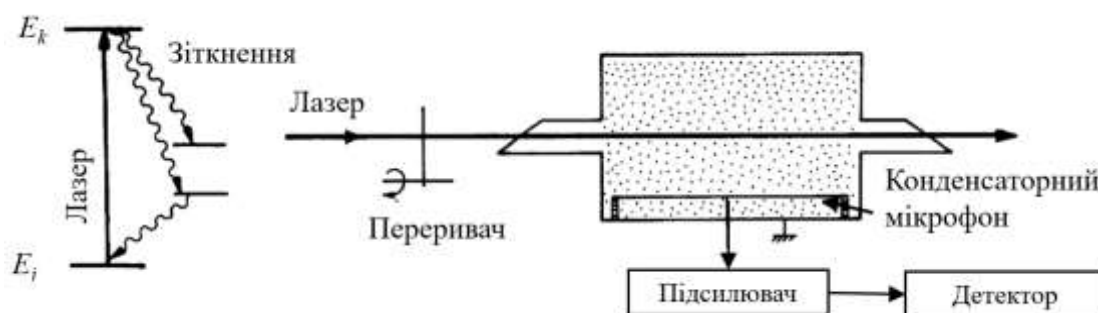


Рисунок 2.11 – Енергетичні рівні (а) та схема експериментальної установки для фотоакустичної спектроскопії (б)

Коли лазерний промінь розщеплюється на частотах $\Omega < 1/T$, де T – середній час релаксації збуджених молекул, в поглинальній комірці з'являються періодичні зміни тиску, які можна зареєструвати за допомогою чутливого мікрофона, розміщеного всередині комірки. Вихідний сигнал (S) мікрофона пропорційний зміні тиску (p), індукованій потужністю поглинутого випромінювання W/t . Якщо насиченням можна знехтувати, то поглинута енергія за цикл:

$$\Delta W = N_i \sigma_{ik} \Delta x (z - \eta_k) P_L \Delta t, \quad (2.25)$$

де N_i – густина поглинаючих молекул на рівні $|i\rangle$;

σ_{ik} – поглинання перерізу;

Δx – довжина шляху поглинання;

t – період циклу;

P_L – потужність падаючого лазерного випромінювання.

Оптико-акустичний сигнал зменшується зі збільшенням квантової ефективності η_k (яка дає відношення випромінюваної енергії флуоресценції до поглиненої енергії лазера), якщо тільки флуоресценція не поглинається всередині комірки і не сприяє підвищенню температури.

Оскільки поглинута енергія ΔW переходить у кінетичну або внутрішню енергію всіх N молекул на см³ у фотоакустичній комірці з об'ємом V , то підвищення температури ΔT виходить з:

$$\Delta W = \frac{1}{2} f V N k \Delta T, \quad (2.26)$$

де f – кількість ступенів свободи, доступних для кожної з N молекул при температурі T .

Якщо частота лазерного випромінювання достатньо висока, то тепловіддачею до стінок комірки за час підвищення тиску можна знехтувати. З рівняння стану $pV = NVkT$ можна отримати:

$$\Delta p = Nk\Delta T = \frac{2\Delta W}{fV}. \quad (2.27)$$

Тому бажано, щоб об'єм (V) фотоакустичної комірки був невеликим. Тоді вихідний сигнал (S) з мікрофона має вигляд:

$$S = \Delta p S_m = \frac{2N_i \sigma_{ik}}{fV} \Delta x (1 - \eta_k) P_L \Delta t S_m, \quad (2.28)$$

де S_m – чутливість мікрофона залежить не тільки від характеристик мікрофона, але й від геометрії фотоакустичної комірки.

За допомогою інфрачервоних лазерів молекули зазвичай збуджуються на вищі коливальні рівні електронного основного стану. Якщо припустити, що перерізи 10^{-18} – 10^{-19} см² для дезактивації коливально збуджених молекул в результаті зіткнення, то розподіл енергії займає лише близько 10^{-5} с при тиску близько 1 мбар. Оскільки спонтанний час життя цих збуджених коливальних рівнів зазвичай становить близько 10^{-2} – 10^{-5} с, то при тисках понад 1 мбар енергія збудження, поглинута лазерним променем, майже повністю переходить у теплову енергію, з чого випливає, що $\eta_k \approx 0$.

Сучасні конденсаторні мікрофони з малошумним підсилювачем на ПТ і фазочутливим детектуванням досягають сигналів понад 1 В/мбар з фоновим шумом 3×10^{-8} В при часі інтегрування 1 с. Така чутливість дозволяє виявляти амплітуди тиску нижче 10^{-7} мбар і, загалом, обмежується не електронним шумом, а іншим заважаючим ефектом: лазерне світло, відбите від вікон комірки або розсіяне аерозолями в комірниці, може частково поглинатися стінками комірки, що призводить до підвищення температури. Підвищення

тиску, що виникає в результаті модулюється на частоті подрібнення i , отже, виявляється як фоновий сигнал. Існує кілька способів зменшити це явище. Антиблікові покриття вікон комірки або, у випадку лінійно поляризованого лазерного випромінювання, використання вікон Брюстера мінімізують віддзеркалення.

Чутливість може бути додатково підвищена частотною модуляцією лазера і методами внутрішньорезонаторного поглинання. З спектрофоном всередині лазерної порожнини фотоакустичний сигнал, обумовлений ненасичувальними переходами, збільшується в q разів в результаті q -кратного збільшення інтенсивності лазера всередині резонатора. Оптикоакустична комірка може бути розміщена всередині багатопрменевої оптичної комірки (рис. 2.12), де може бути легко реалізована ефективна довжина шляху поглинання близько 50 м.

Згідно з рівнянням (2.28) оптико-акустичний сигнал зменшується зі збільшенням квантової ефективності, оскільки флуоресценція переносить енергію без нагрівання газу, доки світло флуоресценції не поглинається всередині комірки. Оскільки квантова ефективність визначається співвідношенням спонтанної та індукованої зіткненнями дезактивації збудженого рівня, вона зменшується зі збільшенням спонтанного часу життя і тиску газу. Тому оптико-акустичний метод є особливо сприятливим для моніторингу коливальних спектрів молекул в інфрачервоній області (через великий час життя збуджених коливальних рівнів) і для виявлення малих концентрацій молекул у присутності інших газів при високих тисках (через велику швидкість зіткненої дезактивації). Цей метод можна навіть використовувати для вимірювання обертальних спектрів у мікрохвильовій області, а також електронних молекулярних спектрів у видимому або ультрафіолетовому діапазоні, де збуджуються електронні стани з коротким спонтанним часом життя. Однак чутливість у цих спектральних областях не така висока, і існують інші методи, які є кращими.

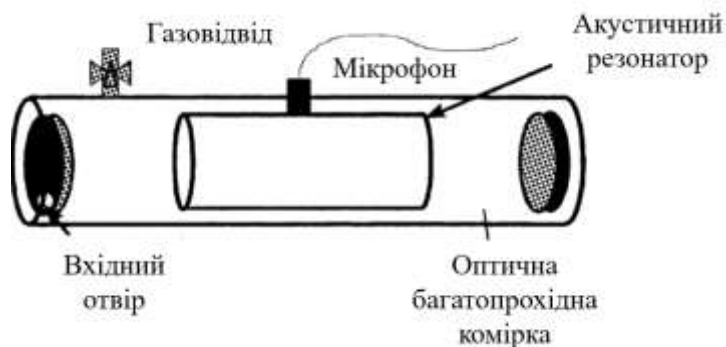


Рисунок 2.12 – Акустична резонансна комірка всередині оптичної багатопрохідної комірки

2.3.2 Довгохвильова диференціальна оптична абсорбційна спектроскопія

Диференціальна оптична абсорбційна спектроскопія (ДООС) використовується для вимірювання концентрацій мікрочастинок газів. У поєднанні з базовими оптичними спектрометрами, такими як призми або дифракційні решітки, та автоматизованими наземними платформами спостереження, він є дешевим і потужним засобом для вимірювання таких видів мікроелементів, як озон і діоксид азоту.

Прилади ДООС спрямовують світло від штучного джерела світла в телескоп, який створює світловий промінь, що проходить крізь атмосферу на відстань від кількох сотень метрів до кількох кілометрів. В кінці цього атмосферного шляху світло збирається телескопом і аналізується на предмет спектральних структур поглинання – зазвичай за допомогою решітчастого спектрометра. Після відбиття від ретрорефлектора світло знову приймається тим самим телескопом, що зменшує складність установки з точки зору електроживлення і юстирування. Це також подвоює довжину світлового шляху. Сучасні прилади ДООС здебільшого покладаються на волоконну оптику для світлового зв'язку між джерелом світла, телескопом і спектрометром (рис. 2.13) [12].

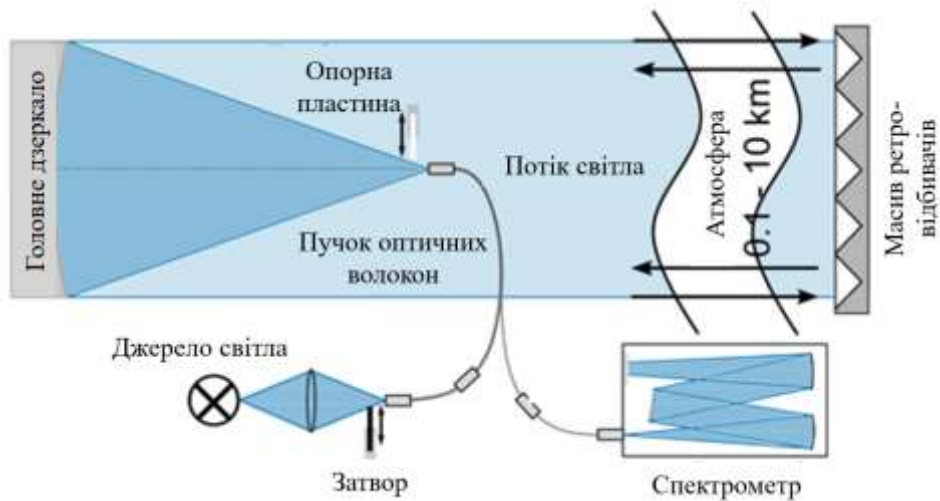


Рисунок 2.13 – Компоненти волоконно-оптичної системи ДАОС

Ключовими компонентами сучасної волоконної установки ДАОС є джерело світла і Y-подібний пучок оптичних волокон, де один кінець слугує передавальним пучком, який спрямовує світло від джерела світла до телескопа, а інший кінець слугує приймальним пучком, що веде від телескопа до спектрометра (рис. 2.13). Пучок волокон у такій установці на передавальному кінці зазвичай складається з моноволокна з великим діаметром (зазвичай 800 мкм) для максимального збору світла на джерелі світла. Потім це волокно з'єднується з кільцем волокон меншого діаметру (200 мкм), що веде до об'єднаного кінця пучка. Моноволокно (800 мкм) необхідне для того, щоб гарантувати рівномірне освітлення всіх волокон малого діаметру кільця. Потім кінець пучка розміщують близько до фокусної точки дзеркала телескопа для створення паралельного світлового пучка. Для волокна у фокусі параболічного дзеркала і за відсутності ефекту розширення променя, світло, випромінюване пучком волокна-передавача, буде відобразитися на ньому самому, так що світло не досягне волокна-приймача. Однак існує ряд ефектів, які розмивають відбите зображення джерела світла і призводять до зчеплення світла в центральному приймальному волокні:

- коматична аберація, коли падаючий промінь паралельний, але не параксіальний;

- дифракція на апертурах телескопа і ретрорефлекторів;
- нерівності поверхні дзеркала і ретрорефлекторів;
- розфокусування пучка волокон;
- атмосферна турбулентність;
- сферична аберація в поєднанні з бічним зміщенням променя на ретрорефлекторах для сферичних головних.

Для гомогенізації освітлення вхідної щілини спектрометра, а отже, і решітки, між телескопом і спектрометром можна додатково застосувати різні методи змішування мод перед тим, як світло потрапляє в спектрометр через (додаткову) оптичну щілину.

Для аналізу атмосферного поглинання потрібен опорний спектр без поглинання газів. Його отримують, тимчасово вставляючи дифузний відбивач, наприклад, піскоструминну білу поверхню, близько (тобто на відстані близько 1–4 мм) до кінця волокна в точці, створюючи таким чином оптичний "ярлик" (SC) для світла. Надалі спектри, записані таким чином, називатимемо еталонними.

Щоб врахувати розсіяне сонячне світло від атмосфери як в атмосферному, так і в еталонному спектрах, а також скоригувати темновий струм і сигнал зміщення приладу із зарядовим зв'язком (ПЗЗ), регулярно записуються фонові спектри для обох типів вимірювальних спектрів шляхом вимкнення джерела світла. Всі чотири типи спектрів записуються в чергуванні, як правило, з кількома парами еталонних і атмосферних спектрів, за якими слідують один атмосферний фон і один еталонний фон.

Отримання середніх коефіцієнтів змішування газів \bar{c}_i на шляху світла (L) між телескопом і рефлектором ґрунтується на законі Бугера-Ламберта. Послаблення початкового випромінювання $I_0(\lambda)$, що проходить через атмосферу і дає вимірний спектр $I(\lambda)$, з урахуванням процесів розсіювання, може бути описане рівнянням (2.29). Центральною ідеєю підходу DOAS є відокремлення вузькосмугового (диференціального) перерізу молекулярного поглинання $\sigma'_i(\lambda)$ відповідного поглинача і від широкосмугової частини $\sigma_i^B(\lambda)$:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-\sum_i \left[\sigma'_i(\lambda + \sigma_i^B(\lambda)) \cdot \bar{c}_i \cdot L\right] - (\epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)) \cdot L\right). \quad (2.29)$$

Оптична густина (τ) (2.30) обчислюється як логарифм відношення атмосферного $I(\lambda)$ та еталонного спектрів $I_0(\lambda)$ після корекції на відповідні фони. Коефіцієнти змішування \bar{c}_i визначаються за допомогою диференціальної оптичної густини $\sigma'_i(\lambda)$, змодельованої за диференціальними літературними перерізами поглинання $\sigma'_{i, Lit}$. Щоб адаптувати літературний переріз високої роздільної здатності до роздільної здатності спектрометра, перед аналізом його згортають з функцією відгуку приладу, яку зазвичай отримують шляхом запису форми емісійної лінії газорозрядної лампи (наприклад, ртутної). Широкопосмугове поглинання $\sigma_i^B(\lambda)$ в τ поєднується з (широкопосмуговим) атмосферним розсіюванням, де $\epsilon_R(\lambda)$ позначає згасання внаслідок релеївського розсіювання, а $\epsilon_M(\lambda)$ відповідає за мієвське розсіювання. Широкопосмугові внески можна або змодельювати поліномом $P(\lambda)$, або видалити за допомогою фільтра високих частот. Потім процес підбору мінімізує різницю $R(\lambda)$ між виміряною і змодельованою оптичною густиною за допомогою методу найменших квадратів, що дає коефіцієнт змішування \bar{c}_i :

$$\tau = \underbrace{\ln(I_0(\lambda) / I(\lambda))}_{\text{Вимірювання}} = \underbrace{\sum_i \sigma'_{i, Lit}(\lambda) \cdot \bar{c}_i \cdot L + P(\lambda)}_{\text{Модель}} + \underbrace{R(\lambda)}_{\text{Залишок}}. \quad (2.30)$$

Точність вимірювання, а отже, і межа виявлення знайдених співвідношень змішування, визначається з цієї різниці $R(\lambda)$, яка називається залишком від підгонки ДООС. Величина залишку визначає точність, тоді як систематичні структури обмежують точність. На величину залишку може впливати, наприклад, низьке відношення сигнал/шум або шуми, що генеруються в ПЗЗ через теплове збудження або електроніку зчитування. Систематичні структури спричинені, наприклад, структурою спектральної

лампи, поглиначами, відсутніми в моделі, неточними літературними перерізами, що використовуються в моделі, або неоднорідним освітленням решітки спектрометра, де кутова реакція детектора спричиняє залишкові структури. Фундаментальним обмеженням є шум фотонного пострілу, який зменшується з квадратним коренем з числа відліків у спектрах. Його відносний внесок у залишок, однак, може стати дуже малим (наприклад, при підсумовуванні кількох спектрів). Залишки в цьому дослідженні, як правило, були більшими, ніж чистий шум від фотонного пострілу, що вказує на домінування інших джерел шуму. Щоб зменшити внесок систематичних структур у залишок, а отже, похибки вимірювання і межі виявлення, в цьому дослідженні було оцінено і оптимізовано вплив різних компонентів інструментальної установки ДДОАС.

3 РОЗРАХУНКИ МЕТОДУ МОДУЛЯЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

3.1 Розрахунок ліній поглинання та оптичної потужності для парникових газів

Парникові гази – гази з високою прозорістю у видимому діапазоні і з високим поглинанням в середньому та далекому інфрачервоному діапазонах. Присутність таких газів у атмосфері планет призводить до парникового ефекту.

Основними парниковими газами Землі є водяна пара, вуглекислий газ, метан і озон (у порядку їх оцінюваного впливу на тепловий баланс). Потенційно в парниковий ефект можуть вносити внесок та антропогенні галогеновані вуглеводні та оксиди азоту, проте через низькі концентрації в атмосфері оцінка їхнього вкладу проблематична.

Найбільший інтерес с точки зору вимірювання методами абсорбційної спектроскопії в ІЧ області спектру представляють саме метан (CH_4) і вуглекислий газ (CO_2).

З точки зору реєстрації метану, найбільш сильні лінії поглинання смуги 3,3 мкм (ν_3), а для вуглекислого газу найбільш сильні лінії поглинання знаходяться на смузі 4,4 мкм.

Для розрахунку спектру поглинання для метану та вуглекислого газу використовувався браузерний пакет моделювання spectralcalc (рис.(3.1, 3.2)) [13]. Параметри для побудови спектрі поглинання наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Дані для побудови спектрів поглинання

Параметр	Значення
Газ	CH_4 , CO_2
Об'ємний коефіцієнт змішування (CH_4)	2×10^{-6}
Об'ємний коефіцієнт змішування (CO_2)	4×10^{-4}
Тиск (P)	1013,25 мБар
Температура (T)	296 К
Довжина поглинання (L)	1 см

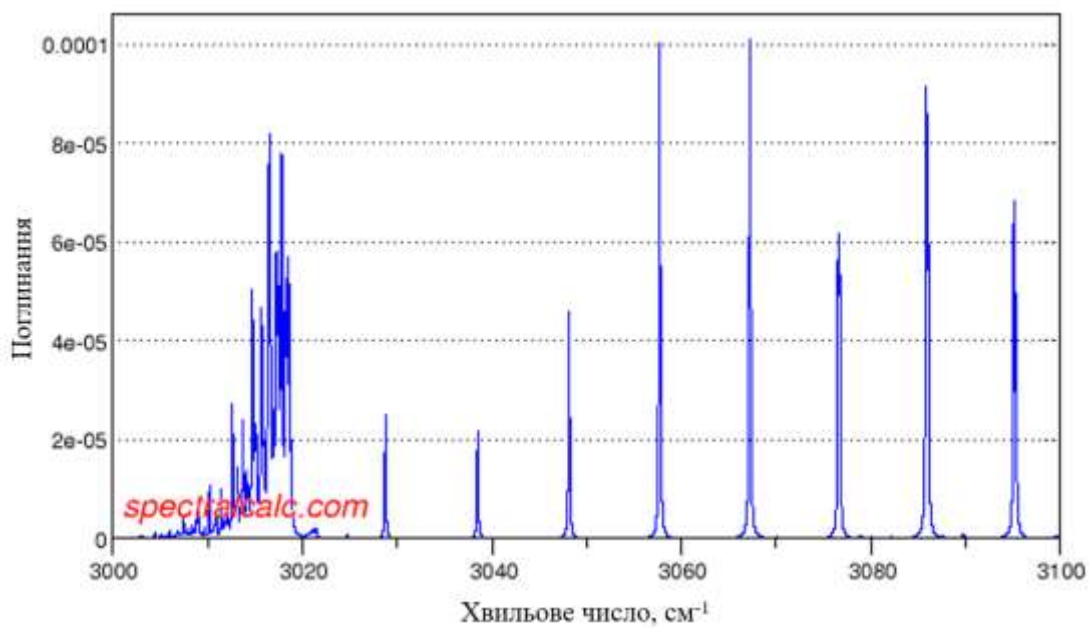


Рисунок 3.1 – Спектр поглинання метану

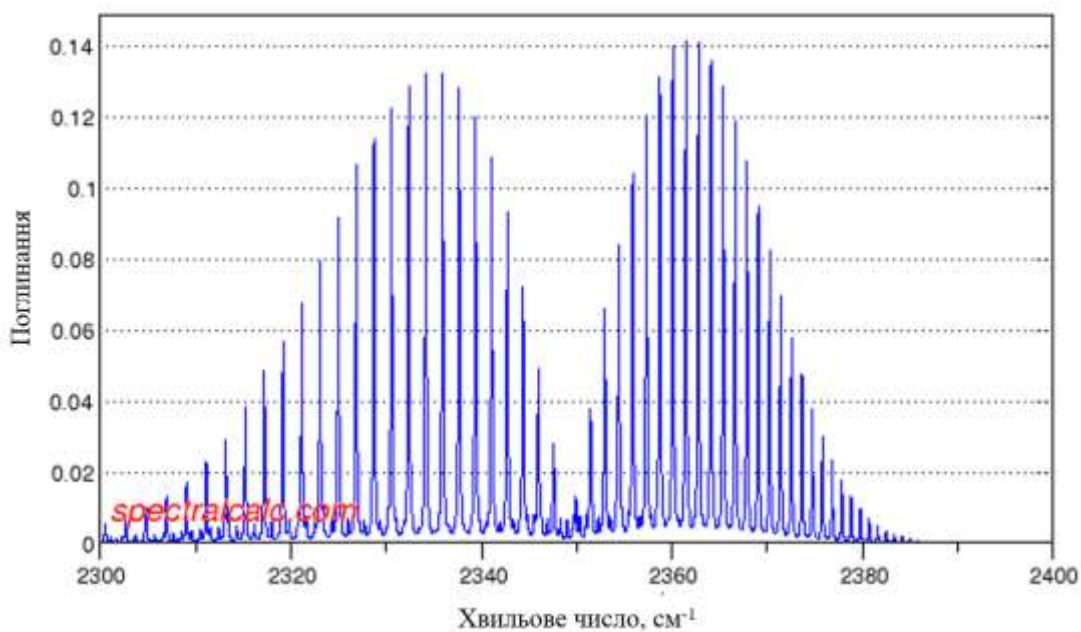


Рисунок 3.2 – Спектр поглинання вуглекислого газу

Отримавши спектри поглинання парникових є можливість розрахувати коефіцієнт поглинання газу (α):

(3.1)

$$\alpha_0 = 2,303 \cdot A,$$

де A – максимальний коефіцієнт поглинання, отриманий з графіку спектра поглинання газу.

Підставляючи значення з рисунків 3.1 та 3.2 отримаємо $\alpha_0(\text{CH}_4) = 23 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, а $\alpha_0(\text{CO}_2) = 0,32 \text{ см}^{-1}$. Отримавши значення коефіцієнтів поглинання газу, можна розрахувати залежність реєструємої оптичної потужності від довжини поглинання $L(\text{см})$ для середніх фонових концентрацій вуглекислого газу і метану (рис. (3.3, 3.4)):

$$I(L) = e^{(-aL)}. \quad (3.2)$$

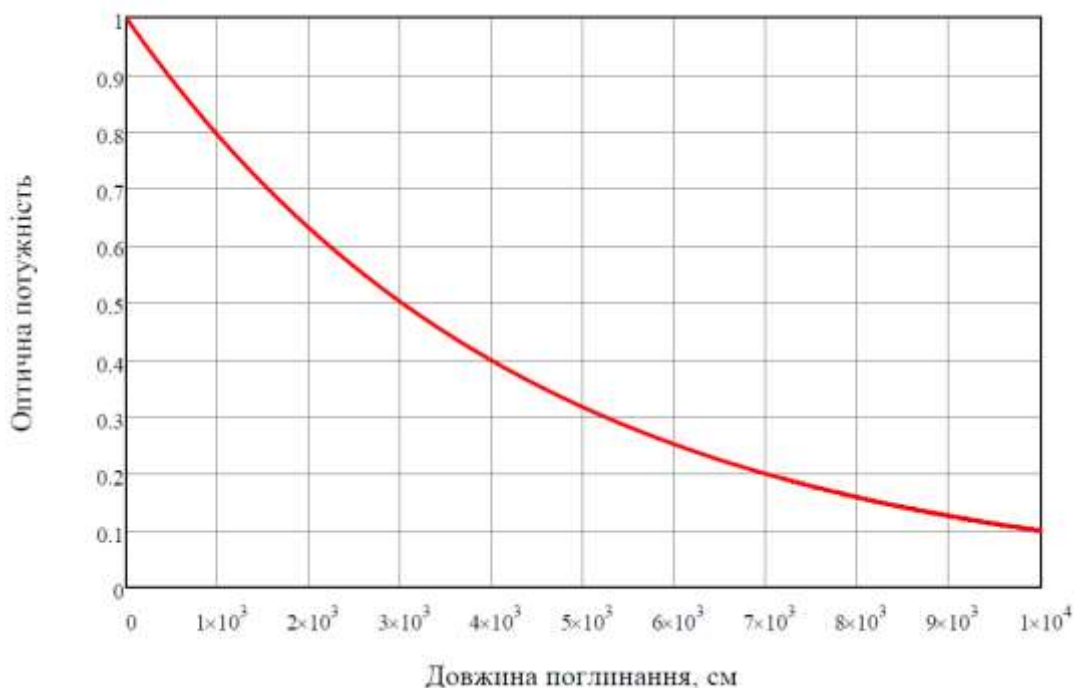


Рисунок 3.3 – Залежність реєструємої оптичної потужності від довжини поглинання для метану

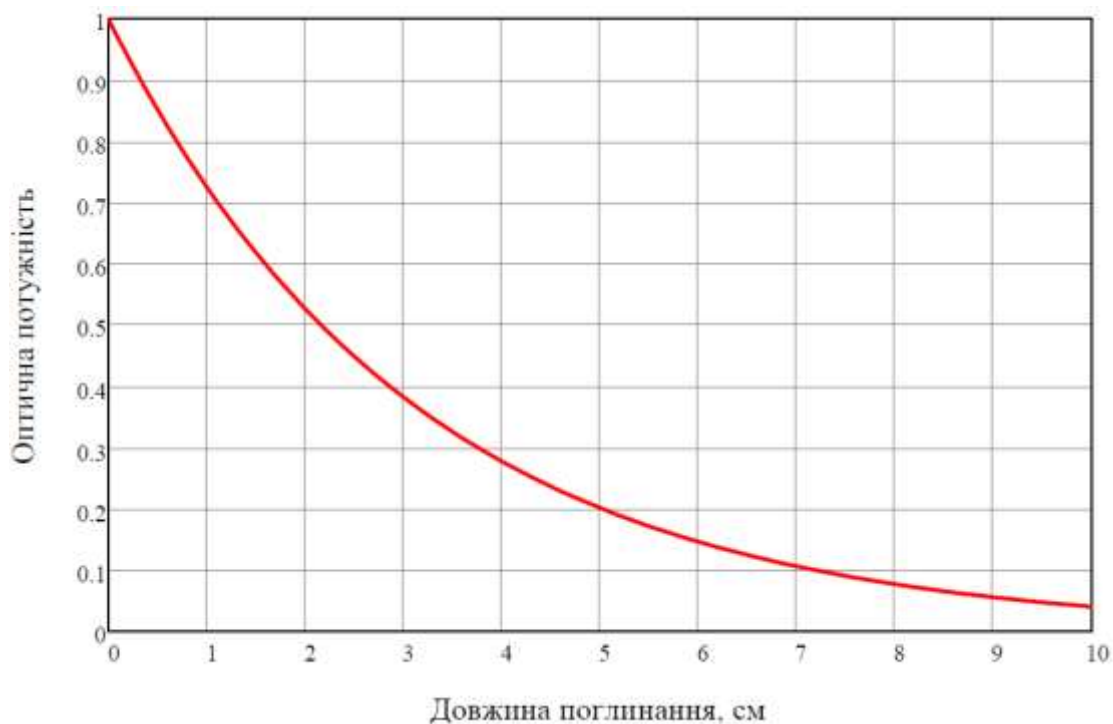


Рисунок 3.4 – Залежність реєстрованої оптичної потужності від довжини поглинання для вуглекислого газу

3.2 Метод модуляційної спектроскопії

Відстеження динаміки зміни концентрації вуглекислого газу можливе навіть при наявності невеликих довжин поглинання (декілька см). Реєстрація метану потребуватиме довгих оптичних трас в десятки метрів. Для зменшення оптичної довжини поглинання та підвищення чутливості реєстрації можливо застосування методу модуляційної спектроскопії.

Суть методу полягає в реєстрації гармонік частотної модуляції. При максимальному поглинанні друга та інші парні гармоніки матимуть максимальну амплітуду. Непарні гармоніки обертаються в нуль на максимумі поглинання, що дозволяє точно налаштуватись на максимум лінії поглинання.

Інтенсивність ІЧ випромінювання на частоті ν , що пройшло через поглинаюче середовище, з коефіцієнтом поглинання $\alpha_0(\nu)$, концентрації C і товщини L описується законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$W = W_0 \cdot e^{(-\alpha)} = W_0 \cdot e^{(-\alpha_0(\nu)CL)}, \quad (3.3)$$

де W_0 – потужність випромінювання на вході;

W – потужність випромінювання на виході з поглинаючого середовища

α – коефіцієнт втрат;

$\alpha_0(\nu)$ – коефіцієнт поглинання газу;

C – концентрація газу;

L – довжина оптичного шляху взаємодії випромінювання з газом.

У загальному випадку коефіцієнт α залежить від температури середовища (T) і тиску (P) в ньому. Поглинання суміші, що містить газ, який селективно поглинає, крім зазначених параметрів також залежить від парціального тиску. Цей закон, як правило, використовується в умовах поглинання випромінювання, коли частота лазерного випромінювання (ν) не збігається з частотою ліній поглинань.

Рівняння (3.3) справедливе тільки для монохроматичного випромінювання. У разі немонохроматичного випромінювання коефіцієнт поглинання усереднюється за використанням спектральним діапазоном.

Далі розглядається варіант, пов'язаний із поширенням лазерного випромінювання в середовищі, що має селективно поглинаючу складову. Практичний інтерес становить випадок, коли частота лазерного випромінювання близька до частоти лінії поглинання. У цих умовах необхідно враховувати форму лінії поглинання. Для більшості практичних випадків для наближення лінії поглинання можна застосувати лоренцевську криву:

$$\alpha_0(\nu) = \frac{\alpha_{рез} \gamma^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2}, \quad (3.4)$$

де ν – частота лазерного випромінювання;

ν_0 – частота лінії поглинання, що відповідає максимуму поглинання;

$\alpha_{рез}$ – коефіцієнт поглинання на центральній частоті;

γ – напівширина лінії поглинання на половині рівня потужності.

Ефект селективного поглинання лазерного оптичного випромінювання можна зареєструвати методом частотної модуляції. При реалізації цього методу частота лазерного випромінювання описується рівнянням:

$$\nu = \nu_1 + \nu_m \cos(\Omega t), \quad (3.5)$$

де ν_1 – незбуджена частота випромінювання лазера;

ν_m – амплітуда девіації частоти випромінювання лазера;

Ω – частота модуляції.

Якщо модульоване лазерне випромінювання взаємодіє з поглинаючим середовищем, то коефіцієнт поглинання (3.4) з урахуванням рівняння (3.5) можна представити у вигляді:

$$\alpha_0(\beta, \delta, \nu) = \frac{\alpha_{рез}}{(\beta + \delta \cos(\Omega t))^2 + 1} = \frac{\alpha_{рез}}{(\beta + \delta \cos x)^2 + 1}, \quad (3.6)$$

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

Потужність лазерного випромінювання W , що реєструється після проходження досліджуваного поглинаючого середовища, описується виразом, який містить гармоніки частоти модуляції, і може бути представлена у вигляді розкладання в ряд Фур'є:

$$W_0(\beta, \delta, \nu) = W_0 \cdot e^{(-\alpha)} = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(n\Omega t), \quad (3.7)$$

де a_n – амплітуди поглинаючого середовища.

Оцінити параметри середовища, що селективно поглинає, можна за амплітудами a_n , при цьому достатньо знати амплітуди перших трьох гармонік [14].

У разі середовища, що слабо поглинає ($\alpha \ll 1$), вираз (3.7) перетворюється в:

$$W_0(\beta, \delta, \nu) = W_0(1 - \alpha) = \frac{b_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \cos(n\Omega t). \quad (3.8)$$

Коефіцієнти a_n, b_n ряду Фур'є обчислюються за формулами Ейлера-Фур'є:

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} e^{-\alpha(\beta, \delta, \nu)} \cos(nx) dx, \quad (3.9)$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} (1 - \alpha(\beta, \delta, \nu)) \cos(nx) dx. \quad (3.10)$$

У випадку малих втрат ($\alpha = \alpha_0(\nu)CL \ll 1$) визначення коефіцієнта поглинання α (або концентрації газу) може бути зведене до вимірювання відношення другої гармоніки до нульової і його визначення за наближеною формулою:

$$\alpha = \frac{1}{K(\delta)} \frac{b_2}{b_0} = \frac{\delta^2 \sqrt{1 + \delta^2}}{2(2 + \delta^2 - \sqrt{1 + \delta^2})} \frac{b_2}{b_0}, \quad (3.11)$$

де b_2 і b_0 – друга і нульова гармоніки розкладання (3.10), або a_2 і a_0 розкладання (3.9), значення коефіцієнта $K(\delta)$ наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Залежність коефіцієнта $K(\delta)$ від величини девіації δ

δ	1,0	1,5	1,8	2,197
$K(\delta)$	0,243	0,318	0,336	0,343

У роботі було показано, що при налаштуванні на максимум поглинання ($\beta = 0$ при $\delta = 2,197$, $K = 0,343$) амплітуда другої гармоніки набуває максимального значення [15]. Вираз (3.11) при цьому не залежить від вхідної потужності і може бути використаний для наближеної оцінки коефіцієнта поглинання або концентрації [16].

На рисунках (3.5, 3.6) наведено залежності амплітуди нульової, а також першої, другої і третьої гармонік від розстроювання за значень коефіцієнта втрат і для різних значень відносної девіації частоти $\delta_1 = 1$ (червоні) і $\delta_2 = 2,197$ (сині), обчислені за формулами (3.7, 3.9).

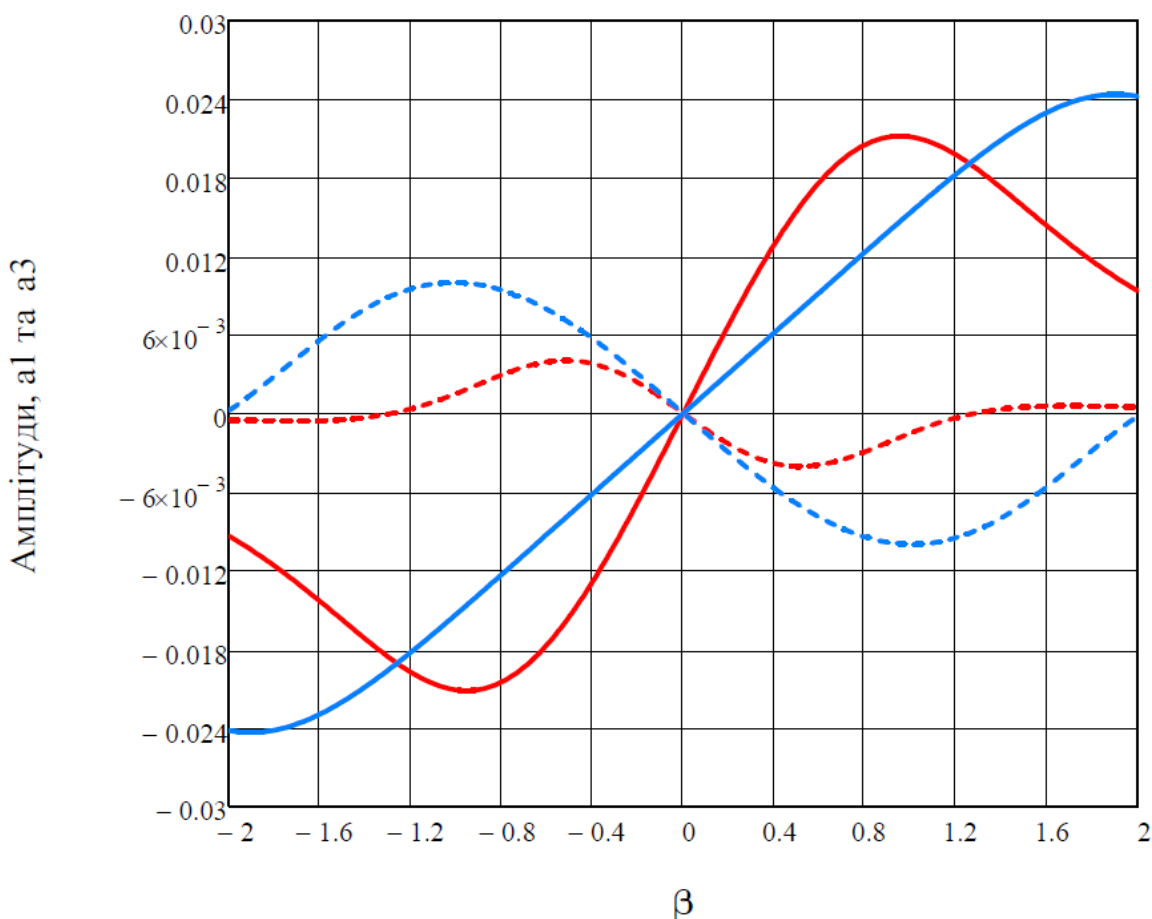


Рисунок 3.5 – Залежності амплітуд першої (суцільні лінії) і третьої гармонік (штрихові лінії) за втрат $\alpha = 1$ від розстроювання β

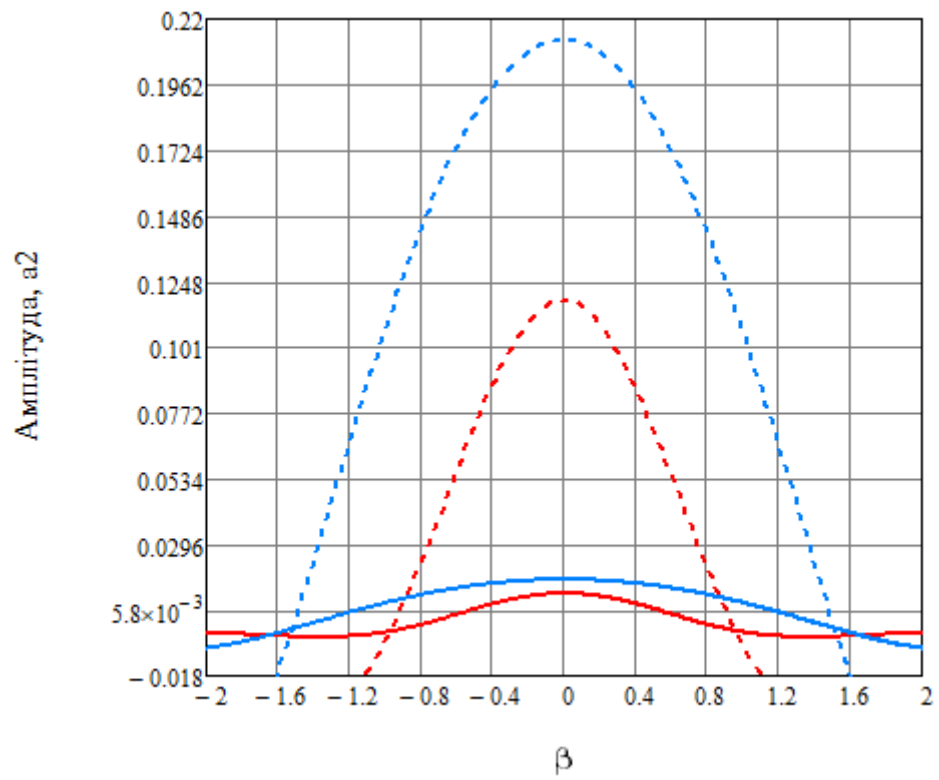


Рисунок 3.6 – Залежності амплітуд другої гармоніки за втрат $\alpha = 0.05$ (суцільні лінії) і $\alpha = 1$ (штрихові лінії) від розстроювання β

ВИСНОВКИ

Абсорбційна спектроскопія відіграє ключову роль у наукових дослідженнях парникових газів, забезпечуючи і незамінний інструмент для їх виявлення та кількісного визначення. Цей аналітичний метод дозволяє дослідникам вивчати унікальні спектральні відбитки, пов'язані з конкретними молекулами, що дає змогу ідентифікувати та вимірювати парникові гази з безпрецедентною точністю. Важливість абсорбційної спектроскопії в цьому контексті полягає в її здатності розпізнавати найдрібніші зміни концентрації газів в атмосфері Землі, що дає змогу зрозуміти динаміку кліматичних змін.

Значення абсорбційної спектроскопії у виявленні парникових газів виходить за межі земних кордонів, охоплюючи планетарні атмосфери за межами Землі. Застосування спектроскопії поглинання у земних доводить її універсальну корисність у розкритті складнощів атмосферної науки, підкреслюючи її роль як фундаментального інструменту для поглиблення нашого розуміння явищ, пов'язаних з кліматом, у глобальному масштабі.

За результатами кваліфікаційної роботи досліджено основи абсорбційної спектроскопії її типів, розглянуто спектральні характеристики найрозповсюдженіших парникових газів та проведено розрахунки ліній поглинання, оптичної потужності парникових газів та процесів модуляційної спектроскопії.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. El-Azazy M. Introductory Chapter: Infrared Spectroscopy – A Synopsis of the Fundamentals and Applications. *Infrared Spectroscopy – Principles, Advances, and Applications*. 2019. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.82210> (дата звернення: 22.01.2024).
2. Berthomieu C., Hienerwadel R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis Research*. 2009. Т. 101, № 2-3. С. 157–170. URL: <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x> (дата звернення: 22.01.2024).
3. Nascimento G. M. D. Introductory Chapter: The Multiple Applications of Raman Spectroscopy. *Raman Spectroscopy*. 2018. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.75795> (дата звернення: 22.01.2024).
4. Bell J. E., Hall C. UV and Visible Absorbance Spectroscopy. *Spectroscopy in Biochemistry*. 2018. С. 3–62. URL: <https://doi.org/10.1201/9781351076821-2> (дата звернення: 22.01.2024).
5. Gas detection technology algorithm based on TDLAS. Jia Junwei та ін. *Infrared and Laser Engineering*. 2019. Т. 48, № 5. С. 517007. URL: <https://doi.org/10.3788/irla201948.0517007> (дата звернення: 22.01.2024).
6. Absorption Spectroscopy of Gases. *Laser and Fiber Optic Gas Absorption Spectroscopy*. 2021. С. 1–20. URL: <https://doi.org/10.1017/9781316795637.002> (дата звернення: 22.01.2024).
7. Climate Change 2021–The Physical Science Basis. *Chemistry International*. 2021. Т. 43, № 4. С. 22–23. URL: <https://doi.org/10.1515/ci-2021-0407> (дата звернення: 22.01.2024).
8. Greenhouse Gas concentrations hit record high. Again. World Meteorological Organization. URL: <https://wmo.int/news/media-centre/greenhouse-gas-concentrations-hit-record-high-again> (дата звернення: 22.01.2024).
9. Kumar R. Diffusion Cooled V-Fold CO₂ Laser. *CO₂ Laser - Optimisation and Application*. 2012. URL: <https://doi.org/10.5772/38110> (дата звернення: 22.01.2024).

10. State-Resolved Gas-Surface Reactivity of Methane in the Symmetric C-H Stretch Vibration on Ni(100) / P. Maroni та ін. *Physical Review Letters*. 2005. Т. 94, № 24. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.94.246104> (дата звернення: 22.01.2024).

11. Valiunas J. K., Stewart G., Das G. Detection of Nitrous Oxide (N₂O) at Sub-ppmv Using Intracavity Absorption Spectroscopy. *IEEE Photonics Technology Letters*. 2016. Т. 28, № 3. С. 359–62. URL: <https://doi.org/10.1109/lpt.2015.2496250> (дата звернення: 22.01.2024).

12. Demtröder W. *Laser Spectroscopy 2*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2015. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44641-6> (дата звернення: 22.01.2024).

13. Recent improvements of long-path DOAS measurements: impact on accuracy and stability of short-term and automated long-term observations / J.-M. Nasse та ін. *Atmospheric Measurement Techniques*. 2019. Т. 12, № 8. С. 4149–4169. URL: <https://doi.org/10.5194/amt-12-4149-2019> (дата звернення: 22.01.2024).

14. Кухтін С. М. Метод модуляційної лазерної спектроскопії в задачах виміру втрат ІЧ-випромінювання в газах // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. 2014. Т.11, №2. С. 31–39.

15. *Laser Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2008. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73418-5> (дата звернення: 23.01.2024).

16. Кухтін С. М. Моделювання методу модуляційної лазерної спектроскопії для дослідження газових сумішей на основі метана / С. М. Кухтін. // Журнал нано-та електронної фізики. 2018. Т.10, №3. С. 06045–1 – 06045–6.