

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)  
АКУСТООПТИЧНИЙ СЕНСОР МЕТАНУ  
(тема)

Виконав:  
студент 2 курсу, групи ЛОЕТм-21-1  
Поплавський А.В.  
(прізвище, ініціали)

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

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

Освітня програма «Лазерна і  
оптоелектронна техніка»  
(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)

2022 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 «Лазерна і оптоелектронна техніка»  
(повна назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедри \_\_\_\_\_  
(підпис)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ р.

## ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

студентові Поплавському Андрію Володимировичу  
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Акустооптичний сенсор метану

затверджена наказом університету від « 04 » листопада 2022 р. № 1445 Ст

2. Термін подання студентом роботи до екзаменаційної комісії 26 грудня 2022 р.

3. Вихідні дані до роботи: Потужність He-Ne лазера  $P=20\text{Вт}$ , довжина хвилі випромінювання  $\lambda=3,39\text{ мкм}$  ( $2949\text{ см}^{-1}$ ). Потужність DFB напівпровідникового лазера  $P=10\text{Вт}$ , довжина хвилі випромінювання  $\lambda=1,65\text{ мкм}$  ( $6060\text{ см}^{-1}$ )

4. Перелік питань, що потрібно опрацювати в роботі \_\_\_\_\_

1 Аналіз методів надчутливої лазерної спектроскопії. 2 Визначити переваги та область застосування методу лазерної акустооптичної спектроскопії

5. Перелік графічного матеріалу із зазначенням креслеників, схем, плакатів, комп'ютерних ілюстрацій \_\_\_\_\_  
Демонстраційний матеріал – 12 шт. \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів роботи	Терміни виконання етапів роботи	Примітка
1	Аналітичний огляд методів абсорбційної спектроскопії	01.09.22–29.09.22	Виконано
2	Розгляд методу акустооптичної спектроскопії	30.09.22–18.10.22	Виконано
3	Моделювання реєстрації метану методом акустооптичної спектроскопії	19.10.22–30.10.22	Виконано
4	Аналіз отриманих результатів	31.10.22–10.11.22	Виконано
5	Оформлення пояснювальної записки	11.11.22–30.11.22	Виконано
6	Оформлення демонстраційного матеріалу	01.12.22–05.12.22	Виконано
7	Проходження нормоконтролю і отримання рецензії	06.12.22–22.12.22	Виконано
8	Проходження перевірки на плагіат	23.12.22–24.12.22	Виконано
9	Підготовка та захист кваліфікаційної роботи	25.12.22–27.12.22	

Дата видачі завдання 01 вересня 2022 р.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

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

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка кваліфікаційної роботи: сторінок 50 с., 14 рис.,  
3 табл. 1 додаток, 20 джерел.

АКУСТООПТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ, КЮВЕТА, ЛАЗЕР, МЕТАН,  
ПОГЛИНАННЯ, СПЕКТР.

Мета роботи – розрахунок сигналу мікрофону нерезонансної акустооптичної кювети при застосуванні He-Ne і напівпровідникового лазера з розподіленим зворотнім зв'язком на лініях поглинання 3,39 мкм і 1,65 мкм.

Об'єкт дослідження (розробки) – лазерна акустооптична спектроскопія метану.

Метод дослідження – розрахунковий.

В роботі проведений аналіз методів надчутливої лазерної спектроскопії. Визначено переваги та область застосування методу лазерної акустооптичної спектроскопії. Проведено розрахунок методу при застосуванні нерезонансної акустооптичної кювети, He-Ne і напівпровідникового лазера, при реєстрації малих концентрацій метану.

## ABSTRACT

Explanatory note of qualification work: 50 pp., 14 Fig., 3 table, 1 applications, 20 sources.

ABSORPTION, ACOUSTO-OPTIC SPECTROSCOPY, CELL, LASER, METHANE, SPECTRUM.

Object of research – laser acousto-optic spectroscopy of methane

Aim of research – calculation of microphone signal of nonresonant acousto-optic cavity with use of He-Ne and semiconductor laser on 3,39 and 1,65 micron absorption lines.

Method of research – calculation

This work accesses analysis of high sensitivity methods of laser spectroscopy. Advantages as well as applicable areas are determined for of laser acousto-optic spectroscopy method. Calculations of method with use of nonresonant acousto-optic cell in conjunction with He-Ne and semiconductor lasers has been conducted for detection of low methane absorptions.

## ЗМІСТ

Вступ.....	7
1 Огляд методів абсорбційної спектроскопії.....	9
1.1 Особливості застосування монохроматорів та лазерів в абсорбційній спектроскопії.....	9
1.2 Лазерна абсорбційна спектроскопія.....	12
1.3 Пряма лазерна абсорбційна спектроскопія.....	15
1.4 Пряма абсорбційна спектроскопія з використанням багатопрхідних кювет.....	16
1.5 Внутрішньорезонаторне поглинання.....	21
1.6 Спектроскопія внутрішньорезонаторного спаду сигналу у часі .....	22
1.7 Спектроскопія наведеної флюоресценції.....	24
1.8 Акустооптичний метод.....	26
2 Основи методу акустооптичної спектроскопії .....	29
2.1 Поглинання випромінювання, форма лінії поглинання.....	30
2.2 Генерація акустооптичного сигналу.....	34
2.3 Вплив акустооптичної комірки на реєстрований сигнал.....	36
2.4 Посилення акустооптичного сигналу.....	37
3 Моделювання реєстрації метану методом акустооптичної спектроскопії.....	40
3.1 Спектр поглинання метану.....	40
3.2 Доступні лазерні джерела для завдань реєстрації метану.....	43
3.3 Моделювання акустооптичного методу.....	44
Висновки.....	48
Перелік джерел посилання.....	49
Додаток А Демонстраційний матеріал.....	51

## ВСТУП

Серед великої кількості методів реєстрації речовин оптична спектроскопія становить найбільший інтерес з огляду на її високу чутливість. До важливих переваг оптичної спектроскопії слід віднести короткий час відгуку, відсутності впливу на досліджуване середовище, можливість віддалених вимірів.

До появи лазерних джерел спектральні дослідження велися переважно з використанням теплових джерел і засобів монохроматизації, що накладало певні обмеження на МОК і спектральний дозвіл. У загальному випадку оптичні спектральні методи з використанням теплових джерел хоч і перевершували більшість неоптичних методів за чутливістю, але обмежувалися вимірюванням поглинання на рівні  $10^{-3}$ .

Застосування лазерів відкрило нові можливості спектроскопії. Унікальні властивості лазерів, висока спектральна потужність, мала ширина спектральної лінії випромінювання, мала кутова розбіжність започаткували велику кількість нових методів, а також істотно розширили область застосування існуючих. З'явилася велика кількість надчутливих методів лазерної спектроскопії, деякі з яких дозволяють досягти вражаючої чутливості в кілька частин на мільярд. З погляду спектроскопії газів, особливе становище займає метод акустооптичної спектроскопії. Він простий у реалізації і дозволяє виявляти гази з концентраціями, аж до  $10^{-8}$ – $10^{-10}$ , завдяки чому набув широкого поширення в системах вимірювання газів.

В роботі досліджувалась можливість застосування методу для оцінки концентрації метану, по лініях поглинання  $\lambda = 1,65$  мкм та  $\lambda = 3,39$  мкм. Вибір цього газу було продиктовано його важливістю. Метан – поширене вуглеводневе паливо, контроль його концентрації важливий як у технологічних процесах, і з погляду забезпечення безпеки. Спектральний діапазон досліджень продиктований присутністю доступних *He-Ne* одномодових напівпровідникових *DFB* лазерів. Використання

напівпровідникових лазерів дозволяє значно спростити вимірювальну систему [1].

У роботі проведено розрахунок електричного сигналу акустооптичного осередку при використанні *He-Ne* і *DFB* лазерів на смугах поглинання метану  $\nu_2$ ,  $2\nu_3$ , розраховано залежність впливу геометричних параметрів осередку на рівень реєстрованого сигналу, оцінено область застосування цих лазерів.

# 1 ОГЛЯД МЕТОДІВ АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Здатність речовин вибірково поглинати та випромінювати електромагнітне випромінювання є фундаментальною властивістю, обумовленою молекулярними енергетичними переходами. Особливості молекулярної будови речовини відбиваються на характері можливих енергетичних переходів, призводячи до появи унікального спектра. Це фізичне явище знайшло широке застосування у завданнях виявлення та оцінки концентрації речовин. Безпосередньо абсорбційна спектроскопія ґрунтується на інтерпретації спектрів поглинання.

## 1.1 Особливості застосування монохроматорів та лазерів в абсорбційній спектроскопії

Довгий час в абсорбційній спектроскопії застосовувалися спектроаналізатори на основі монохроматорів із тепловими джерелами випромінювання. В основі роботи цих приладів лежить просторове виділення вузької частотної смуги з широкого спектра теплових джерел за допомогою диспергуючих елементів та щілини. Як диспергуючі елементи використовуються призми і дифракційні решітки, причому останні використовуються в ближньому ІЧ діапазоні (також використовуються обидва елементи для компенсації дисперсії).

Спектральна роздільна здатність таких приладів обмежена геометричними розмірами щілини (також ефектами дифракції на самій щілині). Ця особливість є фундаментальним обмеженням, яке полягає в прямому зв'язку потужності, що реєструється, і роздільної здатності системи. Більш того, оскільки ширина щілини має кінцеві розміри, не дискретна частота, а цілий спектральний діапазон потрапляє на приймач при будь-якому заданому положенні диспергуючого елемента, що призводить до розширення спектру, що реєструється.

Запис спектру в таких системах здійснюється шляхом повороту призми (дифракційної решітки) навколо своєї осі, таким чином, що при повороті щілиною виділяються різні ділянки спектра. Також можливе застосування елементів з просторовою реєстрацією сигналу, як ПЗЗ лінійка (у минулому для цих цілей використовувалися фотопластили рис. 1.1), що знімають необхідність вихідної щілини.

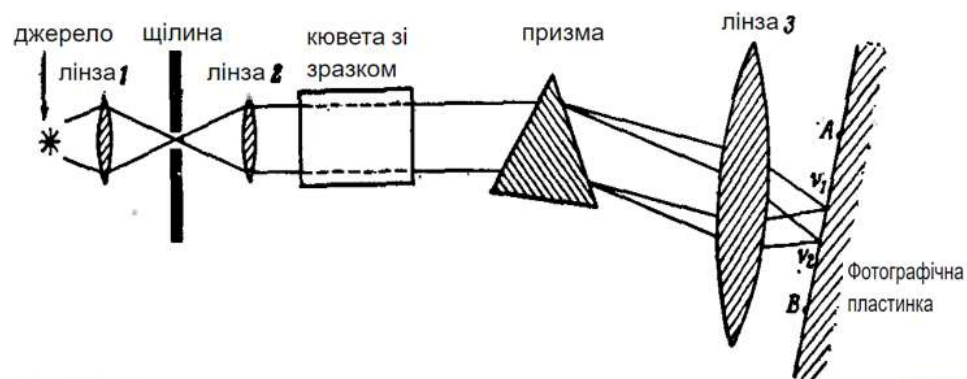
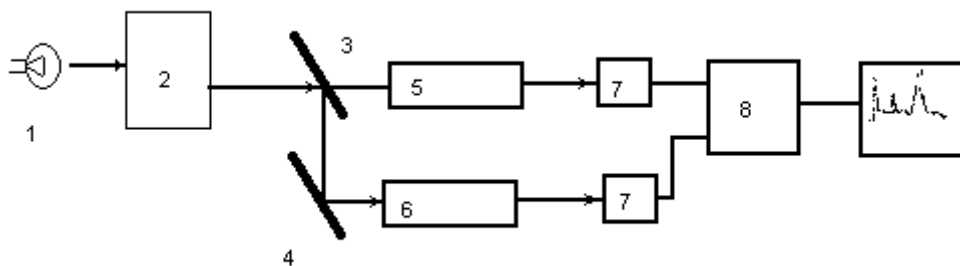


Рисунок 1.1 – Схема спектрометра з тепловим джерелом випромінювання

Перевагою монохроматорів є широкий спектральний діапазон, який визначається джерелами випромінювання, що використовуються. Зокрема, в ІЧ області широко застосовуються джерела, близькі до абсолютно чорного тіла з безперервним спектром випромінювання, серед яких найбільшого поширення набули вольфрамові лампи розжарювання, селітрові випромінювачі, штифти нернста та інші джерела. Ці джерела перекривають діапазон від 0,35 мкм до 50 мкм [2]. Також можливе використання кількох джерел, у тому числі газорозрядних для розширення робочого діапазону на УФ-область.

В основному спектроаналізатори побудовані за двопробеневою схемою, з опорним та вимірювальним каналом. У таких приладах, після виділення вузької спектральної смуги в монохроматорі, випромінювання потрапляє на світлорозділову пластину. На цій пластині відбувається 50 %

розподіл оптичної потужності, половина якої прямує у вимірювальний канал, а інша половина в опорний. У вимірювальному каналі знаходиться досліджуваний зразок, а опорний служить для виключення паразитних поглинань. Сигнали з фотодетекторів опорного та вимірювального каналів віднімаються, дозволяючи цим знімати залежність поглинання від довжини хвилі випромінювання при відносно незмінній потужності. Крім цього по опорному каналу можна контролювати вхідну щільність, забезпечуючи відносну стабільність потужності падаючого сигналу. Схема двопробеневого спектроаналізатора наведено на рис. 1.2.



1 – широкосмугове джерело випромінювання; 2 – монохроматор;  
3 – дільник потужності; 4 – дзеркало; 5 – вимірювальний канал; 6 – опорний канал; 7 – фотодетектор; 8 – блок електроніки; 9 – самописець.

Рисунок 1.2 – Схема двопробеневого спектроаналізатора

Незважаючи на широкий спектральний діапазон, спектрометри з широкосмуговими джерелами випромінювання мають багато недоліків:

По-перше, довжина оптичного шляху в спектроаналізаторах обмежена довжиною вимірювальних каналів. Вона рідко перевищує кілька десятків сантиметрів у більшості випадків. Оскільки поглинання експоненційно залежить від довжини поглинаючого середовища, використання

спектроаналізаторів не дозволяє проводити вимірювання речовин, що слабо поглинають.

По-друге, спектроаналізатори на основі монохроматорів мають малий ступінь монохроматичності. Вона обумовлена характеристиками диспергуючого елемента та кінцевими розмірами вихідної щілини. Показник монохроматичності спектроаналізаторів із дифракційними ґратами не перевищує  $\lambda/\delta\lambda = 4 \times 10^5$ , для приладів із призми цей показник значно менший [3].

По-третє, вихідна потужність оптичного сигналу після виділення вузької спектральної смуги дуже мала і безпосередньо залежить від ступеня монохроматизації. У спектроаналізаторах ці два параметри неможливо забезпечити на хорошому рівні, зі збільшенням одного, другого буде знижуватися.

По-четверте, випромінювання після щілини монохроматорів має велику розбіжність, а для забезпечення вузького променя колімованого потрібно використання додаткових оптичних елементів.

У цьому розділі можна зробити такі висновки: спектроаналізатори з монохроматорами підходять вивчення спектрів різних речовин і сполук у широкому спектральному діапазоні. Кількісні вимірювання малих концентрацій, а також спектральні дослідження з високим дозволом на цьому класі приладів проводити майже неможливо.

## 1.2 Лазерна абсорбційна спектроскопія

Поява лазерних джерел у середині 60-х років ХХ століття відкрило нові можливості у спектроскопії. Широке поширення лазерні спектральні системи почали набувати з 70 років. Використання лазерних джерел у спектроскопії дало змогу подолати ряд фундаментальних обмежень властивих спектрометрам із широкосмуговими джерелами випромінювання. До переваг лазерів можна віднести наступні.

1. Роздільна здатність. У лазерних спектральних системах роздільна здатність обумовлена шириною випромінювання використовуваного лазера. Лазери – джерела монохроматичні, що випромінюють у вузькому спектральному діапазоні. Ширина випромінювання лазера залежить від його типу, для лазерних діодів вона становить кілька сотень мегагерц, для газових лазерів кілька сотень кілогерц і одиниць кілогерц для стабілізованих джерел. Для порівняння роздільна здатність систем з монохроматором не перевищує  $0,05 \text{ см}^{-1}$  в ІЧ діапазоні.

Таким чином, роздільна здатність лазерних систем обмежена розширенням спектральних ліній поглинання. Використання монохроматичних лазерних джерел дало розвиток субдоплерівської спектроскопії, що дозволяє досліджувати тонку структуру спектрів поглинання [4].

2. Висока оптична потужність. При проведенні спектральних вимірювань важливим параметром є вихідна потужність джерела. Лазерні джерела мають високу вихідну потужність, від одиниць міліватів до десятків ватів, у той час як для немонохроматичних теплових джерел вихідна потужність визначена спектральним діапазоном (шириною щілини монохроматора), що виділяється, і не перевищує десятих часток мільватта. Це важливо, оскільки при малих потужностях, що реєструються, обмежувачим фактором стають власні шуми фотоприймача і електронної апаратури. Так, при використанні монохроматорів, цілком типовою практикою ставатиме суттєве обмеження реєстрованої потужності для отримання максимального спектрального дозволу.

3. Відсутність взаємозв'язку вихідної потужності від роздільної здатності. Ширина випромінювання лазерів залежить від вихідної потужності. Невеликі зміни потужності не більше 10% спостерігаються при перебудові частоти лазера. Вони зумовлені контуром посилення резонатора для газових та твердотільних лазерів, або температурою кристала для напівпровідникових лазерів.

4. Мала кутова розбіжність. Лазерним джерелам випромінювання властива вкрай мала кутова розбіжність. Для газових лазерів вона становить від  $10^{-2}$  рад до  $10^{-3}$  рад. Для лазерних систем малий оптичний шлях перестав бути обмеженням. Мала кутова розбіжність лазерного променя і висока потужність, навпаки, дозволяють проводити вимірювання слабких піків поглинання з використанням наддовгих оптичних трас як у відкритому просторі, так і з використанням багатопрхідних кювет.

5. До переваг лазерної спектроскопії варто віднести можливість швидкої перебудови довжини хвилі. Так для твердотільних лазерів та лазерів на барвниках, при використанні п'єзокерамічних елементів на дзеркалах, можлива перебудова на кілька  $\text{см}^{-1}$  за мілісекунди, що зручно при дослідженні процесів, що швидко протікають [5].

6. Можливість роботи в імпульсному режимі із надмалою тривалістю імпульсів дали можливість проводити дослідження нелінійних процесів.

До суттєвих недоліків лазерів з точки зору застосування спектроскопії можна віднести обмежений діапазон перебудови по довжині хвилі [6]. Для більшості лазерних джерел цей показник лежить в межах від декількох нм до кількох десятків нм і не дає тієї ж універсальності, як і спектроаналізатори з близькими джерелами до абсолютно чорного тіла. З іншого боку, є велика кількість лазерних джерел, що дозволяють підібрати довжину хвилі під конкретну речовину. На рис. 1.3 наведена діаграма потужностей та робочих довжин хвиль основних лазерних джерел.

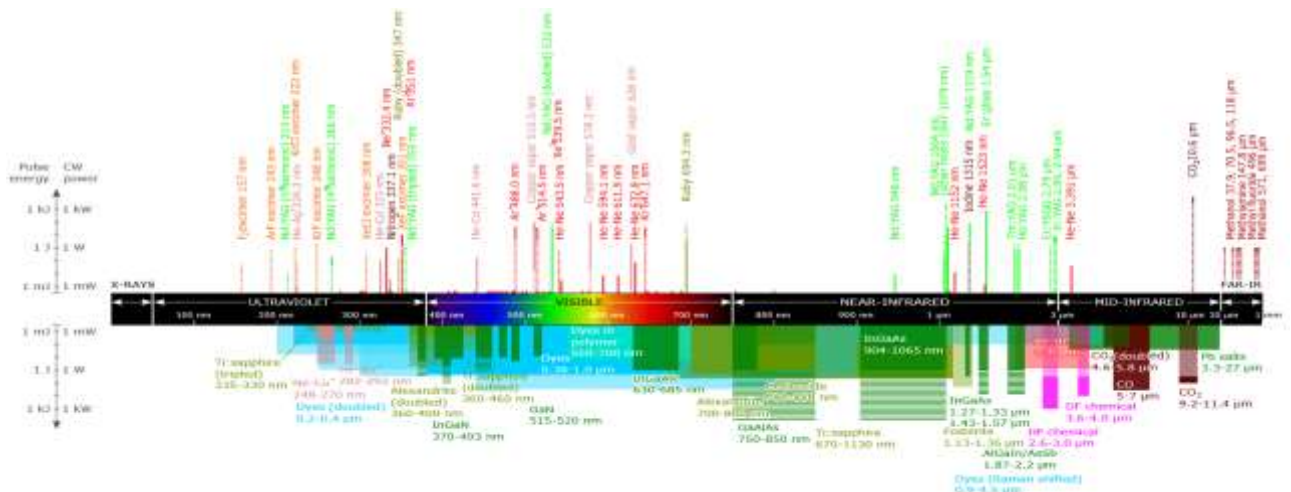


Рисунок 1.3 – Робочі довжини хвиль основних лазерних джерел

Слід також відзначити методи складання та віднімання частот двох лазерів, що дозволяють працювати в важкодоступних діапазонах, а також забезпечувати перебудову частоти в ширших межах.

### 1.3 Пряма лазерна абсорбційна спектроскопія

Найбільш простий метод лазерної спектроскопії газів – вимір прямого поглинання при проходженні випромінювання через досліджуване середовище. Реєстрована величина втрат може бути описана наступним чином:

$$\Delta P(\lambda) = a[P_0(\lambda) - P(\lambda)] = a[bP_p(\lambda) - P(\lambda)], \quad (1.1)$$

де  $a$  – коефіцієнти втрат, які не залежать від  $\lambda$ ;

$P_0(\lambda)$  – загальна потужність;

$P(\lambda), P_p(\lambda)$  – референтна потужність.

Пряма лазерна абсорбційна спектроскопія немає принципових відмінностей від абсорбційної спектроскопії з допомогою широкосмугових теплових джерел. Сканування спектра проводиться перебудовою довжини хвилі лазерного джерела шляхом зміни довжини резонатора у разі газових

або твердотільних лазерів. П'єзокерамічні елементи на дзеркалах добре підходять для цього і дозволяють проводити сканування з високою частотою. Для напівпровідникових лазерів без зовнішнього резонатора довжина хвилі випромінювання визначається геометричними розмірами кристала і може ефективно контролюватись температурою за допомогою елемента Пельтьє. В обох випадках реалізується плавна перебудова частоти із забезпеченням високої роздільної здатності.

У більшості подібних схем, як і в класичних аналізаторах спектра, використовується двопроменева схема з опорним та робочим каналом  $P_1=P_2$ , що пропускається через досліджуване середовище. Різниця сигналів з двох фотодетекторів опорного та робочого представляє величину поглинання, при цьому частина потужності відводиться для вимірювання довжини хвилі. Для цього може бути спектрометр чи інтерферометр.

Зважаючи на те, що в прямій абсорбційній спектроскопії вимірювання проводяться за двома відносно великими величинами з опорного і робочого каналів, реєстрація поглинання обмежена досить невисоким рівнем  $\alpha \sim 10^{-3}$ .

#### 1.4 Прямая абсорбційна спектроскопія з використанням багатопрохідних кювет

Мінімально знайдена концентрація  $C_i$  для прямої абсорбційної спектроскопії визначається з формули:

$$C_i > \frac{P_N}{P_0 L \sigma_{ik}} . \quad (1.2)$$

Вона залежить від рівня шуму фотодетектора  $P_N$ , довжини оптичного шляху поглинання  $L$ , перерізу поглинання  $\sigma_{ik}$ , і падаючої потужності  $P_0$

Для досягнення найбільшої чутливості  $L$ ,  $\sigma_{ik}$ ,  $P_0$  повинні бути максимально великими, а  $P_N$  максимально малим.

Великі довжини взаємодії в обмеженому просторі можуть бути легко реалізовані за допомогою багатопрохідних кюветів. У таких кюветах лазерний промінь проходить оптичний шлях довжиною  $L$ , багаторазово відбиваючись від дзеркал перед падінням на фотодетектор. До основних багатопрохідних кюветів, що використовуються в лазерній спектроскопії можна віднести кювети Уайта та Еріота [6, 7].

У 1942 році співробітник лабораторій Esso Джон Уайт опублікував опис багатоходової системи [8], призначеної для дослідження поглинання в парах сполук з високими температурами кипіння. Її основною перевагою була велика кутова апертура для поза осьових точок джерела випромінювання, що забезпечувала високе світлопропускання. Система Уайта набула широкого поширення спектроскопії і продовжує використовуватися до нашого часу, зазнавши лише незначні конструктивні зміни. Безсумнівно, найбільшою заслугою Уайта є застосування увігнутого сферичного дзеркала як колективний елемент. Заміна плоского колективного дзеркала на сферичне усунула віньєтування похилих пучків, що довго існувало в техніці багатоходової спектроскопії. Завдяки цьому створена Уайтом система має високий коефіцієнт пропускання, який визначається в основному поглинанням та розсіюванням на дзеркалах. Основні елементи системи Уайта – три увігнуті сферичні дзеркала з однаковими радіусами кривизни (рис. 1.4). Два дзеркальних об'єктива, що стоять поруч, В і С поміщені на подвійній фокусній відстані від польового дзеркала А, на якій будуються проміжні зображення вхідної щілини. Центри кривизни об'єктивів лежать на поверхні польового дзеркала, а центр кривизни польового дзеркала перебуває посередині між об'єктивами.

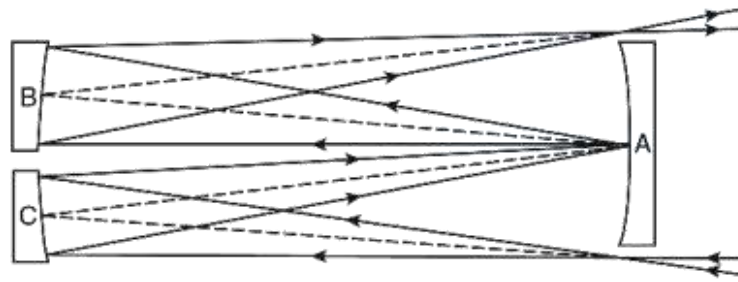


Рисунок 1.4 – Кювета Уайта

Таке розташування дзеркал створює систему сполучених фокусів, в якій промені світла, що виходять з будь-якої точки дзеркала А, фокусується польовим дзеркалом у відповідній точці дзеркала, а всі промені, що виходять з цієї точки, знову фокусуються у вихідній точці дзеркала А. Подібним чином промені з дзеркала будь-якої точки дзеркала, що впали на дзеркало А або В, фокусуються в іншій точці дзеркала З, зсунутої відносно вихідної. Світло входить систему через щілину біля краю дзеркала С, падає на дзеркало А, відбивається на дзеркало С, від нього на В, потім назад на С і знову на А. Цикл відбитків повторюється доти, доки чергове зображення вхідної щілини не потрапить у вихідну щілину у протилежного краю дзеркала С. Регулювання числа проходів здійснюється одночасним розворотом дзеркал А до один відносно одного в горизонтальній площині (площині малюнка). При цьому їх центри кривизни зближуються або віддаляються, що відповідає збільшенню чи зменшенню кількості проходів. Якщо об'єктиви встановлені симетрично щодо дзеркала С та його центру кривизни, то кожне зображення на цьому дзеркалі відстає від сусіднього на відстань, що дорівнює відстані між центрами кривизни дзеркал А та В. Відношення довжини дзеркала до цієї відстані визначає число проходів  $N$ , яке завжди кратно чотирьом може бути визначено за формулою:

$$N = 2(n + 1) \quad (1.3)$$

де  $n$  — число проміжних зображень на польовому дзеркалі, що становить ряд непарних чисел 1, 3 5, 7,...

Система Уайта не позбавлена недоліків. Насамперед для неї потрібно виготовити три увігнуті дзеркала з однаковими фокусними відстанями. За сучасного рівня оптичної технології цей недолік можна вважати несуттєвим. Інший недолік полягає в тому, що при багаторазових відбиття від одного і того ж дзеркала у вихідний пучок потрапляє випромінювання, розсіяне після різного числа проходів. Це призводить до спотворень вихідного сигналу, особливо помітним під час використання когерентних джерел. Типові кювети Уайта мають довжину 1 м, об'єм 10 літрів, і здатні забезпечувати оптичні траси понад 100 м.

Другою найпоширенішою системою є система Еріота. Фактично, така конфігурація є оптичним резонатором. Детальне дослідження властивостей резонаторів зі сферичними дзеркалами при позаосьовому ході променів було вперше проведено Ерріоттом із співр [9, 10].

Якщо резонатор зі сферичними дзеркалами ввести внеосевой лазерний пучок, то дзеркалах утворюються еліпси зі світлових плям.

Вибравши певним чином точку входу та кути нахилу пучка, можна досягти того, що плями розташуються на колах заданого радіусу. При цьому промені, що розповсюджуються всередині резонатора, лежатимуть на поверхні однопорожнинного гіперболоїду. Схематично кювета Еріота показана на рис. 1.5.

Якщо виконано умову:

$$2n\theta = 2\pi, \quad (1.4)$$

де  $n$  — ціле число;

$2\theta$  — кутове зміщення світлової плями на одному із дзеркал після кожного подвійного проходів, то промені описуватимуть замкнуті траєкторії, повертаючись у вихідну точку після  $n$  подвійних проходів.

Ця властивість дозволяє організувати введення та виведення випромінювання в одній точці, з розв'язкою пучків тільки за напрямом. Кутове усунення кожному проході визначається так:

$$\cos \theta = 1 - (l / 2f), \quad (1.5)$$

де  $l$  – відстань між дзеркалами;

$f$  – фокусна відстань дзеркал.

Таким чином, замкнутість траєкторії залежить лише від відношення  $f/l$ . Це означає, що промінь повертатиметься у вихідну точку незалежно отугла, під яким він був введений в резонатор, і траєкторії світлових плям на дзеркалах можуть бути не лише колами, а й еліпсами.

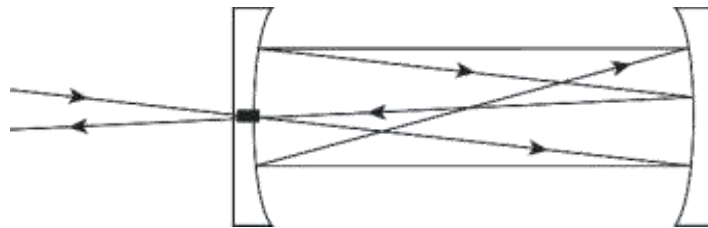


Рисунок 1.5 – Кювета Эрриота

Висока спектральна яскравість і мала розбіжність лазерних джерел дозволила спектроскопістам використовувати дві дзеркальні системи Ерютта як газові абсорбційні кювети з великою довжиною оптичного шляху. Завдяки своїй простоті та компактності, кювети Ерютта знайшли широке застосування у діодній лазерній спектроскопії. У численних варіантах кювет Ерютта використовуються різні поєднання дзеркал і різне розташування отворів для введення та виведення випромінювання. До позитивних якостей всіх цих двох дзеркальних систем слід віднести простоту конструкції, прийнятну стійкість зображень, а також малі габарити кювети. Однак кювети Ерютта мають також ряд недоліків: працюють тільки у вузьких лазерних

пучках; дозволяють змінювати кількість проходів у дуже невеликих межах (приблизно на 20 %).

Використання багатопрохідних кювет дозволяє досягти багаторазового збільшення оптичного шляху за збереження щодо невеликих геометричних розмірів вимірювальної апаратури. Кювети Уайта та Еріота дозволяють реалізувати оптичні шляхи понад 100 м при довжині кювети близько 1 м.

### 1.5 Внутрішньорезонансне поглинання

Альтернативою багатопрохідних кюветів може служити внутрішньорезонаторне поглинання. Розміщення кювети в резонаторі лазера дозволяє досягти багаторазового проходження випромінювання через досліджуване середовище в оптичному резонаторі. Втрати резонатора, що характеризуються поглинанням середовища, що вивчається, можуть бути описані виразом:

$$\Delta P(\omega) = \alpha(\omega) LP_{\text{внутр}} = q\alpha(\omega) LP_{\text{вих}}, \quad (1.6)$$

$P_{\text{внутр}} = qP_{\text{вих}}$ ;  $q = \frac{1}{T}$ ,  $T$  – коефіцієнт пропускання одного із дзеркал.

Коефіцієнт посилення  $q$  у формулі (1.6) характеризує кратне збільшення кількості проходів фотона через досліджуване середовище та можливість бути поглиненим. Наприклад, при використанні одного з дзеркал з коефіцієнтом пропускання  $T = 0,01$  можна досягти посилення реєстрованого сигналу  $\Delta P$  в 100 разів.

Для реалізації цього методу кювету з досліджуваним газом міститься в резонатор лазера, а величина поглинання вимірюється безпосередньо за наведеною флуоресценцією або зміною об'єму нагрітого газу. Більш того, при реєстрації флуоресценції, внутрішньорезонаторне поглинання

виявляється більш ефективним щодо багатопрохідних кювет, оскільки дозволяє скористатися особливостями гаусового розподілу поля в резонаторі для більш ефективного збору флуоресценції.

Іншим способом вимірювання внутрішньорезонаторного поглинання може бути залежність одномодової генерації від втрат у резонаторі. При постійній потужності генерації, що незначно перевищує поріг, невеликі зміни втрат всередині резонатора можуть викликати суттєві зміни вихідної потужності, що дає можливість проводити вимірювання безпосередньо контролюючи вихідну потужність лазерного джерела.

У випадку використання внутриврезонаторного поглинання дозволяє підвищити чутливість кілька порядків [11].

### 1.6 Спектроскопія внутрішньорезонаторного спаду сигналу у часі

Переваги застосування внутрішньорезонаторного поглинання знайшли своє продовження високочутливому методі спектроскопії внутрішньорезонаторного спаду сигналу в часі. Як і спектроскопії внутриврезонаторного поглинання реалізується поглинання при багаторазовому проходженні випромінювання всередині резонатора, але відмінністю є реєстрована величина. На відміну від флуоресценції, розсіювання чи тиску газової суміші, ефектів, безпосередньо викликаних поглинанням, у цьому методі реєструється час спаду вихідного сигналу. Використовуючи імпульсний лазер, або безперервний лазер, що відключається в заданий момент часу і високодобротний резонатор можна виміряти час спадання імпульсу при багаторазовому його проходженні між дзеркалами, причому вихідний сигнал, реєстрований фотоприймачем (тимчасова постійна фотоприймача не повинна перевищувати частоту повторення імпульсів) матиме чітко виражену експоненційно загасну форму. В цьому випадку величина поглинання легко може бути визначена за наступною формулою:

$$\alpha L = (1 - R) \frac{\tau_2 - \tau_1}{\tau_1}, \quad (1.7)$$

де  $\tau_2$  – час згасання імпульсу з поглинаючим середовищем,

$\tau_1$  – час загасання порожнистого резонатора,

$R$  – коефіцієнт відображення одного з дзеркал.

Чутливість цього методу дуже висока і, по суті, обмежена якістю дзеркал, що застосовуються, і рівнем шуму реєструючої апаратури (рис. 1.6).

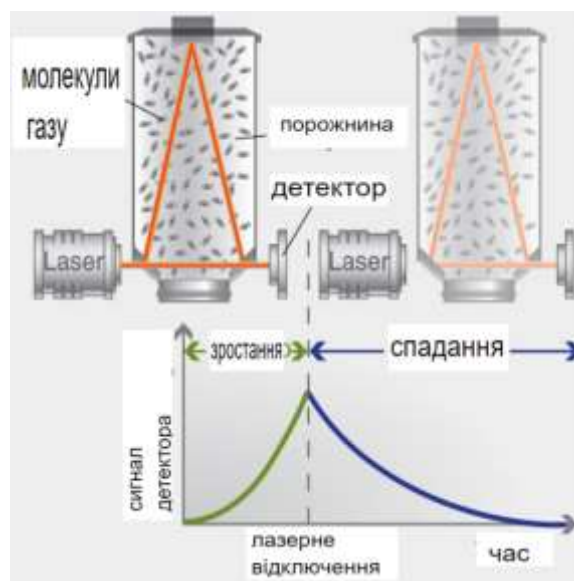


Рисунок 1.6 – Спектроскопія внутрішньорезонаторного спаду сигналу у часі

Так використовуючи дзеркало з коефіцієнтом відображення  $R = 99,99$ , та реєструючи величину  $\frac{\tau_2 - \tau_1}{\tau_1}$  на рівні  $10^{-4}$ с можна досягти чутливості вимірювань на рівні  $\alpha = 10^{-10}$  см<sup>-1</sup> при довжині резонатора 1 м.

Чутливість цього методу можна порівняти з прямою поглинальною спектроскопією при реалізації кілометрових оптичних трас і зазвичай дозволяє проводити вимірювання в діапазоні  $\pm 5\%$  щодо центральної довжини хвилі, що також справедливо для спектроскопії внутрішньорезонаторного поглинання [12]. Варто відзначити спроби реалізації спектроскопії ВССВ із

використанням широкосмугових діодів, що дозволяють реєструвати весь спектр за один вимір.

Незважаючи на високу чутливість, реалізація цього пов'язана з серйозними труднощами. Зокрема, доступність дзеркал з високим коефіцієнтом відображення дуже обмежена, використання резонатора вимагає прецизійного юстування, вимірювання вкрай чутливі до зовнішніх механічних впливів, особливі вимоги до електронної апаратури.

### 1.7 Спектроскопія наведеної флюоресценції

Спектроскопія наведеної флюоресценції полягає у безпосередньому вимірі інтенсивності збудженої лазерним випромінюванням флюоресценції в поглинаючому середовищі (рис. 1.7). Цей метод дозволяє досягти досить великої чутливості, особливо у видимому та ультрафіолетовому діапазонах [13].

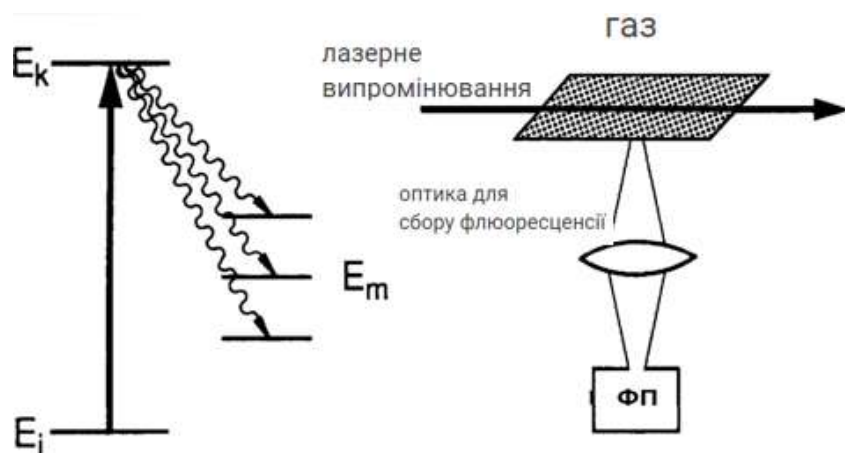


Рисунок 1.7 – Метод наведеної флюоресценції

Суть методу ось у чому. Коли лазерне випромінювання з довжиною хвилі налаштовано на поглинальний перехід  $\lambda_L$  налаштовано на поглинальний перехід  $E_i \rightarrow E_k$ , число поглинутих фотонів в одиницю часу на оптичному шляху можна описати виразом:

$$n_a = N_i n_L \sigma_{ik} x, \quad (1.8)$$

де  $n_L$  – число збудливих лазерних фотонів;

$\sigma_{ik}$  – переріз поглинання;

$N_i$  – щільність поглинаючих фотонів.

Число фотонів флюоресценції  $n_F$ , буде пропорційно квантовій ефективності переходу  $\eta_k$  ( ймовірності випромінювання фотона щодо повного числа переходів, включаючи без випромінювальні переходи):

$$n_F = n_a \eta_k. \quad (1.9)$$

При квантовій ефективності випромінювального переходу близької до 1 число фотонів флюоресценції можна вважати рівною числу поглинених фотонів.

Великою складністю при реалізації цього методу є ефективний збір випромінювання флюоресценції. Причиною тому є те, що фотони флюоресценції випромінюються в усіх напрямках, які збирання залежить від показника  $\delta = d\Omega / 4\pi$ , де  $d\Omega$  – тілесний кут детектора флюоресценції. При використанні фотокатода для реєстрації фотонів флюоресценції число фотоелектронів в одиницю часу можна описати виразом:

$$n_{pe} = \eta_k \delta \eta_{ph} (N_i n_L \sigma_{ik} x), \quad (1.10)$$

де  $\eta_{ph}$  – квантова ефективність фотокатода.

Для ефективного використання цього методу повинні виконуватися такі умови:

- висока квантова ефективність випромінювального переходу;
- ефективний збір випромінювання;

– висока квантова ефективність детектора.

Квантова ефективність випромінювального переходу, головним чином, залежить від ймовірності виникнення без випромінювальних переходів. Останні визначаються процесами зіткнення молекул, і пропорційні тиску. Очевидно, що ефективність методу значно падає зі зростанням тиску, а квантова ефективність близька  $\eta_k \ll 1$  досягається лише при вкрай малих тисках одиниці мбар і менше.

Крім того, важливим показником є час життя збудженого стану, що для обертальних переходів на кілька порядків перевищує таке для електронних переходів. Цим продиктовано збудження флюоресценції саме у видимій та ультрафіолетовій ділянці, що відповідає енергії електронних переходів.

Важливе значення має ефективний збір випромінювання та перетворення на електричний сигнал. Для ефективного збору випромінювання велике поширення на оптичні системи для збору флюоресценції (рис. 1.8).

Незважаючи на високу чутливість, цей метод має обмежену сферу застосування. З погляду спектрального діапазону більшість молекулярних газів мають сильні смуги поглинання в ближній і середній ІЧ області, де ефективність цього методу невисока. Оптичні системи значно ускладнюють вимірювальну систему, а їх юстування докорінно впливає на рівень сигналу, що реєструється.

## 1.8 Акустооптичний метод

Акустооптичний метод - надчутливий метод оптичної спектроскопії, призначений для вимірювання надмалих поглинань газів у газових сумішах при відносно високих тисках [14–16]. В даний час він знайшов широке застосування в системах локального вимірювання концентрації метану у вугільних шахтах при атмосферному тиску.

Принцип роботи акустооптичного методу заснований на реєстрації зміни тиску газової суміші при поглинанні модульованого лазерного випромінювання. Модуляцію лазерного випромінювання проводять оптичних частотах. Часто для цих цілей використовують оптомеханічний модулятор, що є круглою пластиною з прорізами. Модульоване по амплітуді лазерне проходить через герметичну кювету, викликаючи нагрівання газу та збільшення тиску газової суміші. Періодична зміна тиску є акустичну хвилю з частотою модуляції лазерного випромінювання. Акустичний сигнал знімається за допомогою високочутливого мікрофона. Принципова схема акустооптичного методу показано на рис. 1.8.

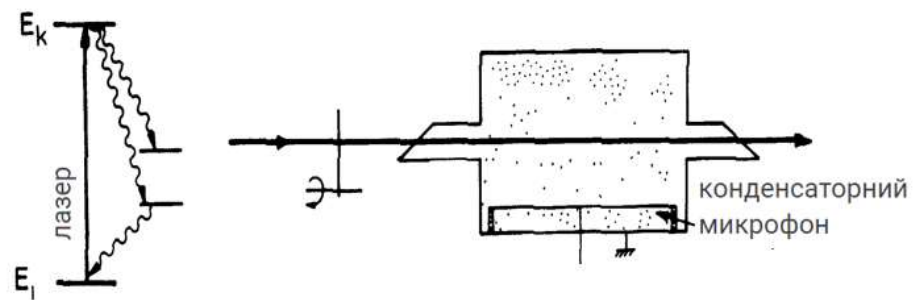


Рисунок 1.8 – Принципиальная схема акустооптического метода

На відміну від методу наведеної флюорисценції, акустооптичний метод ефективний при відносно високих тисках, тому потрібно забезпечити відсутність флюорисценції і перехід поглиненої енергії в тепловий рух молекул. З погляду оптичного діапазону, найбільш підходящим є ІЧ область із тривалим часом життя збуджених станів. Відсутність флюоресценції продиктована тим, що молекули газу просто не встигають релаксувати з випромінюванням, стикаючись і передаючи енергію сусіднім молекулам, тим самим забезпечуючи повний перехід у теплову енергію. Це дуже зручно у спектроскопії газів, що мають сильні лінії поглинання в ІЧ області.

Висока чутливість методу також забезпечується застосуванням багатопрохідних кювет, досягнення акустичного резонансу в кюветі та високочутливих ємнісних мікрофонів.

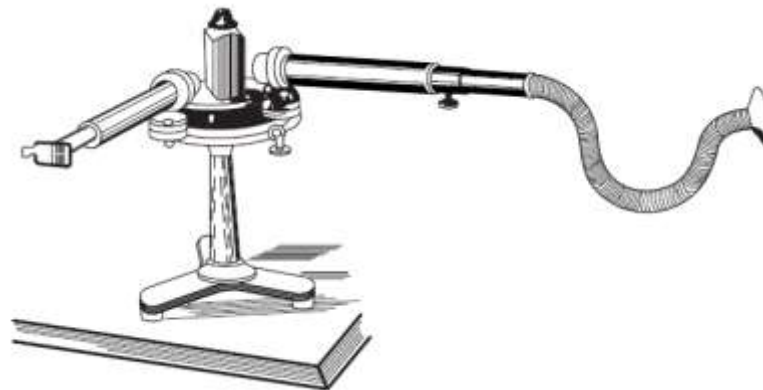
Докладніше метод акустооптичної спектроскопії описаний у наступному розділі.

## 2 ОСНОВИ МЕТОДУ АКУСТООПТИЧНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Акустооптичний ефект вперше був виявлений Олександром Гремом Беллом у 1880 [17]. Їм виявили, що тонкі диски випускали звук при опроміненні переривчастим світловим потоком. У наступних експериментах замість спектроскопа використовувалася слухова труба, підведена до різних речовин, що розташовуються у фокусі системи (рис. 2.1). У цьому випадку вдалося досягти хорошого звукового сигналу від видимого і невидимого областей спектра сонячного випромінювання.



а)



б)

а) спостереження звуків від тонких дисків, що освітлюються;

б) – Спектроскоп Белл.

Рисунок 2.1 – Експериментальні установки Грема Белл

Упродовж роботи Белла з цього ефекту були опубліковані роботи Рентгена, Тіндала та Пріса. Тим не менш, через відсутність фізичного опису та чутливих мікрофонів інтерес до цієї тематики зник. У 1938 році Вегеров вперше використовував акустооптичний метод для спектрального аналізу газів. Надалі Люфтом були проведені вимірювання спектра поглинання газу з широкосмуговим інфрачервоним джерелом з концентраціями на рівні  $10^{-6}$ . Інтерес до акустооптичного методу знову зріс наприкінці 60-х років ХХ століття з появою лазерних джерел. Так, у 1968 Керром та Атвудом були проведені спектральні вимірювання поглинання атмосферного забруднення газами. Це насамперед стало можливим завдяки високопотужним лазерним джерелам та селективним методам, що дозволяють значно посилити акустичний сигнал.

## 2.1 Поглинання випромінювання, форма лінії поглинання

Кількісний опис поглинання, отже, і концентрації досліджуваного речовини виходить з законі Бугера-Ламберта, що відбиває експоненційну залежність ослаблення інтенсивності серед від довжини пробігу випромінювання:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha(\nu)LC}, \quad (2.1)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання на частоті  $\nu$ ;

$L$  – довжина поглинаючого середовища;

$C$  – концентрація речовини.

Слід розуміти, що характер поглинання та пов'язані з ним енергетичні переходи не мають дискретного характеру. Навпаки, коефіцієнт  $\alpha$  є функцією частоти залежить від низки зовнішніх чинників. У спектроскопії газів два ключові фактори тиск і температура впливають на . Ці параметри істотно

впливають як на форму лінії поглинання, так і інтенсивність, зсув піку по частоті [18]. Враховуючи вплив температури та тиску, коефіцієнт  $\alpha$  можна подати у вигляді:

$$\alpha(\nu) = \frac{PL}{kT} \sigma_\nu, \quad (2.2)$$

де  $P$  – тиск;

$L$  – довжина оптичного шляху;

$k$  – постійна Больцмана;

$T$  – температура;

$\sigma_\nu$  – поперечний переріз поглинання ( $\text{см}^2/\text{молекула}$ ).

Показник  $\sigma_\nu$  характеризується інтенсивністю лінії поглинання  $S$  (дискретні значення енергії переходів) та функцією розподілу інтенсивності  $g(\nu)$ :

$$\delta_\nu = Sg(\nu). \quad (2.3)$$

Поглинання на частоті можна записати у вигляді:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp\left[-\frac{PLC}{kT} Sg(\nu)\right]. \quad (2.4)$$

Сила лінії поглинання  $S$  – параметр, що має принципове значення при кількісних вимірах. Референтні значення сили лінії для температури  $S_0$  для температури  $T_0 = 296\text{K}$  містяться спектроскопічні бази даних, такі як HITRAN. Проте цей параметр, як і функція розподілу інтенсивності  $g(\nu)$  залежить від температури та тиску. Для розрахунку сили лінії поглинання для конкретної температури  $T$  необхідно враховувати фактор Больцмана,

вимушені емісійні ефекти та вібраційні, ротаційні часткові функції  $Q_V$  і  $Q_R$ . вимушені емісійні ефекти та вібраційні, ротаційні часткові функції  $i$ . Таким чином, вираз для сили лінії поглинання може бути представлений у вигляді:

$$S(T, P) = S_0 \frac{Q_V(T_0)Q_R(T_0)\exp(hcE_L/kT)}{Q_V(T)Q_R(T)\exp(hcE_L/kT_0)} \left( \frac{1 - \exp(-hcv_c/kT)}{1 - \exp(-hcv_c/kT_0)} \right), \quad (2.5)$$

де  $E_L$  – нижній енергетичний рівень переходу (поряд із  $i$  представлений у базах даних (HITRAN)).

Спектральні виміри вимагають урахування функції розподілу інтенсивності  $g(\nu)$  характеризує форму спектральної лінії поглинання. Механізми розширення різноманітні від природного розширення пов'язаного з невизначеністю Гейзенберга до ефекту Доплера та розмивання енергії переходу внаслідок зіткнень між молекулами.

Поглинання, пов'язане з конкретним енергетичним переходом, не має дискретного характеру, а має деякий розподіл в інтервалі довжин хвиль, викликане розширенням. Поширення спектральної лінії обумовлено трьома основними механізмами. По-перше, будь-яка спектральна лінія має природну ширину внаслідок невизначеності Гейзенберга. Величина цього розширення зневажливо мала порівняно з іншими ефектами розширення. Другим важливим ефектом є доплерівське зрушення при хаотичному тепловому русі молекул, причому ансамбль молекул з різними векторами швидкості розмиватиме лінію поглинання в певному діапазоні довжин хвиль. Зрештою, зіткнення між молекулами призводить до зміни їх енергетичних рівнів, призводячи до так званого «зіткне» розширення.

Для атмосферних вимірювань домінантними факторами є доплерівське теплове розширення та зіткне розширення. Переважна більшість того чи іншого типу розширення визначається насамперед тиском.

Для відносно низьких тисків менше  $10^{-2}$  атм істотно впливає доплерівське розширення, добре описуване функцією Гаусса:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \frac{2}{\gamma} \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-4 \ln 2 \left( \frac{\nu - \nu_0}{\gamma} \right)^2\right], \quad (2.6)$$

де  $\alpha_0$  – поглинання на центральній частоті;

$\nu$  – частота;

$\nu_0$  – центральна частота лінії поглинання;

$\gamma$  – півширина лінії поглинання.

Напівширина доплерівського контуру лінії  $\gamma$  визначається емпіричним виразом для газів:

$$\gamma = 7,1623 \cdot 10^{-7} \nu_0 \left( \frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.7)$$

де  $T$  – температура;

$M$  – молярная маса.

При тиску вище 0,1 атм. переважне вплив має зіткне розширення. Форма контуру лінії поглинання при цьому добре описується функцією Лоренца:

$$\alpha(\nu) = \frac{\alpha_0 \gamma^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2}. \quad (2.8)$$

Значне впливом геть величину розширення при зіткненні залежить від типу молекул. Зіткнення молекул одного типу (самоуширення) та зіткнення між різними молекулами може призводити до істотної відмінності величини розширення спектральної лінії. Для спектроскопії в атмосферних умовах враховується, перш за все, зіткнення молекул досліджуваного газу з молекулами N<sub>2</sub> через газовий склад повітря з переважанням азоту більше 78 % про. У загальному випадку напівширина Лоренцевської функції поглинання розраховується з урахуванням обох типів зіткнень та їхнього

пропорційного внеску у визначення напівширини  $\alpha_{L_a}^0$  и  $\alpha_{L_s}^0$  з урахуванням тиску та температури:

$$\gamma = \left[ (1 - C) \alpha_{L_a}^0 + C \alpha_{L_s}^0 \right] \left( \frac{P}{P_0} \right) \left( \frac{T_0}{T} \right)^\gamma, \quad (2.9)$$

де  $T_0 = 296K$ ;

$\alpha_{L_a}^0$  и  $\alpha_{L_s}^0$  а, також температурний коефіцієнт приведені в спектроскопічних базах даних.

## 2.2 Генерація акустооптичного сигналу

В акустооптичному методі довжина хвилі випромінювання лазера має відповідати лінії поглинання газу. Поглинене випромінювання викликає перехід молекул газу в збуджений стан. У зв'язку з підвищенням енергії молекул та їх зіткненнями з сусідніми молекулами, відбувається передача енергії між молекулами в досліджуваному обсязі з її переходом у вібраційну та обертальну енергію молекул, що стикаються. При тепловій рівновазі, енергія розподілена за всіма ступенями свободи  $f$ , викликає збільшення теплової енергії газової суміші і як наслідок збільшення тиску  $10^{-2}$ - $10^{-5}$  с, а равномерное распределение энергии требует менее  $10^{-5}$  с, то при тисках більше 1 мбар вдається досягти практично повної відсутності флуоресценції від молекул з повним переведенням оптичної енергії в теплову  $\eta_K \sim 0$  від молекул с повним переводом оптичної енергии в теплову.

Якщо лазерний промінь переривається із частотою  $\Omega < 1/T$ , де  $T$  - час релаксації молекул, у газі виникатимуть періодичні зміни тиску, які можна виміряти за допомогою чутливого мікрофона, поміщеного у вимірювальну комірку. Вихідний сигнал мікрофона буде пропорційний зміні тиску  $\Delta P$ , викликаного поглиненням випромінюванням  $\Delta W / \Delta t$ .

У випадку, якщо час між циклами освітлення газу досить велике щоб знехтувати насиченням, поглинена енергія за час  $\Delta t$  дорівнюватиме:

$$\Delta W = N_i \sigma_{ik} x (1 - \eta_k) P_L \Delta t, \quad (2.10)$$

де  $N_i$  – щільність молекул у незбудженому  $i$ -ом стані на одиницю об'єму;

$\sigma_{ik}$  – переріз поглинання;

$x$  – довжина оптичного шляху;

$P_L$  – потужність лазерного випромінювання;

$\Delta t$  – час дії (цикл);

$\eta_k$  – квантова ефективність (ймовірність випромінювання фотона).

Акустооптичний сигнал зменшується зі збільшенням квантової ефективності. Винятком може стати лише вторинне поглинання флюорисцентного фотона з переходом енергії в теплову.

Поглинена енергія  $\Delta W$  повністю перетворюється на кінетичну енергію всіх молекул газової суміші в акустооптичній кюветі. Її можна описати виразом:

$$\Delta W = \frac{1}{2} f V N k \Delta T \quad (2.11)$$

де  $f$  – число ступенів свободи молекул газу;

$V$  – об'єм газової кювети;

$N$  – число молекул;

$k$  – постійна Больцмана;

$\Delta T$  – зміна температури газової суміші.

Оскільки  $PV = NVkT$ , зміна тиск газової суміші можна описати виразом [19]:

$$\Delta P = Nk\Delta T = \frac{2\Delta W}{fV} \quad (2.12)$$

А сигнал мікрофона:

$$S = \Delta P S_m = \frac{2N_i \sigma_{ik}}{fV} x(1 - \eta_k) P_L \Delta t S_m \quad (2.13)$$

де  $S_m$  – чутливість мікрофона, що залежить від геометрії акустооптичної кювети.

### 2.3 Вплив акустооптичного осередку на реєстрований сигнал

У разі нерезонансного циліндричного акустооптичного осередку, ефективність перетворення тепла, що виділяється, при поглинанні лазерного випромінювання визначається постійною  $F$  ( $\text{Pa cm W}^{-1}$ ), яка входить до  $S_m$ :

$$F_{\text{нерезонансная}} = \frac{G(\gamma - 1)L}{\omega V} \quad (2.14)$$

де  $L$  – довжина осередку;

$V$  – об'єм;

$\gamma$  – теплова константа для газу;

$\omega = 2\pi\nu$  – частота модуляції;

$G$  – геометричний коефіцієнт, що дорівнює одиниці для такого типу кювет.

Для нерезонансних акустооптичних кювет, акустичний сигнал обернено пропорційний обсягу кювети. У цьому бажано використовувати довгі кювети з малим діаметром. Велика довжина кювети також необхідна для усунення паразитних акустичних коливань від оптичних вікон.

## 2.4 Посилення акустооптичного сигналу

Одним із найефективніших способів підвищення чутливості методу – використання резонансного осередку [20]. Для такого осередку постійний у  $Q$  разів більше:

$$F_{\text{резонансная}} = QF_{\text{нерезонансная}}, \quad (2.15)$$

де  $Q$  – добротність резонатора (відношення запасеної енергії до втрат за кожен цикл поглинання)

Акустичне посилення обмежено різноманітними процесами розсіювання, які умовно можна поділити на поверхневі та об'ємні. До поверхневих слід віднести акустичні та термальні втрати на стінках резонатора, втрати на мікрофоні та внутрішніх нерівностях. Об'ємні втрати мають менше значення ніж поверхневі, і обумовлені тепловими втратами в обсязі кювети, а також  $V-V$ ,  $V-R$ ,  $V-T$  релаксаційні втрати багатоатомних газів.

Для циліндричного резонансного осередку власні частоти резонатора визначаються виразом:

$$f_{mnp} = v_s \left( \left( \frac{\alpha_{mn}}{2R} \right)^2 + \left( \frac{p}{2L} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.16)$$

де  $v_s$  – швидкість звуку у газі;

$R$  – радіус резонатора;

$L$  – довжина резонатора;

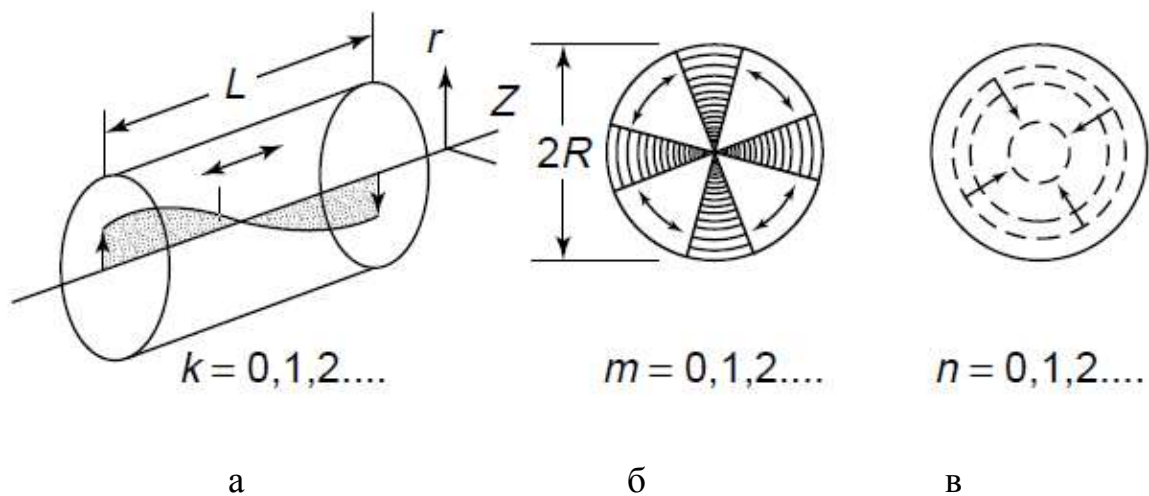
$p$  – аксіальний номер моди;

$\alpha_{mn}$  – Рішення рівняння Бесселя  $m$ -радіальне модове число;

$n$  – азимутальне модове число.

Постійна кювети для всіх типів циліндричних кювет пропорційний  $L^{1/2}/R$ . Через більший діаметр в азимутальних акустичних модах мають великий коефіцієнт  $Q$  та високі резонансні частоти, але малі значення  $Q$ . Резонатор із поздовжніми коливаннями, навпаки, малий коефіцієнт  $Q$  і високий через малий діаметр кювети.

Типи акустичних коливань у циліндричній кюветі представлені на рис. 2.2.



а – поздовжні; б – азимутальні; в – радіальні.

Рисунок 2.2 – Акустичні моди в циліндричному резонаторі

Ефективність акустооптичного методу може бути збільшена з використанням багатопрохідних кюветів. У такому разі довжина оптичного шляху може бути на кілька порядків вищою, що призведе до збільшення кратного акустичного сигналу. Крім того, боротьба з паразитними відображеннями також може суттєво підвищити ефективність. Так, просвітлення вікон кювети, або використання брюстерівських вікон, істотно допомагає позбавитися відбитків. Використання особливої форми осередків та підбір частоти модуляції під власний акустичний резонанс осередку іноді

дозволяє досягти резонансного посилення тиску в осередку на кілька порядків.

Істотний вплив на чутливість акустооптичних систем, як у іншому, і достовірність вимірювань має присутність інших поглинаючих речовин. Наявність аерозолів, а також води, що має сильне поглинання у всій ІЧ області, може вносити додаткове поглинання у досліджуваному обсязі. Облік перерахованих вище факторів має важливе значення для ефективного застосування цього методу.

### 3 МОДЕЛЮВАННЯ РЕЄСТРАЦІЇ МЕТАНУ МЕТОДОМ АКУСТООПТИЧНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

#### 3.1 Спектр поглинання метану

Метан має просту молекулярну форму тетраедра. Незважаючи на це, його спектр надзвичайно складний, і не піддається повному опису на основі теорії сферичного дзиги.

Молекула метану має  $3N-6$  ступенів свободи, що дає 9 фундаментальних частот осцилятора [20]. З урахуванням відбору за симетрією, можливі лише чотири коливання, що відповідають квантовим числам:  $\nu_1, \nu_3$  – валентні вібраційні коливання зі зміною довжини  $C-H$  зв'язку,  $\nu_2, \nu_4$  – деформаційні коливання зі зміною кута  $H-C-H$ . Для метану частоти фундаментальних коливань приймають наступні 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 підкоряючись співвідношенню  $\nu_1 \approx 2\nu_2 \approx \nu_3 \approx 2\nu_4$ . За характером дії  $\nu_1(A_1)$  – невироджене коливання, тоді як  $\nu_2(E)$  – двічі вироджене, а  $\nu_3(F_2)$  і  $\nu_4(F_2)$  – трижды вырожденные колебания. тричі вироджені коливання. Графічне відображення коливань молекули метану представлено на рис. 3.1.

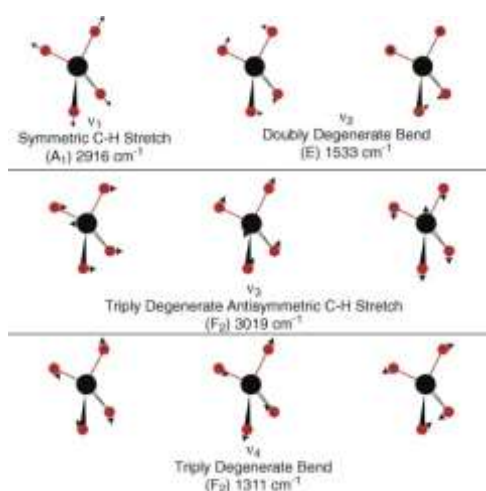


Рисунок 3.1 – Типи вібраційних коливань метану

Таке розподіл фундаментальних частот призводить до появи про поліад – взаємодіючих вібраційних станів, повторюваних через інтервали рівні  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ . С ростом номера поліады количество разрешенных вибрационных уровней быстро возрастает. Зі зростанням номера поліади кількість дозволених вібраційних рівнів швидко зростає. Перша діад-поліада має тільки два вібраційні рівні  $i$ , тоді як друга пентад-поліада має вже п'ять, включаючи обертони і складове коливання:  $\nu_1$ ,  $2\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $2\nu_4$  и  $\nu_2 + \nu_4$ . Октад поліада та наступні поліади складаються з великого набору обертонів та різноманітних складових коливань.

Нижче на рис. 3.2 представлений спектр метану за базою HITRAN, що включає силу ліній поглинання та їхнє розташування для нормальних умов.

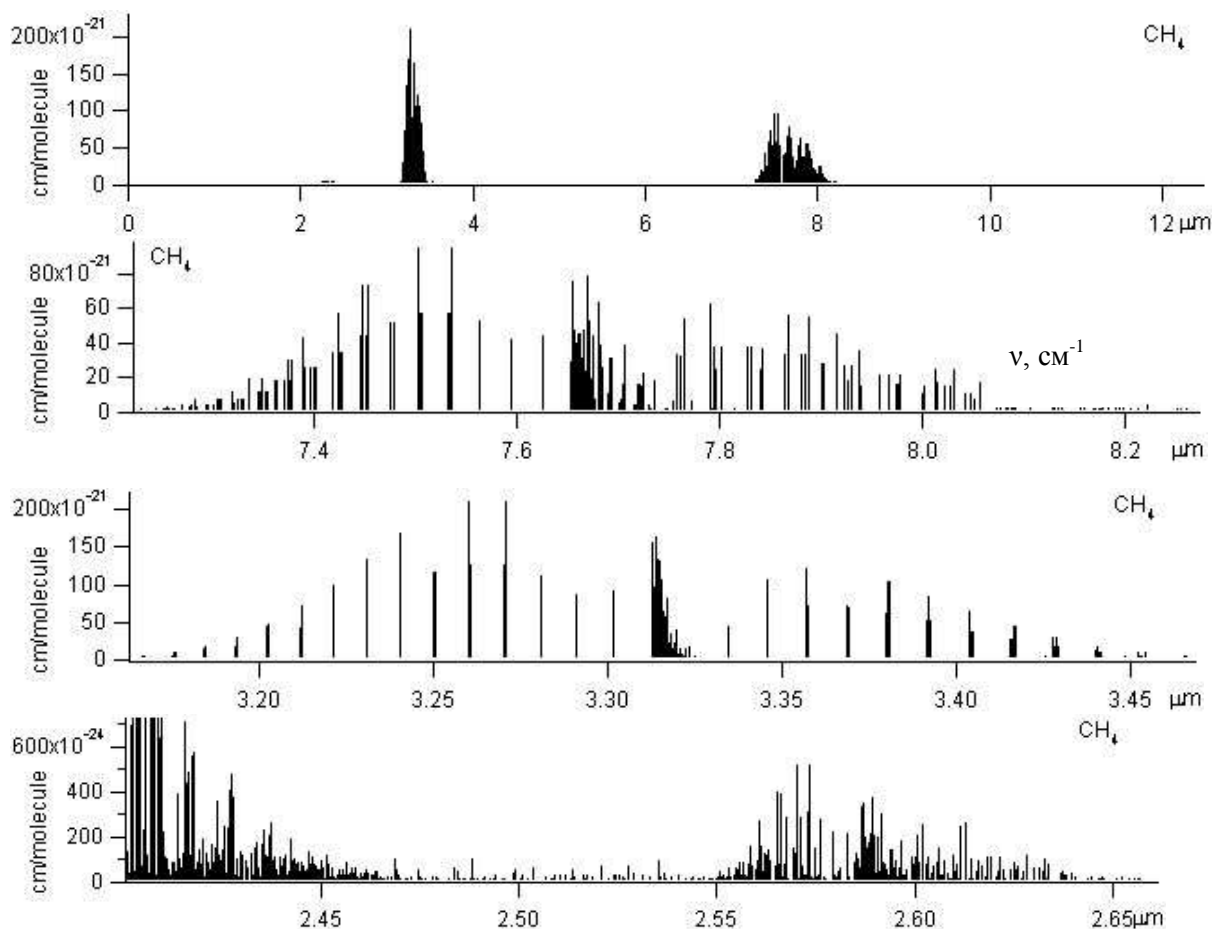


Рисунок 3.2 – Спектр метана в ІЧ області

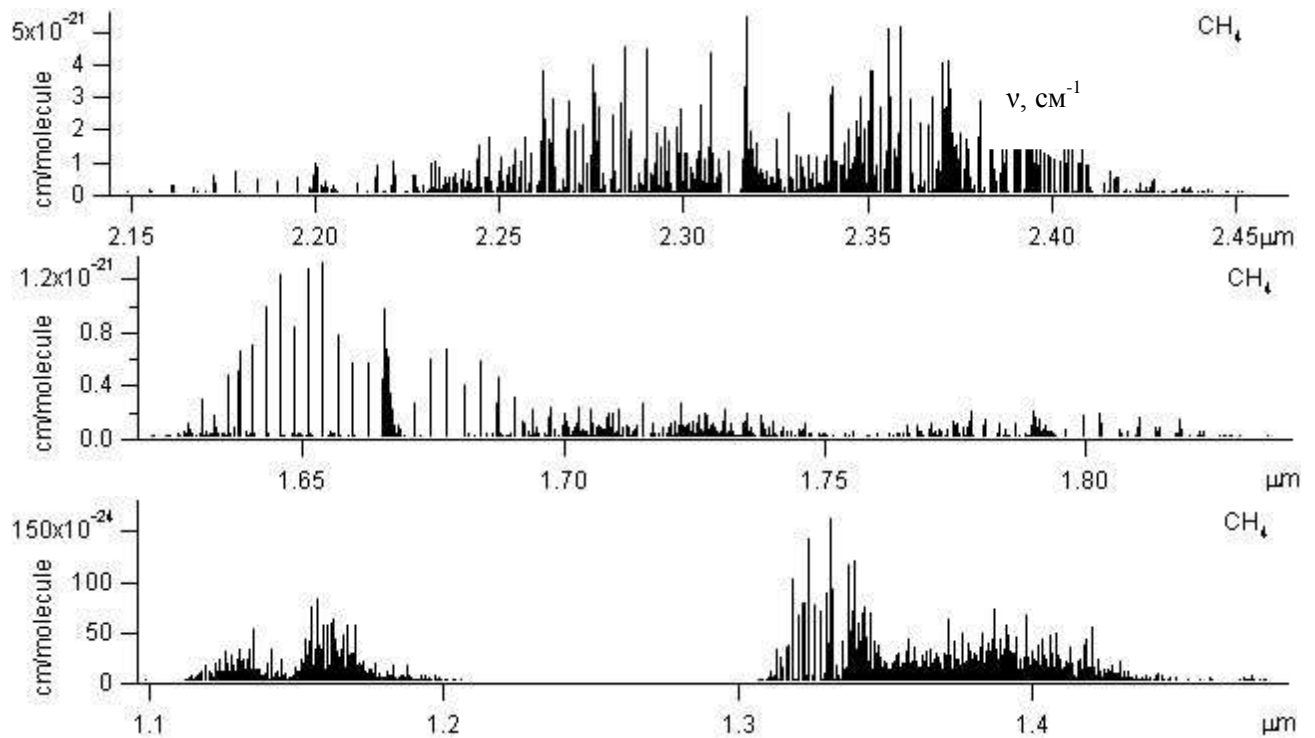


Рисунок 3.2, аркуш 2

З погляду реєстрації метану абсорційної спектроскопією можна назвати такі спектральні області:

а) 7,4–7,9  $\mu$  з найбільш сильними лініями з поглинанням  $> 90 \cdot 10^{-21}$  см/мол;

б) 3,2–3,45  $\mu$  з найбільш сильними лініями з поглинанням  $> 2 \cdot 10^{-19}$  см/мол;

в) 2,25–2,4  $\mu$  з найбільш сильними лініями з поглинанням порядку  $5 \cdot 10^{-21}$  см/мол;

г) 1,62–1,68  $\mu$  з найбільш сильними лініями з поглинанням  $> 1,2 \cdot 10^{-21}$  см/мол;

д) 1,33–1,43  $\mu$  з найбільш сильними лініями з поглинанням  $> 1,5 \cdot 10^{-22}$  см/мол.

Вибір найбільш відповідного робочого регіону визначається виходячи з інтенсивності ліній поглинання та наявності відповідного лазерного джерела та реєструючого детектора.

### 3.2 Доступні лазерні джерела для задач реєстрації метану

Як було зазначено у попередньому розділі, ефективна реєстрація метану методами лазерної спектроскопії можлива у частинах спектра з найбільшим поглинанням. Метан має п'ять областей з найбільшим поглинанням, а саме смуги з центром на довжинах хвиль 3,3 мкм ( $\nu_3$ ), 7,5 мкм ( $\nu_4$ ), 2,3 мкм, 1,6 мкм, 1,3 мкм.

В акустооптиці газів переважно використовують відносно потужні лазери в інфрачервоному діапазоні, з енергією фотонів, що відповідає вібраційним переходам більшості молекулярних газів.

У більшості робіт, присвячених реєстрації метану, використовують найсильніші смуги поглинання з центрами на довжинах хвиль 3,31; 7,79 мкм. Для цього активно використовується *CO* лазер на переході  $\nu_2$  с з довжиною хвилі від 5 мкм до 8 мкм. Використання цього джерела дозволяє досягти порогу реєстрації метану в  $10^{-9}$ , а також реєструвати такі поширені гази як етан, вуглецевий діоксид, ацетилен, діоксид сірки. Менш поширений *He-Ne* лазер 3,39 мкм дозволяє реєструвати метан з порогом в  $10^{-8}$ , а також *DF* лазер 3,87 мкм з порогом реєстрації  $1,6 \cdot 10^{-6}$ .

Істотне обмеження перерахованих вище газових лазерів – діапазон перебудови, обмежений контуром посилення активного середовища. Для *He-Ne* лазера цей показник вбирається у 200 МГц. У зв'язку з цим робота вимірювальних систем із газовими лазерами можлива лише на довколишніх лініях поглинання. Крім того, принцип роботи *DF* лазера пов'язаний з хімічною реакцією, що викликає труднощі з технічної точки зору.

Перспективним для завдань акустооптичної спектроскопії є напівпровідникові лазери, що випромінюють у ближньому інфрачервоному діапазоні. Сучасні напівпровідникові лазери з розподіленим зворотним зв'язком мають вихідну потужність до декількох десятків мВт і плавну перебудову частоти в межах 1,5–2 нм, що дуже зручно для спектральних досліджень..

### 3.3 Моделювання акустооптичного методу

У роботі проведено моделювання реєстрації акустооптичного сигналу із застосуванням He-Ne та напівпровідникового *He-Ne* и напівпровідникового *DFB* лазера, через їхню простоту та доступність.

При моделюванні враховувалися такі параметри: Потужність He-Ne лазера *He-Ne* лазера  $P = 20$  мВт, довжина хвилі випромінювання  $\lambda = 3,39$  мкм ( $2949 \text{ см}^{-1}$ ). Потужність DFB напівпровідникового лазера  $P = 10$  мВт, довжина хвилі випромінювання  $\lambda = 1,65$  мкм ( $6060 \text{ см}^{-1}$ ).

З точки зору реєстрації метану, найближчі лінії поглинання в цьому випадку R(7) смуги  $3,3\mu$  ( $\nu_3$ )с частотой  $2940 \text{ см}^{-1}$  для *He-Ne* лазера и лінії R(5) смуги  $1,65$  мкм ( $2\nu_3$ ). Спектри смуг  $\nu_3$  и  $2\nu_3$  представлены на представлені на рис. 3.3.

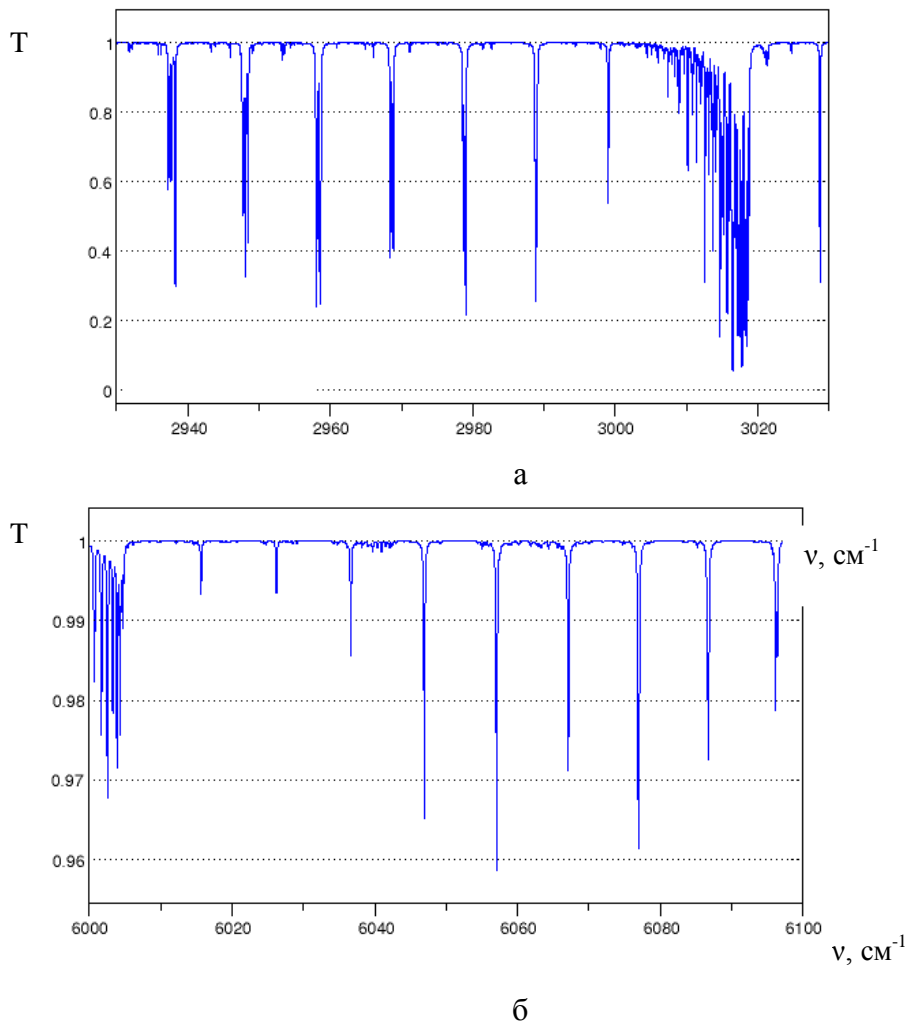


Рисунок 3.3 – Спектри смуг метану: а – смуги  $\nu_3$ , б – смуги  $2\nu_3$

Розрахунок акустооптичного сигналу проводився за співвідношенням:

$$S = \Delta P S_m = \frac{2N_i \sigma_{ik}}{fV} x(1 - \eta_k) P_L \Delta t S_m \quad (3.1)$$

Зважаючи на те, що заселеність нижнього енергетичного рівня

$N_i$ , а також перерізи поглинання  $\sigma_{ik}$  а також перерізи поглинання є функціями температури та тиску їх розрахунок представляє певні складності. З цієї причини можна покласти таке :

$$N_i \sigma_{ik} = \xi = \alpha_0 C, \quad (3.2)$$

де  $\alpha_0$  – коефіцієнт поглинання;  $C$  – концентрація.

У разі повної відсутності флюоресценції,  $\eta_k \approx 0$ , електричний сигнал мікрофона, можна представити у вигляді:

$$S = \Delta P S_m = \frac{2|\xi| x P_L \Delta t S_m}{fV}. \quad (3.3)$$

А зміна тиску в комірці:

$$\Delta P = \frac{2|\xi| x P_L \Delta t}{fV}. \quad (3.4)$$

При розрахунках об'ємний вміст метану в газовій суміші приймався рівним  $V_{\text{об}} = 0,1, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$ , при тисках 1013,2 мБар (1 атм), 750 мБар, 500 мБар для лінії Р7 (3.39 мкм) и 1013,2 мБар (1 атм) для лінії R5 (1.65 мкм). В качестве буферного газу служил воздух. Температура газовой консистенції 296 К. Розрахунки коефіцієнта поглинання проводились у

пакеті Spectralcalc. Результати розрахунків для лінії P7, R5 представлені в табл. 3.1 та табл. 3.2.

Таблиця 3.1 – Результати розрахунків для лінії P7

об'ємний вміст метану, $V_{об}$	Давление, мБар					
	1013,2		750		500	
	Поглинання $ \xi $ , $\text{см}^{-1}$	Пропускан ня, Т	$ \xi $		$ \xi $	Т
0,1	1,56064	0,21	1,39836	0,247	1,2238	0,2941
$10^{-2}$	0,162518	0,85	0,143985	0,8659	0,134594	0,8740
$10^{-3}$	$2,020 \cdot 10^{-2}$	0,9858	$1,435 \cdot 10^{-2}$	0,9857	$1,212 \cdot 10^{-2}$	0,9879
$10^{-4}$	$1,4810 \cdot 10^{-3}$	0,9985	$1,441 \cdot 10^{-3}$	0,9985	$1,2123 \cdot 10^{-3}$	0,9987

Таблиця 3.2 – Результати розрахунків для лінії R5

об'ємний вміст метану, $V_{об}$	Давление, мБар	
	Поглинання, $ \xi $ , $\text{см}^{-1}$	Пропускання, Т
0,1	$4,22396 \cdot 10^{-2}$	0,958
$10^{-2}$	$4,32935 \cdot 10^{-3}$	0,995
$10^{-3}$	$4,33094 \cdot 10^{-4}$	0,999567
$10^{-4}$	$4,3301 \cdot 10^{-5}$	0,9999567

У таблиці 3.3 наведено розрахунки електричного сигналу мікрофона  $S$ , для кювети з радіусом  $R = 1$  см, об'ємом  $31,4 \text{ см}^3$ . Чутливість ємнісного мікрофона  $10^{-2}$  В/Па.

Таблиця 3.3— Значення електричного сигналу

об'ємний вміст метану, $V_{об}$	Давление, мБар			
	1013,2		750	500
	$S$ , мВ (He-Ne)	$S$ , мВ(DFB)	$S$ , мВ (He-Ne)	$S$ , мВ (He-Ne)
0,1	13,254	0,1795	11,876	10,393
$10^{-2}$	1,38	0,0185	1,223	1,143
$10^{-3}$	0,172	$1,839 \cdot 10^{-3}$	0,122	0,103
$10^{-4}$	0,013	$1,833 \cdot 10^{-4}$	0,012	0,01

На рис. 3.4 показано залежність електричного сигналу мікрофона  $S$  від радіуса кювети  $R$ , для *He-Ne* лазера ( $\lambda = 3,39$  мкм) и *DFB* лазера ( $\lambda = 1,65$  мкм).

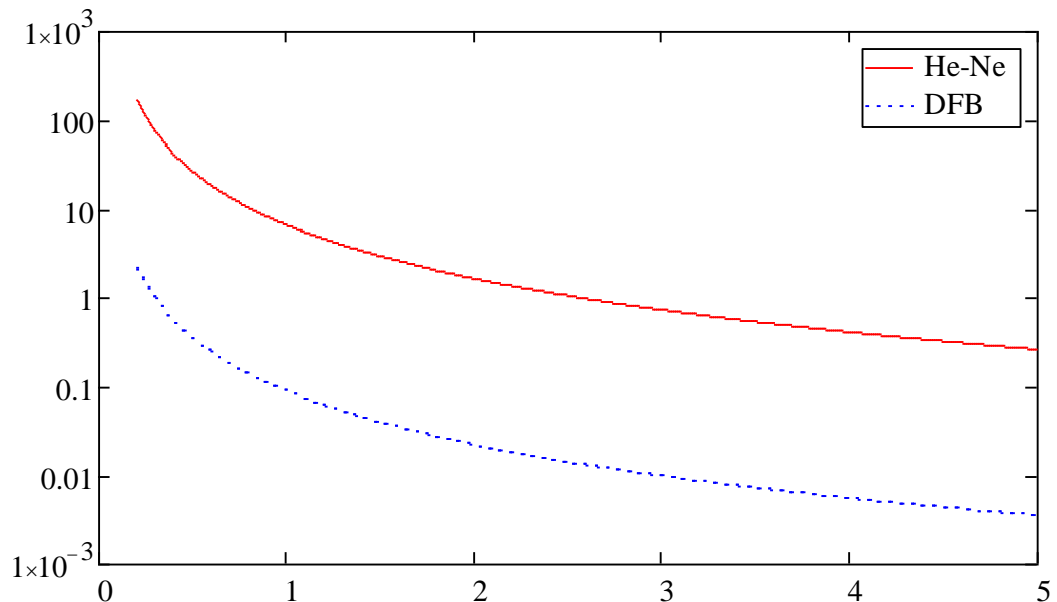


Рисунок 3.4 – Залежність електричного сигналу мікрофона  $S$  від радіуса кювети

За результатами проведеного моделювання слід зазначити, що використання *He-Ne* лазера ( $\lambda = 3,39$  мкм) переважно. Робота на сильній лінії поглинання дозволяє досягти збільшення сигналу мікрофона на два порядки величини в порівнянні з напівпровідниковим лазером ( $\lambda=1,65$  мкм). Тим не менш, при відносно невеликих об'ємних частках поглинаючого газу близько 1% використання напівпровідникового лазера виправдане. Особливе значення має радіус кювети, його зменшення дозволяє значно підвищити корисний сигнал.

## ВИСНОВКИ

Використання лазерів у спектроскопії дозволяє досягти чутливості та роздільної здатності, які на порядки перевершують такі для класичної спектроскопії з використанням теплових джерел. Серед високочутливих методів реєстрації малих концентрацій газів слід виділити метод акустооптичної спектроскопії. Його чутливість перевершує пряму лазерну спектроскопію з використанням багатопрохідних кювет і можна порівняти з чутливістю методу внутрішньорезонаторного поглинання, без необхідності використання оптичного резонатора і складної електронної апаратури. Ще однією перевагою є висока ефективність в ІЧ області, де розташовані сильні смуги поглинання більшості молекулярних газів.

У ході математичного моделювання методу акустооптичної спектроскопії при реєстрації метану було встановлено, що робота на сильних лініях смуги з центром на 3,3 мкм дозволить отримати сигнал на два порядки вище, ніж у разі використання ліній другого обертопу з центром 1,65 мкм. При цьому сильний вплив на рівень сигналу радіус кювети. Цей параметр має бути максимально малим. Недоліком малого радіусу є неможливість використання багатопрохідних оптичних систем, що забезпечують великі оптичні довжини взаємодії. Чутливість методу може бути збільшена на кілька порядків при використанні акустооптичних резонансних кювет. При цьому геометричні параметри кювети мають бути підібрані відповідно до частоти модуляції оптичного сигналу.

**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

1. Photoacoustic techniques for trace gas sensing based on semiconductor laser sources //Sensors. 2009. Vol.9 P. 9616–9628.
2. Лебедева В.В. Техніка оптичної спектроскопії. М: Вид. МДУ, 1986. 352 с.
3. Сміт А.Л. Прикладна ІЧ-спектроскопія. М.: Світ, 1982. 328 с.
4. Летохов В.С. Нелінійна лазерна спектроскопія надвисокого дозволу. М.: Наука, 1990. 512 с.
5. Демтредер В. Лазерна Спектроскопія: Основні принципи: під ред. І.І. Собельмана. М.Наука, 1985. 608 с.
6. Стенхольм С. Основи лазерної спектроскопії: за ред. О.М. Матвеева. Москва: Світ, 1987. 312 с.
7. Чернін С.М. Багатопрохідні системи в оптиці та спектроскопії М.: Фізматліт, 2010. 240 с.
8. Long optical paths of large aperture //J.Opt. Soc. Am. 1934. – Vol.32. P. 285–288.
9. Off-axis paths in spherical mirrors interferometers // Appl. Optics. 1965. V4. P. 523–526.
10. Theory of intracavity absorption spectroscopy // Opt. and Quant. Electron. 1978. V.10. P. 139.
11. Cavity ring-down Optical Spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources spectroscopy // Review of scientific instruments. 1988. Vol. 59. P. 2544–2551.
12. 12. Лакович Д. Основи флюоресцентної спектроскопії. М.: Світ, 1986. 496 с.
13. Michaelian K.H. Photoacoustic IR spectroscopy: Instrumentation, Applications and Data Analysis. Wiley VCH, 2010. 402 p.
14. Photoacoustic spectroscopy // Spectroscopy. 2006. Vol. 9. Issue 9 P. 3–8.

15. Жаров В.П. Лазерна оптико-акустична спектроскопія. М.: Наука, 1984. 515 с.
16. On the production and reproduction of sound by light // Am. J. Sci. 1880. Vol. 20. P. 305–324.
17. Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy // J. App. Phys. 1971. Vol. 42. P. 2934–2943.
18. Єльяшевич М.А. Атомна та молекулярна спектроскопія. М.: Едиторіал УРСС, 2001. 896 с.
19. Демтредер В. Лазерна Спектроскопія: Основні принципи: під ред. І.І. Собельмана. М.Наука, 1985. 608 с.
20. Kukhtin S.M. Modeling of modulation laser spectroscopy method for study of gas mixtures based on methane // Journal of Nano-and Electronic Physics. 2018. Vol. 10. № 6. 06045.

