

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет радіоелектроніки

Навчально-науковий інститут лазерної та біомедичної інженерії
(повна назва)
Кафедра Фізичних основ електронної техніки
(повна назва)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

Пояснювальна записка

рівень вищої освіти перший (бакалаврський)
ДЕТЕКТУВАННЯ НАДМАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ГАЗІВ
В АТМОСФЕРІ
(тема)

Виконав:
здобувач 4 року навчання,
групи МТЮЛС-22-1
Євгеній ГЛАДКОВ
(Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

Спеціальність 152 Метрологія та
інформаційно-вимірювальна техніка
(код і повна назва спеціальності)
Тип програми освітньо-професійна
Освітня програма Інженерія
оптоінформаційних та лазерних систем
(повна назва освітньої програми)

Керівник ст. викл. каф. ФОЕТ Сергій КУХТІН
(посада, Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

Допускається до захисту

Завідувач кафедри ФОЕТ
(підпис) Олександр ГНАТЕНКО
(Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

2026 р.

Харківський національний університет радіоелектроніки

Навчально-науковий інститут лазерної та біомедичної інженерії

Кафедра Фізичних основ електронної техніки

Рівень вищої освіти перший (бакалаврський)

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

Тип програми освітньо-професійна

Освітня програма «Інженерія оптоінформаційних та лазерних систем»
(повна назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедри _____
(підпис)

«____» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

здобувачеві Гладкову Євгенію Олеговичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Детектування надмалих концентрацій газів в атмосфері

затверджена наказом університету від « 25 » травня 2026 р. № 420 Ст

2. Термін подання здобувачем роботи до екзаменаційної комісії 13 липня 2026 р.

3. Вихідні дані до роботи 1. Спектральні методи вимірювання концентрацій газів в атмосфері. 2. Параметри ліній поглинання атмосферних газів. 3. Співвідношення модуляційної лазерної спектроскопії. 4. Характеристики напівпровідникових лазерів з розподіленням зворотним зв'язком.

4. Перелік питань, що потрібно опрацювати в роботі _____

1 Виконати огляд спектральних методів вимірювання надмалих концентрацій газів в атмосфері.

2 Проаналізувати фізичні основи абсорбційних вимірювань.

3 Дослідити метод модуляційної спектроскопії з ресстрацією гармонік.

4 Сформулювати рекомендації щодо побудови вимірювальної системи.

Перелік графічного матеріалу із зазначенням креслеників, схем, плакатів, комп'ютерних ілюстрацій _____

Демонстраційний матеріал – 12 слайдів. _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів роботи	Терміни виконання етапів роботи	Примітка
1	Інформаційно-тематичний пошук та огляд літературних джерел про спектральні методи вимірювання надмалих концентрацій газів в атмосфері	20.02.26–17.03.26	Виконано
2	Дослідження фізичних основ абсорбційних вимірювань. Аналіз високочутливих методів абсорбційної спектроскопії і їхніх особливостей	21.03.26–18.04.26	Виконано
3	Дослідження методу модуляційної спектроскопії для детектування газів. Чисельне моделювання методу ЛМС	10.05.26–29.05.26	Виконано
4	Оформлення пояснювальної записки	05.06.26–17.06.26	Виконано
5	Оформлення демонстраційних матеріалів	19.06.26–22.06.26	Виконано
6	Проходження нормоконтролю та перевірки на академічний плагіат	23.06.26–04.07.26	Виконано
7	Отримання відгуку та рецензії	09.07.26–10.07.26	Виконано
8	Підготовка та захист кваліфікаційної роботи	12.07.26–14.07.26	Виконано

Дата видачі завдання 09 лютого 2026 р.

Здобувач _____
(підпис)

Керівник роботи _____ ст. викл. каф. ФОЕТ Сергій КУХТІН
(підпис) (посада, Власне ім'я, ПРИЗВИЩЕ)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка кваліфікаційної роботи: 48 с., 13 рис., 3 табл., 19 джерел, 1 додаток.

АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ, АТМОСФЕРНІ ГАЗИ, ГАРМОНІКА, ДІОДНИЙ ЛАЗЕР, КОЕФІЦІЄНТ ПОГЛИНАННЯ, КОНЦЕНТРАЦІЯ, МОДУЛЯЦІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ, ЧУТЛИВІСТЬ.

Об'єкт дослідження – процес взаємодії лазерного випромінювання з газовим середовищем, що селективно поглинає.

Мета роботи – дослідження методу модуляційної лазерної спектроскопії, аналіз і порівняння з іншими надчутливими методами детектування газів.

Метод дослідження – аналітичний, чисельний розрахунок.

У роботі виконано такі завдання:

- виконано огляд спектральних методів вимірювання надмалих концентрацій газів в атмосфері та порівняно їх граничні характеристики;
- проаналізовано фізичні основи формування сигналу поглинання;
- досліджено метод реєстрації гармонік при частотній модуляції та отримано співвідношення для оцінки коефіцієнта поглинання і концентрації газу;
- сформульовано рекомендації щодо побудови структурної схеми вимірювальної системи.

Показано, що оптимальним джерелом є діодний лазер з розподіленим зворотним зв'язком ближнього інфрачервоного діапазону, а оптимальний режим методу — налаштування на центр лінії поглинання за індексу модуляції 2,197 (коефіцієнт перетворення 0,343). Запропоновано структурну схему системи із синхронним детектуванням другої гармоніки з граничною чутливістю на рівні одиниць ppb .

ABSTRACT

Explanatory note of the qualification work: 48 p., 13 fig., 3 tabl., 19 sources, 1 appendix.

ABSORPTION COEFFICIENT, ABSORPTION SPECTROSCOPY, ATMOSPHERIC GASES, CONCENTRATION, DIODE LASER, HARMONIC, SENSITIVITY, WAVELENGTH MODULATION SPECTROSCOPY.

The object of research is the process of interaction of laser radiation with a selectively absorbing gas medium.

The purpose of the work is to research of the modulation laser spectroscopy method, analysis and comparison with other ultrasensitive gas detection methods.

Method of research - analytical, numeral calculation.

Tasks: a review of spectral methods for measuring ultra-low gas concentrations in the atmosphere; analysis of the physical foundations of the absorption signal; study of the harmonic detection method under frequency modulation with calculation relations for the absorption coefficient and gas concentration; recommendations for the measuring system structure.

It is shown that a near-infrared distributed feedback diode laser is the optimal source, and the optimal mode corresponds to tuning to the line center with a modulation index of 2.197 (conversion coefficient 0.343). A block diagram of the measuring system with synchronous detection of the second harmonic is proposed, providing a detection limit at the ppb level.

ЗМІСТ

Скорочення та умовні позначки	7
Вступ.....	8
1 Атмосферні гази та їх спектри.....	11
1.1 Атмосферні гази та задачі вимірювання їхніх концентрацій	11
1.2 Спектри поглинання атмосферних газів та вибір робочого діапазону	13
1.3 Фізичні основи абсорбційних методів.....	14
2 Спектральні методи детектування газів.....	20
2.1 Спектрофотометричні методи з тепловими джерелами випромінювання.....	20
2.2 Пряма лазерна абсорбційна спектроскопія	21
2.3 Багатопрхідні кювети Уайта та Еріота	23
2.4 Внутрішньорезонаторна лазерна спектроскопія	26
2.5 Спектроскопія загасання випромінювання в резонаторі.....	26
2.6 Лазерно-індукована флуоресценція	28
2.7 Фотоакустична спектроскопія.....	29
2.8 Дистанційні методи вимірювання концентрації газів в атмосфері.....	30
2.9 Порівняння методів та обґрунтування напряму дослідження.....	31
3 Дослідження методу модуляційної спектроскопії для детектування газів..	34
3.1 Вибір джерела випромінювання	34
3.2 Формування гармонік сигналу при частотній модуляції.....	35
3.3 Визначення коефіцієнта поглинання за амплітудами гармонік	39
3.4 Структурна схема вимірювальної системи та рекомендації щодо її побудови.....	42
Висновки.....	45
Перелік джерел посилання	47
Додаток А Демонстраційний матеріал.....	49

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

PЗЗ – розподілений зворотний зв’язок;

CRDS – спектроскопія загасання випромінювання в резонаторі (cavity ring-down spectroscopy);

DIAL – лідар диференційного поглинання (differential absorption lidar);

DOAS – диференційна оптична абсорбційна спектроскопія (differential optical absorption spectroscopy);

HITRAN – база даних параметрів молекулярних ліній поглинання (high-resolution transmission molecular absorption database);

NOAA – Національне управління океанічних і атмосферних досліджень США (National Oceanic and Atmospheric Administration);

ppb – мільярдна частка (parts per billion);

ppm – мільйонна частка (parts per million);

QEPAS – кварцово-підсилена фотоакустична спектроскопія (quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy).

ВСТУП

Стан атмосфери визначається не лише її основними компонентами, а насамперед малими газовими складовими, сумарна частка яких не перевищує сотих часток відсотка [1]. Вуглекислий газ, метан і закис азоту формують парниковий ефект та кліматичні зміни; діоксид сірки, аміак, оксид вуглецю й тропосферний озон визначають якість повітря, кислотні опади та утворення аерозолів; горючі гази створюють загрози промислової безпеки. За оцінками Міжурядової групи експертів з питань зміни клімату, саме зростання концентрацій парникових газів є головним чинником сучасного потепління [2], а концентрація метану, наприклад, уже у 2,6 раза перевищила доіндустріальний рівень [3].

Практична потреба вимірювати концентрації газів так само різнобічна. Контроль викидів енергетики та промисловості, моніторинг якості повітря міст, виявлення витоків із газотранспортної інфраструктури, довибуховий контроль у шахтах – усі ці задачі вимагають кількісних вимірювань складу атмосферного повітря. Для України з її енергетичною та газотранспортною інфраструктурою, що зазнає пошкоджень, задача оперативного газового моніторингу має безпосереднє практичне значення.

Діапазон концентрацій, які доводиться вимірювати, надзвичайно широкий: від фонових значень на рівні часток ppb для домішкових газів до відсоткових рівнів у системах промислової безпеки, причому вимірювання ведуться в багатокомпонентній суміші. Хімічні та напівпровідникові сенсори в нижній частині цього діапазону непридатні через недостатню чутливість і селективність, тому основним інструментом вимірювання надмалих концентрацій газів стали спектральні оптичні методи, які використовують індивідуальність спектра поглинання кожної молекули. Серед них найбільшого розвитку набула лазерна абсорбційна спектроскопія, проте її пряма реалізація обмежена шумами та дрейфами апаратури. Підвищити чутливість дозволяють методи модуляційної спектроскопії, в яких корисний

сигнал переноситься на гармоніки частоти модуляції лазерного випромінювання, а також методи подовження ефективного оптичного шляху.

Центральне місце в роботі відведено методу модуляційної лазерної спектроскопії – одному з найефективніших підходів до реєстрації малих поглинань, застосовному до широкого кола атмосферних газів.

Метою кваліфікаційної роботи є дослідження методу модуляційної лазерної спектроскопії для детектування газів, що дозволяє підвищити чутливість і точність вимірювання малих концентрацій.

Для досягнення мети в роботі поставлено та вирішено такі завдання:

- виконати огляд спектральних методів вимірювання надмалих концентрацій газів в атмосфері та порівняти їх граничні характеристики;
- проаналізувати фізичні основи формування сигналу поглинання, які визначають чутливість абсорбційних вимірювань;
- дослідити метод реєстрації гармонік при частотній модуляції лазерного випромінювання та отримати розрахункові співвідношення для оцінки коефіцієнта поглинання і концентрації метану;
- сформулювати рекомендації щодо побудови структурної схеми вимірювальної системи на основі модуляційної спектроскопії.

Об'єкт дослідження – процес взаємодії лазерного випромінювання з газовим середовищем, що селективно поглинає.

Предмет дослідження – спектральні методи вимірювання надмалих концентрацій метану та їх метрологічні характеристики.

Метод дослідження – теоретичний, із використанням аналітичних співвідношень абсорбційної спектроскопії та гармонічного аналізу.

Практичне значення отриманих результатів полягає в можливості використання наведених співвідношень і рекомендацій при проектуванні лазерних газоаналізаторів метану для систем екологічного моніторингу, контролю витоків та промислової безпеки.

Кваліфікаційна робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків та переліку джерел посилання. У першому розділі розглянуто атмосферні гази,

їхні спектри поглинання та фізичні основи абсорбційних вимірювань; у другому виконано огляд спектральних методів детектування газів і порівняно їх граничні характеристики; у третьому досліджено метод модуляційної спектроскопії з реєстрацією гармонік та сформульовано рекомендації щодо побудови вимірювальної системи.

1 АТМОСФЕРНІ ГАЗИ ТА ЇХ СПЕКТРИ

1.1 Атмосферні газы та задачі вимірювання їхніх концентрацій

Сухе атмосферне повітря на 99,96 % складається з азоту, кисню та аргону, які в оптичному діапазоні практично прозорі. Радіаційний баланс, хімію атмосфери та якість повітря визначають малі газові складові, вміст яких вимірюється мільйонними і мільярдними частками: ppb – мільярдна частка (parts per billion); ppm – мільйонна частка (parts per million) [1]. Типові концентрації основних домішкових газів та їхню роль наведено в таблиці 1.1 за даними [1, 3, 4].

Таблиця 1.1 – Основні малі газові складові атмосфери

Газ	Типова концентрація	Роль та основні джерела
CO ₂	≈ 425 ppm	головний парниковий газ; спалювання викопного палива
CH ₄	≈ 1,9 ppm	парниковий газ; енергетика, сільське господарство, звалища
N ₂ O	≈ 0,34 ppm	парниковий газ; ґрунтові процеси, добрива
CO	0,05–0,2 ppm	продукт неповного згоряння; токсичний
O ₃ (тропосферний)	0,02–0,1 ppm	вторинний фотохімічний забруднювач
SO ₂	0,1–10 ppb, до ppm поблизу джерел	енергетика, металургія, вулкани; кислотні опади
NH ₃	0,1–10 ppb	сільське господарство; утворення вторинних аерозолів

Задачі вимірювання концентрацій цих газів природно поділяються на три групи. Кліматичний моніторинг вимагає відстежувати фонові рівні CO₂, CH₄ та N₂O з відносною точністю краще за 0,1 %, тобто розрізняти зміни на рівні часток ppm і одиниць ppb. Контроль якості повітря та промислових викидів має справу з SO₂, NH₃, CO й озоном на рівнях від часток до десятків ppb з локальними підвищеннями поблизу джерел. Нарешті, промислова безпека потребує швидкого контролю горючих і токсичних газів: для метану, наприклад, нижня межа вибуховості суміші з повітрям становить 4,4 % об., і сигналізатори налаштовують на частки цього значення. Динаміку фонових концентрацій ілюструє рис. 1.1 на прикладі метану, вміст якого за чотири

десятиліття зріс майже на 300 ppb, а річний приріст останніми роками сягає 8–10 ppb [3].

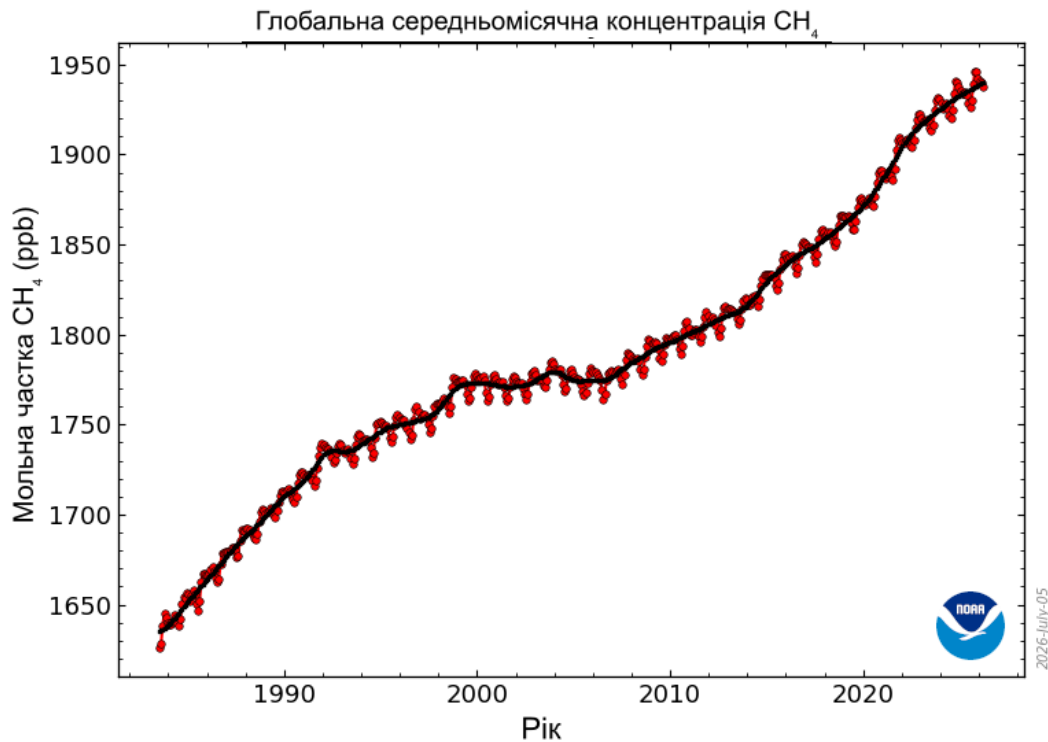


Рисунок 1.1 – Динаміка глобальної середньомісячної концентрації метану в атмосфері за даними мережі NOAA [3]

Таким чином, робочий діапазон засобів газового аналізу охоплює шість-сім порядків – від одиниць ppb до відсотків, – причому вимірювання ведуться в суміші, де споріднені молекули можуть заважати одна одній. Це висуває дві головні вимоги до методів: гранична чутливість і селективність. Обом вимогам відповідають спектральні оптичні методи, огляду яких присвячено цей розділ. У подальшому викладі як представницький приклад використано метан; наведені співвідношення та оцінки застосовні й до інших газів таблиці 1.1 з відповідними параметрами ліній поглинання.

1.2 Спектри поглинання атмосферних газів та вибір робочого діапазону

Селективність оптичних методів ґрунтується на індивідуальності молекулярних спектрів. Кожен атмосферний газ має власний набір смуг поглинання: коливально-обертальні смуги в інфрачервоному діапазоні (CO_2 – поблизу 4,3 та 2,7 мкм; CH_4 – 3,3 мкм; NH_3 – 10,4 мкм; CO – 4,6 мкм) та електронні смуги в ультрафіолеті (SO_2 , O_3) [1]. Положення, інтенсивності та коефіцієнти розширення окремих ліній систематизовані в базі даних HITRAN, остання редакція якої описана в [5]; саме за цими даними обирають робочу лінію газоаналізатора.

Розглянемо вибір робочої області на прикладі метану. Молекула CH_4 має тетраедричну симетрію і чотири фундаментальні коливальні частоти, з яких в інфрачервоному поглинанні активні дві: антисиметричне валентне коливання ν_3 з центром смуги близько 3019 см^{-1} (довжина хвилі 3,3 мкм) та деформаційне ν_4 близько 1306 см^{-1} (7,6 мкм). Крім фундаментальних смуг, помітну інтенсивність мають обертонні та комбінаційні смуги в ближній інфрачервоній області, насамперед смуга $2\nu_3$ поблизу 1,65 мкм, лінії якої приблизно на два порядки слабші за лінії основної смуги [5, 6].

Вибір робочої області є компромісом. Фундаментальні смуги дають максимальний коефіцієнт поглинання, але джерела та фотоприймачі середнього інфрачервоного діапазону складніші й дорожчі. Ближній інфрачервоний діапазон потрапляє у вікно прозорості атмосфери та у смугу пропускання стандартного телекомунікаційного волокна; тут серійно випускаються одночастотні напівпровідникові лазери з розподіленим зворотним зв'язком і фотодіоди InGaAs. Важливо, що в цьому діапазоні лежать обертонні смуги одразу низки атмосферних газів – метану (1,65 мкм), вуглекислого газу (від 1,57 мкм до 1,60 мкм), аміаку (близько 1,5 мкм), – тобто одна компонентна база покриває цілу групу вимірювальних задач [6]. Тому більшість практичних газоаналізаторів будується саме тут, компенсуючи меншу інтенсивність ліній схемними рішеннями. Типовий вигляд контуру

лінії поглинання метану поблизу 1,65 мкм за атмосферного тиску показано на рис. 1.2.

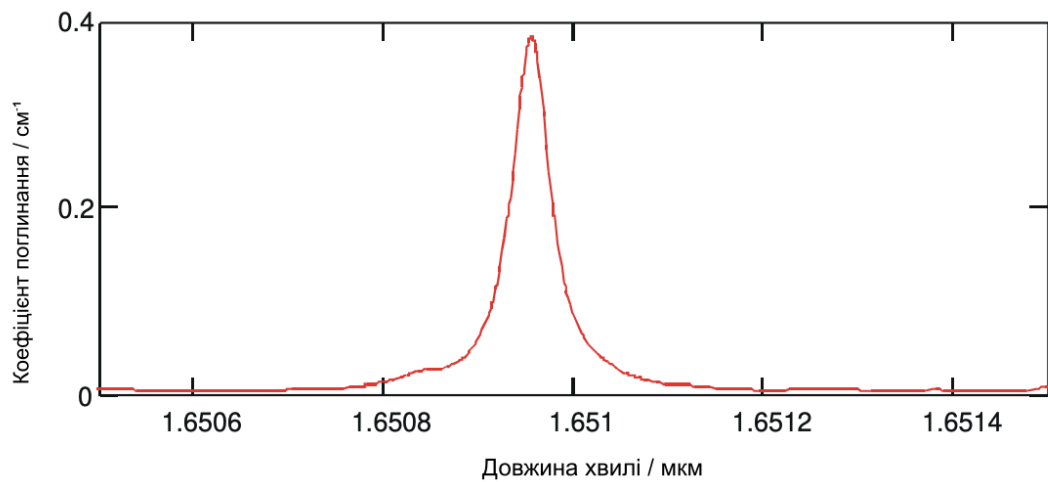


Рисунок 1.2 – Контур лінії поглинання метану поблизу 1,651 мкм за атмосферного тиску [6]

1.3 Фізичні основи абсорбційних методів

В основі всіх абсорбційних методів лежать три елементарні процеси взаємодії молекули з полем випромінювання. Розглянемо молекулу з двома енергетичними рівнями E_1 і E_2 , поміщену в поле зі спектральною густиною енергії $\rho(\nu)$. Якщо енергія фотона $h\nu$ дорівнює різниці $E_2 - E_1$, молекула може поглинути фотон і перейти на верхній рівень. Імовірність такого переходу за одиницю часу пропорційна густині енергії поля:

$$\frac{dP_{12}}{dt} = B_{12}\rho(\nu), \quad (1.1)$$

де B_{12} – коефіцієнт Ейнштейна для поглинання.

Молекула на верхньому рівні може повернутися вниз двома шляхами: під дією поля, випромінивши фотон у ту саму моду, з якої відбулося збудження (вимушене випромінювання з коефіцієнтом B_{21}), або спонтанно,

випромінюючи фотон у довільному напрямку (спонтанне випромінювання з коефіцієнтом A_{21}). Аналіз рівноваги молекул із полем теплового випромінювання, виконаний Ейнштейном, показує, що коефіцієнт у формулі (1.1) та обидва коефіцієнти випромінювання пов'язані між собою: для рівнів з однаковими статистичними вагами $B_{12} = B_{21}$, а відношення ймовірностей спонтанного і вимушеного процесів визначається лише частотою переходу [7]:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}, \quad (1.2)$$

Із співвідношення (1.2) випливає принциповий для спектроскопії висновок. Відношення швидкості вимушеного випромінювання до швидкості спонтанного в дану моду дорівнює середньому числу фотонів у цій моді, яке для рівноважного теплового поля описується розподілом Планка:

$$\bar{n} = [\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1]^{-1}. \quad (1.3)$$

Оцінки за формулою (1.3) для реальних джерел дуже показові. У полі лампи розжарювання потужністю 100 Вт на відстані порядку 10 см від нитки середнє число фотонів у моді на довжині хвилі 500 нм становить лише близько 10^{-8} ; навіть у яскравій ртутній лампі високого тиску на її найсильнішій лінії 253,6 нм воно не перевищує 10^{-2} . Натомість усередині резонатора одномодового гелій-неонового лазера з вихідною потужністю всього 1 мВт число фотонів у робочій моді сягає 10^7 [7]. Іншими словами, теплові джерела розподіляють енергію за величезною кількістю мод, і в кожній окремій моді поле мізерне, тоді як лазер концентрує енергію в одній моді. Саме ця концентрація, а не повна потужність, і є фізичною причиною радикальної переваги лазерів у спектроскопії: вона забезпечує спектральну яскравість, недосяжну для теплових джерел за будь-якої їх потужності.

Наочно цю різницю ілюструє рис. 1.3: середня кількість фотонів у моді теплового випромінювання стрімко спадає зі зростанням частоти, і в оптичному діапазоні навіть за температур у тисячі кельвінів залишається мізерною.

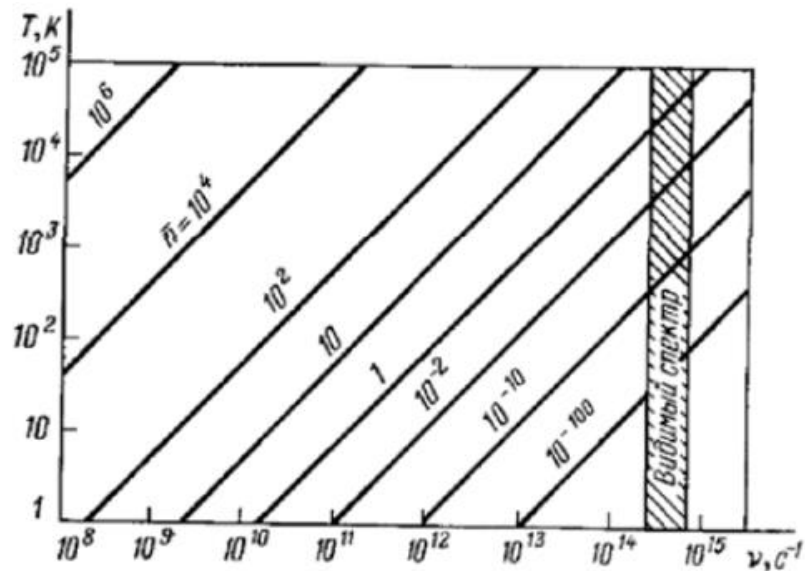


Рисунок 1.3 – Середня кількість фотонів у моді теплового випромінювання залежно від температури та частоти [7]

Кількісною основою абсорбційних вимірювань є закон Бугера-Ламберта-Бера. Якщо монохроматичне випромінювання інтенсивністю I_0 проходить шлях z у середовищі з коефіцієнтом поглинання $k(\nu)$, інтенсивність на виході становить:

$$I(z) = I_0 \exp(-k(\nu)z). \quad (1.4)$$

Коефіцієнт поглинання пропорційний концентрації поглинаючих молекул N :

$$k(\nu) = \sigma(\nu)N, \quad (1.5)$$

де $\sigma(\nu)$ – переріз поглинання, який характеризує окрему молекулу і залежить від частоти.

Для практичних розрахунків коефіцієнт поглинання зручно виражати через інтегральну інтенсивність (силу) лінії та нормований контур:

$$k(\nu) = SN g(\nu - \nu_0), \quad \int_{-\infty}^{\infty} g(\nu - \nu_0) d\nu = 1, \quad (1.6)$$

де S – сила лінії, що визначається квантовими характеристиками переходу;

$g(\nu - \nu_0)$ – нормована функція форми контуру.

Сила лінії залежить від температури через больцманівську заселеність нижнього рівня переходу, тому табличні значення S у спектроскопічних базах наводяться для стандартної температури і перераховуються на робочі умови. Саме у вигляді пар «положення – сила лінії» разом із коефіцієнтами розширення систематизовано дані бази HITRAN [5].

Частотна залежність перерізу описується контуром лінії поглинання. За низького тиску, коли переважає тепловий рух молекул, контур гаусів, і його доплерівська ширина на піввисоті визначається температурою T і молярною масою M :

$$\Delta\nu_D = 7,16 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}. \quad (1.7)$$

За формулою (1.7) для лінії метану поблизу 1,65 мкм при кімнатній температурі доплерівська ширина складає близько 0,6 ГГц. З ростом тиску дедалі більшу роль відіграють зіткнення молекул, які дають лоренцівський контур:

$$k(\nu) = k_0 \frac{\gamma^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2}, \quad (1.8)$$

де k_0 – коефіцієнт поглинання в центрі лінії ν_0 ;

γ – напівширина лінії на піввисоті.

Зіткнювальна напівширина зростає пропорційно тиску і слабо залежить від температури:

$$\gamma = \gamma_0 \left(\frac{p}{p_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n, \quad (1.9)$$

де γ_0 – напівширина за нормальних умов p_0 , T_0 ;

n – емпіричний показник, який для більшості атмосферних газів лежить у межах 0,5–0,8 [5].

За проміжних тисків, коли доплерівський і зіткнювальний механізми дають порівнянні внески, контур описується згортокою гаусового та лоренцівського профілів – контуром Фойгта; за атмосферного тиску він практично збігається з лоренцівським. Залежність ширини і форми лінії від тиску, температури та складу суміші означає, що кількісні вимірювання потребують або контролю термодинамічних параметрів проби, або калібрування за еталонними газовими сумішами.

За атмосферного тиску зіткнювальна ширина ліній метану становить кілька гігагерців, тобто в кілька разів перевищує доплерівську, і реальний контур, який формально описується згортокою обох механізмів (профіль Фойгта), близький до лоренцівського контуру (1.8). Для вимірювальної практики звідси випливають два наслідки: по-перше, ширина лінії залежить від тиску й температури, і ці залежності доводиться враховувати при калібруванні; по-друге, ширина лазерної лінії (одиниці–десятки мегагерців у діодних лазерів) на два-три порядки менша за ширину молекулярної лінії, тому лазер зондує контур практично точково [7].

Порівнювати методи між собою зручно за мінімально виявлюваним поглинанням. Для малих поглинань експонента в (1.4) лінеаризується, і відносна зміна інтенсивності дорівнює добутку $k(\nu)L$, де L – довжина

оптичного шляху. Якщо апаратура здатна зареєструвати мінімальну відносну зміну інтенсивності $\delta_{\min}$, то мінімальна виявлювана концентрація становить:

$$C_{\min} = \frac{\delta_{\min}}{k_{\text{пит}}(\nu)L}, \quad (1.10)$$

де $k_{\text{пит}}(\nu)$ – питомий коефіцієнт поглинання, віднесений до одиничної концентрації.

Формула (1.10) фактично задає програму розвитку всієї абсорбційної спектроскопії. Чутливість можна підвищувати трьома шляхами: збільшувати довжину шляху L , зменшувати рівень шуму $\delta_{\min}$ або реєструвати поглинену енергію непрямо, за вторинними ефектами. Подальший огляд побудовано саме навколо цих трьох напрямів.

Наостанок зазначимо межі застосовності закону Бугера-Ламберта-Бера у практичних вимірюваннях. Співвідношення (1.4) записано для монохроматичного випромінювання; якщо спектральна ширина джерела порівнянна з шириною лінії поглинання, ефективний коефіцієнт поглинання занижується і залежність сигналу від концентрації стає нелінійною. За великих інтенсивностей можливе насичення переходу, а в багатокомпонентних сумішах – перекриття ліній різних газів, яке порушує селективність. Звідси впливають дві практичні вимоги до вимірювальних систем: спектральна ширина джерела має бути значно меншою за ширину лінії поглинання, а робочу лінію слід обирати вільною від інтерференції з лініями супутніх газів. Способи реалізації цих вимог і визначають різноманіття спектральних методів, розглянутих у наступному розділі.

2 СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ ДЕТЕКТУВАННЯ ГАЗІВ

2.1 Спектрофотометричні методи з тепловими джерелами випромінювання

Історично першими приладами кількісного абсорбційного аналізу були спектрофотометри з тепловими джерелами суцільного спектра, близького до випромінювання абсолютно чорного тіла. Вузьку спектральну смугу з такого спектра виділяє монохроматор – призма або дифракційна ґратка у поєднанні з вхідною та вихідною щілинами. Обертання диспергуючого елемента дозволяє послідовно сканувати спектр; у сучасних приладах замість вихідної щілини часто застосовують багатoelementні фотоприймачі, які реєструють одразу ділянку спектра.

Практично всі спектрофотометри будуються за двопроменевою схемою (рис. 2.1). Після монохроматора потік ділиться навпіл: вимірювальний канал містить кювету з досліджуваним газом, опорний – ідентичну кювету без аналіту. Різницева обробка сигналів двох фотоприймачів компенсує нестабільність джерела та неселективні втрати, і на виході отримують залежність пропускання від довжини хвилі.

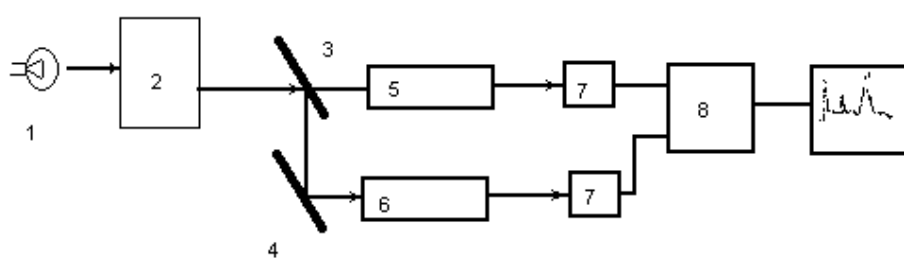


Рисунок 2.1 – Схема двопроменевого спектроаналізатора

На схемі наведені такі позначення: 1 – джерело близьке до АЧТ; 2 – монохроматор; 3 – напівпрозоре дзеркало; 4 – дзеркало; 5 – вимірювальний канал; 6 – опорний канал; 7 – фотоприймачі; 8 – блок реєстрації сигналів; 9 – реєстратор (адаптовано за [6])

Для задач вимірювання надмалих концентрацій ця класична схема має принципові обмеження. Геометрична довжина кювет зазвичай не перевищує десятків сантиметрів, що за рівнянням (1.10) прямо обмежує чутливість. Спектральна роздільна здатність визначається шириною щілин і для ґраткових приладів характеризується величиною $\lambda/\delta\lambda$ порядку 10^4 – 10^5 , чого недостатньо для роботи по окремих коливально-обертальних лініях газів, ширина яких у ближньому інфрачервоному діапазоні відповідає роздільній здатності 10^6 і вище. Головна ж проблема закладена в самій природі теплового джерела: звуження виділеної смуги пропорційно зменшує потужність, що доходить до приймача, тому роздільна здатність і відношення сигнал/шум перебувають у прямому конфлікті. Додають труднощів і велика розбіжність випромінювання після щілини, яка ускладнює формування протяжних трас [7].

Через це спектрофотометри з тепловими джерелами залишаються інструментом якісного аналізу та лабораторних вимірювань помірних концентрацій, а вимірювання надмалих концентрацій газів виконують лазерними методами.

2.2 Пряма лазерна абсорбційна спектроскопія

Поява перестроюваних лазерів у 1970-х роках зняла головні обмеження класичної схеми. Для газоаналізу істотними є чотири властивості лазерного випромінювання. Ширина лінії генерації становить одиниці–десятки мегагерців у діодних лазерів і може бути доведена до сотень кілогерців у газових, тобто спектральна селекція здійснюється самим джерелом без монохроматора, причому без втрати потужності. Потужність зосереджена у вузькій смузі, що, як показано в п. 1.3, дає спектральну яскравість на багато порядків вищу за теплові джерела. Мала розбіжність пучка, типово 10^{-3} – 10^{-2} рад, дозволяє формувати довгі траси й багатопрхідні схеми. Нарешті, довжина хвилі напівпровідникового лазера плавно перестроюється струмом накачки і температурою кристала, яку стабілізує термоелектричний

елемент Пельтьє; швидке сканування в межах одиниць зворотних сантиметрів виконується модуляцією струму, а отже, контур обраної лінії поглинання можна реєструвати сотні й тисячі разів за секунду [8].

Типову двопробієву схему прямого лазерного спектрометра наведено на рис. 2.2: випромінювання поділяється на вимірювальний та опорний канали, порівняння сигналів яких дозволяє компенсувати повільні флуктуації потужності джерела.

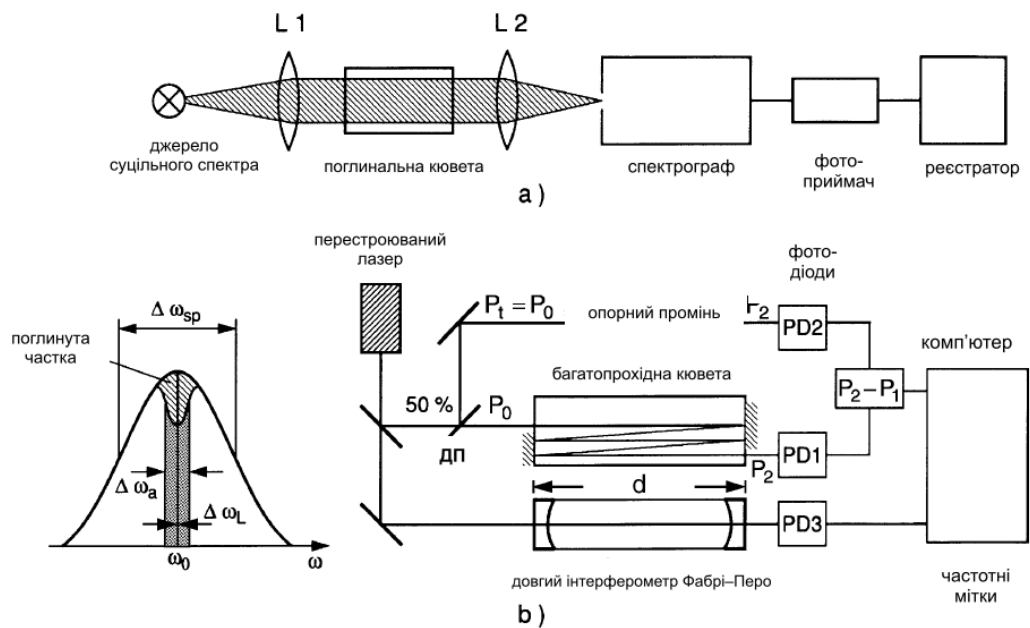


Рисунок 2.2 – Двоканальний лазерний спектроаналізатор (адаптовано за [6])

Найпростішою реалізацією є пряма лазерна абсорбційна спектроскопія: випромінювання перестроюваного лазера пропускають через кювету з газом і реєструють провал інтенсивності при проходженні частоти через лінію поглинання. Як і в класичній схемі, зазвичай застосовують два канали – вимірювальний та опорний, а частину потоку відводять на інтерферометр або вимірювач довжин хвиль для прив'язки шкали частот. Концентрацію визначають за глибиною або площею зареєстрованого контуру лінії згідно з виразами (1.4, 1.5), що робить метод по суті безкаліброваним: усі необхідні молекулярні параметри беруться з бази даних [5].

Гранична чутливість прямого методу визначається не дробовим шумом фотоприймача, а технічними шумами: флуктуаціями потужності лазера зі спектром типу $1/f$, дрейфом базової лінії та інтерференційними завадами від паразитних відбиттів в оптичному тракті, які утворюють періодичні за частотою структури, подібні до смуг еталона Фабрі-Перо. У підсумку мінімальна виявлювана відносна зміна інтенсивності $\delta_{\min}$ на практиці становить від 10^{-3} до 10^{-4} [9]. Для лінії метану поблизу 1,65 мкм і кювети завдовжки 10 см це відповідає граничній концентрації на рівні десятків ppm – достатньо для довибухового контролю, але замало для моніторингу фонових рівнів.

Підвищити чутливість можна двома шляхами, які відповідають знаменнику і чисельнику формули (1.10): збільшенням ефективної довжини шляху та переносом реєстрації в область частот, де технічні шуми малі. Перший шлях реалізують багатопрохідні та резонаторні системи, розглянуті в наступному підрозділі, другий – модуляційні методи, дослідженню яких присвячено третій розділ роботи, а також непрямі методи реєстрації.

2.3 Багатопохідні кювети Уайта та Еріота

Ідея багатопохідних кювет проста: змусити пучок багаторазово пройти через один і той самий об'єм газу, збільшивши ефективний шлях без збільшення габаритів. Якщо база кювети (відстань між дзеркалами) дорівнює b , а число проходів N , то ефективна довжина шляху становить

$$L_{\text{еф}} = Nb. \quad (2.1)$$

Класичну конструкцію запропонував Уайт ще в 1942 році [10], і вона досі широко застосовується. Кювета складається з трьох однакових сферичних увігнутих дзеркал: польового дзеркала А з одного боку та пари об'єктивних дзеркал В і С з іншого, встановлених на відстані, що дорівнює радіусу кривини

(рис. 2.3). Дзеркала утворюють систему зі сполученими фокусами: пучок, введений через вхідне вікно біля краю дзеркала А, послідовно перефокусується дзеркалами В і С, формуючи на польовому дзеркалі ряд зображень вхідної щілини, і після парного числа обходів виходить через вихідне вікно. Число проходів у схемі Уайта завжди кратне чотирьом і регулюється синхронним поворотом об'єктивних дзеркал: що ближче один до одного центри їх кривини, то щільніше лягають зображення на польовому дзеркалі і то більше N .

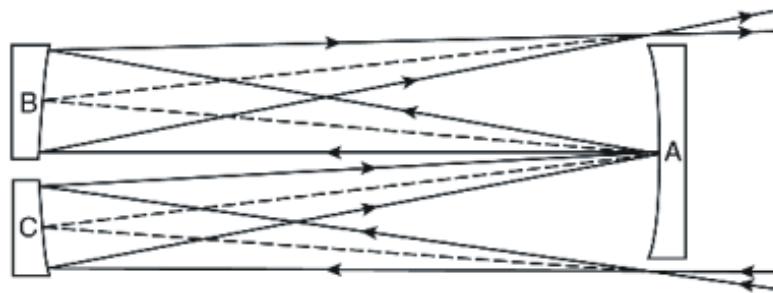


Рисунок 2.3 – Оптична система Уайта (адаптовано за [10])

Перевагою схеми є велика апертура: завдяки перефокусуванню вона працює навіть із розбіжними пучками і некогерентними джерелами. Типова кювета Уайта з базою близько 1 м забезпечує ефективний шлях понад 100 м згідно з (2.1). Платою є значний внутрішній об'єм (порядку 10 л), що уповільнює газообмін при роботі з проточними пробами, та чутливість юстування до вібрацій і температурних деформацій [10, 8].

Простішу і компактнішу конструкцію запропонували Еріот зі співавторами [11]. Кювета складається лише з двох співвісних сферичних дзеркал з фокусною відстанню f , рознесених на відстань d . Колімований пучок вводять через отвір в одному з дзеркал позаосьово, і після кожного відбиття слід пучка на дзеркалі повертається на кут θ , який визначається лише геометрією системи:

$$\cos \theta = 1 - \frac{d}{2f}. \quad (2.2)$$

Сліди відбиттів лягають на дзеркалах по еліпсу або колу. Якщо виконано умову замкненості $N\theta = M\pi$, де N і M – цілі числа, то після N подвійних проходів пучок повертається у вхідний отвір і виходить із кювети, просторово розділений із вхідним пучком за напрямком. Підбором відношення d/f за формулою (2.2) реалізують потрібне число проходів без зміни бази (рис. 2.4).

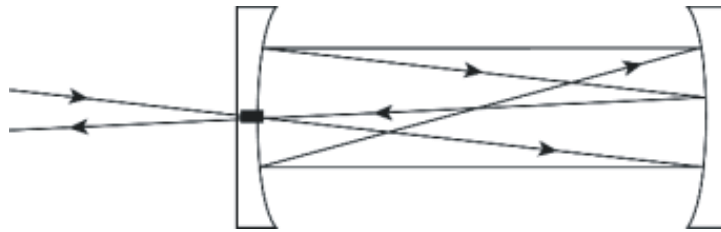


Рисунок 2.4 – Кювета Еріота (адаптовано за [11])

Кювета Еріота значно менш чутлива до розюстування, ніж схема Уайта, має малий об'єм і легко герметизується, тому саме вона стала стандартним рішенням у діодній лазерній спектроскопії. Її обмеження – вимога малої розбіжності вхідного пучка та зростання діаметра дзеркал зі збільшенням числа проходів; в астигматичних модифікаціях, де сліди заповнюють усю поверхню дзеркал фігурами Ліссажу, досягають ефективних шляхів у сотні метрів при базі менше метра [6, 8].

Загалом багатопрохідні кювети збільшують добуток $k(\nu)L$ на два-три порядки порівняно з однопрохідною схемою, і в поєднанні з модуляційною реєстрацією забезпечують чутливість до метану на рівні одиниць ppb.

2.4 Внутрішньорезонаторна лазерна спектроскопія

Радикальним розвитком ідеї багаторазового проходження є розміщення поглинаючого середовища безпосередньо всередині резонатора лазера. Фотон, перш ніж покинути резонатор через вихідне дзеркало з коефіцієнтом пропускання T , здійснює в середньому близько $1/T$ проходів через кювету; за типового T порядку 10^{-2} ефективне підсилення взаємодії сягає ста разів уже в найпростішій оцінці. Крім того, поблизу порога генерації лазер сам по собі є підсилювачем малих внутрішніх втрат: невелике селективне поглинання помітно змінює інтенсивність і спектр генерації, і за цими змінами (або за наведеною флуоресценцією досліджуваного газу) можна реєструвати надзвичайно слабкі лінії [7].

Чутливість внутрішньорезонаторних методів у спеціальних експериментах є однією з рекордних у спектроскопії, однак вони вимагають узгодження спектра поглинання зі смугою підсилення конкретного лазера, складного юстування та контролю режиму генерації. Через це в задачах рутинного газоаналізу внутрішньорезонаторна спектроскопія поступилася місцем методам із зовнішнім високодобротним резонатором.

2.5 Спектроскопія загасання випромінювання в резонаторі

Метод, відомий як спектроскопія загасання випромінювання в резонаторі (cavity ring-down spectroscopy, CRDS), був запропонований О'Кіфом і Діконом у 1988 році [12] і поєднав багаторазове проходження з принципово іншим способом реєстрації. Досліджуваний газ заповнює зовнішній оптичний резонатор із двох дзеркал з коефіцієнтом відбиття R , дуже близьким до одиниці (типово $R > 0,9999$). У резонатор вводять короткий імпульс випромінювання або різко переривають безперервну накачку; захоплене випромінювання циркулює між дзеркалами, і фотоприймач за одним із дзеркал реєструє експоненційне загасання інтенсивності (рис. 2.5).

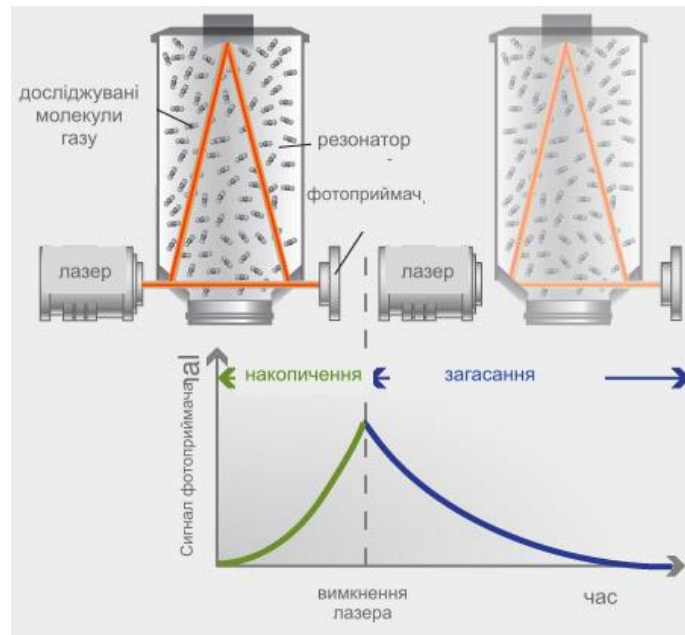


Рисунок 2.5 – Принцип спектроскопії загасання випромінювання в резонаторі (адаптовано за [12])

Для порожнього резонатора завдовжки d стала часу загасання дорівнює $\tau_0 = d/[c(1 - R)]$ і за $R = 0,9999$ та $d = 0,5$ м складає десятки мікросекунд, що відповідає ефективному шляху в кілометри. Заповнення резонатора поглинаючим газом скорочує час загасання до τ , і коефіцієнт поглинання визначається з різниці швидкостей загасання:

$$\alpha = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right). \quad (2.3)$$

Ключова перевага методу закладена у формулі (2.3): вимірюваною величиною є час, а не інтенсивність, тому флуктуації потужності лазера від імпульсу до імпульсу на результат практично не впливають. Досяжні значення мінімального виявлюваного поглинання становлять 10^{-9} – 10^{-11} см^{-1} , що для метану відповідає концентраціям на рівні ppb і нижче [6]. Саме CRDS-аналізатори сьогодні є робочим інструментом станцій фонових кліматичного моніторингу, зокрема мережі NOAA [3]. Обмеженнями методу є вузька

спектральна смуга високовідбивних дзеркал (порядку кількох відсотків від центральної довжини хвилі), необхідність узгодження випромінювання з модами резонатора та порівняно висока вартість, тому CRDS застосовують передусім у стаціонарних прецизійних вимірюваннях.

2.6 Лазерно-індукована флуоресценція

Усі розглянуті вище методи вимірюють ослаблення випромінювання, тобто малу різницю двох великих величин. Альтернативний підхід – реєструвати не пропущену, а саме поглинуту енергію за вторинними ефектами, які за відсутності аналіту дають нульовий сигнал.

Якщо частоту лазера налаштовано на поглинальний перехід, частина збуджених молекул повертається в основний стан із випромінюванням фотонів флуоресценції, і їх потік пропорційний числу актів поглинання. За квантової ефективності випромінювального переходу, близької до одиниці, метод здатний реєструвати окремі молекули, і у видимому та ультрафіолетовому діапазонах лазерно-індукована флуоресценція належить до найчутливіших спектроскопічних методів [7].

Для детектування метану, як і більшості молекул із сильними смугами лише в інфрачервоній області, метод малопридатний. Час життя збуджених коливальних станів щодо випромінювання великий, і за атмосферного тиску збудження знімається зіткненнями раніше, ніж молекула встигає висвітитися: квантова ефективність флуоресценції виявляється мізерною. Додатковою проблемою є збір ізотропно розсіяних фотонів, від якого в сигналі з'являється множник $\Omega/4\pi$ з тілесним кутом приймальної оптики Ω . Утім, саме зіткнювальна релаксація, яка знищує флуоресценцію, перетворює поглинуту енергію на тепло – і це відкриває шлях наступному методу.

2.7 Фотоакустична спектроскопія

У фотоакустичній спектроскопії поглинуту енергію реєструють акустично. Випромінювання лазера модулюють за амплітудою або довжиною хвилі та пропускають через герметичну комірку з газом. Поглинання призводить до періодичного нагрівання газу і, відповідно, до періодичних коливань тиску на частоті модуляції, які сприймає чутливий мікрофон (рис. 2.6). Амплітуда акустичного сигналу пропорційна поглинутій потужності:

$$S_{\text{ФА}} = C_{\text{к}} P_0 \alpha, \quad (2.4)$$

де $C_{\text{к}}$ – стала комірки, що характеризує перетворення теплової потужності на тиск;

P_0 – потужність випромінювання.

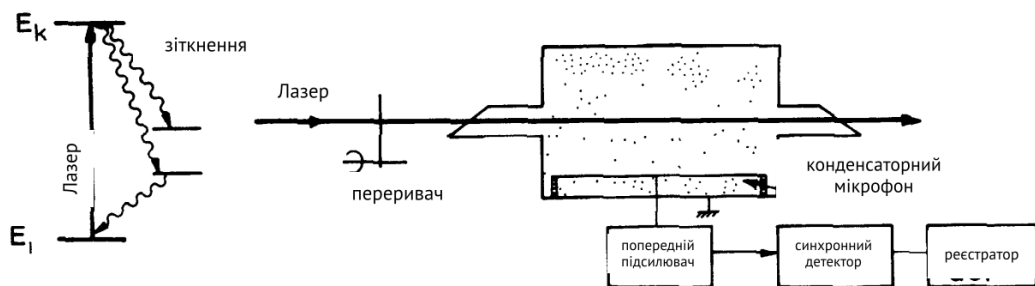


Рисунок 2.6 – Фотоакустична спектроскопія (адаптовано за [13])

З формули (2.4) видно дві характерні риси методу. По-перше, сигнал за відсутності поглинання дорівнює нулю, тобто вимірювання ведеться не на фоні великої постійної складової, як у трансмісійних схемах. По-друге, сигнал прямо пропорційний потужності джерела, тому зростання потужності безпосередньо підвищує чутливість. Детекція на частоті модуляції синхронним детектором ефективно придушує акустичні та електричні завади поза вузькою смугою. Чутливість підвищують акустично-резонансними

комірками, а в кварцово-підсиленому варіанті методу (QEPAS) мініатюрним резонатором слугує годинниковий кварцовий камертон із резонансною частотою близько 32,8 кГц і добротністю в десятки тисяч [14].

Типові граничні чутливості фотоакустичних сенсорів метану з діодними лазерами лежать на рівні часток ppm – одиниць ppb за нормованого до потужності й смуги показника порядку 10^{-8} – 10^{-9} Вт·см⁻¹·Гц^{-1/2} [13]. Компактність комірки (сантиметри), відсутність фотоприймача інфрачервоного діапазону та слабка чутливість до вібрацій роблять метод одним із найпривабливіших для портативних і вбудованих газоаналізаторів; головним обмеженням є залежність сталої комірки від складу, тиску й вологості газу, що потребує калібрування.

2.8 Дистанційні методи вимірювання концентрації газів в атмосфері

Окремий клас задач – вимірювання не в пробі, а безпосередньо в атмосфері, на трасах від десятків метрів до глобального покриття. Найпростішим рішенням є трасові газоаналізатори з відкритим оптичним шляхом: пучок діодного лазера спрямовують на віддалений ретрорефлектор, і за поглинанням на подвоєній трасі визначають середню концентрацію вздовж шляху. Такі системи з трасами в сотні метрів застосовують для периметрового контролю сховищ газу, полігонів і промислових майданчиків; їх чутливість зазвичай виражають у одиницях ppm·м [6].

Для широкосмугових вимірювань у видимому та ультрафіолетовому діапазонах розвинена диференційна оптична абсорбційна спектроскопія (DOAS). Метод розділяє виміряний спектр на плавну складову, зумовлену розсіянням і апаратними факторами, та вузькосмугові диференційні структури поглинання конкретних молекул; зіставлення останніх з еталонними перерізами дає інтегральні концентрації одразу кількох газів на трасах у кілометри [15]. Класична DOAS працює по штучних джерелах або розсіяному

сонячному світлу і широко застосовується в моніторингу міського повітря та вулканічних викидів.

Просторовий розподіл газу по трасі дають лідарні методи диференційного поглинання (DIAL): в атмосферу посилають імпульси на двох близьких довжинах хвиль, одна з яких потрапляє в лінію поглинання, а друга слугує опорною, і за відношенням сигналів зворотного розсіяння відновлюють профіль концентрації з роздільною здатністю в десятки метрів. Нарешті, ті самі принципи диференційного поглинання лежать в основі супутникових спектрометрів, які будують глобальні карти метану і дозволяють виявляти великі точкові викиди; їх обмеженнями є кілометрова просторова роздільність і залежність від хмарності [2].

Дистанційні методи не конкурують із локальними, а доповнюють їх: супутник виявляє аномалію, трасова або лідарна система локалізує її, а точкові аналізатори на кшталт розглянутих у попередніх підрозділах виконують кількісні вимірювання на місці.

2.9 Порівняння методів та обґрунтування напряму дослідження

Зіставлення розглянутих методів за граничною чутливістю та експлуатаційними характеристиками наведено в таблиці 2.1. Значення чутливості вказано орієнтовно, за узагальненими даними оглядів [6, 9, 13]; конкретні цифри залежать від обраної лінії, довжини шляху та часу усереднення.

З таблиці видно, що вибір методу визначається задачею. Для стаціонарного фонових моніторингу поза конкуренцією CRDS; для картування викидів – дистанційні системи; для портативних приладів приваблива фотоакустика.

Таблиця 2.1 – Порівняльні характеристики спектральних методів вимірювання концентрацій газів (граничні чутливості наведено для метану)

Метод	Типова гранична чутливість	Переваги	Основні обмеження
Спектрофотометрія з тепловим джерелом	$\sim 10^2\text{--}10^3$ ppm	простота, широкий спектральний огляд	мала довжина шляху, низька роздільна здатність
Пряма діодно-лазерна спектроскопія	$\sim 10\text{--}10^2$ ppm	безкаліброваність, швидкодія, компактність	технічні шуми, інтерференційні завади
Те саме з багатопрхідною кюветою	$\sim 0,01\text{--}1$ ppm	велика L_{ef} при малих габаритах	юстування, об'єм кювети
CRDS	$\sim 10^{-3}\text{--}10^{-1}$ ppb	нечутливість до флуктуацій потужності, рекордна чутливість	вартість, вузька смуга дзеркал, стаціонарність
Фотоакустична спектроскопія	$\sim 1\text{--}10^2$ ppb	нульовий фон, мініатюрність комірки	калібрування, чутливість до складу газу
Трасові та лідарні методи	$\sim 1\text{--}10$ ppm·м	вимірювання безпосередньо в атмосфері, покриття	усереднення по трасі, вплив умов спостереження

Водночас для найбільш масової задачі – компактного газоаналізатора метану середньої цінової категорії для контролю витоків і технологічних процесів – оптимальним є поєднання серійного одночастотного діодного лазера області 1,65 мкм із модуляційною реєстрацією сигналу, за потреби доповнене багатопрхідною кюветою Еріота.

Модуляційний метод займає в цьому ряду особливе місце, оскільки підвищує чутливість не апаратним ускладненням оптичного тракту, а перенесенням реєстрації на гармоніки частоти модуляції, де технічні шуми лазера й приймального тракту на порядки менші, ніж поблизу нульової частоти. Він реалізується практично без додаткових оптичних елементів, сумісний з усіма розглянутими способами подовження шляху і тому став

фактичним стандартом діодно-лазерного газоаналізу. Кількісному дослідженню цього методу присвячено наступний розділ роботи.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДУ МОДУЛЯЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ДЛЯ ДЕТЕКТУВАННЯ ГАЗІВ

3.1 Вибір джерела випромінювання

Можливості модуляційного методу безпосередньо визначаються властивостями лазерного джерела, тому почнемо з його вибору. Придатне джерело має задовольняти кільком вимогам одночасно: генерувати одну поздовжню моду з шириною лінії, значно меншою за ширину молекулярної лінії; допускати швидке й повторюване перестроювання частоти в межах контуру лінії; зберігати стабільність потужності та бути сумісним із волоконно-оптичним трактом.

Цим вимогам найповніше відповідають напівпровідникові лазери, перші зразки яких на переходах в арсеніді галію було продемонстровано ще у 1962 році [16]. Сучасні одночастотні діоди з розподіленим зворотним зв'язком (РЗЗ-лазери) мають ширину лінії генерації в одиниці мегагерців, вихідну потужність понад 10 мВт в одномодовому режимі та плавне перестроювання довжини хвилі температурою кристала і струмом накачки. Для серійних РЗЗ-діодів ближнього інфрачервоного діапазону типові коефіцієнти перестроювання становлять близько $0,1 \text{ нм}/^{\circ}\text{C}$ за температурою та $7 \times 10^{-3} \text{ нм/мА}$ за струмом [17], чого з запасом вистачає для сканування контуру типової лінії поглинання. Температуру кристала стабілізує термоелектричний елемент Пельтьє, а швидка модуляція частоти здійснюється безпосередньо струмом накачки, без зовнішніх модуляторів.

Альтернативні джерела поступаються РЗЗ-діодам за практичністю. Діоди на солях свинцю для середнього інфрачервоного діапазону потребують криогенного охолодження і мають малу потужність; квантово-каскадні та міжзонно-каскадні лазери середнього інфрачервоного діапазону дорогі й несумісні зі стандартним кварцовим волокном; газові лазери не забезпечують потрібного перестроювання. Натомість випромінювання РЗЗ-діода передається одномодовим телекомунікаційним волокном із загасанням

близько 0,2 дБ/км, що відкриває шлях до дистанційних вимірювань із рознесенням джерела та вимірювальної кювети на сотні метрів. Докладне обґрунтування вибору РЗЗ-лазерів для задач лазерного газоаналізу наведено в [17].

Слід одразу зазначити особливість, важливу для подальшого аналізу: модуляція струму накачки змінює не лише частоту, а й потужність генерації. Тому частотна модуляція діодного лазера завжди супроводжується залишковою амплітудною, і нерівномірність амплітудно-частотної характеристики джерела доводиться враховувати при виборі способу обробки сигналу.

3.2 Формування гармонік сигналу при частотній модуляції

Виклад методу в цьому та наступному підрозділах спирається на класичну теорію реєстрації гармонік при частотній модуляції [18] та її розвиток у роботах [17, 19]; систему позначень узгоджено з [17].

Розглянемо проходження випромінювання РЗЗ-лазера через кювету з досліджуванним газом. Потужність на виході кювети описується законом Бугера-Ламберта-Бера, який уже розглядався у п. 1.3 і який тут зручно записати у вигляді:

$$W = W_0 \exp(-\alpha) = W_0 \exp[-\alpha_0(\nu)CL], \quad (3.1)$$

де W_0 – потужність на вході в поглинаюче середовище;

α – сумарний коефіцієнт втрат;

$\alpha_0(\nu)$ – коефіцієнт поглинання газу, віднесений до одиничної концентрації;

C – концентрація газу;

L – довжина оптичного шляху.

За атмосферного тиску контур лінії поглинання, як показано у п. 1.3, близький до лоренцівського:

$$\alpha_0(\nu) = \frac{\alpha_{\text{рез}} \gamma^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2}, \quad (3.2)$$

де $\alpha_{\text{рез}}$ – коефіцієнт поглинання на центральній частоті ν_0 ;

γ – напівширина лінії.

Суть модуляційного методу полягає в тому, що частота лазера гармонічно коливається навколо деякого середнього значення ν_1 , налаштованого на лінію поглинання:

$$\nu(t) = \nu_1 + \nu_m \cos \Omega t, \quad (3.3)$$

де ν_m – амплітуда девіації частоти лазерного джерела;

Ω – частота модуляції.

Оскільки коефіцієнт поглинання залежить від частоти, така модуляція перетворюється поглинаючим середовищем на модуляцію потужності: за один період частота двічі проходить ділянку контуру лінії, і миттєве пропускання кювети періодично змінюється (рис. 3.1). Підставивши (3.3) у контур (3.2), отримуємо явну залежність коефіцієнта поглинання від часу:

$$\alpha_0(t) = \frac{\alpha_{\text{рез}} \gamma^2}{(\nu_1 + \nu_m \cos \Omega t - \nu_0)^2 + \gamma^2}. \quad (3.4)$$

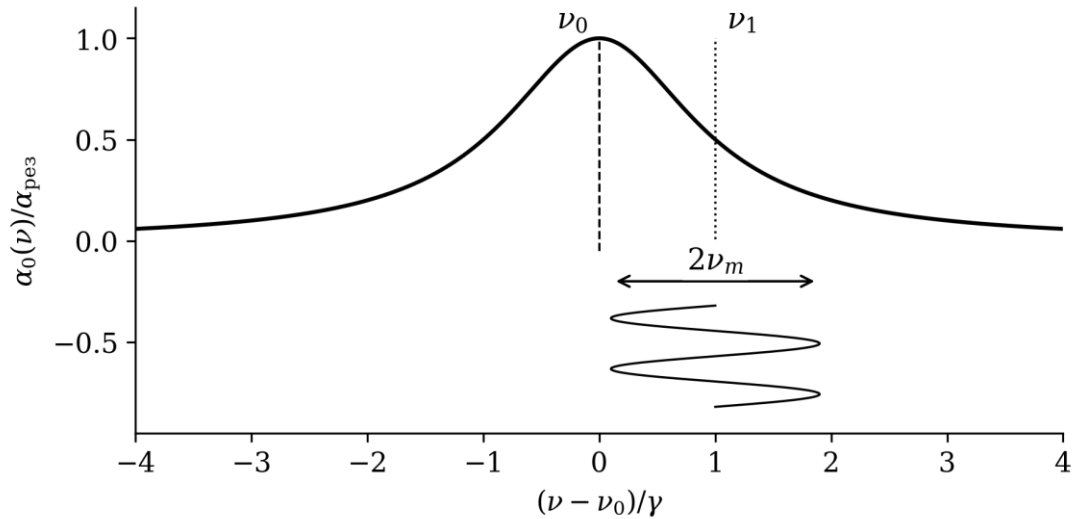


Рисунок 3.1 – Принцип частотного методу модуляційної спектроскопії

Вираз (3.4) стає значно прозорішим у безрозмірних змінних. Віднесемо всі частотні величини до напівширини лінії, увівши відносне розстроювання $\beta = (\nu_1 - \nu_0)/\gamma$, індекс модуляції $\delta = \nu m/\gamma$ та фазу $x = \Omega t$. Тоді:

$$\alpha_0(\beta, \delta, x) = \frac{\alpha_{\text{рез}}}{(\beta + \delta \cos x)^2 + 1}. \quad (3.5)$$

Функція (3.5) періодична за x , отже, періодичною є й потужність на фотоприймачі, яку можна розкласти в ряд Фур'є за гармоніками частоти модуляції:

$$W(\beta, \delta, x) = W_0 e^{-\alpha(\beta, \delta, x)} = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos n\Omega t. \quad (3.6)$$

Постійна складова a_0 та амплітуди гармонік a_n обчислюються за формулами Ейлера-Фур'є:

$$a_0 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} W_0 e^{-\alpha(\beta, \delta, x)} dx, \quad a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} W_0 e^{-\alpha(\beta, \delta, x)} \cos nx dx. \quad (3.7)$$

Амплітуди гармонік містять усю інформацію про поглинаюче середовище, і для практичних задач достатньо перших трьох.

Із симетрії виразу (3.5) впливає ключова властивість методу. Якщо середня частота лазера налаштована точно на центр лінії ($\beta = 0$), підінтегральна функція в (3.7) парна відносно $x = \pi$, і всі непарні гармоніки перетворюються на нуль, тоді як парні досягають максимальної амплітуди. Це дає природний критерій налаштування на максимум поглинання: нуль першої або третьої гармоніки. На рис. 3.2 наведено розраховані в [17] залежності амплітуд першої та третьої гармонік від розстроювання β за сумарних втрат $\alpha = 1$; незалежне чисельне інтегрування за (3.7) відтворює ці криві. Обидві гармоніки непарні за β і проходять через нуль у центрі лінії; зі збільшенням індексу модуляції їх екстремуми зміщуються від центру і розширюються, що знижує крутизну дискримінаційної характеристики поблизу нуля [17].

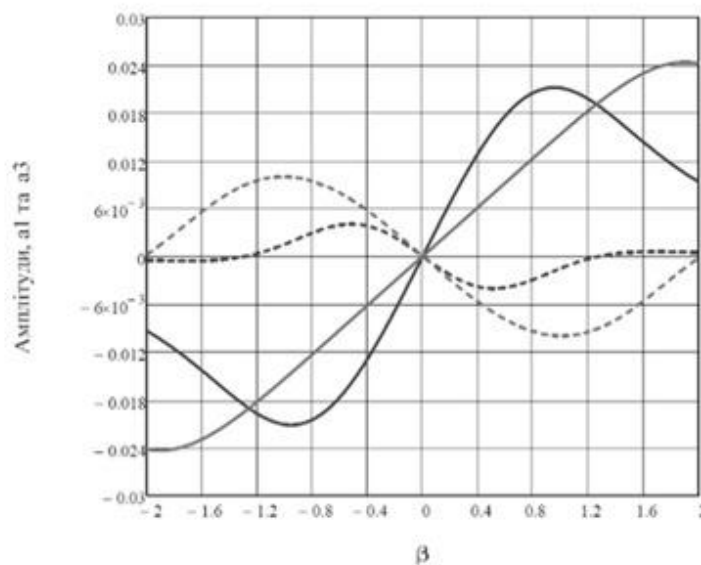


Рисунок 3.2 – Залежності амплітуд першої (суцільні лінії) та третьої (штрихові лінії) гармонік від розстроювання β за сумарних втрат $\alpha = 1$ [17]

3.3 Визначення коефіцієнта поглинання за амплітудами гармонік

Основним застосуванням модуляційного методу є вимірювання малих поглинань, коли сумарні втрати значно менші за одиницю. У цьому разі експоненту в (3.6) можна лінеаризувати, $e^{(-\alpha)} \approx 1 - \alpha$, і розкладання набуває вигляду:

$$W \approx W_0[1 - \alpha(\beta, \delta, x)] = b_0 + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \cos n\Omega t, \quad (3.8)$$

де b_0 та b_n – коефіцієнти, які обчислюються аналогічно (3.7) із заміною експоненти на лінійний вираз.

Інтеграли для лоренцівського контуру в цьому наближенні беруться аналітично. Для налаштування на центр лінії ($\beta = 0$) відношення амплітуди другої гармоніки до постійної складової виявляється пропорційним шуканому коефіцієнту поглинання:

$$\alpha_{\text{рез}} = \frac{1}{K(\delta)} \frac{b_2}{b_0}, \quad (3.9)$$

де $K(\delta)$ – коефіцієнт, який залежить лише від індексу модуляції:

$$K(\delta) = \frac{2(2 + \delta^2 - 2\sqrt{1 + \delta^2})}{\delta^2 \sqrt{1 + \delta^2}}. \quad (3.10)$$

Співвідношення (3.9) – розрахункова основа методу. Принципово, що до нього входить лише відношення амплітуд, тому результат не залежить від вхідної потужності лазера та неселективних втрат тракту: повільні флуктуації потужності однаково масштабують чисельник і знаменник. Саме ця

властивість, поряд із перенесенням реєстрації на частоту 2Ω , і забезпечує виграш модуляційного методу в чутливості.

Обчислені за формулою (3.10) значення коефіцієнта $K(\delta)$ наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Значення коефіцієнта $K(\delta)$

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

Функція $K(\delta)$ зростає з індексом модуляції та досягає максимуму $K = 0,343$ при $\delta = 2,197$, після чого повільно спадає. Звідси випливає оптимальне налаштування методу при реєстрації слабких поглинань: $\beta = 0$, $\delta = 2,197$, тобто амплітуда девіації частоти має становити приблизно 2,2 напівширини лінії. Максимізація сигналу другої гармоніки саме за такої девіації є класичним результатом теорії реєстрації другої гармоніки [18], і значення 0,343 визначає граничний коефіцієнт перетворення поглинання на корисний сигнал.

Поведінку другої гармоніки ілюструє рис. 3.3, де наведено розраховані в залежності $a_2(\beta)$ для слабкого ($\alpha = 0,05$) та сильного ($\alpha = 1$) поглинання [17]. У слабкому режимі крива має характерну форму парної похідної контуру з максимумом у центрі лінії, а її амплітуда узгоджується з добутком $K(\delta) \cdot \alpha$ за (3.9), (3.10). За великих втрат наближення (3.8) втрачає силу: центральний максимум сплющується, і зв'язок амплітуди з поглинанням стає суттєво нелінійним, тому обчислення слід вести безпосередньо за точними виразами (3.7).

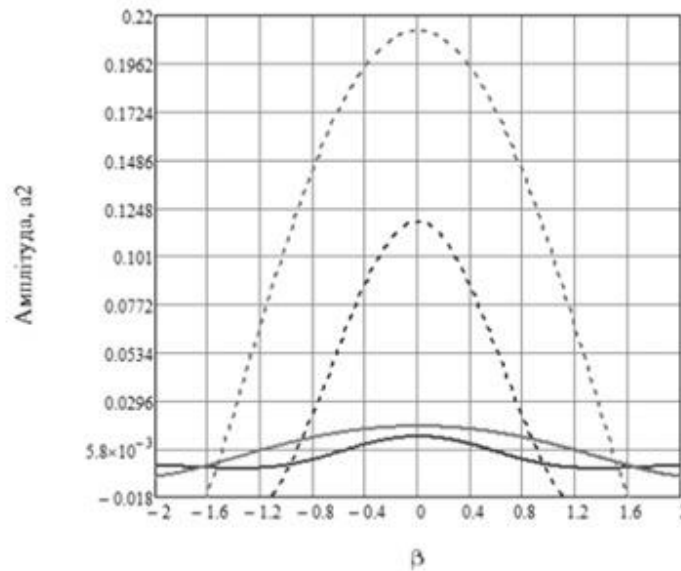


Рисунок 3.3 – Залежності амплітуди другої гармоніки від розстроювання β за втрат $\alpha = 0,05$ (суцільні лінії) та $\alpha = 1$ (штрихові лінії) [17]

Робота методу за межами наближення слабких поглинань докладно досліджена в [17, 19]. Математичне моделювання для втрат у діапазоні $0,005 \leq \alpha \leq 1,5$ показало, що найменші методичні похибки визначення концентрації, на рівні одиниць відсотків, забезпечуються за малих індексів модуляції ($\delta \approx 1$) при обробці відношення другої гармоніки до постійної складової, тоді як збільшення девіації до $\delta = 2$ підвищує сигнал, але й похибку наближених формул. Там само проаналізовано вплив залишкової амплітудної модуляції РЗЗ-діода: за типової для таких лазерів відносної зміни потужності від 0,05 до 0,075 у межах напівширини лінії непарні гармоніки вже не перетворюються на нуль у центрі лінії, тому налаштування частоти доцільно вести за максимумом другої гармоніки, а не за нулем першої [17]. Ці результати задають практичні режими роботи вимірювальної системи: великий індекс модуляції $\delta \approx 2,2$ – для гранично чутливого детектування малих концентрацій, малий $\delta \approx 1$ – для точних вимірювань у широкому діапазоні поглинань.

Виграш у чутливості порівняно з прямою реєстрацією зумовлений спектром шумів. Як зазначалося у п. 2.2, гранична чутливість прямого методу обмежена технічними шумами лазера з характером $1/f$. Синхронне детектування на частоті 2Ω переносить смугу реєстрації в область десятків кілогерців, де ці шуми на порядки менші, і у вузькій смузі синхронного детектора мінімально виявлювана відносна зміна потужності знижується до 10^{-5} – 10^{-6} [9]. У поєднанні з багатопрхідною кюветою це відповідає граничним концентраціям на рівні одиниць ppb, що підтверджує оцінки порівняльної таблиці 2.1.

3.4 Структурна схема вимірювальної системи та рекомендації щодо її побудови

Узагальнюючи результати підрозділів 2.1–2.3, сформулюємо вигляд вимірювальної системи. Її структурну схему наведено на рис. 3.4.

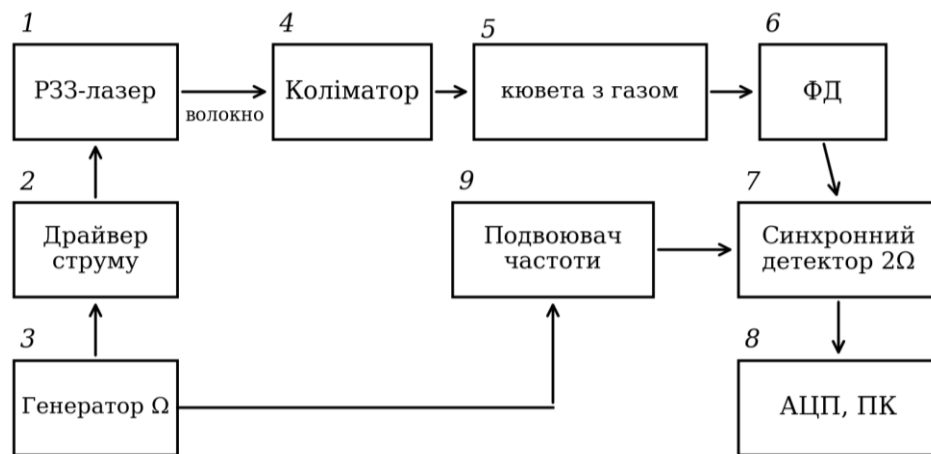


Рисунок 3.4 – Структурна схема вимірювальної системи на основі лазерної модуляційної спектроскопії

На схемі позначено такі елементи: 1 – РЗЗ-лазер; 2 – драйвер струму; 3 – генератор частоти модуляції; 4 – коліматор; 5 – кювета з газом; 6 – фотодіод; 7 – синхронний детектор; 8 – блок реєстрації та обробки; 9 – подвоювач частоти опорного сигналу.

Джерелом слугує РЗЗ-лазер із термостабілізацією на елементі Пельтьє. Генератор задає частоту модуляції Ω , яка через драйвер накладається на струм накачки; повільна складова струму разом із температурою виставляє середню частоту ν_1 на обрану лінію поглинання. Випромінювання одномодовим волокном подається на коліматор і проходить кювету з досліджуванним газом; за необхідності підвищення чутливості однопрохідну кювету замінює багатопрохідна кювета Еріота, розглянута у п. 2.3. Фотодіод InGaAs реєструє пропущену потужність, а синхронний детектор, на опорний вхід якого через подвоювач частоти подається сигнал 2Ω , виділяє амплітуду другої гармоніки. Відношення b_2/b_0 обчислюється блоком обробки, і концентрація визначається за співвідношеннями (3.9), (3.10) з урахуванням довжини кювети та питомого поглинання обраної лінії за даними [5].

Робочу лінію обирають за базою даних параметрів ліній [5] так, щоб вона була достатньо ізольованою від сусідніх ліній досліджуваного газу та ліній супутніх компонентів суміші, насамперед водяної пари. В експериментальних дослідженнях методу [17, 19] використовувалась ізольована лінія з напівшириною близько 7 ГГц за атмосферного тиску. Частоту модуляції обирають в діапазоні одиниць–десятьків кілогерців: вище коліна флікер-шуму, але в межах смуги ефективної частотної модуляції діода. Амплітуду девіації встановлюють за оптимумом таблиці 3.1, $\nu m \approx 2,2\gamma$, що для типових атмосферних ліній відповідає одиницям гігагерців і легко досягається модуляцією струму.

Оскільки напівширина γ входить у робочі співвідношення, а сама залежить від тиску, температури та складу суміші, система потребує калібрування за еталонними газовими сумішами та контролю термодинамічних параметрів проби. Для варіанта з рознесеною кюветою

волоконна доставка випромінювання дозволяє виносити вимірювальний об'єм на значну відстань від електронного блока, що робить схему придатною для моніторингу важкодоступних або вибухонебезпечних зон, а в перспективі – й для реєстрації газів, розчинених у воді [17].

ВИСНОВКИ

У кваліфікаційній роботі виконано огляд спектральних методів вимірювання надмалих концентрацій газів в атмосфері та досліджено метод модуляційної лазерної спектроскопії. Основні результати роботи полягають у такому.

1. Систематизовано задачі вимірювання концентрацій атмосферних газів. Показано, що робочий діапазон газового аналізу охоплює шість-сім порядків – від фонових рівнів домішкових газів на рівні одиниць ppm до відсоткових рівнів довибухового контролю, – а вимірювання ведуться у багатокомпонентній суміші, що висуває вимоги одночасно граничної чутливості та селективності. Обом вимогам відповідають спектральні оптичні методи, які використовують індивідуальність молекулярних спектрів поглинання.

2. Проаналізовано фізичні основи абсорбційних вимірювань. На основі співвідношень Ейнштейна показано, що перевага лазерних джерел зумовлена концентрацією енергії в одній моді поля: середнє число фотонів у моді теплового джерела становить 10^{-8} – 10^{-2} , тоді як у моді лазера сягає 10^7 . Розглянуто параметри ліній поглинання та механізми їх розширення, сформульовано ключову метрику порівняння методів – мінімально виявлюване поглинання, яке пов'язує граничну концентрацію з рівнем шуму апаратури та довжиною оптичного шляху.

3. Виконано порівняльний огляд методів підвищення чутливості: багатопротічних кювет Уайта та Еріота, внутрішньорезонаторної спектроскопії, спектроскопії загасання випромінювання в резонаторі, фотоакустичного методу та дистанційних трасових систем. Показано, що для компактного газоаналізатора оптимальним є поєднання діодного лазера з розподіленим зворотним зв'язком ближнього інфрачервоного діапазону з модуляційною реєстрацією, за потреби доповнене багатопротічною кюветою,

тоді як CRDS залишається методом еталонних стаціонарних вимірювань, а фотоакустика – портативних приладів.

4. Досліджено метод модуляційної спектроскопії з реєстрацією гармонік. На основі [17, 18] виведено розрахункові співвідношення, що пов'язують амплітуди гармонік фотосигналу з коефіцієнтом поглинання; залежності амплітуд першої, другої та третьої гармонік від розстроювання частоти для індексів модуляції $\delta = 1$ та $\delta = 2,197$ у діапазоні втрат від 0,05 до 1 відтворено незалежним чисельним розрахунком і узгоджено з результатами [17]. Підтверджено, що при налаштуванні на центр лінії непарні гармоніки перетворюються на нуль, що дає критерій точного налаштування, а відношення другої гармоніки до постійної складової не залежить від потужності лазера і за слабких поглинань визначає концентрацію через коефіцієнт $K(\delta)$ з максимумом $K = 0,343$ при оптимальному індексі модуляції $\delta = 2,197$.

5. Запропоновано структурну схему вимірювальної системи на основі РЗЗ-лазера з модуляцією струму накачки та синхронним детектуванням другої гармоніки, сформульовано рекомендації щодо вибору робочої лінії, частоти модуляції та амплітуди девіації, а також щодо калібрування системи. Перенесення реєстрації на подвоєну частоту модуляції знижує мінімально виявлювану відносну зміну потужності до 10^{-5} – 10^{-6} , що в поєднанні з багатопрхідною кюветою відповідає граничним концентраціям на рівні одиниць ppb і задовольняє вимоги задач екологічного моніторингу, контролю промислових викидів та промислової безпеки.

Отримані співвідношення та рекомендації можуть бути використані при проєктуванні лазерних газоаналізаторів для систем екологічного моніторингу, контролю газотранспортної інфраструктури та промислової безпеки.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Seinfeld J. H., Pandis S. N. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. 3rd ed. Hoboken : Wiley, 2016. 1152 p.
2. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge : Cambridge University Press, 2021. 2391 p.
3. Trends in Atmospheric Methane / X. Lan, K. W. Thoning, E. J. Dlugokencky ; NOAA Global Monitoring Laboratory. URL: https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_ch4/ (дата звернення: 16.06.2026).
4. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide / NOAA Global Monitoring Laboratory. URL: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/> (дата звернення: 20.06.2026).
5. Gordon I. E., Rothman L. S., Hargreaves R. J. et al. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2022. Vol. 277. Art. 107949.
6. Hodgkinson J., Tatam R. P. Optical gas sensing: a review. Measurement Science and Technology. 2013. Vol. 24, No. 1. Art. 012004.
7. Demtröder W. Laser Spectroscopy 1: Basic Principles. 5th ed. Berlin ; Heidelberg : Springer, 2014. 496 p.
8. Demtröder W. Laser Spectroscopy 2: Experimental Techniques. 5th ed. Berlin ; Heidelberg : Springer, 2015. 757 p.
9. Werle P. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 1998. Vol. 54, No. 2. P. 197–236.
10. White J. U. Long optical paths of large aperture. Journal of the Optical Society of America. 1942. Vol. 32, No. 5. P. 285–288.
11. Herriott D., Kogelnik H., Kompfner R. Off-axis paths in spherical mirror interferometers. Applied Optics. 1964. Vol. 3, No. 4. P. 523–526.

12. O’Keefe A., Deacon D. A. G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Review of Scientific Instruments*. 1988. Vol. 59, No. 12. P. 2544–2551.
13. Elia A., Lugarà P. M., Di Franco C., Spagnolo V. Photoacoustic techniques for trace gas sensing based on semiconductor laser sources. *Sensors*. 2009. Vol. 9, No. 12. P. 9616–9628.
14. Kosterev A. A., Bakhirkin Yu. A., Curl R. F., Tittel F. K. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy. *Optics Letters*. 2002. Vol. 27, No. 21. P. 1902–1904.
15. Platt U., Stutz J. *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications*. Berlin ; Heidelberg : Springer, 2008. 597 p.
16. Hall R. N., Fenner G. E., Kingsley J. D., Soltys T. J., Carlson R. O. Coherent light emission from GaAs junctions. *Physical Review Letters*. 1962. Vol. 9, No. 9. P. 366–368.
17. Кухтін С. М. Модуляційна лазерна спектроскопія метану в повітрі і воді : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук : 01.04.01. Харків: ХНУРЕ, 2019. URL: https://nure.ua/wp-content/uploads/2018/Dissertation/avtoreferat_kuhtin.pdf (дата звернення: 20.06.2026).
18. Reid J., Labrie D. Second-harmonic detection with tunable diode lasers – comparison of experiment and theory. *Applied Physics B*. 1981. Vol. 26, No. 3. P. 203–210.
19. Kukhtin S. M., Machekhin Y. P., Chernyakov E. I. Modulation laser spectroscopy method for IR-radiation losses measurements in gases. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2014. Vol. 11, No. 2. P. 31–39.