

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 перший (бакалаврський)
АКУСТООПТИЧНИЙ СЕНСОР ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ МАЛИХ
КОНЦЕНТРАЦІЙ ГАЗІВ
(тема)

Виконав:
здобувач 4 року навчання,
групи МТЮЛСу-22-1
Юхим ЛАГОШИН
(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)

2025 р.

Харківський національний університет радіоелектроніки

Факультет Електронної 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 Лагошину Юхиму Володимировичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Акустооптичний сенсор для вимірювання малих концентрацій газів

затверджена наказом університету від «23» травня 2025 р. № 409 Ст

2. Термін подання здобувачем роботи до екзаменаційної комісії 15 липня 2025 р.

3. Вихідні дані до роботи: метан (CH₄); тиск 1013, 750, 500 мБар; кювета 31, 4см³; мікрофон ємнісний; чутливість 10⁻² В/Па; температура 296 К лазер He-Ne λ=3, 39 мкм

4. Перелік питань, що потрібно опрацювати в роботі: 1 Принципи оптоакустичного ефекту та його використання в газовій спектроскопії. 2 Побудова спектрофона з ємнісним мікрофоном. 3 Розрахунок чутливості та формування оптоакустичного сигналу. 4 Аналіз конструктивних параметрів, що впливають на точність вимірювання.

5. Перелік графічного матеріалу із зазначенням креслеників, схем, плакатів, комп'ютерних ілюстрацій
Демонстраційний матеріал – 10 слайдів

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів роботи	Строк / терміни виконання етапів роботи	Примітка
1	Інформаційно-тематичний пошук та огляд літературних джерел з оптоакустичної спектроскопії та сенсорів	10.05.25–23.05.25	Виконано
2	Вивчення принципів дії та фізичних основ акустооптичних сенсорів	25.05.25–04.06.25	Виконано
3	Теоретичний аналіз чутливості сенсора та вибір конструкції спектрофона	05.06.25–13.06.25	Виконано
4	Розробка математичної моделі та аналіз параметрів сенсора	14.06.25–19.06.25	Виконано
5	Оформлення пояснювальної записки	20.06.25–29.06.25	Виконано
6	Оформлення демонстраційних матеріалів	30.06.25–04.07.25	Виконано
7	Проходження нормоконтролю та перевірки на академічний плагіат	05.07.25–11.07.25	Виконано
8	Отримання відгуку та рецензії	12.07.25–14.07.25	Виконано
9	Підготовка та захист кваліфікаційної роботи	15.07.25–17.07.25	

Дата видачі завдання 05 травня 2025 р.

Здобувач _____
(підпис)

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

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка кваліфікаційної роботи: сторінок 47 с., 15 рис., 2 табл., 20 джерел, 1 додаток.

АКУСТООПТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ, АКУСТООПТИЧНИЙ МЕТОД, ГАЗ, МЕТАН, МІКРОФОН СПЕКТРОСКОПІЯ, ЛІНІЇ ПОГЛИНАННЯ.

Мета роботи – розробити та описати акустооптичний сенсор, що використовує He-Ne лазер на довжині хвилі 3,39 мкм для детекції малих концентрацій метану.

Об'єкт дослідження (розробки) – оптоакустична спектроскопія з чисельним моделюванням сигналу, сформованого в газовій комірці під дією модуляційного лазерного випромінювання.

Метод дослідження – розрахунковий.

У межах роботи було виконано теоретичний аналіз принципів дії оптоакустичного сенсора, визначено оптимальні спектральні ділянки для реєстрації метану, проведено моделювання акустичного сигналу при різних концентраціях газу, тиску та геометрії комірки. Розрахунки здійснювалися із залученням програмного середовища SpectralCalc. Отримані результати підтвердили ефективність застосування He–Ne лазера для створення компактного та чутливого сенсора, здатного працювати в умовах змінного тиску та низьких концентрацій метану.

ABSTRACT

Explanatory note of the qualification work: 47 pp., 15 fig., 2 tables, 20 sources, 1 applications.

ACOUSTOOPTICAL METHOD, ACOUSTOOPTICAL SPECTROSCOPY, GAS, LINEAR CLAY, METHANE, MICROPHONE SPECTROSCOPY.

The purpose of the work is to develop and describe an acousto-optic sensor that uses a He–Ne laser at a wavelength of 3.39 μm for the detection of low concentrations of methane.

Object of research (development) - Optoacoustic spectroscopy with numerical simulation of the signal formed in a gas cell under the action of modulated laser radiation.

Research method - computational.

Within the framework of the work, a theoretical analysis of the principles of operation of the optoacoustic sensor was performed, optimal spectral regions for methane registration were determined, and an acoustic signal was simulated at different gas concentrations, pressures, and cell geometry. Calculations were carried out using the SpectralCalc software environment. The results obtained confirmed the effectiveness of using a He–Ne laser to create a compact and sensitive sensor capable of operating under conditions of variable pressure and low methane concentrations.

ЗМІСТ

Вступ.....	7
1 Огляд методів акустооптичної спектроскопії	8
1.1 Спектри поглинання молекулярних газів.....	8
1.2 Спектральні лінії.....	11
1.3 Абсорбційна спектроскопія	13
1.4 Використання лазерів в спектроскопії	18
2 Конструкція та принцип дії акустооптичного сенсора для виявлення малих концентрацій газів	26
2.1 Теоретичні основи оптоакустичного методу	26
2.2 Генерація оптоакустичного сигналу	26
2.3 Конструкція спектрофона	28
2.4 Параметри чутливості та методи її покращення	30
2.5 Практичні приклади та застосування.....	32
3 Моделювання реєстрації метану методом акустооптичної спектроскопії	35
3.1 Молекула метану та спектр поглинання.....	35
3.2 Лазерні системи, які застосовуються для детекції метану	39
3.3 Розробка моделі акустооптичної технології	40
Висновки	45
Перелік джерел посилання	46
Додаток А Демонстраційний матеріал.....	48

ВСТУП

Сучасний стан екології, активізація промислових підприємств, а також зростаючі вимоги до контролю за викидами небезпечних для здоров'я речовин створюють нагальну потребу в точних і чутливих засобах аналізу газових домішок у повітрі. Зокрема, нагальної уваги потребує виявлення незначних концентрацій метану, який є одним з найбільш поширених і небезпечних парникових газів.

Високу чутливість та ефективність виявлення досягнуто завдяки застосуванню мікрофонів, що реєструють акустичні сигнали оптоакустичних сенсорів, заснованих на оптоакустичному ефекті. Оптоакустичний ефект забезпечує значну чутливість у зв'язку з трансформацією твердої частини лазерної енергії в акустичні сигнали.

У роботі проведено чисельне моделювання формування акустичного сигналу для газової кювети He–Ne лазера з довжиною хвилі 3,39 мкм. В кювети були досліджено витримані межі з тиском. Концентрація мікрофонів були дослідницькі.

Обґрунтування і проектування оптоакустичних систем малих щодо інфрачервоного випромінювання, видобування параметрів накопичення скупчень газів.

1 ОГЛЯД МЕТОДІВ АКУСТООПТИЧНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Акустооптична спектроскопія є сучасним методом спектрального аналізу, що поєднує явище взаємодії світла з акустичними хвилями в оптично прозорому середовищі. В основі методу лежить здатність ультразвукових коливань змінювати показник заломлення середовища, створюючи фазову ґратку, на якій відбувається дифракція оптичного випромінювання. Особливості цієї взаємодії дають змогу здійснювати спектральну селекцію світла з високою швидкістю та точністю.

1.1 Спектри поглинання молекулярних газів

Виявляється, що розжарені тверді і рідкі тіла або дуже сильно стислі гази випромінюють суцільний спектр з плавним переходом від однієї спектральної ділянки до іншого. Розріджені гази випромінюють лінійчаті (атомні) або смугасті (молекулярні) спектри, в яких розташування ліній або смуг індивідуально для даного елемента або хімічної сполуки.

Спектр поглинання виникає у тому випадку, коли світло від розжареного твердого або рідкого тіла проходить через холодніший газ. При цьому лінії поглинання точно відповідають тим лініям, які випускає сам газ при тій же температурі (закон Кирхгофа) [1].

У першому випадку (рис. 1.1, а) газ з температурою T_1 випускає світло, яке, пройшовши через щілину і призму, розкладається в спектр у вигляді трьох яскравих ліній на чорному фоні (лінійчатий спектр випускання). У другому випадку (рис. 1.1, б) світло, що випускається твердим тілом з температурою $T_2 > T_1$ утворює на екрані яскравий суцільний спектр, на якому видно чорні лінії поглинання, обумовлені тим, що частина світу поглинулася холоднішим газом.

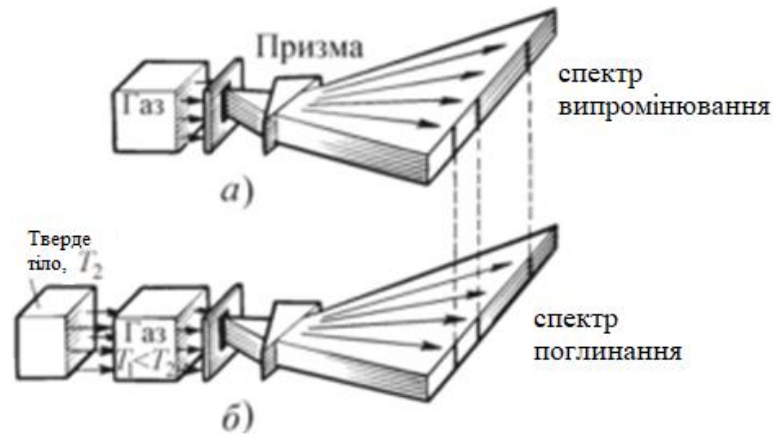


Рисунок 1.1 – Схема виникнення спектрів поглинання

Для спектрального аналізу необхідні нікчемно малі кількості речовини і проводиться він дуже швидко. В цьому відношенні він у ряді випадків простіше і зручніше за хімічний аналіз. Спектральний аналіз широко застосовують для дослідження сировини і матеріалів, а також в наукових дослідженнях при визначенні складу і структури речовини. Абсолютно незамінний спектральний аналіз в астрономії, де він є єдиним джерелом всіх наших відомостей про хімічний склад небесних тіл.

Здатність молекулярних газів вибірково поглинати електромагнітне випромінювання зумовлена їхньою квантовою структурою. Кожна молекула має унікальні енергетичні рівні, пов'язані з електронними, коливальними та обертальними переходами. Поглинання фотонів, енергія яких відповідає різниці між цими рівнями, призводить до формування спектрів з характерними лініями або смугами.

У діапазоні інфрачервоного випромінювання переважають коливально-обертальні переходи, які є типовими для таких молекул, як CO_2 , H_2O , CH_4 та NO (рис. 1.2). У видимому та ультрафіолетовому діапазонах спостерігаються електронні переходи, які мають більш складну структуру. Кожна молекула має свій унікальний «спектральний відбиток», що дозволяє ідентифікувати речовину навіть за дуже низьких концентрацій.

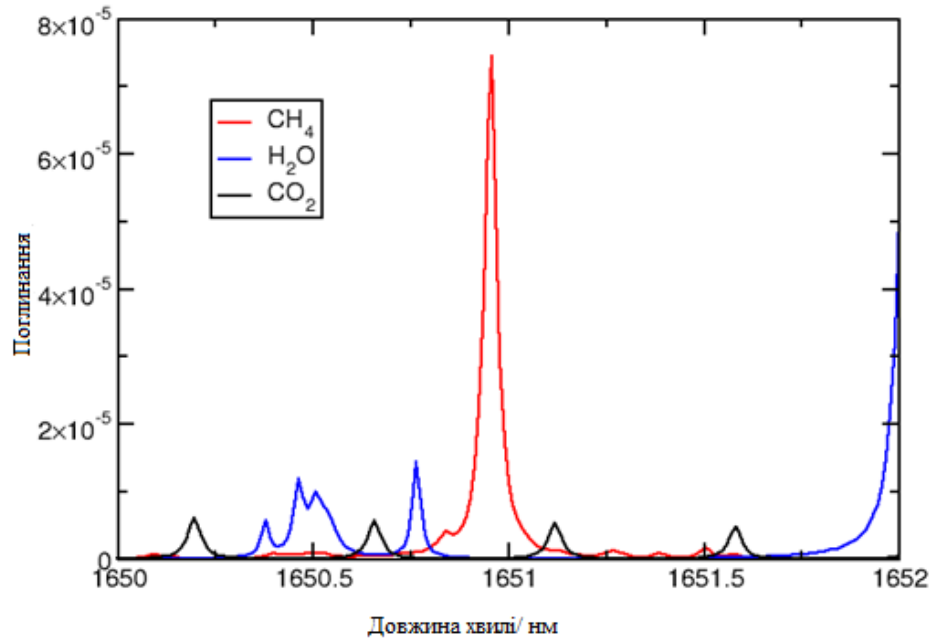


Рисунок 1.2 – Інфрачервоні спектри поглинання молекул CO_2 , H_2O та CH_4

Так як кожний молекулярний газ має свої унікальні смуги поглинання, вони утворюються саме за рахунок специфічних коливально-обертальних та електронних переходів в молекулі, молекулярна спектроскопія поглинання є одним із найбільш чутливих методів квалітативної та квантитативної ідентифікації газових компонентів у сумішах. Проте в той же час, у реальних умовах дослідження, наприклад, інфрачервоному ІЧ діапазоні, часто виникає проблема спектрального перекриття. Це означає, що смуги поглинання відповідних газів можуть відобразитися тільки частково або абсолютно суміщуватися на одному і тому ж інтервалі діапазону довжин хвиль, що ускладнює коректну ідентифікацію та диференціацію концентрацій окремих компонентів. Зокрема, добре задокументованим прикладом є перекриття смуг поглинання метану (CH_4) та водяної пари (H_2O) в середньому інфрачервоному діапазоні (від 1,6 мкм до 1,7 мкм і від 2,3 мкм до 2,4 мкм).

Унаслідок високої чутливості ІЧ-спектроскопії до H_2O , яка зазвичай присутня у вигляді водяної пари в атмосфері, навіть незначне підвищення

вологості може суттєво спотворити результати вимірювання метану. Це створює серйозні труднощі при проведенні точного аналізу в польових умовах або в середовищах з нестабільною гігromетрією, таких як атмосфера, біореактори або шахтні виробки [2].

Для вирішення проблеми спектрального перекриття необхідним є застосування високоспектральної роздільної здатності – здатності приладу розрізняти лінії або смуги з дуже близькими довжинами хвиль. Також ефективним є використання методів чисельної деконволюції спектрів, які дозволяють розділяти перекриваючі сигнали, або багатокomпонентного спектрального моделювання із залученням баз даних молекулярного поглинання (наприклад, HITRAN, GEISA). У деяких випадках доцільним є перенесення аналізу в такі спектральні області, де цільовий газ має виразні смуги, відокремлені від основних поглинальних особливостей заважаючих компонентів.

1.2 Спектральні лінії

Спектральна лінія – вузька ділянка енергетичного спектру, в якій інтенсивність випромінювання в кілька разів більша або менша, ніж у сусідніх областях спектру. Залежно від того менша або більша інтенсивність при інших довжинах хвилі спектральна лінія називається емісійною або поглинання. Положення лінії в електромагнітному спектрі зазвичай визначається за допомогою довжини хвилі, частоти або енергії фотона, що відповідає максимуму інтенсивності (рис. 1.3). Надалі, якщо немає спеціальних застережень, розглядаються електромагнітні спектри.



Рисунок 1.3 – Безперервний спектр без ліній; спектр, що з кількох емісійних ліній; безперервний спектр з лініями поглинання

Спектральні лінії мають малу ширину, але вони монохромні. Розподіл інтенсивності випромінювання в лінії називається профілем або контур лінії, а вид такого профілю завитий від безлічі різних факторів, що обесіткують механізми розширення. Найголовніші механізми розширення становлять природну ширину спектральної лінії та доплерівське розширення. Під інтенсивністю (I_λ) розумітимемо енергію випромінювання в одиниці об'єму, що приходить на одиничний діапазон довжин хвиль.

Молекулярна лінія спектра виявляє собою сукупність вузьких випромінювальних інтервалів, що виникають під час переходів молекул між різними енергетичними станами. На відміну від атомних спектрів, обумовлених переходами між дискретними електронними рівнями атомів, спектри молекул мають значно складнішу структуру. Це з тим, що у молекулі крім електронних станів квантовано описуються і коливальні і обертальні руху ядер [3]. Відповідно, спектр молекули містить електронні, коливальні та обертальні переходи. Це призводить до появи так званої смугастої, а не лінійної структури діапазону. За характером переходів молекулярні спектри класифікуються на такі типи:

1) чисто обертальні переходи відбуваються між рівнями обертальної енергії та спостерігаються, як правило, у мікрохвильовому чи далекому інфрачервоному діапазоні. При цьому для газоподібних молекул спектри суворо підкоряються правилам відбору, де обертальне квантове число;

2) коливально-обертальні переходи характеризуються одночасною зміною коливального та обертального станів молекули. Такі переходи відбуваються в середньому інфрачервоному діапазоні і помітні на спектрах, що мають гарну деталізацію. За цими спектрами можна судити як про структуру молекул, так і про їх взаємодію з навколишнім середовищем;

3) електронні переходи, що супроводжуються змінами коливальних та обертальних рівнів, мають місце в ультрафіолетовому та видимому діапазоні спектру. Фактично, складна структура смуг Франка Кондона ілюструє ймовірності переходів між різними коливальними рівнями початкового і кінцевого станів електрона.

Молекулярні спектральні лінії відображають складну квантову сутність багатоатомних систем і представляють найбільш широке джерело інформації про будову, властивості та взаємодію молекул із зовнішнім середовищем. Виняткове розмаїття доступних переходів, висока чутливість до зовнішніх впливів роблять молекулярну спектроскопію незамінним дослідницьким методом у фундаментальних та прикладних наукових напрямках. Сучасні методи та технології дозволяють отримувати спектри з високою роздільною здатністю, що уможлиблює точне визначення речовин, контроль якості продукції, аналіз забрудненого середовища та виконання вимірювань в екстремальних умовах [4].

1.3 Абсорбційна спектроскопія

У класичній абсорбційній спектроскопії вважають за краще використовувати джерела випромінювання з широким суцільним спектром (наприклад, дуговий розряд у парах ртуті високого тиску, ксенонові імпульси

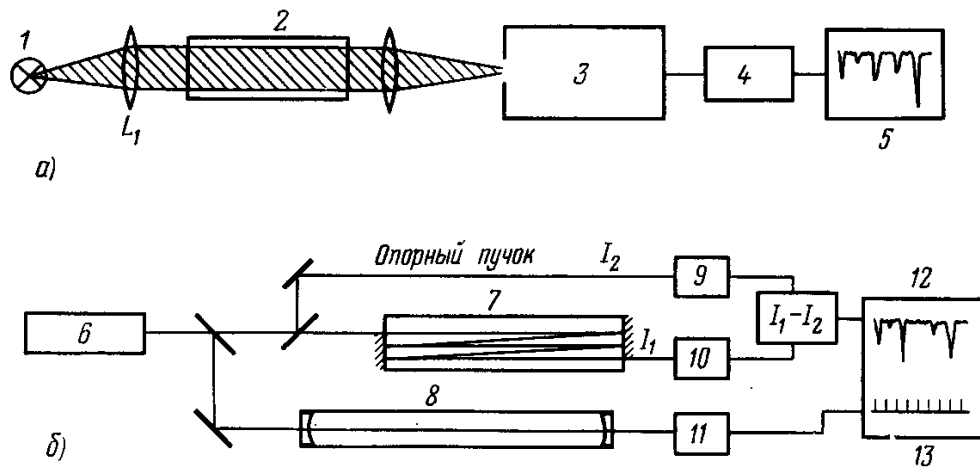
лампи тощо). Випромінювання колімується лінзою L_1 і проходить через поглинаючу комірку. Після диспергуючого приладу для селекції довжин хвиль (спектрометр або інтерферометр) інтенсивність $I_{\text{пр}}(\lambda)$ світла вимірюється як функція довжини хвилі λ (рис. 1.4, а). Порівнянням з інтенсивністю опорного пучка $I_{\text{оп}}(\lambda)$ (що можна, наприклад, реалізувати поперемінним введенням та виведенням поглинаючого осередку зі світлового пучка) можна отримати спектр поглинання:

$$I_{\text{погл}}(\lambda) = a[I_0(\lambda) - I_{\text{пр}}(\lambda)] = a[bI_{\text{оп}}(\lambda) - I_{\text{пр}}(\lambda)], \quad (1.1)$$

де постійні a і b враховують не залежні від довжини хвилі втрати $I_{\text{оп}}$ та $I_{\text{пр}}$ (наприклад, відображення від стінок ячейки).

Спектральна роздільна здатність зазвичай обмежується роздільною здатністю диспергуючого спектрометра. Доплерівського кордону можна досягти лише за допомогою великих і дорогих приладів (наприклад, фур'є-спектрометрів) [5].

Чутливість експериментальної установки визначається мінімальною потужністю, що поглинається, яку ще можна зареєструвати. У більшості випадків вона обмежується шумами приймача та флуктуаціями інтенсивності джерела випромінювання. Зазвичай межа поглинання досягається при відносних поглинаннях $\Delta I/I \geq 10^{-4} - 10^{-5}$. Цю межу можна знизити тільки у сприятливих випадках при використанні спеціальних джерел та синхронного детектування або техніки накопичення та усереднення сигналів.



1 – джерело суцільного спектра; 2 – поглинаюча ячейка; 3 – спектограф;
 4 – фотоприймач; 5 – самописець; 6 – тунельований лазер; 7 – багатоходова
 кювета; 8 – довгий інтерферометр Фабри - Перо; 9, 10, 11 – фотодіоди;
 12– самописець; 13 – мітки частоти.

Рисунок 1.4 – Порівняння абсорційної спектроскопії з використанням
 широкосмугового некогерентного джерела випромінювання (а) і
 тунельованого одномодового лазера (б)

Якщо малу частку лазерного випромінювання направити на довгий інтерферометр Фабрі-Перо з відстанню d між дзеркалами, фотодіод 11 зареєструє піки інтенсивності щоразу, коли лазерна частота ν_L збігається з максимумом пропускання на частоті $\nu = mc/2d$. Ці піки є точними мітками довжин хвиль, які дозволяють калібрувати відстань між сусідніми лініями поглинання. При $d = 1\text{ м}$ різниця частот $\Delta\nu_n$, що відповідають послідовним пікам пропускання, дорівнює $\Delta\nu_n = \frac{c}{2d} = 150\text{ МГц}$, що відповідає різниці довжин хвиль 10^{-4} нм при $\lambda = 550\text{ нм}$. Для напівконфокального інтерферометра Фабрі-Перо область дисперсії дорівнює $c/8d$, що дає $\Delta\nu_n = 75\text{ МГц}$ при $d = 0,5\text{ м}$.

В протилежність джерелам випромінювання з широким суцільним спектром, використовуваним у звичайній спектроскопії, лазери, що перебудовуються, являють собою джерела випромінювання в спектральному діапазоні від ультрафіолетової до інфрачервоної області з виключно вузькими лініями і зі спектральними щільностями потужності, які можуть на багато порядків перевищувати потужності некогерентних джерел світла.

У багатьох відношеннях лазерна абсорбційна спектроскопія подібна до мікрохвильової спектроскопії, де клістриони або лампи зворотної хвилі являють собою когерентні джерела випромінювання, що перебудовуються. Лазерна спектроскопія переносить багато методів і переваг мікрохвильової спектроскопії в інфрачервону, видиму та ультрафіолетову області спектру [6].

Переваги абсорбційної спектроскопії з використанням лазерів, що перебудовуються, можна підсумовувати наступним чином.

Не потрібен монохроматор, тому що коефіцієнт поглинання $\alpha(\omega)$ та його частотну залежність можна безпосередньо виміряти з різниці $\Delta I(\omega) = \alpha I_{on}(\omega) - I_{пр}(\omega)$ між інтенсивностями опорного та минулого пучка (рис. 1.4, б). Спектральна роздільна здатність вища, ніж у звичайній спектроскопії. При використанні одноодових лазерів, що перебудовуються, воно обмежене лише ширинами ліній поглинаючих молекулярних переходів. З використанням внутрішньодоплерівських методів можна досягти навіть субдоплерівського дозволу.

Через високу спектральну щільність потужності випромінювання багатьох лазерів шуми приймачів зазвичай не грають ролі. Флуктуації інтенсивності лазера, які обмежують чутливість, можна суттєво придушити стабілізацією інтенсивності. Крім того, це збільшує відношення сигнал/шум і, отже, підвищує чутливість.

Чутливість реєстрації збільшується зі збільшенням спектрального дозволу $\omega/\Delta\omega$ до тих пір, поки $\Delta\omega$ ще більше, ніж ширина лінії поглинання $\delta\omega$. Це можна побачити з наступного. Відносне ослаблення інтенсивності через поглинання на довжині $\chi = 1$ дорівнює:

$$\frac{\Delta I}{I} = \int_{\omega_0 - \frac{\delta\omega}{2}}^{\omega_0 + \frac{\delta\omega}{2}} \alpha(\omega) I(\omega) d\omega \int_{\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}}^{\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}} I(\omega) d\omega. \quad (1.2)$$

Якщо $I(\omega)$ не сильно змінюється в інтервалі $\Delta\omega$, можна написати:

$$\int_{\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}}^{\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}} I(\omega) d\omega = \bar{I} \Delta\omega \quad \text{та} \quad \int \alpha(\omega) I(\omega) d\omega = \bar{I}.$$

Це дає:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\frac{1}{\Delta\omega} \int_{\omega_0 - \frac{\delta\omega}{2}}^{\omega_0 + \frac{\delta\omega}{2}} \alpha(\omega) d\omega \approx \bar{\alpha} \delta\omega}{\Delta\omega}. \quad (1.3)$$

Отже, зменшення спектрального інтервалу $\Delta\omega$ від $10\delta\omega$ до $1\delta\omega$ збільшує чутливість реєстрації поглинання приблизно в 10 разів [7].

Через малу розбіжність лазерного пучка можна реалізувати великі довжини шляху в поглинаючій комірці за рахунок багаторазових відбитків вперед і назад. Паразитні відбиття від стінок і вікон осередку, які можуть впливати на вимірювання, можна істотно усунути (наприклад, використовуючи вікна, встановлені під кутом Брюстера). Такі довгі шляхи в поглинаючому середовищі уможливають вимірювання переходів навіть з маленькими коефіцієнтами поглинання.

Крім того, при цьому можна зменшити розширення тиском, використовуючи низький тиск газу. Це особливо важливо в інфрачервоній ділянці, де доплерівська ширина мала, і розширення тиском може стати фактором, що обмежує спектральний дозвіл.

Можливо дуже швидко перебудовувати лазерну довжину хвилі в межах спектральної області, де потрібно зареєструвати лінії молекулярного поглинання. За допомогою електрооптичних пристроїв, наприклад, випромінювання імпульсних лазерів на фарбнику можна перебудовувати на кілька зворотних сантиметрів за мікро секунду. Це відкриває нові

перспективи для спектроскопічних досліджень короткоживучих проміжних радикалів у хімічних реакціях [8]. За допомогою лазерних джерел, що швидко перебудовуються, можливості класичного імпульсного фотолізу можуть бути значно розширені.

Важлива перевага абсорбційної спектроскопії з використанням одномодових лазерів, що перебудовуються, пов'язана з їхньою можливістю вимірювати з високою точністю профілі ліній поглинаючих молекулярних переходів. У разі розширення тиском визначення профілю лінії дозволяє отримати інформацію про потенціал взаємодії партнерів, що стикаються. У фізиці плазми ця техніка широко використовується для визначення електронної та іонної густин і температур.

1.4 Використання лазерів в спектроскопії

Сучасна спектроскопія знаходить широке застосування завдяки лазерним джерелам випромінювання, які пропонують унікальні можливості вивчення речовин вибіркою з високою просторовою, часовою та спектральною роздільною здатністю. Лазерні методи вимірювань характеризуються високою якістю через такі особливості лазерного випромінювання, як монохроматичність, когерентність, інтенсивність та вузька діаграма спрямованості пучка [9].

Існує багато способів використання лазерів у хімії. Особливий інтерес і, можливо, у недалекому майбутньому, велике економічне значення матиме можливість прискорення чи каталізу конкретних хімічних реакцій шляхом селективного лазерного збудження реагентів (рис. 1.5). Іншою сферою застосування лазерів у хімії є вивчення за допомогою лазерно індукованої флуоресценції розподілу продуктів реакції за внутрішніми станами. Знання залежності цього розподілу від внутрішньої або поступальної енергії реагентів дозволяє робити далекосяжні висновки про механізми реакцій і потенційних дуже цікавих поверхнях проміжного стану. Спектроскопічне

дослідження процесів передачі енергії, яке дозволяє більш детально зрозуміти природу непружних зіткнень і зіткнень, що супроводжуються хімічними реакціями. Прикладом є вивчення процесів збудження та деактивації в хімічних лазерах або лазерах інфрачервоного і видимого діапазонів, що працюють завдяки передачі енергії в зіткненнях. На рис. 1.5, а показано збільшення швидкості реакції лазерним збудженням одного з реагентів та реєстрація розподілу продуктів реакції за станом та методом лазерно індукованої флуоресценції; на рис. 1.5. б процес передачі енергії при зіткненні за участю лазерного фотону.

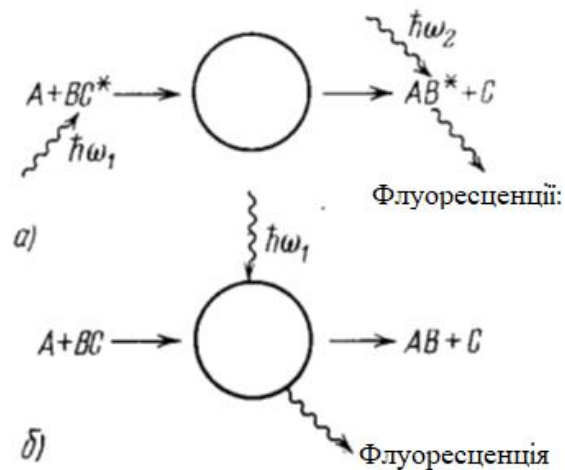


Рисунок 1.5 – Можливе застосування лазерів в хімії

Переваги лазерної спектроскопії, що забезпечують просторовий, спектральний та тимчасовий дозвіл, можна використовувати для спектроскопії біомолекул та клітин. Вимірювання спектрів флуоресценції або збудження, дослідження квантового виходу, часів розпаду збуджених станів, зрушень молекулярних смуг у розчинах дозволяють отримати цінну інформацію про структуру, кінетику та взаємодії біологічних молекул. За допомогою нещодавно розроблених методів, наприклад флуоресцентної мікроскопії, можна вивчати біофізичні та біохімічні процеси в окремій

клітині. Спектроскопія резонансного комбінаційного розсіювання дає можливість аналізувати коливальну та електронну структуру молекул у зразках з концентрацією порядку 10^{-6} и об'ємом біля 1 мм^3 .

Оскільки в складних молекулах коливальні частоти чутливі до їхньої геометричної структури та схеми зв'язку локалізованих груп атомів, структурні зміни та міжмолекулярні взаємодії впливають як на частоти, так і на інтенсивність ліній комбінаційного розсіювання. Таким чином, спектри комбінаційного розсіювання містять багато інформації про структуру та кінетику цих молекул. Наприклад, щодо змін у спектрі комбінаційного розсіювання можна реєструвати структурні зміни приєднаних до біомолекул хромофорних груп. Інший метод дослідження коливальної структури інфрачервоного поглинання має серйозний недолік. Більшість коливальних частот, що становлять інтерес, потрапляє в ту спектральну область, в якій має сильні смуги поглинання вода, яка завжди знаходиться в клітинах. Це часто унеможливує вивчення коливальної структури окремих молекул за допомогою інфрачервоної спектроскопії [10]. При збудженні комбінаційного розсіювання видимим чи ультрафіолетовим світлом цього недоліку немає, оскільки перетин комбінаційного розсіювання для води мало. Серйозні експериментальні труднощі, однак, створює низька чутливість звичайної спектроскопії комбінаційного розсіювання.

На щастя, деякі з експериментальних методів дозволяють значно збільшити чутливість та розширюють діапазон можливих застосувань у біології. Прикладом є резонансне комбінаційне розсіювання, коли частота випромінювання, що збуджує, збігається з частотою електронного переходу в молекулі. При цьому інтенсивність розсіяного випромінювання дуже збільшується.

Ще один важливий напрямок – раманівська спектроскопія, заснована на феномен непружного розсіювання лазерного випромінювання молекулами. Лазерне випромінювання, взаємодіючи з молекулярними коливаннями, переміщається на світлову частоту, енергія якої дорівнює сумі

енергії випромінювання та зміни молекулярних коливань. Метод дозволяє детектувати інформацію про хімічний склад, структуру молекулярних зразків та їх симетрію. Оскільки раман-спектроскопія нав'язливого характеру і не вимагає підготовки зразка, аналізувати тіла в рідкому, газоподібному та твердому стані можуть бути використані у фармацевтиці та контролі якості лікарських засобів, криміналістиці, нанотехнологіях та біології (рис. 1.6).

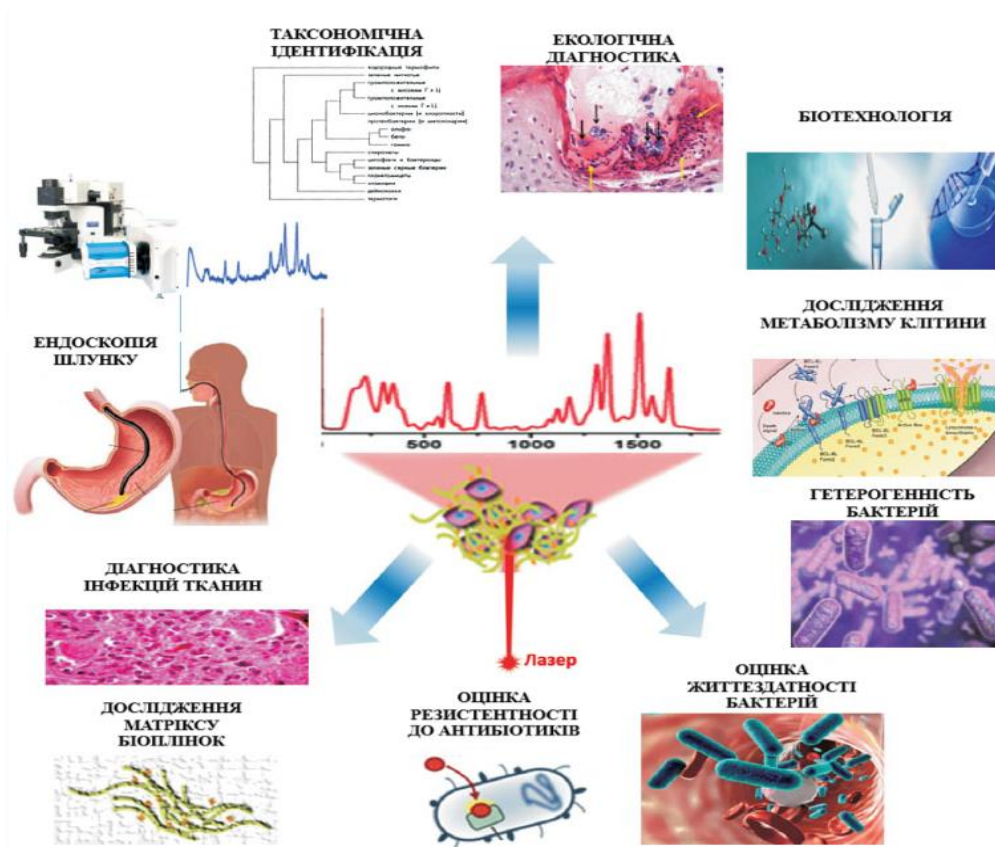


Рисунок 1.6 – Застосування раманівської спектроскопії у мікробіології

До них можна віднести і методи високоточної аналітики на основі лазерної абсорбційної спектроскопії з налаштованими діодними лазерами, точно вимірюють спектри поглинання молекул в газовій фазі так, наприклад, завдяки здатності до кількісного визначення концентрацій газів на рівні ppm (більше або мільйонних частин об'єму) і навіть ppb екологічний моніторинг, промисловий контроль викидів, медична діагностика.

Ще одним прикладом високороздільна спектроскопії є фур'є-лазерна спектроскопія (рис. 1.7), при якій лазерне джерело світла поєднується з інтерференцією за методом Фур'є [11]. Вона дозволяє отримувати спектри з надзвичайно високою частотною роздільною здатністю, що особливо важливо для вивчення тонкої та надтонкої структури спектральних ліній. Використання лазерів у спектроскопії дає низку переваг. По-перше, значне підвищення чутливості, завдяки якому можна досліджувати надзвичайно малі концентрації речовин. Далі, вузька спектральна ширина випромінювання, що дозволяє розділяти близько розташовані спектральні лінії. По-третє, висока когерентність лазерів дозволяє реалізовувати інтерференційні схеми вимірювання вкрай малих змін довжини хвилі чи фазового зсуву.

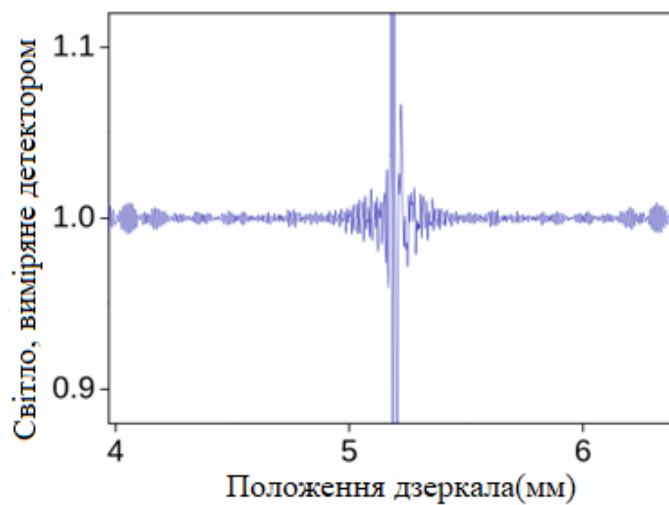


Рисунок 1.7 – Інтерферограма Фур'є-спектрометра

Той факт, що лазери все більш замінюють звичайні спектральні лампи при вирішенні великої кількості завдань спектроскопії, демонструє їх перевагу над некогерентними джерелами світла в багатьох експериментах. Для ілюстрації переваг та обмежень застосування лазерів на сучасному рівні розвитку науки виділимо п'ять характерних властивостей лазерів:

1) велика спектральна щільність потужності $p_\nu(\nu)$, що досягається в лазерах багатьох типів, може перевищувати спектральну щільність потужності некогерентних джерел світла багато порядків величини. Це може значно зменшити проблеми шумів, спричинених шумами приймачів чи фоновим випромінюванням. Крім того, велика інтенсивність дозволяє реалізувати нові нелінійні спектроскопічні методи, такі як спектроскопія насичення або спектроскопія багатофотонних процесів, які відкривають нові можливості дослідження молекулярних переходів, не доступні лінійній спектроскопії;

2) мала розбіжність колімованих лазерних пучків дає спектроскопісту низку експериментальних переваг. Наприклад, при вимірі невеликих коефіцієнтів поглинання можна реалізувати більшу довжину шляху через поглинаючий зразок. Заважають фонові шуми через розсіювання світла на стінках кювети або на віконцях можна зменшити з більшою легкістю, ніж у випадку розбіжних пучків від некогерентних джерел. Зону взаємодії молекул зразка в межах Релеєвської довжини в області перетяжки лазерного сфокусованого пучка можна ефективно відобразити на вхідну щілину спектрографа [12]. Оскільки ця зона є джерелом випромінювання комбінаційного розсіювання або збудженої лазером флуоресценції, висока ефективність збору випромінювання, що досягається, особливо важлива в спектроскопії комбінаційного розсіювання або в спектроскопії флуоресценції, інтенсивність випромінювання в якій дуже малі. В останньому випадку більшість збуджених лазером молекул випромінює, проходячи середню відстань $d = \bar{v}\tau$ яка визначається їхньою середньою швидкістю \bar{v} і середнім часом життя τ . За типових значень $\bar{v} = 5 \times 10^4$ см/с та $\tau = 10^{-8}$ с отримаємо $d = 5 \times 10^{-4}$ см = 0,5 мкм, звідки випливає, що збуджені молекули з часом життя $\tau < 10^{-7}$ с флуоресціюють переважно з тієї ж зони взаємодії, в якій вони були збуджені. Дифузія збуджених молекул за межі цієї зони стає суттєвою лише за $\tau > 10^{-6}$ с. У такому випадку або

потрібно зменшити дифузію шляхом підвищення тиску газу, або збільшити зону спостереження;

3) особливо суттєвою перевагою для спектроскопії високої роздільної здатності є надзвичайно мала спектральна ширина лінії випромінювання лазерів, якої можна досягти за допомогою спеціальних методів. Це дозволяє отримати спектральну роздільну здатність, що перевищує можливості найбільших спектрографів у кілька порядків. У лазерній спектроскопії роздільна здатність часто обмежується вже не інструментальною шириною смуги, а спектральною шириною лінії молекул, які поглинають або випромінюють;

4) можливість безперервного перестроювання довжини хвилі таких вузькосмугових лазерів безперечно відкрила нову еру в спектроскопії. Одномодовий, перестроюваний лазер є приладом, що поєднує інтенсивне джерело світла зі спектрометром ультрависокої роздільної здатності. Тому перестроювані лазери й методи перебудови винесено в окремий розділ;

5) здатність імпульсних лазерів або лазерів із синхронізованими модами генерувати інтенсивні й короткі світлові імпульси з тривалістю в субпіко-секундному діапазоні дає змогу досліджувати надшвидкі перехідні процеси, наприклад, короткі спонтанні часи життя або релаксаційні процеси в газах, рідинах чи твердих тілах [13].

Хоча когерентні джерела світла вже можуть охоплювати весь спектральний діапазон від вакуумного ультрафіолету до далекої інфрачервоної області, існують деякі області довжин хвиль, де не досягається режим лазерної генерації і де когерентне випромінювання реалізується тільки методами змішування частот. Основними недоліками використання лазерів у таких несприятливих областях спектру є великі експериментальні та матеріальні витрати, необхідні для отримання достатньої інтенсивності випромінювання при заданій спектральній ширині смуги. Однак у багатьох випадках використання лазерів пов'язане з меншими витратами, ніж використання некогерентних джерел світла, оскільки лазери, що

перебудовуються, можуть замінити і джерело випромінювання, і спектрометр.

Таким чином, застосування лазерних технологій у спектроскопії відіграє ключову роль у розвитку сучасних аналітичних методів дослідження речовини. Ці методи знаходять широке застосування у фізиці, хімії, біології, медицині, матеріалознавстві, а також у промисловості та охороні навколишнього середовища.

2 КОНСТРУКЦІЯ ТА ПРИНЦИП ДІЇ АКУСТООПТИЧНОГО СЕНСОРА ДЛЯ ВИЯВЛЕННЯ МАЛИХ КОНЦЕТРАЦІЙ ГАЗІВ

2.1 Теоретичні основи оптоакустичного методу

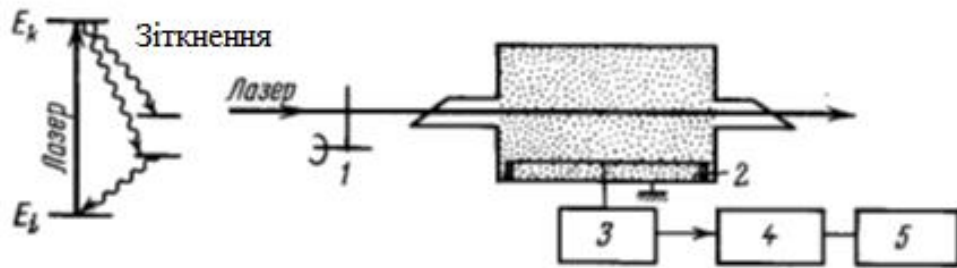
Оптоакустична спектроскопія (ОАС) – це метод детектування речовин, який полягає в трансформації енергії світловипромінювання, яку поглиблюють молекули газу, в періодичні зміни тиску, виявлені мікрофоном.

Цей чутливий метод вимірювання малих поглинань застосовується головним чином тоді, коли потрібно визначити мізерні концентрації молекулярних продуктів у присутності інших компонентів при великих тисках. Прикладом може бути визначення забруднень у атмосфері.

Основний принцип методу можна підсумовувати в такий спосіб. Пучок лазера, що перебудовується, проходить через поглинаючу комірку (рис. 2.1). Якщо випромінювання лазера налаштовано поглинаючий молекулярний перехід $E_i \rightarrow E_k$ то частина молекул у нижньому стані E_i буде збуджена на верхній рівень E_k . [14]. При зіткненнях з іншими атомами або молекулами в осередку ці збуджені молекули можуть повністю або частково передати свою енергію збудження $(E_k - E_i)$ на поступальні, обертальні або коливальні ступені свободи партнерів зі зіткнення. При тепловій рівновазі ця енергія випадково розподілиться по всім ступеням свободи, що призведе до збільшення теплової енергії і, отже, зростання температури та тиску при постійній щільності в комірці.

2.2 Генерація оптоакустичного сигналу

За допомогою інфрачервоних лазерів молекули зазвичай порушуються на високі коливальні рівні основного електронного стану. При величинах перерізу від 10^{-18} см^2 до 10^{-19} см^2 для зіткнувальної дезактивації коливально збуджених молекул, рівнорозподіл енергії при тисках порядку 1 Тор відбувається всього за 10^{-5} с .



1 – обтюратор, 2 – ємнісний мікрофон, 3 – передпідсилювач,
4 – синхронний підсилювач, 5 – самописець.

Рисунок 2.1 – Блок-схема експериментальної установки для
оптоакустичної спектроскопії

Оскільки типові спонтанні часи життя цих збуджених коливальних рівнів становлять від 10^{-2} с до 10^{-5} с, звідси випливає, що при тиску вище 1 Тор енергія збудження, поглинена з лазерного пучка, майже повністю перейде в теплову енергію. Якщо лазерний пучок переривається з частотами нижче 10 кГц, то в клітині, що поглинає, виникають періодичні зміни тиску, які можна зареєструвати чутливим мікрофоном, поміщеним на внутрішній частині кювети. Вихідний сигнал з мікрофона пропорційний поглиненій лазерній енергії і, отже, дозволяє визначити коефіцієнт поглинання [15].

Сигнал S можна описати як:

$$S = CN_i\sigma_{ik}(\omega)\Delta_x P_L(1 - \eta_k)S_m, \quad (2.1)$$

де σ_{ik} – переріз поглинання;

N_i – концентрація молекул у нижньому стані;

Δ_x – довжина поглинаючої комірки;

P_L – середня потужність лазера;

S_m – чутливість мікрофона;

η_k – квантова ефективність флуоресценції;

C – константа, що залежить від конструкції пристрою.

Оскільки в цьому методі використовується перетворення енергії фотонів на періодичні зміни тиску, він називається оптоакустичною спектроскопією, а сам прилад – спектрофоном.

2.3 Конструкція спектрофона

Акустооптичний спектрофон – спеціалізований вимірювальний пристрій, який використовує метод оптоакустичної спектроскопії для визначення та ідентифікації слабких зразків концентрацій газів. Робота приладу полягає в реєстрації швидких акустичних хвиль, які виникають під час пошкодження молекул в оптичній кюветі із зразком.

Ідея спектрофона дуже стара і була продемонстрована Беллом і Тіндалем ще в 1881 р. Однак вражаюча чутливість виявлення, отримана в даний час, могла бути досягнута тільки з розвитком лазерів, чутливих до мікроскопічних синхронного детектування. Лазери забезпечили енергетику випромінювання і стали засобом створення радіоінтенсивної монохроматичної світлової енергії.

За допомогою сучасного спектрофону можна легко реєструвати концентрації до діапазону *ppb* (частин на мільярд -10^{-9}) за повного тиску від 1 Тор до кількох атмосфер (рис. 2.2). До тих пір, поки можна знехтувати ефектами насичення, акустичний сигнал пропорційний концентрації поглинаючих молекул нарівні перерізу поглинання, довжині шляху, середній лазерній потужності та чутливості мікрофона. Сигнал зменшується зі збільшенням квантової ефективності (яка дає відношення числа випромінених фотонів флуоресценції до числа поглинутих).

На рис. 2.2, а показано спектрофон з емкістним мікрофоном, на рис. 2.2, б продемонстровані продольні та радіальні акустичні моди: 1 – луч лезера, 2 – мікрофон, 3 – вікно з просвітлюючим покриттям, 4 – напуск газу, 5, 6 – продольний та радіальний резонанс.

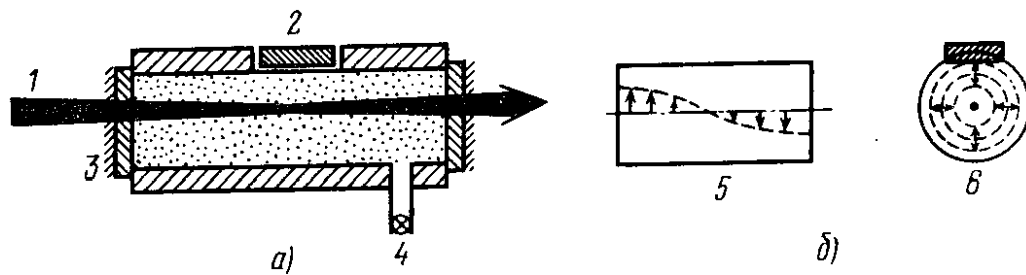


Рисунок 2.2 – Конструкція спектрофона

Конструкція спектрофона закладає кілька ключових компонентів, кожен із яких відіграє важливу роль у процесі оптоакустичному вимірюванні.

Лазерне джерело випромінювання спеціально злагоджене інфрачервоний стабільний лазер, яке створює спрощене вибудження окремих молекулярних переходів у газовій фазі. Використовується напівпровідникові діодні лазери з вузьким спектром випромінювання, наприклад CO₂-лазери, або політропні.

Газова комірka або оптична кювета – герметично закрита камера, що містить обраний зразок газу. Лазерне модульоване випромінювання проходить через комірku. Газ молекули поглиблює фотонів, викликаючи локальний ріст тиску та тимчасової температури, в результаті чого спостерігається поширень акустичної хвилі.

Мікрофон ємнісного типу є центральним елементом системи детектування, принцип його праці ґрунтується на законі зміни ємності конденсатора:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot A}{d}, \quad (2.2)$$

де C – ємність мікрофона;

ε – діелектрична проникність середовища;

A – площа електродів;

d – відстань між електродами (змінна величина внаслідок вібрації мембрани).

Він включає в себе рухому мембрану та нерухому електродну пластину, які утворюють конденсатор. Коливання мембрани під дією змін тиску змінюють міжелектродні відстанки та, відповідно, ємність. Ці зміни фіксуються та перетворюються на електричний сигнал, який фільтрується та підвищується за допомогою попереднього підсилювача.

Модулятор інтенсивності інший елемент, що забезпечує періодичне переривання або модуляцію лазерного випромінювання. Частота модуляції налаштовується на резонансну частоту акустичної комірки для найкращих результатів: досягається максимальне підсилення сигналу завдяки резонансному збудженню стоячої хвилі в газовому середовищі. Сідня частина це синхронний детектор та система обробки сигналу, яка відповідає за детальне фільтрування, підсилення та аналіз електричного сигналу з мікрофону. Використовується метод синхронного демодулятора, оскільки він може ефективно очищатися навіть від багатьох шумів.

Особливу роль відіграє резонансна частота акустичної камери. Якщо частота модуляції лазера збігається з резонансною частотою газу в камері, відбувається значне підсилення сигналу:

$$S \propto \frac{1}{(f^2 - f_0^2)^2 + (\gamma f)^2}, \quad (2.3)$$

де f_0 – резонансна частота;

γ – добротність камери.

2.4 Параметри чутливості та методи її покращення

Множник S залежить від параметрів спектрофона. Сучасні конденсаторні мікрофони з мал шумливими передусилувачами на польових транзисторах і синхронним детектуванням дають сигнали більші ніж 1 В/Гор із рівнем шумів 3×10^{-8} за часів інтегрування 1 с. Така чутливість дозволяє

реєструвати зміни тиску менші за 10^{-7}Тор , і загалом вона обмежена не електронними шумами, а іншим ефектом, що заважає. Лазерне випромінювання, відбите від вікон осередку або розсіяне аерозолями в осередку може частково поглинатися стінками і давати внесок у підвищення температури. Результируючий ріст тиску при цьому, звичайно, промодульований з частотою переривання пучка і тому реєструється як сигнал фону. Існує низка способів зменшення цього ефекту. Просвітлювальні покриття вікон осередку або, у разі лінійно поляризованого випромінювання лазера, використання брюстерівських вікон мінімізує відображення. Елегантний спосіб полягає у виборі частоти переривання лазерного пучка, що збігається з акустичним резонансом осередку. Це призводить до резонансного збільшення амплітуди тиску, який може досягати 100 разів. Цей експериментальний трюк має ще додаткову перевагу, що можна вибирати ті акустичні резонанси, які найефективніше пов'язані з профілем лазерного пучка, але менш ефективно збуджуються підведенням тепла від стінок. Таким чином, фоновий сигнал, викликаний поглинанням у стінках, можна зменшити, а справжній сигнал – збільшити. На рис 2.2. б представлені поздовжні та радіальні акустичні резонанси циліндричної комірки [16]. Чутливість можна ще збільшити шляхом частотної модуляції випромінювання лазера та методами внутрішньорезонаторного поглинання. При установці спектрофону всередині лазерного резонатора фотоакустичний сигнал ненасичених переходів збільшується в q рази через q -кратно більшу інтенсивність усередині резонатора. Згідно з формулою (2.1) оптоакустичний сигнал зменшується з збільшенням квантової ефективності η_k , оскільки флуоресценція виносить енергію без нагріву газу, доки випромінювання флуоресценції не поглинається в кюветі. Оскільки квантова ефективність визначається відношенням ймовірностей спонтанної та зіткнувальної дезактивації збудженого рівня, вона зменшується зі збільшенням спонтанного часу життя та тиску газу. Тому оптоакустичний метод особливо підходить для реєстрації коливальних спектрів молекул в інфрачервоній

області (через великі часи коливально-збуджених рівнів) та виявлення малих концентрацій молекул у присутності інших газів при більших тисках (через велику ймовірність зіткненої дезактивації). Цю техніку можна використовувати для вимірювання навіть обертальних спектрів у мікрохвильовому діапазоні, а також електронних молекулярних спектрів у видимій або ультрафіолетовій ділянці, де збуджуються електронні стани з короткими часами життя. Однак чутливість у цих областях спектру не така велика, і існує ряд інших методів, які тут більш ефективні.

2.5 Практичні приклади та застосування

Чутливість спектрофона була вперше продемонстрована Кройцером. При повному тиску повітря 500 Тор в поглинаючій ячейці ці автори змогли визначити концентрації домішок етилену до 0,2 *ppb*, NH_3 до 0,4 *ppb* та NO – до 10 *ppb*. Була продемонстрована можливість визначення відносного вмісту деяких важливих ізотопів простим та швидким методом інфрачервоної спектроскопії з використанням спектрофону, а також швидкий контроль невеликих витоків отруйних та забруднюючих газів.

Оптоакустичний метод був з великим успіхом застосований у спектроскопії високого дозволу для реєстрації коливально-обертальних смуг ряду молекул. Як приклад на (рис. 2.3) представлена ділянка спектра поглинання молекули NO, що показує ламбда-подвоєння ліній Q-гілки [17].

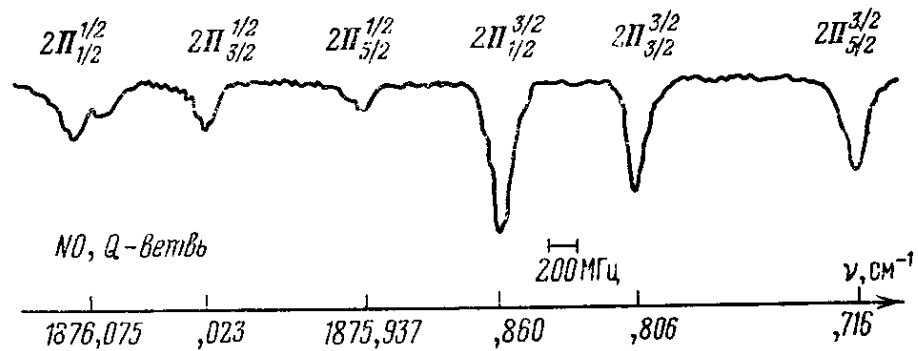


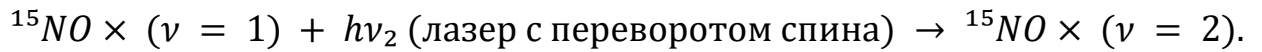
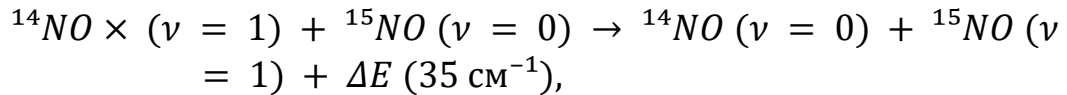
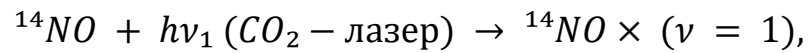
Рисунок 2.3 – Акустооптичний спектр поглинання NO поблизу $\nu = 1876 \text{ cm}^{-1}$ (тиск NO 1 Тор, довжина ячейки 20 см)

Універсальний метод оптоакустичної спектроскопії збуджених молекулярних коливальних станів продемонстрували Пател. У цьому методі використовується передача коливальної енергії між двома різними молекулами *A* та *B*. Якщо молекула *A* збуджена на свій перший коливальний рівень внаслідок поглинання лазерного фотона $h\nu_1$, то вона може передати свою енергію збудження за майже резонансного зіткнення молекули *B*.

Через великий переріз таких зіткнень можна досягти високої щільності коливально збуджених молекул *B* також для таких молекул, які не можна безпосередньо збудити за допомогою наявного потужного лазерного випромінювання певних довжин хвиль.

Збуджена молекула *B* може поглинути фотон $h\nu_2$ випромінювання другого, слабкого лазера, що перебудовується, що дозволяє проводити спектральні дослідження всіх доступних переходів ($\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$).

Ця техніка була реалізована для молекули NO, для якої були точно виміряні частоти чотирьох переходів у підполосах $2\Pi_{1/2}$ та $2\Pi_{3/2}$ та величина ламбда- удвоєння для переходу $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$. Наступна схема продемонструє цей метод:



Останній процес було зареєстровано методом оптоакустичної спектроскопії.

Про використання оптоакустичної реєстрації у видимій області повідомив Стелла з колегами. Ці автори помістили спектрофон усередину резонатора безперервного лазера на барвнику та сканували довжину хвилі випромінювання по смугах поглинання молекул CH_4 та NH_3 . У отриманих високоякісних спектрах із роздільною здатністю понад 2×10^5 вдалося виявити розділену обертальну структуру дуже слабких коливальних обертонів цих молекул. Ці експериментальні результати виявилися дуже корисними для дослідження атмосфери планет, де такі слабкі обертони збуджуються випромінюванням Сонця.

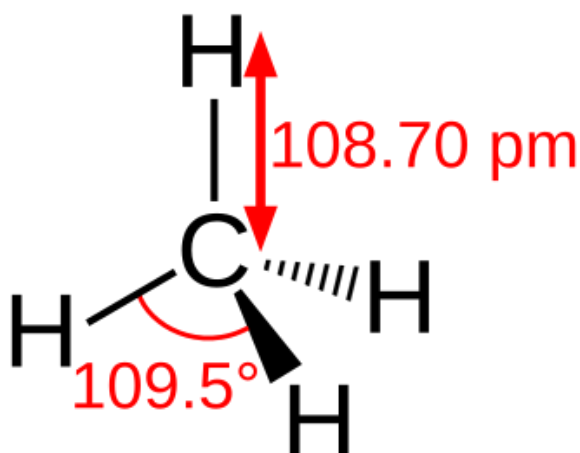
Цікавим застосуванням оптоакустичної реєстрації є вимірювання енергії дисоціації молекул. Якщо лазерна довжина хвилі налаштовується в районі дисоціаційного порогу молекули, то фотоакустичний сигнал різко зменшується, оскільки вище цього порогу поглинена лазерна енергія витрачається на дисоціацію. Це означає, що енергія переходить у потенційну форму і не може перейти в кінетичну енергію, як у випадку дезактивації збудженого стану. Лише кінетична енергія викликає підвищення тиску [19].

За допомогою спектрофона спеціальної конструкції, що використовує кварцову мембрану в конденсаторному мікрофоні, можна досліджувати навіть корозійні гази. Це розширює застосування оптоакустичної спектроскопії для виявлення агресивних газів, таких як NO_2 або SO_2 , які є важливими компонентами забруднення повітря.

3 МОДЕЛЮВАННЯ РЕЄСТРАЦІЇ МЕТАНУ МЕТОДОМ АКУСТООПТИЧНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

3.1 Молекула метану та спектр поглинання

Метан CH_4 – найпростіший із вуглеводнів, належить до класу насичених аліфатичних вуглеводнів алканів. Це безбарвний і без запаху газ за нормальних умов, має низьку розчинність у воді і високу займистість. Молекула метану складається з одного атома вуглецю, пов'язаного чотирма ковалентними зв'язками з атомами водню, утворюючи тетраедричну структуру (рис. 3.1). Незважаючи на це, його спектр надзвичайно складний, і не піддається повному опису на основі теорії сферичного дзиги.



Риснунок 3.1 – Молекула метану

Метан є парниковим газом, сильнішим у цьому відношенні, ніж вуглекислий газ, через наявність глибоких коливально-обертальних смуг поглинання його молекул в інфрачервоному спектрі. Якщо ступінь впливу вуглекислого газу на клімат умовно прийняти за одилицю, то парникова активність того самого молярного обсягу метану становитиме 21–25 одиниць. Однак час життя метану в атмосфері невеликий (від кількох місяців до декількох років), оскільки він окислюється киснем до вуглекислого газу в

тропосфері під дією грозових розрядів і стратосфері під дією УФ-С випромінювання Сонця [19].

З 1750 концентрація метану в атмосфері Землі збільшилася приблизно на 150 %, і на її частку припадає 20 % від загального радіаційного впливу всіх довгоживучих і глобально змішаних парникових газів.

Метан, що є широко використовуваною молекулою, має формулу CH_4 і, згідно з загальноприйнятим правилом для нелінійних N – атомних молекул визначається вимогою $3N-6$ ступенів свободи. У цьому випадку, оскільки $N = 5$ для метану, це дає 9 фундаментальних коливань. Тим не менш, через симетричне обмеження для коливань, що перетворюються в ІЧ та комбінаційної спектроскопії, доступними можуть бути лише чотири фундаментальні коливальні моди після початкового скорочення доступних через аналіз симетрії власних функцій стаціонарних станів. Ці моди пов'язані з певними квазі – квантовими числами ν_1 , ν_3 – це валентні рухи, що поєднуються зі зміною довжини зв'язку C-H і ν_2 та ν_4 – це кутові коливання відповідно до аналогії для зміни кута H-C-H.

Частотні значення цих коливань для молекули метану становлять:

$$- \nu_1(A_1) = 3025,5 \text{ см}^{-1};$$

$$- \nu_2(E) = 1582 \text{ см}^{-1};$$

$$- \nu_3(F_2) = 3156,8 \text{ см}^{-1};$$

$$- \nu_4(F_2) = 1367,4 \text{ см}^{-1}.$$

Ці значення приблизно задовольняють емпіричному співвідношенню $\nu_1 \approx 2\nu_2 \approx \nu_3 \approx 2\nu_4$. Отже, коливання $\nu_1(A_1)$ можна віднести до невиродженого на основі глибокої теорії груп і симетрійних властивостей нормальних координат, оскільки воно має унікальну частоту коливань, що не допускає спотворення іншими модами. Тим часом $\nu_2(E)$ є дворазово виродженою, оскільки обидві частоти можуть змінюватися синхронізовано без зниження симетрії. З іншого боку, моди $\nu_3(F_2)$ та $\nu_4(F_2)$ потрібно вироджені, оскільки три частоти коливань, пов'язаних із цими двома модами, однакові. Це пов'язано з видатною конфігураційною симетрією метану, що

належить групі T_d . Ця детальна симетрія має значення для розподілу коливальних мод та його рівнів енергії, своєю чергою, критично важлива розуміння динамічних характеристик молекули. На (рис. 3.2) продемонстровано графічне відображення коливань молекули метану.

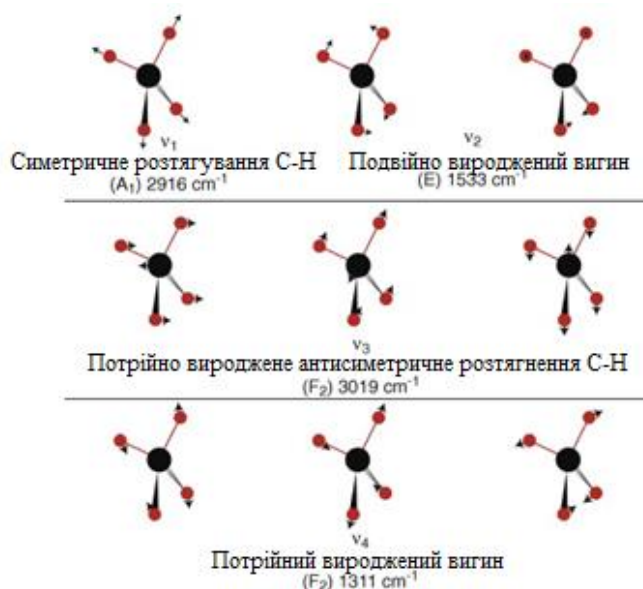


Рисунок 3.2 – Основні типи вібраційних коливань метану

Саме такому розподілу фундаментальних частот коливань у молекулі метану підлягає формування поняття поліад – сукупність взаємодіючих вібраційних станів, що мають періодичність енергії, близьку до 1500 cm^{-1} . Зі збільшенням номера поліади допустиме число коливальних рівнів різко зростає, і, отже, зростає як кількість рівнів, а й кількість допустимих з погляду симетрії і селекційних правил. Найменша енергетична діада, що відповідає першій за рахунком поліаді, містить всього два основні коливальні рівні: ν_2 та ν_4 . Набагато більш енергоємна поліада – друга за рахунком діада, або пентада, що охоплює п'ять рівнів вібрацій, як обертони, так і комбінаційні: $\nu_1, 2\nu_2, \nu_3, 2\nu_4$ та комбінований $\nu_2 + \nu_4$. Наближаючись до октади і тим більше наступних поліад, необхідні потрійні стани описуються все більш складними вібраційними структурами, в яких можливо безліч обертонів і мультиплікативних комбінацій фундаментальних мод, що робить надзвичайно складним спектральний аналіз таких систем.

Для більш наглядного прикладу нижче буду приведено (рис. 3. 3) спектр метана по базі HITRAN який включає силу ліній поглинання та їх розташування для нормальних умов.

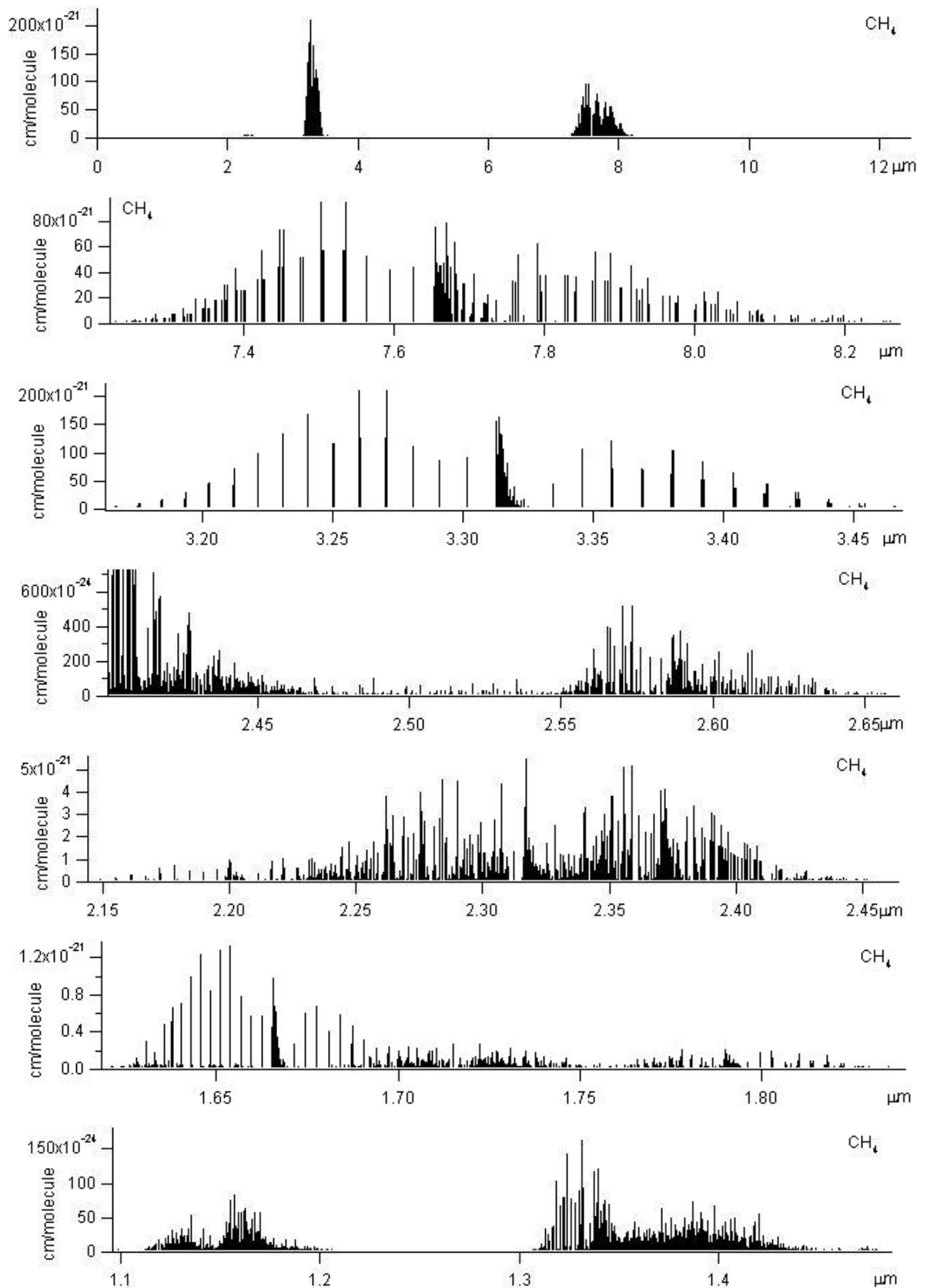


Рисунок 3.3 – Спектр метану в ІЧ області

Отже, з точки зору реєстрації метану, що проводиться на основі методів абсорбційної спектроскопії, описаними спектром можна розділити на кілька характерних і чітко визначених спектральних діапазонів спектральних областей, які включають в себе найбільш виражені і дуже чітко визначені лінії поглинання:

- у діапазоні від 7,4 мкм до 7,9 мкм фіксуються найсильніші лінії з коефіцієнтами поглинання, що перевищують 90×10^{-21} см²/моль;
- у межах від 3,2 мкм до 3,45 мкм присутні інтенсивні смуги з поглинанням понад 2×10^{-19} см²/моль;
- у спектральному інтервалі від 2,25 мкм до 2,4 мкм спостерігаються лінії з інтенсивністю близько 5×10^{-21} см²/моль;
- у діапазоні від 1,62 мкм до 1,68 мкм реєструються лінії з коефіцієнтом поглинання понад $1,2 \times 10^{-21}$ см²/моль;
- у межах від 1,33 мкм до 1,43 мкм найбільш виражені лінії мають інтенсивність понад $1,5 \times 10^{-22}$ см²/моль;

Також забезпечення відбувається з урахуванням наявності таких лазерних джерел, що здійснюють генерування необхідної довжини хвилі та прийом оптичних обладнань, що має високу чутливість визначення даних значень та дозволяє забезпечувати більш точні та надійні результати вимірювання.

3.2 Лазерні системи, які застосовуються для детекції метану

Для ефективнішого виявлення метану методами лазерної спектроскопії бажано аналізувати ділянки спектра, на яких спостерігається найбільше поглинання. Максимальні значення інтенсивності поглинання метану відзначаються в п'яти пов'язаних спектральних діапазонах: є максимум близько 3,3 мкм, відповідальний за коливально-обертальну смугу ν_3 і 7,5 мкм, що відповідає за ν_4 , а також три слабкі максимуми в діапазонах 2,3; 1,6; 1,3 мкм. Однак в акустооптичних системах використовуються

потужні лазери, що працюють в інфрачервоній галузі енергії, де фотонна енергія збігається з вібраційними переходами молекул різноманітних газів. Зазвичай дослідження, що проводяться впоперек поля, відстежуються найбільш виражені смуги поглинання з центральними частотами близько 3,31 мкм і 7,79 мкм. Відомо, що СО-лазери, що працюють на лінії ν_2 в області хвиль від 5 мкм до 8 мкм, дозволяють отримати межі виявлення до 10^{-9} та ефективно реєструвати газоподібні, такі як: ацетилен, діоксид сірки, етан та вуглецевий газ. [20].

Ще менш використовуваний гелій-неоновий лазер із довжиною хвилі 3,39 мкм дає поріг виявлення метану близько 10^{-8} , тоді як DF-лазер із довжиною хвилі 3,87 мкм забезпечує можливість реєстрації метану при концентраціях до $1,6 \times 10^{-6}$. Проте значні обмеження є в більшості газових лазерів. Вони зумовлені обмеженим діапазоном перебудови, викликаним шириною лінії посилення активного середовища. Наприклад у He-Ne лазерів він не перевищує 200 МГц, і вони працюють лише бути тих і спектральними лініями, які знаходяться близько і близько по частоті. Крім того, у DF-лазерів відбуваються хімічні реакції, пов'язані з експлуатацією, що робить їх використання вкрай складним з технічної точки зору.

Отже, потенційною альтернативою для акустооптичної спектроскопії є напівпровідникові лазери у ближній інфрачервоній області. В даний час існують зразки з вихідною потужністю до декількох десятків міліватів, зокрема лазери з розподіленим зворотним зв'язком з перебудовою довжини хвилі в діапазоні від 1,5 нм до 2 нм, що дозволяє використовувати їх для спектрального аналізу.

3.3 Розробка моделі акустооптичної технології

У ході роботи було проведено симуляцію процесу реєстрації акустооптичного сигналу за рахунок He-Ne лазера, який був обраний через свою конструктивну простоту і доступність. Для моделювання вибрано

наступні параметри: вихідна потужність лазера $P = 20$ мВт, довжина хвилі випромінювання $\lambda = 3,39$ мкм, що відповідає частоті 2949 см^{-1} . У контексті спектроскопічної реєстрації метану найбільшим чином довжині хвилі лазера He-Ne відповідає лінія поглинання $P(7)$ із полоси ν_3 2940 см^{-1} . Відповідні спектри смуги ν_3 наведено на рис. 3.4.

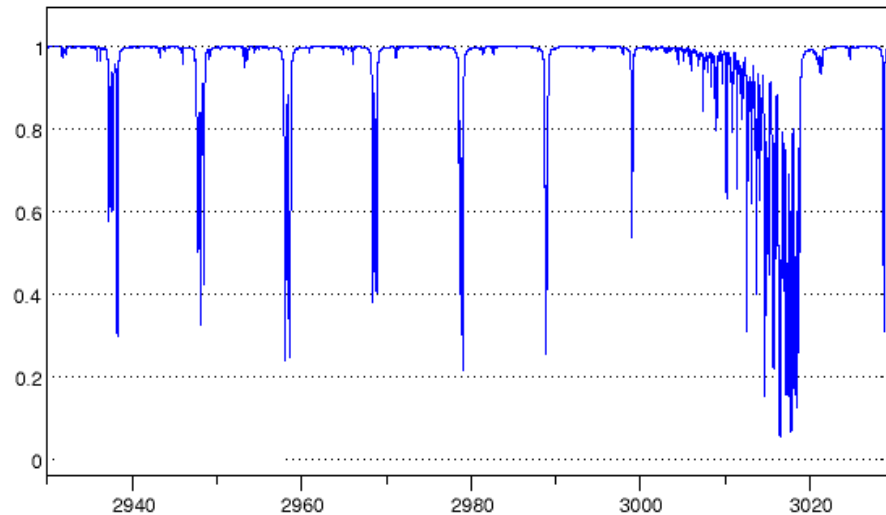


Рисунок 3. 4 – Спектр метана на смугі ν_3

Модельний розрахунок акустооптичного сигналу виконувався на підставі наступної залежності:

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

Так як обидва параметри: заселеність N_i , і переріз поглинання σ_{ik} – залежать від температури і тиску, точне визначення викликає труднощі. Тому в роботі було прийнято спрощення:

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

де α_0 – коефіцієнт поглинання;

C – концентрація.

Якщо флуоресценція повністю відсутня, форму електричного сигналу від мікрофона можна виразити через наступне співвідношення:

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

А зміна тиску в осередку:

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

При розрахунку було прийнято, що об'ємна частка метану у газовій суміші дорівнює $V_{об} = 0,1, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$. Тиск середовища змінювалося в діапазоні 1013,2 мБар (1 атм), 750 мБар і 500 мБар. Всі розрахунки були виконані лінії P(7), яка відповідає довжині хвилі 3,39 мкм.

Як буферний газ використовувалося повітря, а температура газової суміші прийнята рівною 296 К.

Коефіцієнти поглинання було розраховано за допомогою програмного забезпечення SpectralCalc. Результати для лінії P(7) наведено у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Результати розрахунків для лінії P7

об'ємний вміст метану, $V_{об}$	Тиск, мБар			
	750		500	
	Поглинання, $ \xi , \text{см}^{-1}$	Пропускання, Т	Поглинання, $ \xi , \text{см}^{-1}$	Пропускання, Т
0,1	1,39836	0,247	1,2238	0,2941
10^{-2}	0,143985	0,8659	0,134594	0,8740
10^{-3}	$1,435 \cdot 10^{-2}$	0,9857	$1,212 \cdot 10^{-2}$	0,9879
10^{-4}	$1,441 \cdot 10^{-3}$	0,9985	$1,2123 \cdot 10^{-3}$	0,9987

Таблиця 3.2 містить розрахункові значення сигналу на виході мікрофона S , отримані для кювети з радіусом $R = 1$ см (обсяг – $31,4$ см³). У розрахунках використовувалася чутливість ємнісного мікрофона – $0,01$ В/Па.

Таблиця 3.2 – Значення електричного сигналу

об'ємний вміст метану, $V_{об}$	Тиск, мБар	
	750	500
	S , мВ (He-Ne)	S , мВ (He-Ne)
0,1	11,876	10,393
10^{-2}	1,223	1,143
10^{-3}	0,122	0,103
10^{-4}	0,012	0,01

На рис. 3.5 відображено функціональну залежність вихідного сигналу мікрофона S від радіусу акустичної кювети R при опроміненні He-Ne лазером ($\lambda = 3,39$ мкм).

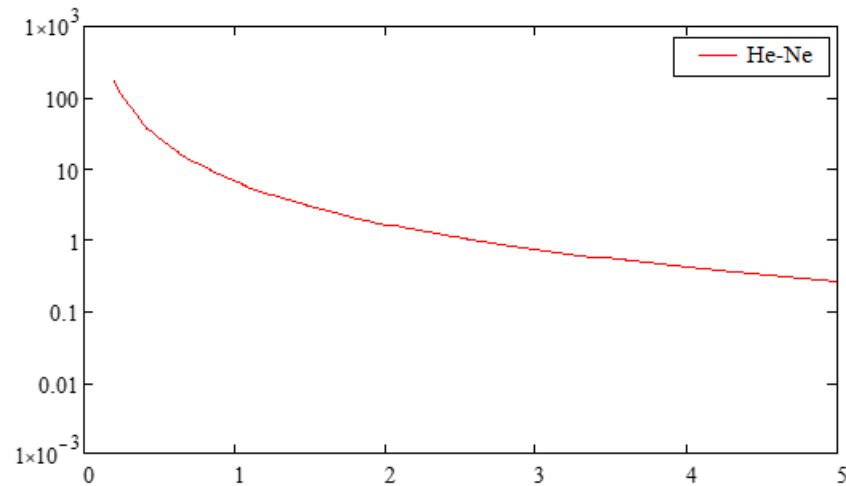


Рисунок 3.5 – Залежність вихідного сигналу мікрофона S від радіусу акустичної кювети R

Аналізуючи обчислення, бачимо, що лазер He-Ne з довжиною хвилі $\lambda = 3,39$ мкм може бути використаний для реєстрації метану в акустооптичній

системі. Хоча потужність емісії обмежена, це джерело забезпечує вимірюваний сигнал від мікрофона абсорбційної лінії $P(7)$, навіть при низьких концентраціях метану і зниженому тиску.

Це підтверджує, що лазери He–Ne можуть забезпечити надійну роботу сенсорної системи та можуть бути використані для виявлення метану, де потрібна висока чутливість до змін параметрів, а також стабільність рівня метричного класу. Пристрої, засновані на таких лазерах, можуть бути надійними інструментами для моніторингу метану в лабораторних та польових умовах.

ВИСНОВКИ

У цій кваліфікаційній роботі охарактеризовано фізичні принципи, конструктивні особливості та результати чисельного моделювання акутооптичного газового сенсора, що призначений для виявлення й визначення концентрації газів з використанням оптоакустичного ефекту.

Визначено основні аспекти та критерії, які характеризують акутооптичну спектроскопію, зокрема, що стосується оптичної з лазерним випромінюванням і молекулярними переходами в газах. Включено такі важливі показники як динаміка мікрофонного кабелю, витрата газу, тиск та температура газової суміші, акустична кювета, а також вимірювання ємнісного мікрофона.

Найбільшу увагу було сконцентровано на моделі реєстрації метану з використанням He–Ne лазерів випромінювання 3.39 мкм, адже це один із найспрощених і найдешевших випромінювачів. Розрахунки продемонстрували наявність суттєвої залежності між кюветною камерою радіуса і амплітудою сигналу, що фіксується мікрофоном. Виявлено можливість системи виявлення метану для виявлення підвищеної концентрації навіть за мінливих тисків, що вказує на доцільність використання He–Ne лазера для задач газового аналізу.

Попередньо, дана робота підтвердила відповідність введення проб під час пронесення лазером метанної експериментальної дії та можливостівій.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Kosterev A.A., Bakhirkin Yu.A., Tittel F.K. Photoacoustic techniques for trace gas sensing based on semiconductor laser sources. *Sensors*. 2009. Vol. 9. P. 9616–9628.
2. Demtröder W. Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation. 5th ed. *Springer*, 2014. 600 p.
3. Smith R.L. Introduction to Molecular Spectroscopy. John Wiley & Sons, 2007. 410 p.
4. Cavity ring-down Optical Spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources spectroscopy // *Review of scientific instruments*. 1988. Vol. 59. P. 2544–2551.
5. Артюхов Ю.В. Лазерна техніка: навч. посіб. Київ: Вища школа, 2010. 278 с.
6. Савельєв І.В., Татарчук П.М. Основи лазерної фізики. Київ: Либідь, 2011. 324 с.
7. SpectralCalc. Molecular Absorption Spectra Simulation. URL: <https://www.spectralcalc.com> (дата звернення 18.05.2025).
8. Ляшенко В.І. Теоретичні основи оптичної спектроскопії. Харків: ХНУРЕ, 2021. 172 с.
9. Photoacoustic spectroscopy // *Spectroscopy*. 2006. Vol. 9. Issue 9. P. 3–8.
10. Michaelian K.H. Photoacoustic IR spectroscopy: Instrumentation, Applications and Data Analysis. Wiley VCH, 2010. 402 p.
11. Спектрометричні методи аналізу / І. В. Лисенко, В. В. Лисенко, І. В. Лисенко, І. В. Лисенко. Київ: КПІ, 2017.
12. Григорук В. І. Лазерна спектроскопія : навч. посіб. Київ: нац. ун-т ім. Т. Шевченка, 2017. 263 с.
13. Eougenious L. Ivchenko. Optical Spectroscopy of Semiconductor Nanostructures. Alpha Science, 2005. 427 p.

14. Rao C.N.R. *Molecular Spectroscopy*. McGraw-Hill, 1985. 500 p.
15. Тищенко В.П. *Оптоелектронні сенсори*. Київ: КНУ, 2015. 196 с.
16. *Handbook of Optical Sensors* / Ed. S. Ershov. CRC Press, 2019. 542 p
17. Пащенко С.П. *Основи метрології та вимірювань*. Київ: Наук. думка, 2017. 351 с.
18. Лебедєв Ю.А. *Фізичні основи електроніки*. Харків: ХНУРЕ, 2018. – 243 с.
19. Kukhtin S.M. Modeling of modulation laser spectroscopy method for study of gas mixtures based on methane // *Journal of Nano-and Electronic*.
20. Werle P., Mücke R., Slemr F. Spectroscopic gas analysis using diode lasers // *Applied Physics B*. 2002. Vol. 75, № 2–3. P. 229–237.